



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

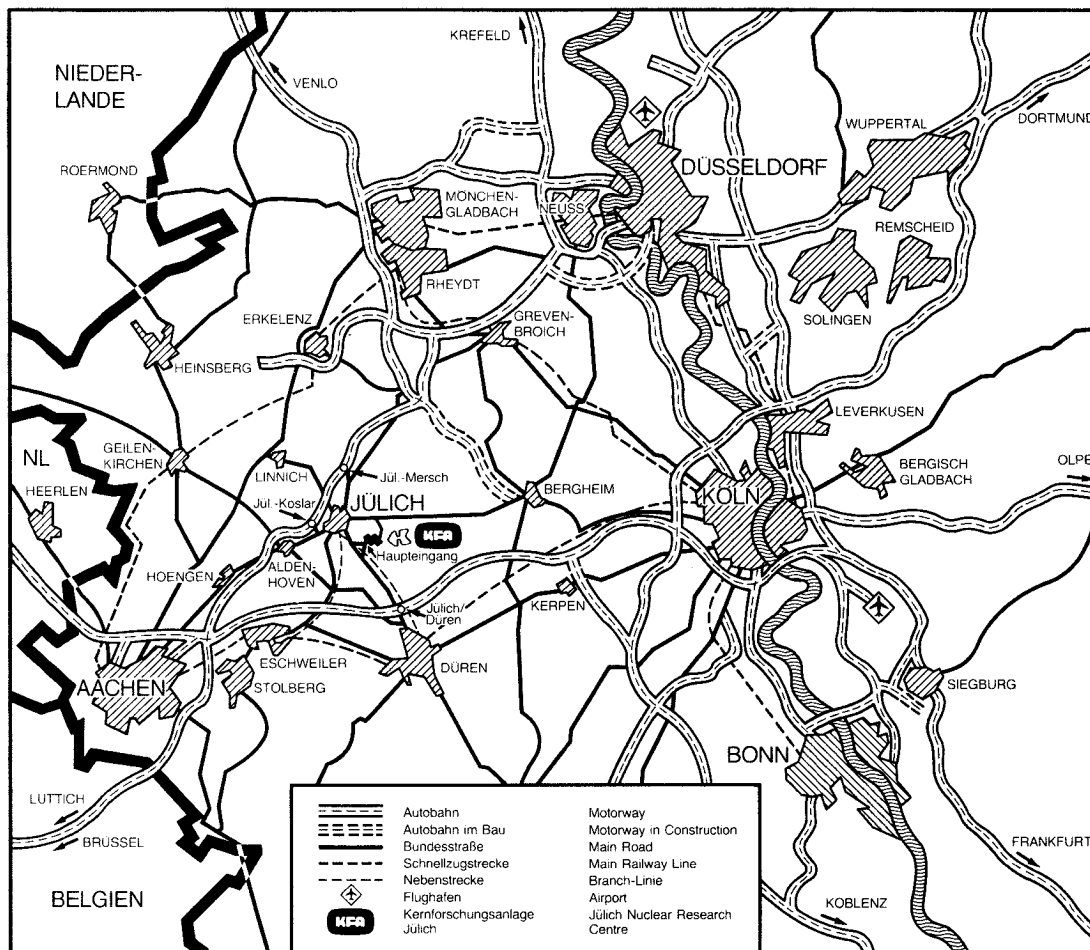
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

**Untersuchung elektronischer Zustände
in unmagnetischen Einkristallen
mit spinaufgelöster Photoemission**

von

Joachim Garbe

Jül-2228
August 1988
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2228
 Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2228

Untersuchung elektronischer Zustände in unmagnetischen Einkristallen mit spinaufgelöster Photoemission

von
Joachim Garbe

D 82 (Diss. RWTH Aachen)



Zusammenfassung

Durch spinaufgelöste Photoemission mit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung wurden elektronische Zustände in unmagnetischen Einkristallen untersucht. Zunächst wurden Experimente an einer hochsymmetrischen Fläche (Pt(111)) mit Lichteinfall und Elektronendetektion senkrecht zur Normalen durchgeführt. Die Experimente bestätigten die theoretischen Vorhersagen für die Spinpolarisation aufgrund der Symmetrien der elektronischen Wellenfunktionen und der relativistischen Auswahlregeln. Überlagert von den Hauptpeaks in den Spektren wurde mit geringerer Intensität Anregung in ein zweites Endzustandsband beobachtet, deren Identifizierung nur durch die Spinauflösung möglich war. Bei einem bestimmten Übergang wurde ein dramatisches Absinken des Matrixelementes am Hybridisierungspunkt der beiden Endzustandsbänder beobachtet. In den Polarisationspektren konnte er jedoch weiterhin nachgewiesen werden. Die experimentell ermittelte Energie des Hybridisierungspunktes ist konsistent mit der von Wern et al. /1985/ vorgeschlagenen Anhebung der Grundzustandsbänder oberhalb des Fermi-niveaus um 0.7eV als Näherung für die Zustände der angeregten Elektronen.

Bei der gleichen Streugeometrie wurden Experimente an einer niedersymmetrischen Oberfläche (Pt(110)) durchgeführt, bei der die Spinpolarisation nicht durch die Gruppentheorie vorhergesagt werden kann. Die relativistischen Auswahlregeln verlangen hier Hybridisierung für nichtverschwindende Polarisation. Die gemessenen Werte von bis zu 30% zeigen, daß ausgeprägte Hybridisierung vorhanden ist. Durch Berechnung der Symmetrien der Grundzustände im LCAO-Modell zusammen mit den Auswahlregeln konnten die Polarisationspektren im wesentlichen qualitativ erklärt werden. Sie bieten einen quantitativen Test für realistische Wellenfunktionen aus selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen.

Die Pt(110)-Oberfläche ist rekonstruiert. Experimente an der unrekonstruierten und einer CO-bedeckten Oberfläche zeigen, daß die Polarisation nicht von der Oberflächenstruktur abhängt und damit durch Volumen Anregungen erklärt werden kann. Ein

sehr intensiver, nicht dispergierender und unpolarisierter Peak nahe an der Fermikante, der nur bei der rekonstruierten Oberfläche auftritt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf indirekte Übergänge aus einer hohen, mit der Rekonstruktion gekoppelten und daher an der Oberfläche lokalisierten Zustandsdichte am Fermi-niveau zurückzuführen.

Mit der TaC(100)-Oberfläche wurde zum erstenmal ein binäres System mit spin- und winkelaufgelöster Photoemission bei variabler Photonenenergie untersucht. Anregung aus Spin-Bahn-aufgespaltenen Bändern mit 0.45eV Aufspaltung im Vergleich zu ca. 0.6eV bei Platin wurde beobachtet. Nach der Volumenbandstruktur nicht erwartete Strukturen mit geringer Intensität, aber deutlicher Spinpolarisation sind vermutlich auf defekt-induzierte Zustände zurückzuführen, die ebenfalls die Spin-Bahn-Aufspaltung zeigen und energetisch ca. 1.2eV oberhalb der Hauptbänder liegen. Ein weiterer positiv polarisierter Peak an der Fermikante könnte auf eine Oberflächenresonanz hindeuten.

Weitere Experimente an der Pt(111)-Oberfläche dienten der Untersuchung von spinabhängigen Intensitäten bei Emission von Photoelektronen außerhalb der Oberflächennormalen. Die Streuung der angeregten Elektronen an der Kristalloberfläche ist abhängig von ihrer Polarisation, und damit auch die emittierten Intensitäten. Die Polarisation bei der Anregung wird durch Umkehrung der Lichthelizität invertiert. Ausgeprägte Asymmetrien, das heißt normierte Intensitätsdifferenzen bei Anregung mit Licht positiver und negativer Helizität, wurden beobachtet. Die nach der Theorie erwartete Antisymmetrie dieses Effektes bezüglich einer Kristallspiegelebene wurde durch die Messungen bestätigt. Solche Experimente machen in begrenztem Umfang eine qualitative Bestimmung der Polarisation (Vorzeichen) ohne die aufwendige explizite Spinmessung möglich.

Abstract:

Electronic states in nonmagnetic single crystals have been investigated using spin-resolved photoemission with circularly polarized light. By normal emission experiments from the highly symmetric Pt(111) surface with normally incident light it was possible to verify theoretical predictions for the spin polarization from the symmetry of the electronic wavefunctions and the relativistic dipole selection rules. Covered by major peaks in the intensity spectra weak transitions into a second final state band were present, which could be identified only by the spin detection. For one peak a dramatic decrease of the transition matrix element at the hybridization point of two final state bands was found. Only in the polarization data the corresponding transition could still be detected at higher photon energies. The experimentally determined energy of the hybridization point is consistent with a suggestion of Wern et al. /1985/ to shift the ground state bands above the Fermi level upward by 0.7eV as an approximation for realistic excited states.

Using the same scattering geometry experiments were performed at a surface with relatively low symmetry, the Pt(110) surface. In the (110)- or Σ -direction the spin polarisation can not be predicted by group theoretical methods. According to the relativistic selection rules a non-zero polarization may only be measured if hybridization of wavefunctions with different symmetries is present in either the initial or the final states. Experimental values of up to 30% prove the existence of strong hybridization mainly in the initial state bands. By a calculation of the symmetries of the valence electron wavefunctions with an LCAO-model most features of the polarization spectra could be explained qualitatively. The data provide a quantitative test for realistic wavefunctions from self-consistent band structure calculations.

At room temperature the clean Pt(110) surface is reconstructed showing a (1X2)-structure (in thermodynamical equilibrium). Experiments at a clean and a CO-covered unreconstructed surface show that the spin polarization is not sensitive to the surface structure and thus may be interpreted in terms of direct

bulk transitions. A non-dispersing peak close to the Fermi energy exhibiting high intensity but no spin polarization is only present at the reconstructed surface. It is tentatively attributed to emission from a high density-of-states localized at the surface.

At the TaC(100) surface the first spin- and angle-resolved photoemission experiments at a binary system with circularly polarized light of variable photon energy were done. A slightly lower spin-orbit-splitting of 0.45eV was observed as compared to 0.6eV at platinum. Low intensity structures showing definite spin polarization may not be explained by direct bulk transitions. They are interpreted as emission from defect states correlated with carbon vacancies. Energetically they are located approximately 1.2eV above the spin-orbit-split Δ_5 -bands. An additional positively polarized peak close to the Fermi energy may be due to a surface resonance.

Further experiments at the Pt(111) surface were done to investigate spin-dependent intensities of electrons emitted into a direction away from the surface normal. The scattering of excited electrons at the surface depends on their spin-state via spin-orbit-coupling, and, therefore, so do the measured intensities in the vacuum. The polarization of the excited electrons is inverted by a change of the light helicity, and an intensity asymmetry may be defined as the normalized difference of intensity spectra obtained with positive and negative helicity light. Maximum asymmetries of more than 40% were found in certain emission directions. An antisymmetric behaviour with respect to a crystal mirror plane was observed in agreement with theory. To a limited extent such experiments provide a possibility to qualitatively determine the spin polarization (sign) without the laborious explicit spin detection.

Inhalt

1. Einleitung
 2. Zur Theorie der spinaufgelösten Photoemission
 - 2.1 Quantenmechanische Beschreibung der Spinpolarisation
 - 2.2 Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission
 - 2.3 Kristallsymmetrie und Auswahlregeln
 3. Das LCAO-Modell für Platin
 - 3.1 Basisfunktionen
 - 3.2 Der Hamiltonoperator
 - 3.3 Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren
 4. Experimentelles
 - 4.1 Experimenteller Aufbau
 - 4.2 Kristallpräparation
 5. Senkrechte Emission von Pt(111)
 - 5.1 Experimentelle Ergebnisse
 - 5.2 Interpretation
 6. Senkrechte Emission von Pt(110)
 - 6.1 Intensitätsspektren
 - 6.2 Polarisationspektren
 - 6.3 Spektren der unrekonstruierten Oberfläche
 7. Senkrechte Emission von TaC(100)
 - 8.1 Experimentelle Ergebnisse
 - 8.2 Interpretation
 8. Spinabhängige Intensitäten bei nicht-senkrechter Emission
- Referenzen
- Anhang: BASIC-Programm zu LCAO-Rechnungen

1. Einleitung

Die Photoemission ist eine seit vielen Jahrzehnten bekannte experimentelle Methode. Die Entdeckung des zugrundeliegenden lichtelektrischen Effektes datiert bereits hundert Jahre zurück /Hertz 1887/, seine Erklärung stammt von Einstein /1905/. Die Nutzung dieser Methode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen wurde jedoch erst möglich mit der Entwicklung der UHV-Technik mit Drücken in der Größenordnung von 10^{-10} mbar, und die größten Erfolge der Photoemission begannen Anfang der siebziger Jahre mit den ersten winkelaufgelösten Experimenten /Gerhardt und Dietz 1971, Feuerbacher und Fitton 1973, Smith und Traum 1973/. Von wesentlicher Bedeutung war auch der Beginn der Verwendung von Synchrotronstrahlung /Himpsel und Steinmann 1976/, die die Vorteile hoher Lichtintensitäten und über einen weiten Bereich variabler Photonenenergien aufweist.

Die ersten Versuche zu spinpolarisierten Elektronen fanden bereits vor fast sechzig Jahren statt mit dem Doppelstreuexperiment von Davisson und Germer /1929/. Dieses Experiment war jedoch nicht erfolgreich. Erst fünfzig Jahre später wurde ein ähnliches Doppelstreuexperiment von Kirschner und Feder /1979/ mit Erfolg durchgeführt.

Polarisationseffekte bei der Streuung von Elektronen an freien Atomen wurden bereits von Mott /1932/ vorhergesagt. Die ersten eindeutigen Ergebnisse hierzu stammen von Shull et al. /1943/. Erst wesentlich später wurden von Busch et al. /1969/ zum erstenmal spinpolarisierte Photoelektronen untersucht und zwar von magnetischen Festkörpern noch ohne Energie- und Winkelauflösung. Zur gleichen Zeit sagte Fano /1969/ Polarisation von Photoelektronen aus Alkaliatomen bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht voraus, verifiziert von Heinzmann et al. /1970/. Dieselbe Gruppe führte auch die ersten Polarisationsmessungen an unmagnetischen Festkörpern durch, nämlich polykristallinem Cäsium /Heinzmann et al. 1972/. Von Pierce und Meier /1976/ stammen die wichtigen ersten Untersuchungen an einkristallinem GaAs, die die Basis für die heute üblichen Quellen polarisierter Elektronen bilden.

Das erste spin- und winkelaufgelöste Photoemissionsexperiment an Einkristallen wurde erst vor wenigen Jahren von Kirschner et al. /1981/ mit unpolarisiertem Licht aus Gasentladungslampen durchgeführt. Dort wurden Polarisierungseffekte infolge der Streuung der angeregten Elektronen an der Kristalloberfläche studiert. Um jedoch Polarisation von angeregten Elektronen im Festkörper zu erhalten, wird zirkular polarisiertes Licht benötigt (siehe Abschnitt 2.). Dieses wurde mit genügend hoher Intensität verfügbar durch den 6.5m-NIM Monochromator bei BESSY. Bei spinaufgelösten Photoemissionsexperimenten ist eine hohe Lichtintensität besonders wichtig wegen des Intensitätsverlustes bei der Spinanalyse.

Die experimentellen Schwierigkeiten sind vermutlich auch die Ursache dafür, daß der Elektronenspin in der Photoemission bis vor wenigen Jahren relativ wenig Beachtung fand. Die Energieauflösung in der Photoemission wurde jedoch stetig verbessert, ebenso wie die Genauigkeit theoretischer Bandstrukturechnungen. Daher kann die Spin-Bahn-Aufspaltung nicht mehr vernachlässigt werden, selbst bei eher leichten Materialien wie zum Beispiel Silber, wo sie kürzlich mit spinaufgelöster Photoemission gemessen wurde /Schneider et al. 1988/, ebenso wie bei Palladium /Schmiedeskamp et al. 1988/. Für die Spinpolarisation von Photoelektronen bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht spielt die Tatsache, daß die Ortswellenfunktionen der Elektronen von ihrem Spinzustand via Spin-Bahn-Kopplung abhängen, die entscheidende Rolle. Ein spinselektive Anregung erfolgt dann über die relativistischen Auswahlregeln. Die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung nichtrelativistischer entarteter Zustände dagegen ist nur soweit von Bedeutung, daß Spin-Bahn-aufgespaltene Bänder energetisch aufgelöst werden müssen.

Zwei weitere Ursachen für spinpolarisierte Photoelektronen gibt es: Erstens kann die Spinentartung der Grundzustände aufgehoben sein. Bei ferromagnetischen Systemen etwa sind die angeregten Elektronen auch dann spinpolarisiert, wenn unpolarisiertes Licht verwendet wird. Es gibt inzwischen eine Reihe von Experimenten zu diesem Thema, auf die hier nicht näher

eingegangen werden soll, da Ferromagnetismus in dieser Arbeit nicht behandelt wird. Zweitens können Elektronen beim Austritt aus der Probe ins Vakuum durch die spinabhängige Streuung an der Oberfläche polarisiert werden. Zu diesen sogenannten Transmissionseffekten wird in Kapitel 8 mehr gesagt.

Bei hochsymmetrischen Kristallrichtungen mit mindestens dreizähliger Drehachse kann die Spinpolarisation bei senkrechter Emission durch Symmetrieüberlegungen theoretisch vorhergesagt /Wöhlecke und Borstel 1981b, 1984/ und experimentell überprüft werden. Solche Experimente wurden an der Platin (111)-Fläche durchgeführt von Eysers /1984, Eysers et al. 1984/ und Oepen /1984, Oepen et al. 1985/. Während bei Oepen in senkrechter Emission nur ein Spektrum bei 13eV gezeigt wird, liegen bei Eysers vermutlich aus Meßzeitgründen die Polarisationsmeßpunkte energetisch teilweise weit auseinander. Inzwischen wurde am 6.5m NIM-Monochromator bei BESSY ein zweites Dispersionsgitter eingebaut, das deutlich höhere Lichtintensitäten im Bereich von ca. 15eV bis 23eV Photonenenergie liefert. Zudem sind die gespeicherten Elektronenströme seither deutlich höher. Daher erschien es lohnend, an der Pt(111)-Fläche weitere Messungen durchzuführen. Mittlerweile wurden andere Experimente in der (111)- oder Λ -Linie durchgeführt, nämlich an Ir(111)- und Pd(111)-Oberflächen /Müller et al. 1987, Schmiedeskamp et al. 1988a/, mit denen die Ergebnisse verglichen werden können.

Im Gegensatz dazu kann bei Kristallrichtungen geringerer Symmetrie die Polarisation von Photoelektronen nur über Matrixelemente aus realistischen Wellenfunktionen berechnet werden. Die Messung der Spinpolarisation kann in diesem Fall dazu dienen, Wellenfunktionen experimentell zu testen. Die einzigen bisher existierenden Experimente mit zirkular polarisiertem Licht außerhalb der hochsymmetrischen (111)- oder Λ -Richtung, und zwar in einer TLUX-Spiegelebene, wurden ebenfalls an einem Pt(111)-Kristall durchgeführt /Oepen 1984, Oepen et al. 1986b/. Die Spektren zeigten durchweg ausgeprägte Spinpolarisation. In diesem Fall wurde die Polarisation jedoch durch die Streuung der angeregten Elektronen an der Oberfläche (Transmission)

beeinflusst, da es sich um Emission außerhalb der Oberflächennormalen handelte (siehe Abschnitt 2.). Daher lag der Gedanke nahe, Messungen an einer relativ niedrigsymmetrischen Oberfläche mit senkrechter Emission durchzuführen, so daß die auftretende Polarisierung allein der Anregung gemäß den relativistischen Auswahlregeln zuzuschreiben ist. Am ehesten kam hier die (110)- oder Σ -Richtung in Frage. Es wurde wieder Platin ausgewählt, um die Ergebnisse mit denen von der (111)-Fläche vergleichen zu können, und weil hier eine zuverlässige theoretische Bandstruktur /Eckardt und Noffke 1984/ zur Verfügung stand. Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Oberfläche bestand darin, daß sie rekonstruiert. Es war von Interesse festzustellen, ob und wie die Rekonstruktion die Polarisierung der Photoelektronen beeinflusst.

Nach den verschiedenen Messungen an Platin, also an Elementkristallen, wurde ein komplizierteres System gewählt, nämlich TaC(100). Neu hieran ist zum einen, daß zum erstenmal eine (100)-Richtung untersucht wurde, die Kristallrichtung mit der höchsten Symmetrie bei kubischen Kristallen (vierzählige Drehachse). Zum anderen gibt es bisher keine Spinmessungen an binären Systemen außer an GaAs /Pierce und Meier 1976, Pierce et al. 1980/ und $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ /Conrath et al. 1979, Kirschner et al. 1983/. Diese Untersuchungen waren jedoch teilweise nicht energie- und winkelaufgelöst und wurden bei festen Photonenenergien durchgeführt, so daß speziell Anregung am Γ -Punkt beobachtet wurde, da das Interesse der Eignung von GaAs oder GaAsP als Quelle spinpolarisierter Elektronen galt. Systematische spinaufgelöste Messungen über einen größeren Photonenenergiebereich an einem binären System gibt es bisher nicht. Tantalcarbid erschien auch deshalb interessant, weil die Carbide der Übergangsmetalle teilweise elektronische Zustände aufweisen, die von der Oberfläche induziert werden oder auf Nichtstoichiometrie (Kohlenstoffdefizit) zurückzuführen sind.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit ist der Untersuchung von Transmissionseffekten gewidmet. Durch die Streuung von angeregten Elektronen an der Kristalloberfläche kann die Polarisierung geändert werden. Oepen et al. /1986b/ stellten eine

Drehung des Polarisationsvektors innerhalb einer Kristallspiegelebene in Abhängigkeit von der Photonenenergie fest. Weiterhin können auch die Intensitäten der gestreuten Elektronen spinabhängig sein. Diese Tatsache wurde zum erstenmal von Oepen et al. /1986a/ nachgewiesen. Es erschien lohnend, diesen Effekt näher zu untersuchen.

Der experimentelle Aufwand zur Spinanalyse ist hoch, da bei allen bisher verwendeten Spindetektoren zwei bis drei Größenordnungen an Intensität verlorengehen. Die älteren und heute noch meist verwendeten Mott-Detektoren sind zudem aufgrund der benötigten Hochspannung von bis zu 100 kV schwer zu handhaben, während modernere Detektoren wie der bei dieser Arbeit benützte LEED-Detektor wesentlich kleiner und unproblematischer sind. Der Intensitätsverlust bei der Spinanalyse bedingt, wie bereits erwähnt, die Verwendung von hochintensiven Lichtquellen, insbesondere von Synchrotronstrahlung, die neben hoher Intensität die Vorteile eines hohen Polarisationsgrades und eines weiten Bereichs der verfügbaren Photonenenergie bietet.

Im folgenden Kapitel 2 sollen zunächst die theoretischen Grundlagen der spinaufgelösten Photoemission betrachtet werden. Kapitel 3 beschäftigt sich dann mit den LCAO-Rechnungen, die zur besseren Interpretation der experimentellen Ergebnisse durchgeführt wurden. Nach einigen experimentellen Bemerkungen (Kapitel 4) folgen die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an Pt(111), Pt(110) und TaC(100) in den Kapiteln 5 bis 7. Das abschließende Kapitel 8 beschäftigt sich mit Transmissionseffekten, speziell mit spinabhängigen Elektronenintensitäten.

2. Zur Theorie der spinaufgelösten Photoemission

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der spinpolarisierten Photoemission erläutert werden. Die quantenmechanische Beschreibung der Spinpolarisation und das Drei-Stufen-Modell der Photoemission werden dabei nur kurz angerissen. Ausführlichere Darstellungen sind anderswo zu finden /Kirschner 1985, Wöhlecke und Borstel 1984, Kessler 1976/. Ausführlicher sollen die Kristallsymmetrie und die (relativistischen) Auswahlregeln behandelt werden, denn aus diesen lassen sich Vorhersagen für die Spinpolarisation treffen.

Es gibt zwei Arten von Wechselwirkung, die grundsätzlich als Ursache für das Auftreten von spinpolarisierten Photoelektronen in Frage kommen. Eine davon ist die Austauschwechselwirkung. Falls die Spinentartung von elektronischen Zuständen durch die Austauschwechselwirkung aufgehoben wird (Ferromagnetismus), ist eine Spinpolarisation bereits im Grundzustand gegeben. Da ein Umklappen des Spins bei der Anregung bei den hier in Frage kommenden elektromagnetischen Feldern nicht auftreten sollte, ist auch eine Polarisation der angeregten Elektronen zu erwarten, und zwar unabhängig von der Polarisation des anregenden Lichtes. Ferromagnetische Systeme werden in dieser Arbeit jedoch nicht behandelt.

Die zweite Ursache für Spinpolarisation ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Bei nicht-ferromagnetischen Systemen sind die Grundzustände spinentartet. Spinpolarisation von angeregten Elektronen entsteht durch bevorzugte Anregung eines Spins. Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung können die Wellenfunktionen für die energetisch entarteten Elektronen verschieden sein und damit auch die Matrixelemente bei der Anregung. Dies wird im Folgenden näher erläutert. Zunächst jedoch soll die quantenmechanische Größe Spinpolarisation genauer beschrieben werden.

2.1 Quantenmechanische Beschreibung der Spinpolarisation

Spinzustände von Elektronen mit nicht-relativistischen Energien können durch zweikomponentige Spinoren der Form

$$\chi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = a_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a_1 |\alpha\rangle + a_2 |\beta\rangle . \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Ebenso kann ein Elektronenstrahl, bei dem sich alle Elektronen im gleichen Zustand befinden, durch (2.1) dargestellt werden. Die Polarisation $\underline{P}$ ist der Erwartungswert des Spinoperators $\underline{g}$, der sich durch die Paulimatrizen ausdrücken läßt:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

$$\underline{P} = \langle \underline{g} \rangle = \frac{\langle \chi | \underline{g} | \chi \rangle}{\langle \chi | \chi \rangle}. \quad (2.3)$$

Ein Ensemble wie durch (2.3) beschrieben, ist vollständig polarisiert, dh. $P = |\underline{P}| = 1$.

Die z-Komponente der Polarisation ergibt sich durch

$$P_z = \frac{|a_1|^2 - |a_2|^2}{|a_1|^2 + |a_2|^2}. \quad (2.4)$$

$|a_1|^2$ und $|a_2|^2$ drücken die Wahrscheinlichkeiten aus, bei einer Messung der z-Komponente des Elektronenspins $+\hbar/2$ bzw. $-\hbar/2$ zu erhalten. Dies ist gleichbedeutend mit der relativen Anzahl $N_\alpha / (N_\alpha + N_\beta)$ von Elektronen im Zustand $|\alpha\rangle$ bzw. $N_\beta / (N_\alpha + N_\beta)$ im Zustand $|\beta\rangle$, wobei $(N_\alpha + N_\beta)$ die Gesamtzahl der Elektronen ist.

$$P_z = \frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta}. \quad (2.5)$$

Ein nicht vollständig polarisierter Elektronenstrahl kann als inkohärente Überlagerung von reinen Spinzuständen beschrieben werden. Die Polarisation wird dann

$$\underline{P} = \sum_n w_n \underline{P}_n, \quad \sum_n w_n = 1. \quad (2.6)$$

Die Faktoren w_n sind statistische Gewichte. Es ergibt sich die gleiche Form für die z-Komponente der Polarisation wie (2.5).

2.2 Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Quantenmechanisch sollte die Photoemission als ein Gesamtprozeß behandelt werden. Solche Rechnungen im Rahmen des sogenannten Ein-Stufen-Modells gibt es seit etwa zehn Jahren /Pendry und Titterton 1977, Jepson 1979/. Noch neueren Datums sind die bisher existierenden Arbeiten mit Einbeziehung des Elektronenspins /Ackermann 1985, Tamura und Feder 1987, Ginatempo et al. 1985/. Da es bisher wenige solcher aufwendigen Rechnungen gibt, kann im allgemeinen das Ein-Stufen-Modell nicht zur Interpretation von Meßergebnissen herangezogen werden. Daher wird hier auf das ältere Drei-Stufen-Modell /Fan 1945, Mayer und Thomas 1957, Spicer 1958, Himpsel 1983/ zurückgegriffen, das für eine zumindest qualitative Interpretation der meisten Meßergebnisse genügt und den Vorteil hat, anschaulicher zu sein. Hierbei wird die Photoemission in drei voneinander unabhängige Teilprozesse zerlegt:

- i) Die Anregung von Volumen-Interbandübergängen
- ii) Der Transport der Elektronen zur Oberfläche
- iii) Die Transmission ins Vakuum.

Grundsätzlich kommen alle drei Prozesse als Ursache für Spinpolarisation in Frage. Bei Kristallen mit Inversionssymmetrie (z.B. alle Elementkristalle) hat der Transport der Elektronen zur Oberfläche auf die Polarisation jedoch keinen Einfluß, so daß nur die Anregung und die Transmission ins Vakuum näher betrachtet werden. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, daß in Wirklichkeit die drei Prozesse nicht unabhängig voneinander sind, und daß die etwas künstliche Unterteilung des Gesamtprozesses zwar anschaulich, aber nicht korrekt ist.

Der Anregungsprozeß

Die Ursache für die Spinpolarisation von Photoelektronen aus unmagnetischen Kristallen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Jeder elektronische Zustand ist zweifach spinentartet. Wird die

Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt, so ist der Ortsanteil der beiden Wellenfunktionen gleich. Da der Operator des anregenden Lichtes zumindest in Dipol-Näherung nur auf die Ortswellenfunktion wirkt, ist unmittelbar klar, daß die Übergangsmatrixelemente für $|\alpha\rangle$ - und $|\beta\rangle$ -Elektronen gleich sind, so daß die Polarisation verschwindet. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt Spin- und Ortswellenfunktionen. Dadurch können die Ortswellenfunktionen beider Elektronen verschieden sein und damit auch die Matrixelemente bei der Dipolanregung. Es kann also bevorzugt Anregung von Elektronen in einem Spinzustand stattfinden und die Polarisation der angeregten Elektronen kann von Null verschieden sein. Wechselwirkung des Magnetfeldes der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronen ist schwach bei den in Frage kommenden Photonenenergien von bis zu 30eV, so daß Anregungsprozesse mit Spinumkehr ('Spin-flip') vernachlässigt werden können.

Bei Anregung mit zirkular polarisiertem Licht hat der Lichtoperator in Dipol-Näherung die Form

$$O_- \sim x - iy \quad (\text{positive Helizität}) \quad (2.7a)$$

$$O_+ \sim x + iy \quad (\text{negative Helizität}) \quad (2.7b)$$

wenn die Oberflächennormale des Kristalls mit der z-Achse zusammenfällt und das Licht senkrecht einfällt. Diese Geometrie wurde in dieser Arbeit meist gewählt. Die Helizität bezeichnet den Drehsinn des $\underline{E}$ -Vektors, positive Helizität entspricht dabei einer Rechtsschraube. Betrachtet werden sollen direkte Volumeninterbandübergänge, so daß der Wellenvektor $\underline{k}$ bei der Anregung erhalten bleibt. Der Impuls des beteiligten Photons ist bei den hier in Frage kommenden Photonenenergien zwischen 7eV und 30eV vernachlässigbar klein.

Bezeichnen φ_i und φ_f mögliche Anfangs- und Endzustände bei der Anregung, so kann die Wellenfunktion des aus einem Zustand φ_i^n angeregten Elektrons geschrieben werden als

$$\Phi_f^n(\underline{k}) = \sum_{m=1}^M \langle \varphi_f^m | O | \varphi_i^n \rangle \varphi_f^m(\underline{k}) \delta(E_f - E_i - \hbar\nu) \quad (2.8)$$

Die Summation über m berücksichtigt dabei eine mögliche (M -fache) Entartung des zu besetzenden Endzustandes. Ist der Anfangszustand ebenfalls entartet, so werden die resultierenden Φ_f^n inkohärent überlagert, da zwischen den φ_i^n keine feste Phasenbeziehung besteht. Die Deltafunktion in (2.8) berücksichtigt die Energieerhaltung. Die Anregung wird hier als Übergang zwischen Einteilchen-Zuständen betrachtet, so daß zum Beispiel die Elektron-Loch-Wechselwirkung vernachlässigt wird.

Berücksichtigt man Zeitumkehrinvarianz und räumliche Inversions-Symmetrie (beide Operatoren vertauschen mit dem Hamiltonoperator), so kann gezeigt werden, daß eine Umkehrung der Helizität des anregenden Lichtes bewirkt, daß sich die Richtung der Spinpolarisation ebenfalls umkehrt, während ihr Betrag erhalten bleibt. Weiterhin verschwindet die Polarisation, wenn zur Anregung linear polarisiertes Licht verwendet wird. Das ist einsichtig, da linear polarisiertes Licht als Überlagerung von zirkular polarisiertem Licht positiver und negativer Helizität mit gleicher Intensität betrachtet werden kann. Dies ergibt gleichzeitige Anregung von Elektronen entgegengesetzter Polarisation und gleicher Intensität, so daß insgesamt die Polarisation verschwindet. Spinpolarisation aufgrund des Anregungsprozesses kann also nur bei Experimenten mit zirkular (oder elliptisch) polarisiertem Licht erwartet werden.

Diese Feststellung ist allerdings nur im Rahmen des Drei-Stufen-Modells exakt richtig. Kürzlich von Tamura und Feder /1987/ durchgeführte Rechnungen im Ein-Stufen-Modell sagen die Möglichkeit des Auftretens von nichtverschwindender Spinpolarisation bei Anregung mit linearem Licht vorher, und zwar bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Elektronenemission, wo der Transmissionsprozeß im Drei-Stufen-Modell für die Polarisation keine Rolle spielt. Dabei fällt die Energie der angeregten Elektronen in eine Bandlücke, d.h. die Endzustände sind zum Kristallinneren hin stark gedämpft, so daß nur Elektronen sehr nahe der

Oberfläche angeregt werden. An der Oberfläche ist die Inversions-symmetrie jedoch gebrochen, so daß die oben erwähnten Symmetrie-überlegungen nicht exakt gelten. Es handelt sich also um einen Oberflächeneffekt. Aufgrund dieses Effektes treten lediglich Komponenten der Polarisierung parallel zur Oberfläche auf, während die Senkrechtkomponente bei Anregung mit linearem Licht auch hier verschwindet. Dieses theoretische Resultat wurde kürzlich von Schmiedeskamp et al. /1988b/ verifiziert und ist ein Beispiel für die Grenzen des Drei-Stufen-Modells. Bei senkrechter Einstrahlung von zirkular polarisiertem Licht gilt jedoch weiterhin, daß die Spinpolarisation senkrecht emittierter Elektronen parallel zum $\underline{k}$ -Vektor steht.

Die Transmission ins Vakuum

Die angeregten Elektronen, die bis zur Oberfläche gelangt sind, werden an dieser gestreut. Dieser Vorgang ist analog zur Streuung niederenergetischer Elektronen, die von der Vakuum-seite her auf die Oberfläche fallen (LEED). Die Komponente des Wellenvektors $\underline{k}$ parallel zur Oberfläche bleibt dabei erhalten bis auf einen zweidimensionalen reziproken Gittervektor, der in den meisten Fällen der Nullvektor ist. Die Senkrechtkomponente dagegen ändert sich aufgrund der Potentialstufe an der Oberfläche, die näherungsweise parallel zur Oberfläche liegt. Zusätzlich ist die Streuung jedoch auch spinabhängig aufgrund des Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Terms im Streupotential, der im wesentlichen aus dem Skalarprodukt zwischen Bahndrehimpuls und Spin besteht. Die Folge davon ist, daß Elektronen mit dem Wellenvektor $\underline{k}'$ im Kristallinnern und entgegengesetztem Spin mit unterschiedlicher Intensität in die Richtung $\underline{k}$ gestreut werden. Man kann auch sagen, daß die Kopplung zwischen den Blochspinoren mit $\underline{k}'$ und den freien Elektronenzuständen mit $\underline{k}$ für beide Spinrichtungen unterschiedlich stark ist. Das bedeutet, daß sich die Polarisierung der angeregten Elektronen im allgemeinen beim Durchtritt durch die Oberfläche ändert. Insbesondere können auch unpolarisierte Elektronen durch diesen Effekt polarisiert werden. Bei Verwendung von linear polarisiertem Licht und nicht-senkrechttem Elektronenabgriff kann folglich der Transmissions-

effekt studiert werden, ohne daß die Photoelektronen bereits nach der Anregung polarisiert sind.

Weiterhin hat, wie schon gesagt, bei der Anregung mit zirkular polarisiertem Licht eine Änderung der Helizität eine Umkehrung der Polarisation zur Folge. Daher wird man im allgemeinen mit Licht entgegengesetzter Helizität trotz gleicher Intensität der Anregung unterschiedliche Intensitäten messen. Diese Tatsache wird in Abschnitt 7. näher erläutert. Den äquivalenten Effekt bei LEED macht man sich bei der Messung des Elektronenspins mit dem LEED-Detektor zunutze (siehe Abschnitt 3.).

2.3 Kristallsymmetrie und Auswahlregeln

Betrachtet man Lichteinfall und Elektronenabgriff senkrecht zu einer Kristalloberfläche ausgezeichneter Symmetrie, so erlaubt in diesem Spezialfall die Kristallsymmetrie Vorhersagen über die zu erwartende Spinpolarisation. Aus diesem Grund wurden hauptsächlich Experimente mit dieser Geometrie durchgeführt. Sie bietet den weiteren Vorteil, daß hier der Transmissionsprozeß keinen Einfluß auf die Polarisation und auf relative Intensitäten haben sollte, so daß die Anregung alleine studiert werden kann. Die Polarisation bleibt aufgrund von Zeitumkehrsymmetrie erhalten. Man kann sich diese Tatsache auch dadurch veranschaulichen, daß der Spin bei Existenz einer mindestens zweizähligen Drehachse parallel zur Oberflächennormalen ebenfalls parallel zu dieser stehen muß. Der Bahndrehimpuls des Elektrons steht dagegen senkrecht zum Wellenvektor, so daß das Skalarprodukt verschwindet. Das Streupotential ist somit in diesem Spezialfall spinunabhängig.

Zunächst soll die Photoemission von einer relativ niedersymmetrischen Kristallfläche betrachtet werden, der (110)-Fläche eines fcc-Kristalls wie Platin. Die Oberflächennormale (Σ -Richtung) fällt mit einer zweizähligen Drehachse zusammen. Weiter existieren zwei senkrecht zur Oberfläche und zueinander stehende Spiegelebenen. Mit der Identitätsoperation gibt es also vier Symmetrieoperationen, die eine Gruppe bilden. Tabelle 1 zeigt das Transformationsverhalten der vier irreduziblen Darstellungen

der Gruppe (Σ_1 bis Σ_4) sowie mögliche Basisfunktionen /Slater 1965/. Da alle Darstellungen eindimensional sind, ist die jeweilige Basisfunktion Eigenfunktion zu allen Symmetrieoperationen. Die Werte +1 oder -1 sind die zugehörigen Eigenwerte. Lediglich das Betragsquadrat einer möglichen Wellenfunktion als physikalische Observable muß invariant unter den Symmetrieoperationen sein. Man sieht, daß für die beiden Spiegelebenen alle möglichen Kombinationen von ± 1 vorkommen. Eine Drehung um π ist mit der Hintereinanderausführung beider Spiegeloperationen identisch, so daß sich das Produkt der beiden Eigenwerte ergibt. Dabei ist Σ_1 die sogenannte totalsymmetrische Darstellung, die Invarianz gegenüber allen Symmetrieoperationen zeigt. Totalsymmetrisch wird sie genannt, weil sie die hier größtmögliche Symmetrie aufweist, nämlich Rotationssymmetrie bezüglich der (110)-Richtung, bzw. z-Achse.

Tabelle 1: irreduzible Darstellungen der Σ -Gruppe

irreduz. Darst.	Ident.-oper.	1.Spiegel-ebene	2.Spiegel-ebene	2-zählige Drehachse	Basis-funkt.
Σ_1	+1	+1	+1	+1	$3z^2 - r^2$
Σ_2	+1	-1	-1	+1	xy
Σ_3	+1	+1	-1	-1	yz
Σ_4	+1	-1	+1	-1	xz

Die Koordinaten sind folgendermaßen gewählt:

x || $[1\bar{1}0]$, y || $[001]$, z || $[110]$,

Oberflächennormale || z

1. Spiegelebene = yz-Ebene, 2. Spiegelebene = xz-Ebene

Nimmt man den Elektronenspin zu den reinen Ortswellenfunktionen hinzu, so muß man die sog. Doppelgruppe betrachten. Der Spin ist als Drehimpulsgröße ein axialer Vektor. Eine Spiegelung bewirkt daher eine Invertierung der Komponenten parallel

zur Spiegelebene, während die Senkrechtkomponente unverändert bleibt. Betrachtet man die Basisfunktionen für den Spin $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$, mit Erwartungswert $+\hbar/2$ bzw. $-\hbar/2$ bezüglich der z-Achse, dann geht durch eine der obigen Spiegeloperationen $|\alpha\rangle$ in $|\beta\rangle$ über und umgekehrt. Das legt bereits nahe, daß die relativistische Doppelgruppe eine zweidimensionale irreduzible Darstellung besitzt: Σ_5 . Mögliche Basisfunktionen von Σ_5 sind alle oben angegebenen Basisfunktionen von Σ_1 bis Σ_4 , jeweils gekoppelt mit $|\alpha\rangle$ und mit $i|\beta\rangle$. Das bedeutet, daß alle Gesamtwellenfunktionen wie Σ_5 transformieren. Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen:

- Alle Zustände haben relativistisch die gleiche Symmetrie. Die Spin-Bahn-Kopplung erniedrigt sozusagen die Symmetrie des Systems.
- Zustände mit gleicher Symmetrie können miteinander mischen. Der Spin sorgt also für stärkere Hybridisierung. Weiter darf es keine Kreuzungen von Bändern geben.
- Die Dimension der Darstellung zeigt den Entartungsgrad an. Die hier betrachteten elektronischen Zustände sind zweifach, nämlich spinentartet. Die Darstellungen der Einzelgruppe, also für die reine Ortswellenfunktion, sind eindimensional. Die Spinentartung ist hier nicht berücksichtigt. In höhersymmetrischen Richtungen können jedoch auch nichtrelativistische Zustände entartet sein. Hier hebt die Spin-Bahn-Kopplung im allgemeinen die Entartung auf.
- In senkrechter Emission muß die Wellenfunktion eines detektierten Elektrons die totalsymmetrische Darstellung besitzen. Andernfalls verschwindet ihre Amplitude auf der Normalen, und eine Intensität ungleich Null kann im Detektor nur durch dessen endliche Winkelauflösung gemessen werden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung sorgt durch Hybridisierung dafür, daß im allgemeinen ein Anteil der totalsymmetrischen Ortswellenfunktion im Endzustand vorhanden ist.

Für die Ermittlung der Auswahlregeln für Dipolübergänge werden die Übergangsmatrixelemente in (2.8) betrachtet. Dabei

sind lediglich die Darstellungen der Einzelgruppe von Bedeutung, da der Lichtoperator bei den hier in Frage kommenden Photonenenergien bis zu 30 eV in guter Näherung nur auf die Ortswellenfunktionen wirkt. Interessiert man sich zunächst für die Auswahlregeln bei linear polarisiertem Licht, so sind diese für Polarisation in x-Richtung (Lichtoperator $O_x \sim x$) und in y-Richtung ($O_y \sim y$) verschieden. O_x und O_y transformieren als Σ_4 und Σ_3 . Für erlaubte Übergänge müssen die direkten Produkte der Darstellungen von Anfangszustand, Operator und Endzustand die totalsymmetrische Darstellung ergeben, also $\Sigma_f \times \Sigma_{op} \times \Sigma_i = \Sigma_1$. Diese Bedingung ist mit $\Sigma_{op} = \Sigma_3, \Sigma_4$ nur für die folgenden Produkte erfüllt, wie man durch Tabelle 1 nachprüfen kann.

$$\Sigma_1 \times \Sigma_3 \times \Sigma_3, \Sigma_1 \times \Sigma_4 \times \Sigma_4, \Sigma_2 \times \Sigma_3 \times \Sigma_4.$$

Daraus werden unmittelbar die folgenden Auswahlregeln abgeleitet:

$$\begin{array}{ccc|ccc} & O_x & & & O_y & \\ \Sigma_5^1 & \longleftrightarrow & \Sigma_5^4 & & \Sigma_5^1 & \longleftrightarrow & \Sigma_5^3 \\ \Sigma_5^2 & \longleftrightarrow & \Sigma_5^3 & & \Sigma_5^2 & \longleftrightarrow & \Sigma_5^4 \end{array} \quad (2.9)$$

Der untere Index steht für die Darstellung der Doppelgruppe, der obere Index gibt an, wie die Ortswellenfunktion alleine transformiert. Die Pfeile zeigen an, daß die Anregung in beide Richtungen erlaubt ist.

Regt man Elektronen mit zirkular polarisiertem Licht an, so ist ein möglicher Übergang erlaubt, sobald er für lineares Licht in x- oder y-Richtung erlaubt ist, da zirkuläres Licht in zwei zueinander senkrecht stehende Komponenten von linearem Licht zerlegt werden kann. Um bei der Anregung nichtverschwindende Spinpolarisation zu erhalten, muß der Übergang jedoch für beide Komponenten erlaubt sein, da die Anregung mit linearem Licht keine Polarisation liefert. Bei Betrachten von (2.9) zeigt sich, daß dies nur möglich ist, wenn entweder der Anfangs- oder der Endzustand eine Mischung von Σ_1 und Σ_2 oder von Σ_3 und Σ_4 enthält /Wöhlecke und Borstel 1981a, 1984/. Hybridisierung ist also bei der Σ -Richtung notwendig, damit angeregte Elektronen spinpolarisiert sein können. Die Auswahlregeln für Spinpola-

risation sind:

$$\begin{array}{ll} \Sigma_{1;2} \longleftrightarrow \Sigma_3, & \Sigma_{3;4} \longleftrightarrow \Sigma_1, \\ \Sigma_{1;2} \longleftrightarrow \Sigma_4, & \Sigma_{3;4} \longleftrightarrow \Sigma_2. \end{array} \quad (2.10)$$

Der Index 5 wurde hier weggelassen. Das Semikolon deutet Hybridisierung an: $\Sigma_{1;2}$ bedeutet z.B., daß der Zustand eine Mischung aus Wellenfunktionen enthält, deren Ortsanteile wie Σ_1 bzw. Σ_2 transformieren. Vorzeichen und Betrag der Polarisation hängen dabei vom Grad der Hybridisierung ab und können ohne die genaue Kenntnis der Wellenfunktionen nicht vorhergesagt werden.

Als Beispiel für eine höhersymmetrische Kristallfläche soll die (111)-Fläche dienen. Hier existieren eine dreizählige Drehachse und eine Spiegelebene senkrecht zur Oberfläche. In der Λ -Richtung kommen die Darstellungen Λ_1 (eindimensional) und Λ_3 (zweidimensional) der Einzelgruppe vor, bei der Doppelgruppe Λ_4 , Λ_5 und Λ_6 /Wöhlecke und Borstel 1981b,1984/. Die Entartung der Bänder mit Λ_3 -Symmetrie wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben. Λ_4 und Λ_5 sind durch Zeitumkehr miteinander gekoppelt und somit entartet. Beide sind eindimensional und bilden Mischungen von $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$, während Λ_6 zweidimensional ist.

Bei einer mindestens dreizähligen Drehachse existiert eine optisch isotrope Fläche parallel zur Oberfläche. Dies bewirkt, daß Übergangsmatrixelemente für lineares Licht in zueinander senkrecht stehenden Richtungen gleich sind. Daher sind die Auswahlregeln für Intensität und Polarisation bei der Anregung mit zirkularem Licht hier gleich. Bei fehlender Hybridisierung ist bei jedem möglichen Übergang die Polarisation der angeregten Elektronen gleich +1 oder -1, sie sind also vollständig polarisiert. Tabelle 2 zeigt nach Wöhlecke und Borstel /1981b,1984/ die möglichen Übergänge und die erwartete Polarisation für die Λ -Richtung, Tabelle 3 zusätzlich für die Δ - oder (100)-Linie. α und β entsprechen dabei $P=+1$ bzw. $P=-1$, ein Strich zeigt an, daß der betreffende Übergang in dieser Geometrie verboten ist. Die Auswahlregeln gelten für zirkuläres Licht positiver Helizität, das

entlang der Oberflächennormalen eingestrahlt wird, und für Detektion von senkrecht zur Oberfläche emittierten Elektronen. Es wird ideale Volumen-Kristallsymmetrie angenommen, Oberflächeneffekte werden also nicht berücksichtigt.

Tabelle 2: Auswahlregeln für die Λ -Richtung

		Endzustand		
		Λ_6^1	$\Lambda_4^3 \Lambda_5^3$	Λ_6^3
Anfangszustand	Λ_6^1	-	β	α
	$\Lambda_4^3 \Lambda_5^3$	α	-	β
	Λ_6^3	β	α	-

Tabelle 3: Auswahlregeln für die Δ -Richtung

		Endzustand				
		Δ_6^1	Δ_7^2	$\Delta_7^{2'}$	Δ_6^5	Δ_7^5
Anfangszustand	Δ_6^1	-	-	-	α	β
	Δ_7^2	-	-	-	β	α
	$\Delta_7^{2'}$	-	-	-	β	α
	Δ_6^5	β	α	α	-	-
	Δ_7^5	α	β	β	-	-

3. Das LCAO-Modell für Platin

In Abschnitt 6. wird über experimentelle Ergebnisse an der Platin (110)-Fläche in senkrechter Emission berichtet. Wie schon gesehen, hängt die Spinpolarisation in einer solchen niedersymmetrischen Kristallrichtung von der Hybridisierung in den Wellenfunktionen der angeregten Elektronen ab. Weiter werden in Abschnitt 7 Messungen an Pt (111) bei nicht-senkrechter Emission dargestellt. Hier steht keine gerechnete Bandstruktur zur Verfügung. Aus diesen Gründen habe ich LCAO-OPW-Rechnungen durchgeführt, die näherungsweise die Energieeigenwerte für beliebige $\underline{k}$ -Vektoren sowie die zugehörigen Wellenfunktionen liefern. Damit können in vernünftiger Näherung Aussagen sowohl über Hybridisierung als auch die Anfangszustände bei Experimenten mit nicht-senkrechter Emission gemacht werden.

3.1 Basisfunktionen

Die Methode folgt dem von Smith und Mattheiss /1974/ beschriebenen Interpolationsverfahren. Zunächst werden neun Basisfunktionen ausgewählt, die in zwei Gruppen zerfallen. Zum einen handelt es sich um fünf tight-binding-Funktionen, die die 4d-Elektronen von Platin beschreiben sollen. Sie haben die Form:

$$|d_n\rangle = N^{-1/2} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l) \quad (3.1)$$

N ist die Anzahl der Atome im Kristall, $\mathbf{R}_l$ ist der Ortsvektor des l -ten Atoms. Die Atomorbitale ψ_n sind

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{xy}{r^2} f(r), & \psi_2 &= \frac{yz}{r^2} f(r), & \psi_3 &= \frac{xz}{r^2} f(r), \\ \psi_4 &= \frac{x^2-y^2}{2r^2} f(r), & \psi_5 &= \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{3z^2-r^2}{r^2} f(r). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die zweite Gruppe von Basisfunktionen wird von vier ebenen Wellen mit den Wellenvektoren $\underline{k}_i$ gebildet (a ist die kubische Gitterkonstante):

$$\begin{aligned}
\underline{k}_1 &= \underline{k} + 2\pi/a \cdot (000) \\
\underline{k}_2 &= \underline{k} + 2\pi/a \cdot (002) \\
\underline{k}_3 &= \underline{k} + 2\pi/a \cdot (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \\
\underline{k}_4 &= \underline{k} + 2\pi/a \cdot (\bar{1}11)
\end{aligned}
\tag{3.3}$$

Sie werden durch die folgende Form explizit zu den d-Wellenfunktionen orthogonalisiert:

$$|\varphi_i\rangle = c_i^{-1} \left(|\underline{k}_i\rangle - \sum_n |d_n\rangle \langle d_n | \underline{k}_i \rangle \right) \tag{3.4}$$

$$\text{mit } c_i = \left(1 - \sum_n |\langle d_n | \underline{k}_i \rangle|^2 \right) . \tag{3.5}$$

Dieser Satz von ebenen Wellen ist nicht vollständig, da es weitere äquivalente Gittervektoren gibt. Um insbesondere die elektronischen Zustände nicht wesentlich oberhalb der Fermienergie zu beschreiben, ist dieser Satz jedoch ausreichend, wenn man sich auf den durch $k_z \geq k_y \geq k_x$ beschriebenen Teil der Brillouinzone beschränkt. Dies ist möglich, da bei kubisch flächenzentrierten Kristallen jeder Punkt der 1. Brillouinzone durch Symmetrioperationen in einen äquivalenten Punkt überführt werden kann, für den obige Bedingung erfüllt ist. Da die Auswahl an ebenen Wellen nicht die volle Kristallsymmetrie repräsentiert, müssen diese Funktionen mit sogenannten Symmetrisierungsfaktoren versehen werden, die die Kristallsymmetrie wieder herstellen. Diese Faktoren haben an den hochsymmetrischen Punkten die Werte 1 oder 0, dazwischen sollen sie möglichst glatt verlaufen. Die Funktionswerte an den hochsymmetrischen Punkten sind:

	F_1	F_2	F_3	F_4
Γ	1	0	0	0
X	1	1	0	0
L	1	0	1	0
K	1	0	1	1
W	1	1	1	1
U	1	1	1	0

Die Symmetrisierungsfaktoren können zum Beispiel durch die folgenden Funktionen repräsentiert werden:

$$F_1 = 1 \quad (3.6)$$

$$F_2 = \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{k_z - k_y}{16 - k_z - k_y}\right) \right]^{1/2}$$

$$F_3 = \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{k_y + k_x}{12 - k_z}\right) \right]^{1/2}$$

$$F_4 = \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{k_y - k_x}{12 - k_z}\right) \right]^{1/2}$$

Dabei sind die $\underline{k}$ -Komponenten in Einheiten von $2\pi/8a$ angegeben, wie sie bei der Rechnung auch üblicherweise verwendet werden.

3.2 Der Hamilton-Operator

Mit diesen neun Basisfunktionen werden nun die Matrixelemente des Hamiltonoperators bestimmt. Dabei werden nur die $\underline{k}$ -abhängigen Terme explizit berechnet. Terme, die nicht oder nur schwach von $\underline{k}$ abhängen, werden als freie Parameter behandelt. Aus diesem Grund brauchen auch die Radialanteile der oben angegebenen Basisfunktionen, die in komplizierte Überlapp-Integrale eingehen, nicht berücksichtigt zu werden. Die d-Wellenfunktionen sind zueinander orthogonal, die ebenen Wellen werden zu ihnen explizit orthogonalisiert. Die Berechnung der Matrixelemente geschieht folgendermaßen: Ist Φ_m eine der neun Basisfunktionen, so ergibt die Anwendung des Hamiltonoperators auf Φ_m , da Φ_m keine Eigenfunktion ist, eine Linearkombination aller Basisfunktionen:

$$H_{op} \Phi_m = \sum_n H_{nm} \Phi_n \quad (3.7)$$

$$\text{mit} \quad \langle \Phi_n | H_{op} | \Phi_m \rangle = H_{nm} \quad (3.8)$$

Da das System der Basisfunktionen vollständig sein soll, kann jede Eigenfunktion Ψ_l des Hamilton-Operators als Linearkombination von ihnen dargestellt werden.

$$\begin{aligned} H_{op} \Psi_l &= H_{op} \sum_j c_{jl} \Phi_j = \sum_j c_{jl} \sum_k H_{kj} \Phi_k \\ H_{op} \Psi_l &= E_l \Psi_l = E_l \sum_k c_{kl} \Phi_k \end{aligned} \quad (3.9)$$

Wegen der Orthogonalität der Basisfunktionen muß gelten

$$E_l c_{kl} = \sum_j c_{jl} H_{kj}, \quad k, l = 1, 2, \dots, 9 \quad (3.10)$$

Sind die Elemente H_{kj} bekannt, so kann dieses Gleichungssystem für die Koeffizienten c_{jl} in Matrixform geschrieben und durch Diagonalisieren gelöst werden. Die Hamiltonmatrix kann in vier Blöcke aufgeteilt werden:

$$\begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cd} \\ H_{dc} & H_{dd} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

a) Der H_{cc} -Block

Er besteht aus Elementen $\langle \varphi_l | H_{op} | \varphi_j \rangle$, die die Wechselwirkung zwischen den ebenen Wellen beschreiben. Da im Endeffekt eine Säkulargleichung der Form $\det |H-E|$ gelöst werden soll, müssen hier die Matricelemente von H-E betrachtet werden. Dies ist in den Blöcken H_{dd} und H_{cd} nicht notwendig, da die d-Funktionen zueinander orthogonal sind und die ebenen Wellen zu ihnen explizit orthogonalisiert wurden, wie oben gesagt.

$$\begin{aligned} \langle \varphi_l | H-E | \varphi_j \rangle &= c_l^{-1} c_j^{-1} \left\{ \langle \underline{k}_l | H | \underline{k}_j \rangle - E \delta_{lj} \right. \\ &\quad - \sum_n \langle \underline{k}_l | d_n \rangle \langle d_n | H | \underline{k}_j \rangle - \sum_n \langle \underline{k}_l | H | d_n \rangle \\ &\quad + \sum_{n,m} \langle \underline{k}_l | d_n \rangle \langle d_n | H | d_m \rangle \langle d_m | H | \underline{k}_j \rangle \\ &\quad \left. + E \sum_n \langle \underline{k}_l | d_n \rangle \langle d_n | \underline{k}_j \rangle \right\} . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die auftauchenden Integrale der Form $\langle d_n | \underline{k}_i \rangle$ und $\langle d_n | H | \underline{k}_i \rangle$ werden auf die folgende Weise parametrisiert:

$$\langle d_n | \underline{k}_i \rangle = a f(k) Y_{2n}(\underline{k}_i) \quad (3.13)$$

$$\langle d_n | H | \underline{k}_i \rangle = b g(k) Y_{2n}(\underline{k}_i) \quad (3.14)$$

a und b werden als freie Parameter behandelt. Die reellen Kugelflächenfunktionen $Y_{2n}(g)$ lauten

$$\begin{aligned} Y_{21}(g) &= q_x q_y / q^2, \quad Y_{22}(g) = q_y q_z / q^2, \quad Y_{23}(g) = q_z q_x / q^2, \\ Y_{24}(g) &= \frac{1}{2} (q_x^2 - q_y^2) / q^2, \quad Y_{25}(g) = \frac{\sqrt{3}}{6} (3q_z^2 - q^2) / q^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Sie gehorchen dem Additionstheorem

$$\sum_n Y_{2n}(g) Y_{2n}(g') = \frac{1}{3} P_2(\hat{g} \hat{g}') \quad (3.16)$$

Dabei ist $P_2(x) = \frac{1}{3} (3x^2 - 1)$ das Legendre-Polynom 2. Ordnung, $\hat{g}$ und $\hat{g}'$ sind die Einheitsvektoren von g und g' . Die Formfaktoren $f(k)$ und $g(k)$ werden gleich gesetzt und parametrisiert durch

$$f(k) = g(k) = j_2(Rk). \quad (3.17)$$

j_2 kennzeichnet die sphärische Besselfunktion 2. Ordnung, und R ist ein weiterer Parameter, der eine ähnliche Bedeutung hat wie etwa der Muffin Tin-Radius in APW-Rechnungen.

Der kompliziert aussehende Ausdruck (3.12) wird mit Hilfe verschiedener Annahmen vereinfacht. In der Näherung fast freier Elektronen wird der erste Term zu

$$\langle \underline{k}_i | H | \underline{k}_j \rangle = \alpha k_i^2 \delta_{ij} + V_{ij}. \quad (3.18)$$

α ist die effektive Elektronenmasse, die V_{ij} sind Fourierkoeffizienten eines Pseudopotentials, wobei nur V_{000} , V_{111} und V_{200} ungleich Null angenommen werden. Die übrigen Terme werden

mit Hilfe von (3.13) und (3.14) vereinfacht, wobei noch in der Doppelsumme die k -Abhängigkeit der d-Bänder vernachlässigt und $\langle d_n | H | d_m \rangle = E_0 \delta_{nm}$ gesetzt wird. Dabei werden die Normierungsfaktoren c_i, c_j durch Anpassung der Parameter V_{ij} und α absorbiert. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | H - E | \varphi_j \rangle &= (\alpha k_i^2 - E) \delta_{ij} + V_{ij} \\ &+ \frac{1}{3} [-2ab + a^2 E_0 + a^2 E (1 - \delta_{ij})] j_2(Rk_i) j_2(Rk_j) P_2(\hat{k}_i \hat{k}_j) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Die Energieabhängigkeit der Nicht-Diagonalelemente wird vernachlässigt - $E(1 - \delta_{ij})$ -, und der Rest in der eckigen Klammer wird zu einem neuen Parameter S zusammengefaßt. Das endgültige Resultat ist

$$\langle \varphi_i | H - E | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle - E \delta_{ij} \quad (3.20)$$

$$\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = \alpha k_i^2 \delta_{ij} + S j_2(Rk_i) j_2(Rk_j) P_2(\hat{k}_i \hat{k}_j)$$

Der Hcc-Block sieht dann mit den Symmetrisierungsfaktoren folgendermaßen aus (die S-Terme sind aus Platzgründen weglassen):

$$\begin{array}{cccc} V_{000} + \alpha k_1^2 & V_{200} F_2 & V_{111} F_3 & V_{111} F_4 \\ V_{200} F_2 & V_{000} + \alpha k_2^2 & V_{111} F_2 F_3 & V_{111} F_3 F_4 \\ V_{111} F_3 & V_{111} F_2 F_3 & V_{000} + \alpha k_3^2 & V_{200} F_3 F_4 \\ V_{111} F_4 & V_{111} F_2 F_4 & V_{200} F_3 F_4 & V_{000} + \alpha k_4^2 \end{array} \quad (3.21)$$

b) Der H_{dd} Block

Der H_{dd} -Block entspricht einem Tight-Binding-Hamiltonoperator und folgt der Form von Slater und Koster /1954/ oder Fletcher und Wohlfarth /1951/. Im Folgenden sind die Matrixelemente aufgelistet.

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | H_{op} | \psi_1 \rangle &= E_0 - 4A_1 c_x c_y + 4A_2 c_z (c_x + c_y) \\ \langle \psi_2 | H_{op} | \psi_2 \rangle &= E_0 - 4A_1 c_y c_z + 4A_2 c_x (c_y + c_z) \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_3 | H_{op} | \psi_3 \rangle &= E_0 - 4A_1 c_z c_x + 4A_2 c_y (c_z + c_x) \\
\langle \psi_4 | H_{op} | \psi_4 \rangle &= E_0 + \Delta - 4A_4 c_x c_y - 4A_5 c_z (c_x + c_y) \\
\langle \psi_5 | H_{op} | \psi_5 \rangle &= E_0 + \Delta - 4/3 \cdot (A_4 + A_5) c_x c_y + 4/3 \cdot (2A_4 - A_5) c_z (c_x + c_y) \\
\langle \psi_1 | H_{op} | \psi_2 \rangle &= -4A_3 s_x s_z \\
\langle \psi_1 | H_{op} | \psi_3 \rangle &= -4A_3 s_y s_z \\
\langle \psi_2 | H_{op} | \psi_3 \rangle &= -4A_3 s_x s_y \\
\langle \psi_1 | H_{op} | \psi_4 \rangle &= 0 \\
\langle \psi_2 | H_{op} | \psi_4 \rangle &= -4A_6 s_y s_z \\
\langle \psi_3 | H_{op} | \psi_4 \rangle &= 4A_6 s_x s_z \\
\langle \psi_1 | H_{op} | \psi_5 \rangle &= -8/\sqrt{3} \cdot A_6 s_x s_y \\
\langle \psi_2 | H_{op} | \psi_5 \rangle &= 4/\sqrt{3} \cdot A_6 s_y s_z \\
\langle \psi_3 | H_{op} | \psi_5 \rangle &= 4/\sqrt{3} \cdot A_6 s_x s_z \\
\langle \psi_4 | H_{op} | \psi_5 \rangle &= 4/\sqrt{3} \cdot (A_4 + A_5) c_z (c_y - c_x)
\end{aligned}$$

Dabei ist $\langle \psi_i | H_{op} | \psi_m \rangle = \langle \psi_m | H_{op} | \psi_i \rangle$. Die Abkürzungen c_x und s_x bedeuten $c_x = \cos(\pi k_x/8)$, $s_x = \sin(\pi k_x/8)$, entsprechend für y und z . Dabei ist k_x wieder in Einheiten $2\pi/8a$ angegeben, so daß etwa der X-Punkt die Koordinaten (800) hat. E_0 und $E_0 + \Delta$ entsprechen den mittleren Energien der Elektronen mit t_{2g} - bzw. e_g -Symmetrie (ψ_1, ψ_2, ψ_3 bzw. ψ_4 und ψ_5). A_1 bis A_6 sind Parameter, die die Dispersion der d-Bänder bestimmen.

c) Der H_{cd} -Block

Im H_{cd} -Block hat man die Elemente

$$\langle \phi_i | H | d_n \rangle = c_i^{-1} \{ \langle \underline{k}_i | H | d_n \rangle - \sum_m \langle \underline{k}_i | d_m \rangle \langle d_m | H | d_n \rangle \}. \quad (3.23)$$

Mit den gleichen Näherungen wie im H_{cc} -Block erhält man:

$$\langle \phi_i | H | d_n \rangle = B F_i j_2(Rk_i) Y_{2n}(\underline{k}_i). \quad (3.24)$$

Die Hamilton-Matrix ist symmetrisch, weshalb der H_{dc} -Block aus der transponierten H_{cd} -Matrix hervorgeht.

Insgesamt existieren also 15 Parameter:

$$H_{cc}: \alpha, V_{000}, V_{111}, V_{200}, S$$

$$H_{dd}: E_0, \Delta, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$$

$$H_{cd}: B, R.$$

Diese Parameter werden verwendet, um die resultierende Bandstruktur an bestehende First-Principles-Rechnungen anzupassen, in diesem Fall die relativistische Platin-Bandstruktur von Eckardt und Noffke /1984/.

d) Spin-Bahn-Wechselwirkung

Von den relativistischen Termen in der Dirac-Gleichung muß lediglich die in dieser Arbeit besonders interessierende Spin-Bahn-Kopplung explizit berücksichtigt werden. Alle übrigen Terme können durch Anpassung der Parameter absorbiert werden. Der Hamiltonoperator muß nun auf Elektronen mit Spin $|\alpha\rangle$ und mit Spin $|\beta\rangle$ angewandt werden. Alle Basisfunktionen werden verdoppelt, jede Ortswellenfunktion wird mit jeder Spinwellenfunktion gekoppelt. Aus der (9X9)-Matrix wird daher eine (18X18)-Matrix mit folgender Gestalt:

$$\begin{array}{cccc} H_{cc} & H_{cd} & 0 & 0 \\ H_{dc} & H_{dd} + \frac{\xi}{2} M & 0 & \frac{\xi}{2} N \\ 0 & 0 & H_{cc} & H_{cd} \\ 0 & -\frac{\xi}{2} N^* & H_{dc} & H_{dd} + \frac{\xi}{2} M^* \end{array} \quad (3.25)$$

ξ als sechzehnter Parameter bestimmt die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung. Die komplexen (5X5)-Matrizen M und N beschreiben die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen den d-Wellenfunktionen /Abate und Asdente 1965/. Bei den ebenen Wellen ist sie nicht berücksichtigt, da sie hier wesentlich schwächer ist, und da außerdem die Bänder deutlich oberhalb der Fermienergie durch den reduzierten Satz ebener Wellen ohnehin nicht gut beschrieben werden.

$$\begin{array}{ccccc}
 & & \text{Die Matrix M} & & (3.26) \\
 \begin{array}{c} 0 \\ -i \sin \Theta \sin \Phi \\ i \sin \Theta \cos \Phi \\ 2i \cos \Theta \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} i \sin \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ -i \cos \Theta \\ i \sin \Theta \cos \Phi \\ \sqrt{3} i \sin \Theta \cos \Phi \end{array} & \begin{array}{c} -i \sin \Theta \cos \Phi \\ i \cos \Theta \\ 0 \\ i \sin \Theta \sin \Phi \\ -\sqrt{3} i \sin \Theta \sin \Phi \end{array} & \begin{array}{c} -2i \cos \Theta \\ -i \sin \Theta \cos \Phi \\ -i \sin \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ -\sqrt{3} i \sin \Theta \cos \Phi \\ \sqrt{3} i \sin \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc}
 & & \text{Die Matrix N (Realteil)} & & (3.27) \\
 \begin{array}{c} 0 \\ -\cos \Phi \\ -\sin \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} \cos \Phi \\ 0 \\ 0 \\ -\sin \Phi \\ \sqrt{3} \sin \Phi \end{array} & \begin{array}{c} \sin \Phi \\ 0 \\ 0 \\ \cos \Phi \\ -\sqrt{3} \cos \Theta \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ \sin \Phi \\ -\cos \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ -\sqrt{3} \sin \Phi \\ \sqrt{3} \cos \Theta \\ 0 \\ 0 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc}
 & & \text{Die Matrix N (Imaginärteil)} & & \\
 \begin{array}{c} 0 \\ -i \cos \Theta \sin \Phi \\ i \cos \Theta \cos \Phi \\ 2i \sin \Theta \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} i \cos \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ i \sin \Theta \\ i \cos \Theta \cos \Phi \\ \sqrt{3} i \cos \Theta \cos \Phi \end{array} & \begin{array}{c} -i \cos \Theta \cos \Phi \\ -i \sin \Theta \\ 0 \\ i \cos \Theta \sin \Phi \\ -\sqrt{3} i \cos \Theta \sin \Phi \end{array} & \begin{array}{c} -2i \sin \Theta \\ -i \cos \Theta \cos \Phi \\ -i \cos \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array} & \begin{array}{c} 0 \\ -\sqrt{3} i \cos \Theta \cos \Phi \\ \sqrt{3} i \cos \Theta \sin \Phi \\ 0 \\ 0 \end{array}
 \end{array}$$

Θ und Φ sind Polar- und Azimutwinkel der Quantisierungsachse des Elektronenspins in den üblichen Zylinderkoordinaten. Die Wahl der Quantisierungsachse beeinflusst nicht die Energieeigenwerte, wohl aber die Eigenvektoren der Hamiltonmatrix, also die sich ergebenden Wellenfunktionen. Sie wurde jeweils parallel zur Oberflächennormalen angenommen.

3.3 Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren

Die Hamiltonmatrix ist jetzt komplex und hermitesch, dh. $H^T = H^*$. Hermitesche Operatoren besitzen reelle Eigenwerte, wie es für physikalische Observable wie die Energie der Fall sein muß. Weiter können hermitesche Matrizen durch eine geeignete unitäre Transformation T mit $T^+ = (T^T)^* = T^{-1}$ in Diagonalform überführt werden, wobei sich die Spur der Matrix nicht ändert.

Die Transformationsmatrix stellt die komplexen Eigenvektoren dar.

In der Praxis wird die Diagonalisierung mit dem Jacobi-Verfahren durchgeführt. Dabei werden zyklisch alle Nicht-Diagonalelemente durch unitäre Elementartransformationen zum Verschwinden gebracht. Sie werden zwar nach der nachfolgenden Operation wieder von Null verschieden sein, im allgemeinen jedoch kleiner als zuvor. Es läßt sich zeigen, daß das Verfahren konvergiert. Es wird abgebrochen, sobald die Summe der Beträge aller Nicht-Diagonalelemente unter einen vorgegebenen Wert gefallen ist. Die gesamte Transformationsmatrix ergibt sich aus dem Produkt aller Einzeltransformationen. Eine solche Elementartransformation, die das Element H_{ij} verschwinden läßt, hat folgende Gestalt:

$$T_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & c & s & \\ & s^* & c^* & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Zeile i

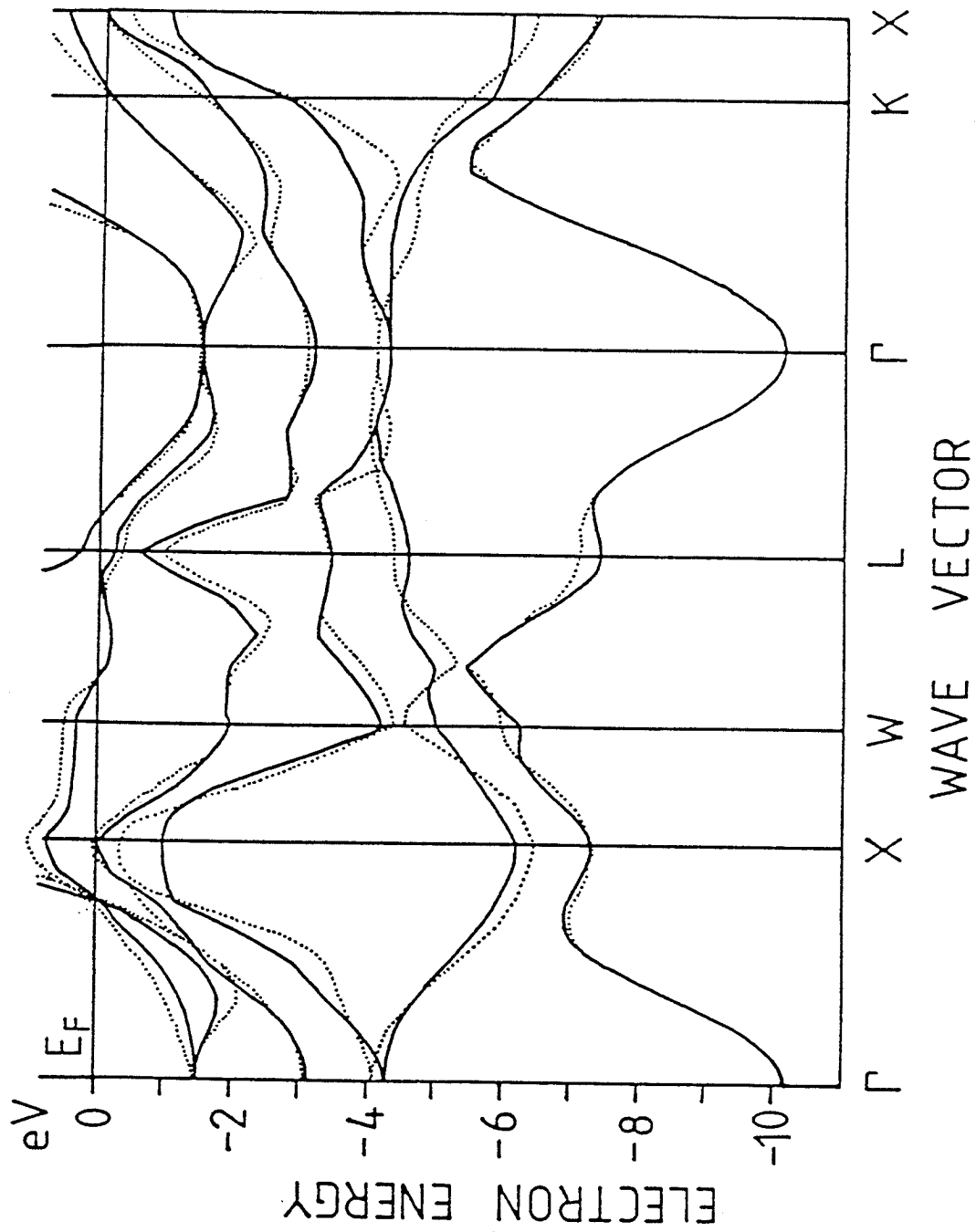
Zeile j

Spalten

i j

c und s haben die Form $c = \cos \Theta_T e^{i\Phi_T}$ und $s = \sin \Theta_T e^{i\Phi_T}$. Lediglich die Winkel Φ_T und Θ_T müssen aus den Werten H_{ii} , H_{jj} und H_{ij} so bestimmt werden, daß H_{ij} in der transformierten Matrix verschwindet. Die anderen Diagonalelemente von T_{ij} haben den Wert 1, alle übrigen Elemente sind 0. Das Ergebnis der Anpassung der sechzehn Parameter durch Least-Squares-Fit an die relativistische Bandstruktur von Eckardt und Noffke zeigt Figur 3.1.

Aus den gewählten Basisfunktionen können durch Bildung von Linearkombinationen symmetrieadaptierte Basisfunktionen gebildet werden, wie sie für die Σ -Richtung in Abschnitt 2.3 bereits angegeben wurden (Tabelle 1). Damit kann der Anteil in



Figur 3.1: Mit dem LCAO-Formalismus berechnete Bandstruktur von Platin unterhalb der Fermienergie nach Parameteroptimierung mit Least-Squares-Fit (—) im Vergleich zur relativistischen Bandstruktur nach Eckardt und Noffke /1984/ (.....).

einem Zustand, der wie Σ_1 transformiert, aus den Eigenfunktionen berechnet werden. Jeder Zustand ergibt insgesamt (im Betragsquadrat) genau ein Elektron, die Symmetrie der entarteten $|\alpha\rangle$ - und $|\beta\rangle$ -Elektronen ist gleich.

In der Λ - oder (111)-Richtung sind mögliche symmetrieadaptierte Basisfunktionen, die sich durch Linearkombinationen der d-Basisfunktionen gewinnen lassen, folgende:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{6\alpha}^1 &: t |\alpha\rangle & (3.29) \\
 \Phi_{6\beta}^1 &: t |\beta\rangle \\
 \Phi_4^3 &: -i q_2 |\alpha\rangle + q_1 |\beta\rangle & \text{oder} & -i p_1 |\alpha\rangle + p_2 |\beta\rangle \\
 \Phi_5^3 &: -q_2 |\alpha\rangle + i q_1 |\beta\rangle & \text{oder} & -p_1 |\alpha\rangle + i p_2 |\beta\rangle \\
 \Phi_{6\alpha}^3 &: \sqrt{2} q_1 |\alpha\rangle & \text{oder} & \sqrt{2} p_2 |\alpha\rangle \\
 \Phi_{6\beta}^3 &: -\sqrt{2} q_2 |\beta\rangle & \text{oder} & -\sqrt{2} p_1 |\beta\rangle
 \end{aligned}$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{\sqrt{3}}{6} (3z^2 - r^2)/r^2, & q_1 &= \frac{1}{2} (x - iy)z, & q_2 &= \frac{1}{2} (x + iy)z, \\
 p_1 &= \frac{1}{4} (x^2 - y^2 - 2ixy), & p_2 &= \frac{1}{4} (x^2 - y^2 + 2ixy).
 \end{aligned}$$

Die Koordinaten sind hier anders gewählt worden als früher:

$$x \parallel (\bar{2}11), \quad y \parallel (0\bar{1}1), \quad z \parallel (111).$$

Es lassen sich jedoch Linearkombinationen der d-Wellenfunktionen ψ_i finden, so daß sich in den neuen Koordinaten die gleichen Formen der fünf Funktionen ergeben wie früher.

Um die Anteile der verschiedenen Symmetrien an den elektronischen Zuständen zu bestimmen, ist noch die Frage zu klären, wie die ebenen Wellen transformieren. Es zeigt sich bei genauerem Ansehen der Symmetrieelemente (vgl. Abschnitt 2.3), daß sich in der Σ -Richtung φ_1 und $(\varphi_3 + \varphi_4)$ wie Σ_1 verhalten, $(\varphi_3 - \varphi_4)$ dagegen wie Σ_3 . Σ_2 kommt wegen der Symmetrisierungsfaktoren in dieser Richtung nicht vor. In der Λ -Richtung transformieren alle vorkommenden ebenen Wellen (φ_1, φ_3) wie Λ_6^1 .

Mit diesen Ergebnissen können nicht nur Energieeigenwerte für k -Vektoren außerhalb ausgezeichneter Richtungen in vernünftiger Näherung bestimmt werden, sondern durch die Umrechnung der Eigenvektoren in Linearkombinationen symmetrieadaptierter

Basisfunktionen kann die Symmetrie jedes Elektronenzustandes bestimmt werden. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, spielt die Symmetrie der Wellenfunktionen eine wesentliche Rolle für die Polarisation der Photoelektronen.

Besonders interessant sind die Resultate des LCAO-Modells für niedersymmetrische Richtungen wie die Σ -Richtung, da hier nicht durch Symmetrieüberlegungen die Polarisation vorausgesagt werden kann. Die Rechnungen liefern zumindest qualitativ Aussagen über zu erwartende Hybridisierung und damit über das Auftreten von nicht-verschwindender Spinpolarisation, wenngleich ihr Betrag wegen der Vernachlässigung der Radialanteile der Wellenfunktionen nicht aus Matrixelementen bestimmt werden kann.

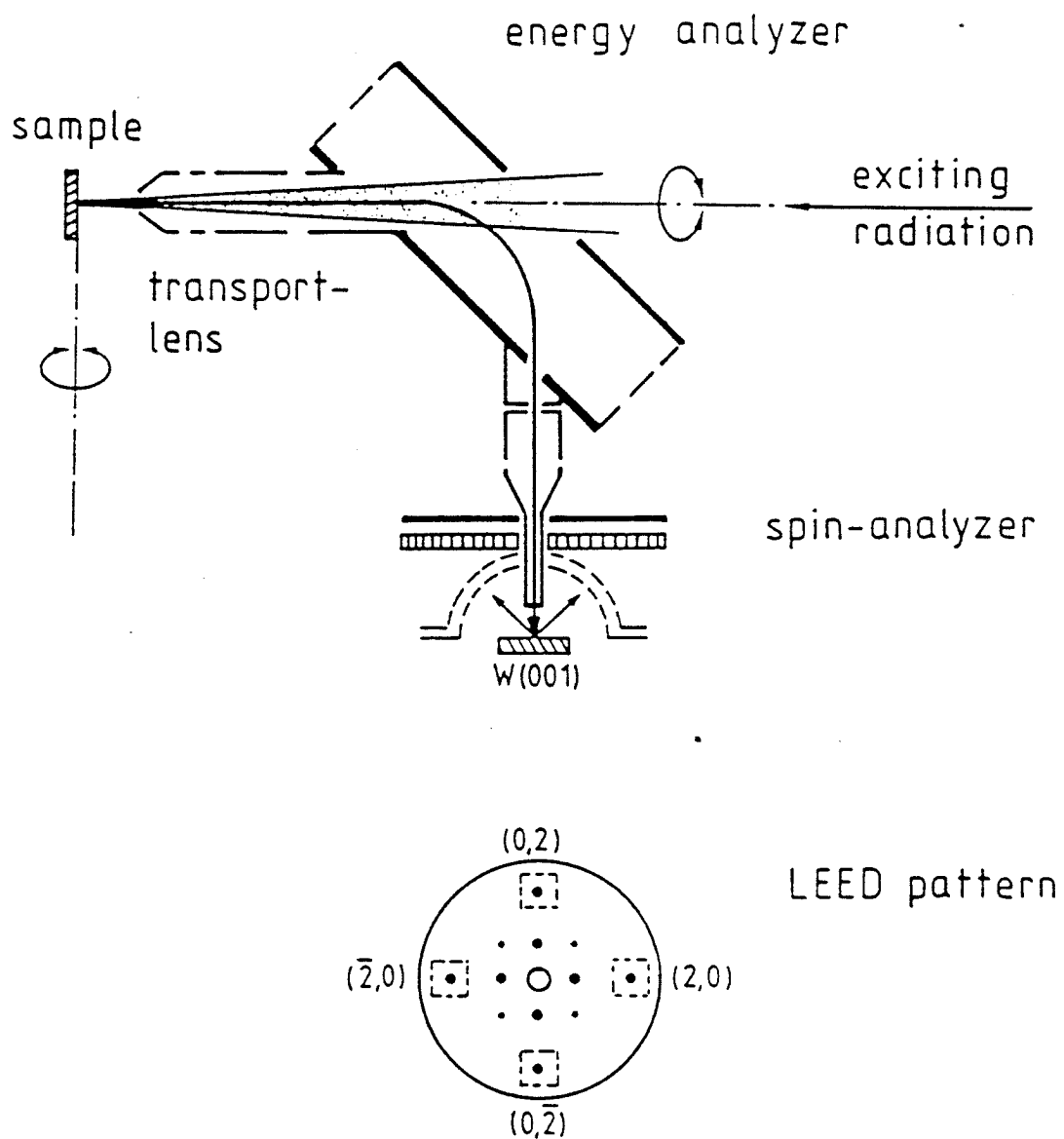
4. Experimentelles

In diesem Abschnitt werden der experimentelle Aufbau und die praktische Durchführung der Messungen erläutert. Das verwendete Spektrometer mit dem Spinanalysator /Oepen 1984, Kirschner 1985, Hünlich 1984/ sowie der 6.5m-NIM-Monochromator /Schäfers et al. 1986/ bei Bessy sind an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben worden, so daß diese Apparaturen hier nur kurz erläutert werden.

4.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden am 6.5 m Normal Incidence Monochromator (NIM) bei BESSY durchgeführt. Dieser Monochromator wurde konstruiert für annähernd zirkular polarisiertes Licht hoher Intensität. Vertikal verschiebbare Blenden sorgen dafür, daß nur der elliptisch polarisierte Anteil der Synchrotronstrahlung oberhalb oder unterhalb der Bahnebene des Speicherrings verwendet wird. Der zirkulare Anteil der Lichtintensität beträgt dabei ca. 90%. Es kann zwischen zwei Dispersionsgittern mit 1200 und 3600 Linien pro mm gewählt werden. Damit stehen Photonenenergien von ca. 6 eV bis 30 eV mit ausreichender Intensität für die Experimente zur Verfügung. Die Wahl der Photonenenergie und die Stellung der Vertikalblenden werden computergesteuert. Es sind Photonenflüsse bis zu 10^{11} /sec erreichbar. Eine Energieeichung wurde für jedes Gitter mit der 0ten Ordnung und der 21.22 eV He I-Strahlung einer am Experiment vorhandenen Gasentladungslampe durchgeführt.

Figur 4.1 zeigt eine Skizze des Prinzips der Elektronendetektion. Bei dem Spektrometer handelt es sich um ein 90° -Segment eines Zylinderspiegel-Analysators, der bei fester Durchlaßenergie betrieben wird, so daß die Energieauflösung des Spektrometers konstant bleibt. Elektrostatische Linsen sorgen für die Fokussierung der Elektronen vor dem Eintritt in das eigentliche Spektrometer. Durch ein variables Potential werden die Elektronen auf die Durchlaßenergie gebracht. Alle nachfolgenden elektro-optischen Elemente benutzen dieses Potential als Referenz.



Figur 4.1: Skizze des Spektrometers mit Spindetektor. Die Erklärung erfolgt im Text.

Nach der Energieanalyse im eigentlichen Spektrometer folgen weitere elektrostatische Linsen, die die Elektronen auf den Wolfram-Kristall des Spindetektors fokussieren. Ein Teil der Linsen ist als Quadrupol ausgebildet, damit nötigenfalls der Strahlengang korrigiert werden kann. Dies war bei den Experimenten zu dieser Arbeit jedoch nicht notwendig. Die Eintrittsblende des Spektrometers ist variabel. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde ein Blendendurchmesser von 3.5 mm benutzt.

Das gesamte Spektrometer kann in einer horizontalen Ebene um die Probe gedreht werden, um Messungen mit nichtsenkrechtem Elektronenabgriff zu ermöglichen. Inzwischen wird ein anderer Manipulator verwendet als für die Messungen in dieser Arbeit. Damit kann die Probe in der gleichen Ebene wie das Spektrometer gedreht werden, zusätzlich zur Azimuthdrehung um die Oberflächennormale. Die einzige geometrische Einschränkung besteht darin, daß Probennormale, Elektronenimpuls und Lichteinfallrichtung in einer Ebene liegen.

Als Spindetektor wird der von Kirschner /1985/ entwickelte LEED-Detektor verwendet. Seine geringen Abmessungen erlauben es, daß er am Spektrometer befestigt und mit diesem mitbewegt wird. Sein Prinzip beruht auf der spinabhängigen Streuung niederenergetischer Elektronen an einem Wolfram (100)-Kristall /Kirschner und Feder 1979, Kirschner 1985/. Er besteht im wesentlichen aus einem W(100)-Kristall, drei LEED-Gittern, einem Paar Vielkanalplatten und einer Widerstandsplatte. Die aus dem Spektrometer austretenden Elektronen werden bei 104.5 eV kinetischer Energie senkrecht an dem W-Kristall gestreut. Die LEED-Gitter sorgen für einen feldfreien Raum und die Abtrennung der Elektronen, die bei der Streuung wesentliche Energieverluste erlitten haben. In den Vielkanalplatten (Channel Plates) werden die Elektronen orts aufgelöst vervielfacht (Gesamtverstärkung ca. 10^6) und verursachen auf der Widerstandsplatte einen Ladungspuls. Dieser Puls wird an vier je 90° zueinander liegenden Stellen auf der Widerstandsplatte kapazitiv von der Anodenspannung von ca. 2 kV entkoppelt und verstärkt. Aus den verstärkten Pulsen werden elektronisch zwei Spannungen erzeugt, die propor-

tional zu den Ortskoordinaten der Elektronen auf der Widerstandsplatte sind. Die Pulse können auf einem Speicheroszilloskop sichtbar gemacht werden, so daß man ein LEED-Bild auf dem Schirm erhält. Einstellbare elektronische Fenster sorgen dafür, daß nur die Elektronen in jedem der vier (20)-Spots gezählt werden.

Die normierte Intensitätsdifferenz in je zwei gegenüberliegenden Spots ist ein Maß für die Komponente der Spinpolarisation senkrecht zur Verbindungslinie der Spots und parallel zur Kristalloberfläche. Die Empfindlichkeit dieses Effektes bei der Streuenergie von 104.5 eV beträgt ca. 27%, dh. vollständig polarisierte Elektronen würden eine Intensitätsasymmetrie von 0.27 produzieren. Typischerweise fallen Maxima in der Intensitätsasymmetrie (als Funktion der Streuenergie) mit Minima der Reflektivität zusammen. Die gewählte Streuenergie stellt einen Kompromiß zwischen beiden Größen dar. Weiter verläuft die Asymmetrie hier flach, dh. kleine Änderungen der Energie wirken sich nicht merklich auf die Asymmetrie aus /Kirschner 1985/.

Da die Elektronen im Spektrometer um 90° umgelenkt werden, können zugleich die Longitudinal- und eine der Transversalkomponenten gemessen werden. Die dritte Komponente kann bestimmt werden, wenn das Spektrometer um die optische Achse gedreht wird (um 90°). Die Longitudinalkomponente wird hier redundant gemessen und kann als Test für die Reproduzierbarkeit dienen.

Die Zählrate in einem (20)-Spot verhielt sich bei den Messungen etwa wie $1/40$ zur Gesamtzählrate. Insgesamt betragen die Verluste an Intensität bei der Spindetektion 2-3 Größenordnungen. Um die Meßzeiten für ein Spektrum in vernünftigen Grenzen zu halten, konnte die gesamte Energieauflösung nicht besser als ca. 300 - 350 meV gewählt werden, abgeschätzt aus dem Verlauf der Fermikante in den Spektren. Bei geringerer Durchlaßenergie ist mit dem Spektrometer eine Auflösung von ca. 100 mV erreichbar. Die Winkelauflösung kann aus Berechnungen von Elektronentrajektorien zu ca. 3° abgeschätzt werden. Bei Messungen in senkrechter Emission dient die Eintrittsblende des Spektrometers als Austrittsspalt für den Monochromator.

Um die im Spektrometer erzeugten Photoelektronen energetisch von den vom Kristall emittierten zu trennen, wurde die Probe hier mit -10 V gegen Masse vorgespannt. Dies verschlechtert die Winkelauflösung energieabhängig auf etwa 5° .

Bei den Zählraten für die vier LEED-Spots wurde im allgemeinen ein konstanter Untergrund abgezogen (entsprechend der Zählrate oberhalb der Fermienergie). Die Polarisierung wurde mit einer Detektorempfindlichkeit von 25% korrigiert. Dagegen wurde die nicht vollständige Zirkularität des Lichtes nicht eingerechnet. Die Polarisierung des Lichtes ist nicht genau bekannt und zudem vermutlich aufgrund schwankender Elektronenstrahlstärke im Speicherring auch nicht ganz konstant.

Der im Ring gespeicherte Strom, und damit auch die Lichtintensität, ist zeitlich nicht konstant, sondern sinkt beständig. Um diesen Einfluß auf die Messungen möglichst gering zu halten, wurde jedes Spektrum vielfach in Zyklen von ca. 5 Minuten Dauer durchfahren, wobei die Zählraten jedes Meßpunktes anschließend aufaddiert wurden. Weiter ist stets eine apparative Asymmetrie vorhanden, das heißt eine unterschiedliche Zählrate in komplementären (20)-LEED-Spots auch bei Detektion von unpolarisierten Elektronen, zum Beispiel durch örtlich veränderliche Empfindlichkeit der Vielkanalplatten. Diese apparative Asymmetrie war im allgemeinen deutlich kleiner als 10% und zeitlich und energetisch weitgehend konstant. Ihr Einfluß auf die Spektren konnte durch Bildung der Differenzen der Polarisationswerte aus Messungen mit Licht positiver und negativer Helizität eliminiert werden, da bei den hier vorgestellten Spinmessungen mit senkrechtem Elektronenabgriff eine Umkehrung der Helizität eine Invertierung der Polarisierung bei gleichbleibender Intensität bewirkt, während die apparative Asymmetrie sich nicht ändert.

4.2 Kristallpräparation

Die verwendeten Kristalle wurden zunächst durch abwechselndes Heizen und Sputtern volumengereinigt. Im Verlauf der Messungen betrug der Druck $1-2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Kurzzeitiges Heizen der Platinkristalle auf ca. 1300 K etwa jede Stunde genügte.

um wesentliche Kontaminationen zu verhindern, wie durch Augeranalyse festgestellt wurde /Mundschau und Vanselow 1985/. Bei dem TaC-Kristall betrug die Temperatur 1800 K bis 1900 K. Der W-Kristall wurde während der Messungen routinemäßig alle 20-30 Minuten auf ca. 1500 K geheizt und jede Stunde auf 2000 K, um Sauerstoff-Kontaminationen zu entfernen. Heizen nach Sauerstoffbelegung (ca. 3 Langmuir) einmal am Tag genügte, um den Kristall von Kohlenstoff zu säubern.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die reine Platin (110)-Oberfläche bei Raumtemperatur rekonstruiert. In Abschnitt 6 wird auch von Messungen an der unrekonstruierten Oberfläche berichtet. Diese wurde nach einer Prozedur von Ferrer und Bonzel /1982/ hergestellt. Zunächst wird der Kristall auf 430 K geheizt und in $1.5 \cdot 10^{-7}$ Torr CO-Partialdruck in 3 bis 5 Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Einhalten dieser Prozedur adsorbiert das CO in einer (2X1)p1g1-Überstruktur /Comrie 1976, Bare et al. 1982/, die Platinoberfläche darunter sollte eine (1X1)Konfiguration haben /Ferrer und Bonzel 1981/. Bei einer Temperatur unterhalb 240 K regt man durch Beschuß mit Elektronen von 600 eV Energie das CO zur Desorption an. Ein Anteil von ca. 10-12% dissoziiert dabei. Dieser Rest kann durch Angebot von Wasserstoff ($1 \cdot 10^{-7}$ Torr, 2-3 min. 267 K) von der Oberfläche entfernt werden. Wichtig ist das möglichst genaue Einhalten der Temperatur: Oberhalb 267 K kann die Platinoberfläche wieder rekonstruieren, unterhalb ist die Beweglichkeit von Wasserstoff kleiner, und die chemischen Reaktionen werden deutlich verlangsamt. Anschließend wird auf eine Temperatur unterhalb 240 K gekühlt.

Die Platinoberfläche hat nun eine (1X1)-Struktur. Eine Augeranalyse zeigt, daß lediglich vernachlässigbare Spuren von C und O auf der Oberfläche verblieben sind. Der Kristall muß während der Messungen ständig gekühlt werden, da die unrekonstruierte (110)-Fläche metastabil ist und bereits bei Raumtemperatur langsam wieder in die rekonstruierte Phase übergeht /Kellogg 1985/. Sowohl die (1X2)-Struktur der CO-bedeckten Fläche als auch die resultierende (1X1)-Struktur wurden mit LEED überprüft.

5. Senkrechte Emission von Pt(111)

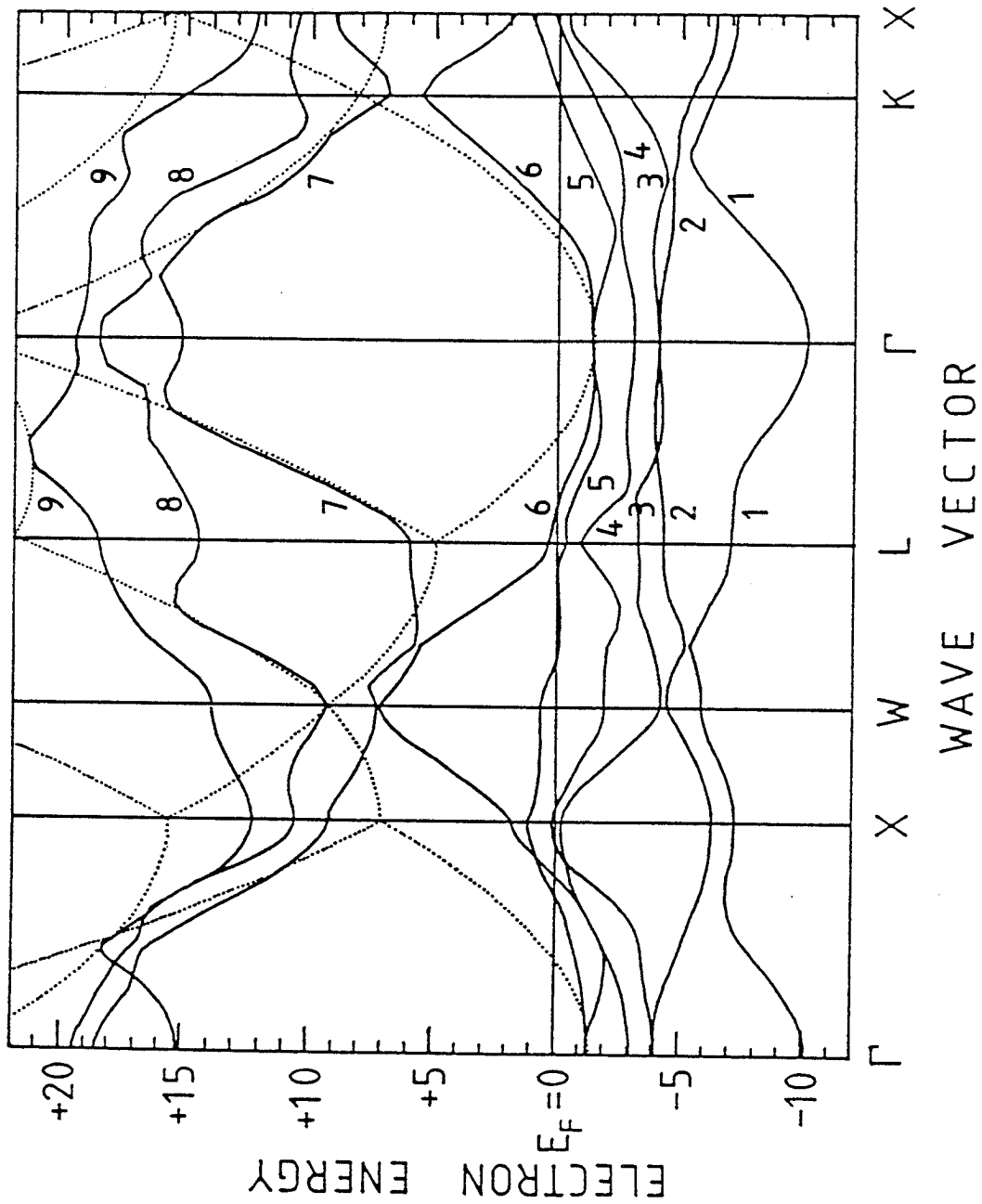
In diesem und den folgenden beiden Abschnitten werden spinpolarisierte Photoelektronenspektren von verschiedenen Einkristalloberflächen vorgestellt. Lichteinfall und Elektronenabgriff erfolgten dabei entlang der Normalen. Die Polarisation wird generell für zirkuläres Licht positiver Helizität gezeigt. Jedoch wurden stets Spektren mit beiden Helizitäten aufgenommen zur Korrektur der apparativen Asymmetrie. Diese war stets kleiner als 10% und veränderte sich auch über längere Zeiträume nicht nennenswert.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

Es soll mit der Platin [111]-Fläche begonnen werden, da hier die Interpretation am einfachsten ist. Der Grund ist, daß die hohe Symmetrie der (111)- oder Λ -Richtung theoretische Vorhersagen der Spinpolarisation ohne aufwendige Rechnungen gestattet, genauer gesagt, ohne daß die Wellenfunktionen der Elektronen explizit bekannt zu sein brauchen. In Abschnitt 2.3 wurde dargelegt, daß bei den erlaubten Übergängen in der Theorie Polarisationswerte von ± 1 erwartet werden. Die erwartete Polarisation nach Wöhlecke und Borstel /1984/ ist für alle erlaubten Übergänge in Tabelle 1 (Abschnitt 2.3) eingetragen. Es kommt nur die Polarisationskomponente parallel zur Normalen in Betracht, da die beiden anderen Komponenten für zirkular polarisiertes Licht aus Symmetriegründen verschwinden müssen.

Figur 5.1 zeigt die gesamte Platin-Bandstruktur nach Eckardt und Noffke /1984/. Zusätzlich eingetragen sind alle Äste einer freien Elektronen-Parabel mit Minimalenergie $E_0 = -1.5$ eV und einer effektiven Masse von $m^* = 1.15 m_e$. Eine solche Parabel wurde von Oepen /1984/ als Endzustandsband in der Λ -Richtung benutzt und lieferte zufriedenstellende Ergebnisse. Sie wird später in Abschnitt 7. benötigt.

Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in den Figuren 5.2 und 5.3 dargestellt. Die Punkte links zeigen die gemessene Elektronenintensität, daneben ist die Spinpolarisation mit den statistischen 1σ -Fehlerbalken aufgetragen. Aus diesen beiden Größen lassen sich nach (2.4) die spinaufgelösten Inten-



Figur 5.1: Relativistische Pt-Bandstruktur von Eckardt und Noffke /1984/. Zusätzlich eingetragen sind alle Äste einer freien Elektronenparabel mit Minimalenergie -1.5 eV und effektiver Masse $m^* = 1.15 m_e$. Diese Parabel wurde von Oepen /1984/ und Evers /1984/ als Endzustandsband in der Λ -Richtung verwendet und wird in Abschnitt 7. als Endzustand bei nicht-senkrechter Emission gebraucht. Die Ziffern von 1 bis 9 dienen zur Identifizierung der Bänder.

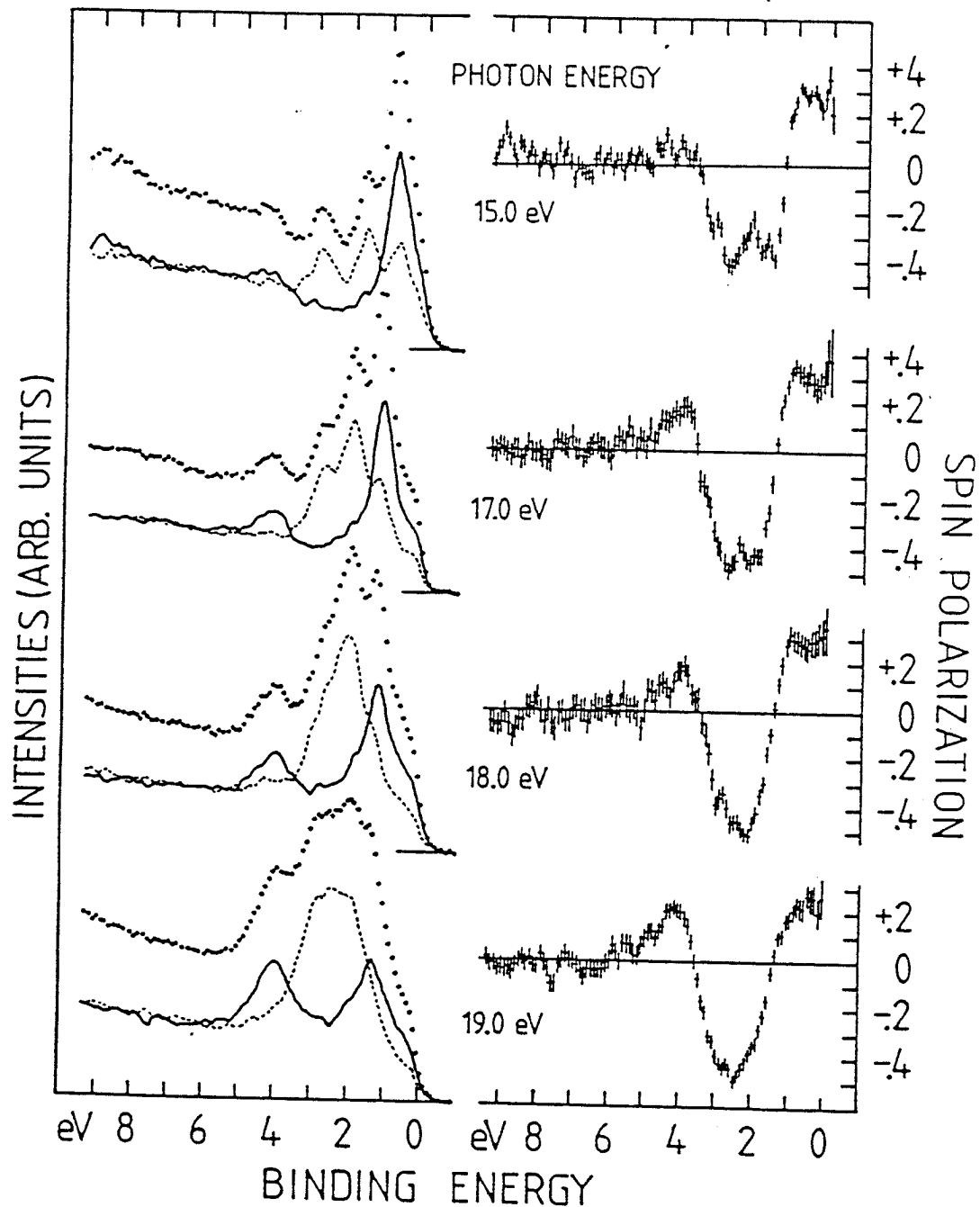
sitäten berechnen, die zusammen mit der Gesamtintensität gezeigt sind. Die durchgezogenen Linien stehen für Elektronen mit Spin $|\alpha\rangle$, dh. mit Spin parallel zur Emissionsrichtung, die gestrichelten Linien für $|\beta\rangle$ -Elektronen, bei denen der Spin antiparallel zu $\underline{k}$ steht.

Betrachtet man zunächst die Spektren mit Photonenenergien 15 eV und 17 eV, so lassen sich bei den Gesamtintensitäten im wesentlichen vier Strukturen unterscheiden, die mit vier Peaks in den Polarisationspektren korreliert sind. Der intensivste Peak nahe der Fermikante (Bindungsenergie ca. 1eV) zeigt positive Polarisation, also Elektronenspin parallel $\underline{k}$. Die nächsten beiden Peaks sind negativ polarisiert, der vierte wieder positiv. Die Polarisation ist recht hoch, besonders bei den Spektren mit $h\nu=18\text{eV}$ und $h\nu=19\text{eV}$, wo negative Werte mit Beträgen oberhalb 50% erreicht werden. Man darf nicht vergessen, daß der zirkular polarisierte Anteil des Lichtes nur ca. 90% beträgt, wodurch die experimentell gefundene Polarisation entsprechend verringert wird.

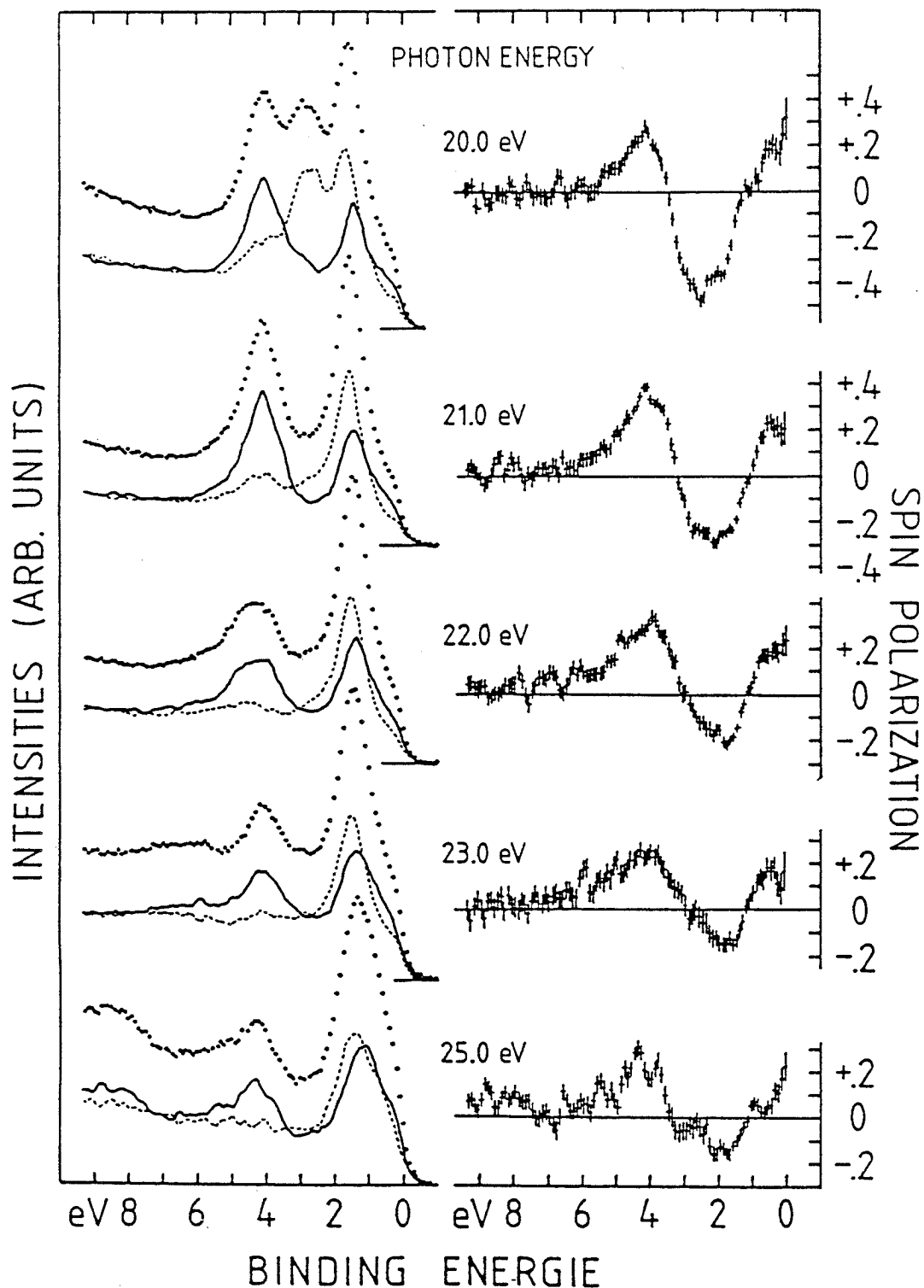
Betrachtet man die spinaufgelösten Intensitäten, so stellt man fest, daß die meisten Peaks nur in einem der beiden Spektren zu sehen sind, während sie in dem jeweils anderen völlig im Untergrund verschwinden. Auch dies spricht für eine sehr ausgeprägte Polarisation der entsprechenden Photoelektronen. Eine Ausnahme bildet hier der Peak mit der geringsten Bindungsenergie. Wenn man Figur 5.2 betrachtet, ist er jeweils in beiden Einzelspektren deutlich zu erkennen.

Einige weitere Tatsachen lassen sich bei Betrachten der Daten feststellen: Zu höheren Photonenenergien hin wird die Polarisation generell kleiner. Deutliche Dispersion ist zu erkennen. Die drei höherenergetischen Peaks rücken enger zusammen, und bei $h\nu=20\text{eV}$ sind die beiden Peaks nahe der Fermikante in der Gesamtintensität nicht mehr zu trennen. Dagegen ist ihr energetischer Abstand von ca. 0.2eV in den spinaufgelösten Intensitäten noch deutlich zu erkennen.

Zwischen 20eV und 21eV Photonenenergie verschwindet in den Intensitätsspektren der negativ polarisierte Peak bei ca.



Figur 5.2 Spinaufgelöste Photoemissionsspektren von Pt(111) bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Emission. Die Punkte links zeigen die gemessenen Intensitäten, rechts ist die Spinpolarisation aufgetragen mit den statistischen 1σ -Fehlerbalken. Aus diesen beiden Größen wurden die spinaufgelösten Intensitäten berechnet (α :—, β :---). Ein konstanter Untergrund wurde von den gemessenen Intensitäten subtrahiert.



Figur 5.3: Spinaufgelöste Photoemissionsspektren von Pt(111) bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Emission. Die Punkte links zeigen die gemessenen Intensitäten, rechts ist die Spinpolarisation aufgetragen mit den statistischen 1σ -Fehlerbalken. Aus diesen beiden Größen wurden die spinaufgelösten Intensitäten berechnet (α :—, β :---). Ein konstanter Untergrund wurde von den gemessenen Intensitäten subtrahiert.

3eV Bindungsenergie. Aus hier nicht gezeigten weiteren Intensitätsspektren kann dieser Übergang auf den Bereich zwischen 20.2eV und 20.5eV festgelegt werden. Im Polarisationspektrum bei $h\nu=21\text{eV}$ jedoch ist der Peak weiterhin deutlich zu erkennen. Die verminderte Polarisation ist zumindest zum Teil auf das größere Gewicht des stets vorhandenen unpolarisierten Untergrundes zurückzuführen.

In fast allen Spektren ist deutlich eine positiv polarisierte Schulter unmittelbar an der Fermikante zu erkennen. Diese Struktur verändert sich wenig mit der Photonenenergie und weist insbesondere keine erkennbare Dispersion auf.

Die maximal erreichten Werte für den Betrag der Polarisation liegen bei etwa 55%. Das ist etwas mehr, als bei Oepen /1984/ gefunden wurde. Der Grund liegt sehr wahrscheinlich darin, daß infolge der höheren Photonenintensitäten eine bessere Auflösung gewählt werden konnte, ohne daß die Meßzeiten für ein Spektrum unverträglich groß wurden. Daß nicht die theoretischen Werte von 90% (bei Berücksichtigung der nicht vollständigen Zirkularität) erreicht werden, hat mehrere Gründe. Zunächst ist ein unpolarisierter Untergrund vorhanden, der die Polarisation vermindert. Er kann aus inelastisch gestreuten Elektronen stammen, aber auch elastisch können Elektronen aus anderen Bereichen der Brillouinzone in die Λ -Richtung gestreut werden. Dieser Beitrag ist temperaturabhängig. Evers /1984/ fand eine deutlich (ca. 10%) erhöhte Polarisation an Pt(111) nach Abkühlen der Probe von Raumtemperatur auf 70K. Zusätzlich mag vor allem bei kleineren Photonenenergien die zweite Ordnung der Gitterdispersion einen Beitrag leisten. Weiter ist die endliche Winkelauflösung in Betracht zu ziehen. Bei Elektronen, die lediglich aus der Nähe der Λ -Linie stammen, ist eine kleinere Polarisation zu erwarten. Auch muß die wegen der Intensitätsverluste bei der Spinmessung verhältnismäßig schlechte gewählte Energieauflösung (ca. 300meV) berücksichtigt werden.

Im Folgenden sollen die experimentellen Resultate interpretiert werden im Hinblick auf die theoretischen Vorhersagen für die Spinpolarisation.

5.2 Interpretation

Der erste Schritt für eine genauere Erläuterung der Meßdaten ist hier das sogenannte Bandmapping, also die Erstellung einer experimentellen Bandstruktur in der Λ -Richtung zum Vergleich mit der theoretischen. Figur 5.4 zeigt zunächst vergrößert den hier relevanten Teil der selbstkonsistenten relativistischen Bandstruktur von Eckardt und Noffke /1984/ unterhalb der Fermienergie zusammen mit dem Ergebnis der Anpassung der LCAO-Parameter. Die LCAO-Bandstruktur ist hier mit eingetragen, um die recht gute Übereinstimmung zu demonstrieren. Von Interesse werden hier vor allem die Symmetrien der entsprechenden Wellenfunktionen sein. Die nach der Theorie in der Majorität zu erwartenden Symmetrien sind in Figur 5.4 mit eingetragen. Der untere Index bezeichnet die Darstellung der relativistischen Doppelgruppe, der obere die der Einzelgruppe. Ausgeprägte Hybridisierung ist lediglich nahe der Antikreuzung der Bänder 3 und 4 zu erwarten, wenn man die sechs Bänder nach wachsender Energie am L-Punkt numeriert. Hybridisieren können nur Bänder gleicher (Doppelgruppen-)Symmetrie, also hier Λ_6^1 und Λ_6^3 .

Figur 5.5 zeigt die Betragsquadrate der Anteile der vorkommenden Symmetrien in den Wellenfunktionen für die sechs Valenzbänder. Ein Vergleich mit Figur 5.4 zeigt, daß die dominierenden Symmetrien die erwarteten sind. Die Symmetrien sind für $|\alpha\rangle$ - und $|\beta\rangle$ -Elektronen gleich, so daß sie nur für jeweils ein Elektronen aus jedem spinentarteten Zustand gezeigt sind. Λ_4^3 und Λ_5^3 sind zeitumkehrentartet und bilden jeweils Mischungen aus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Die Ergebnisse exakt am Γ -Punkt können nicht zur Interpretation herangezogen werden, da hier eine höhere Symmetrie vorliegt und andere symmetriangepaßte Basisfunktionen verwendet werden sollten.

Die größte Hybridisierung ist bei den Bändern 3 und 4 zu beobachten, wie erwartet. Diese Bänder kreuzen sich in der nicht-relativistischen Bandstruktur, da sie dort verschiedene Symmetrien besitzen. Relativistisch verhalten sich beide wie Λ_6 , so daß sie mischen können und eine Antikreuzung entsteht. An-

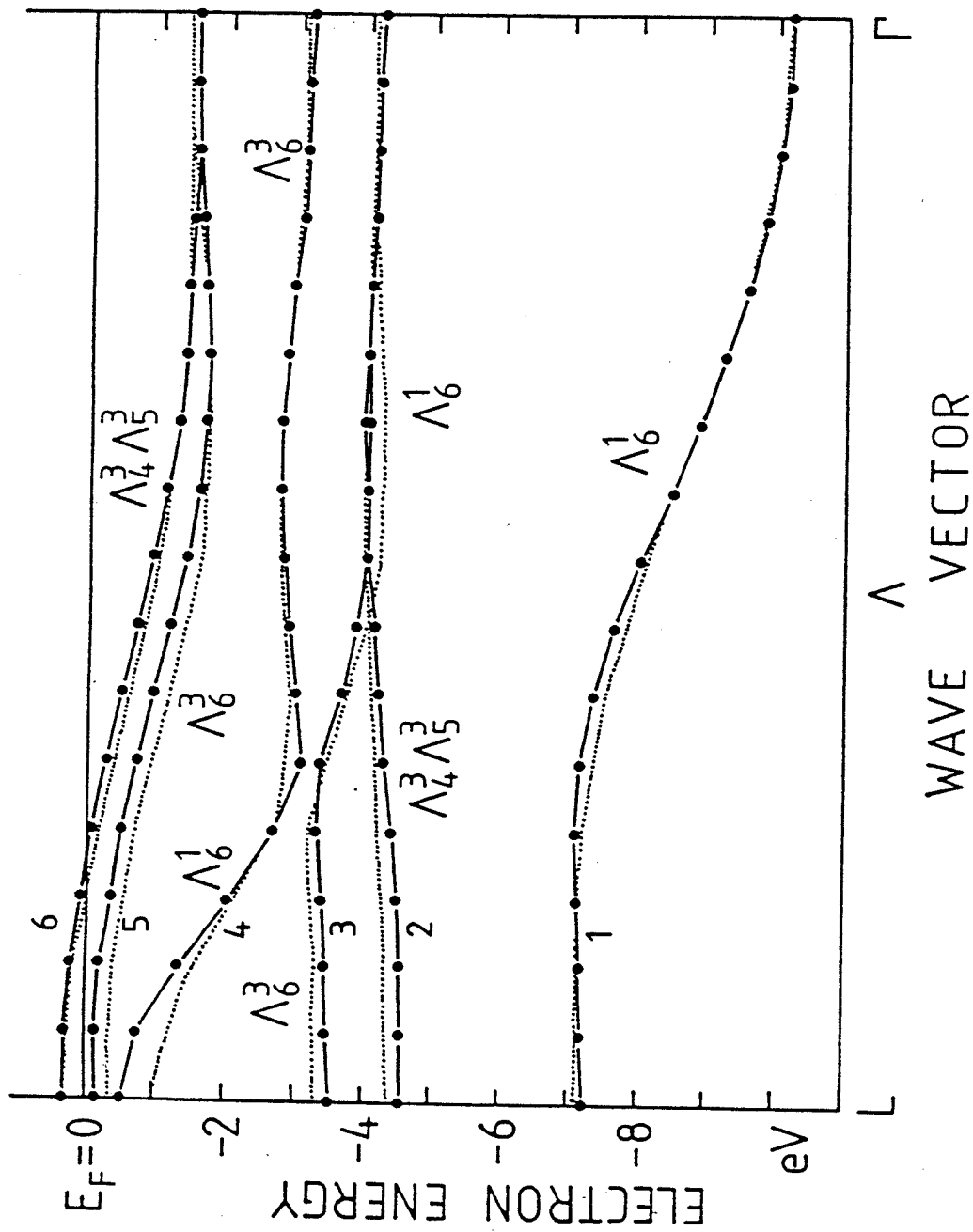
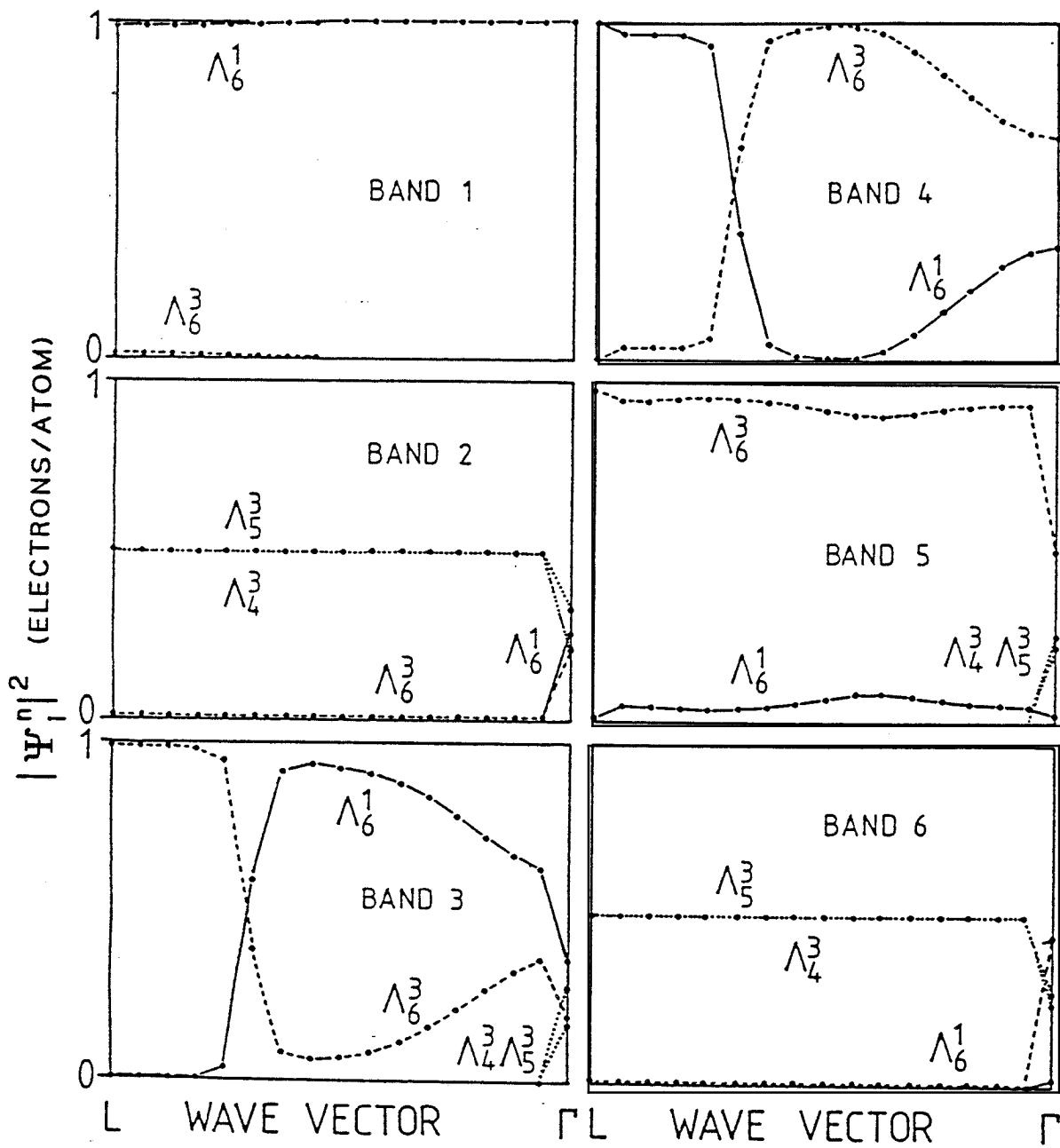


Figure 5.4: Platin-Bandstruktur in der Λ -Richtung (....). Die Punkte zeigen die Ergebnisse der LCAO-Interpolation. Mit eingetragenen sind die Einzel- und Doppelgruppen-Symmetrien der Bänder.



Figur 5.5: Symmetrien der Anfangszustands-Bänder in der Λ -Richtung nach dem LCAO-Modell. Die Kurven zeigen die Betragsquadrate der Anteile an den Wellenfunktionen, die wie Λ_n^m transformieren (Doppelgruppe: unterer Index, Einzelgruppe: oberer Index). Die Bänder sind numeriert nach wachsender Energie am Λ -Punkt.

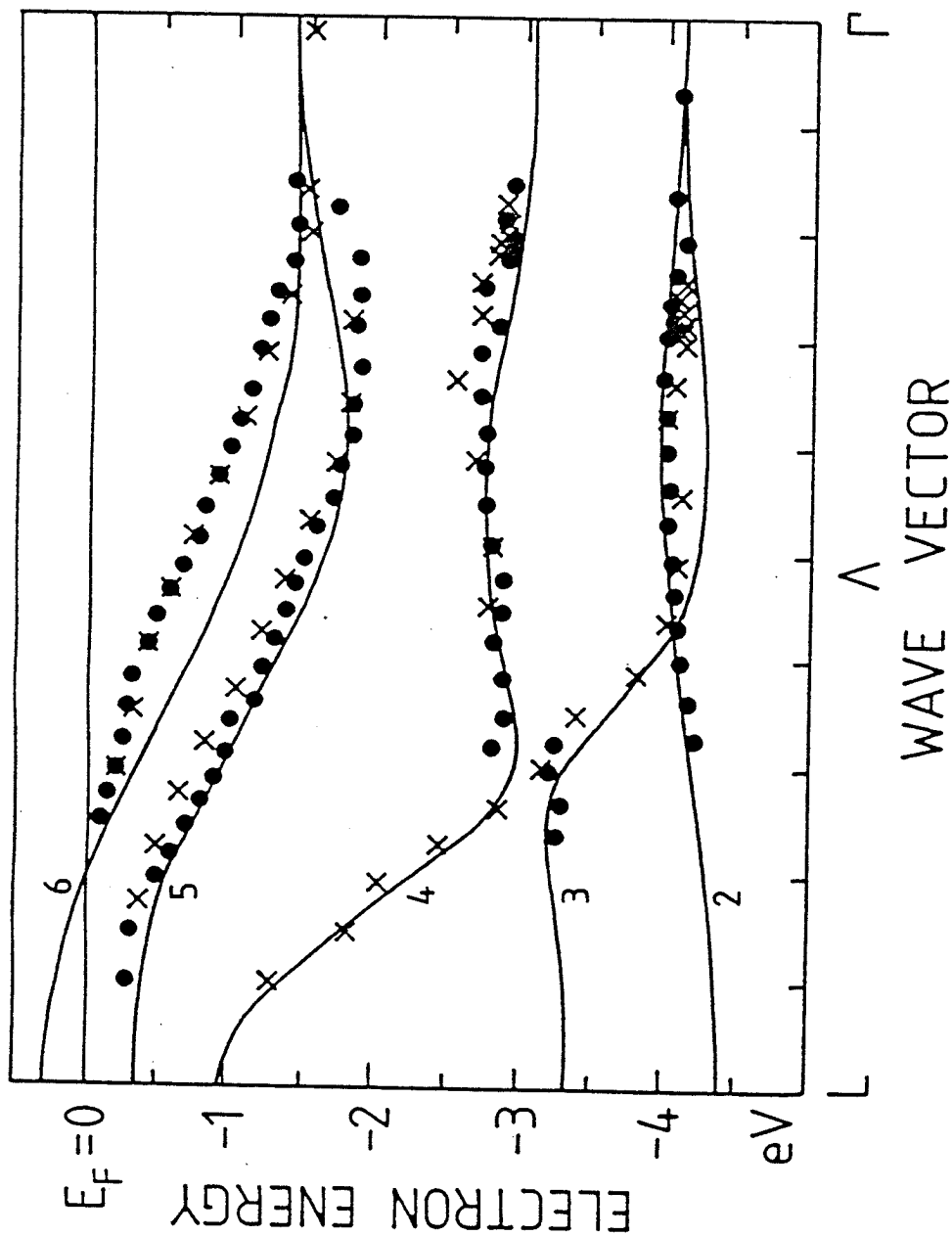
sonsten ist schwächere Λ_6^1/Λ_6^3 -Hybridisierung bei den Bändern 3 und 4 in der Umgebung des Γ -Punktes zu beobachten und ein wenig auch bei Band 5.

Um zunächst eine experimentelle Bandstruktur unterhalb der Fermienergie aus den Meßdaten abzuleiten, muß ein Endzustandsband gewählt werden, da die Senkrechtkomponente des Wellenvektors bei der Photoemission nicht erhalten bleibt, selbst wenn direkte Übergänge angenommen werden. Realistische Endzustände sind angeregte Zustände, die durch zeitinvertierte LEED-Zustände beschrieben werden, während die theoretische Bandstruktur Grundzustände zeigt. Zwei Modelle sind üblich für eine Datenanalyse ohne aufwendige Rechnungen: Zum einen werden geeignete Grundzustandsbänder als Endzustände verwendet. Die andere Möglichkeit ist die Annahme eines parabelförmigen Bandes für die angeregten Elektronen. Die Photoelektronen stammen aus wenigen Atomlagen Tiefe, und ihre Wellenfunktionen sind gedämpft. Daher ist die Periodizität des wirksamen Potentials von geringerer Bedeutung. Die Folge ist zum Beispiel, daß die bei den Grundzuständen an den Zonenrändern typische Hybridisierung zumindest teilweise aufgehoben wird und daß Bandlücken geschlossen werden. Im allgemeinen ist die k_z -Dispersion der angeregten Elektronen ähnlich der fast freier Elektronen, weshalb ein parabolisches Endzustandsband als vernünftige Näherung erscheint. Hora und Scheffler /1984/ haben die für die Photoemission von Pd(111) relevanten Endzustände im Ein-Stufen-Modell untersucht. Sie finden, daß das (Drei-Stufen-)Modell direkter Übergänge gute Ergebnisse liefert, wenn die Endzustände nicht als Grundzustände, sondern unter Berücksichtigung einer komplexen Selbstenergie von $\Delta\Sigma=(1.5-2.0i)\text{eV}$ berechnet werden. Während die beiden Grundzustandsbänder qualitativ den Bändern 7 und 8 bei Pt(111) gleichen, ist das mit der angegebenen Selbstenergie berechnete Band einer Parabel ähnlich, die etwas steiler als Band 7 verläuft. Zwei weitere ebenfalls sehr steile Bänder sind stark gedämpft und sollen für die Photoemission keine Rolle spielen.

In Figur 5.1 ist zu sehen, daß Band 7 (Λ_6^1) oberhalb der Fermienergie zwischen Γ und L über einen weiten Bereich einen annähernd parabelförmigen Verlauf aufweist, wie die gepunktet eingezeichnete Parabel zeigt. Verwendet man nach dem oben Gesagten die Parabel als Endzustandsband, wird die theoretische Bandstruktur unterhalb des Fermi-Niveaus in der Λ -Richtung gut reproduziert /Oepen 1984/.

Es gibt jedoch ein experimentelles Argument dafür, in diesem Fall Grundzustandsbänder als Endzustände zu verwenden. Wie oben gesehen, verschwindet zwischen 20.2 eV und 20.5 eV Photonenenergie der Peak bei 3 eV Bindungsenergie völlig aus den Intensitätsspektren. In der Polarisierung ist er jedoch etwas abgeschwächt weiterhin vorhanden. Der entsprechende Endzustand liegt energetisch etwas oberhalb des Hybridisierungspunktes der Bänder 7 und 8 (ebenfalls Λ_6^1). Offensichtlich ist das Übergangsmatrixelement wesentlich kleiner für Band 8, die Polarisationspektren zeigen jedoch, daß dieser Übergang weiterhin stattfindet. Dieser Befund zeigt, daß offenbar die angeregten Zustände nicht allzu weit von der Grundzustandsbandstruktur entfernt sind.

Figur 5.6 zeigt die experimentelle Bandstruktur aus hier nicht gezeigten Intensitätsspektren bei Photonenenergien zwischen 7eV und 30eV. Band 1 wurde in der Figur weggelassen. Als Endzustände wurden die Bänder 7 unterhalb und 8 oberhalb des Hybridisierungspunktes verwendet. Bei noch höheren Energien wurde wegen der Unsicherheit über die Endzustände kein Bandmapping mehr durchgeführt. Die theoretische Bandstruktur wird sehr gut reproduziert. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Bänder 5 und 6, die nicht-relativistisch entartet sind, erscheint etwas größer als berechnet. Da die Endzustände Λ_6^1 -Symmetrie besitzen, sind nach den Auswahlregeln in dieser Geometrie Anregungen aus Λ_6^3 - und $\Lambda_4^3\Lambda_5^3$ -Zuständen erlaubt. Daher werden Anregungen aus Λ_6^1 -Zuständen, also aus Band 2 energetisch unterhalb und Band 3 oberhalb des Hybridisierungspunktes nicht beobachtet. Die Kreuze in Figur 5.6 stammen von Messungen mit linear polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von 60° zur Normalen.

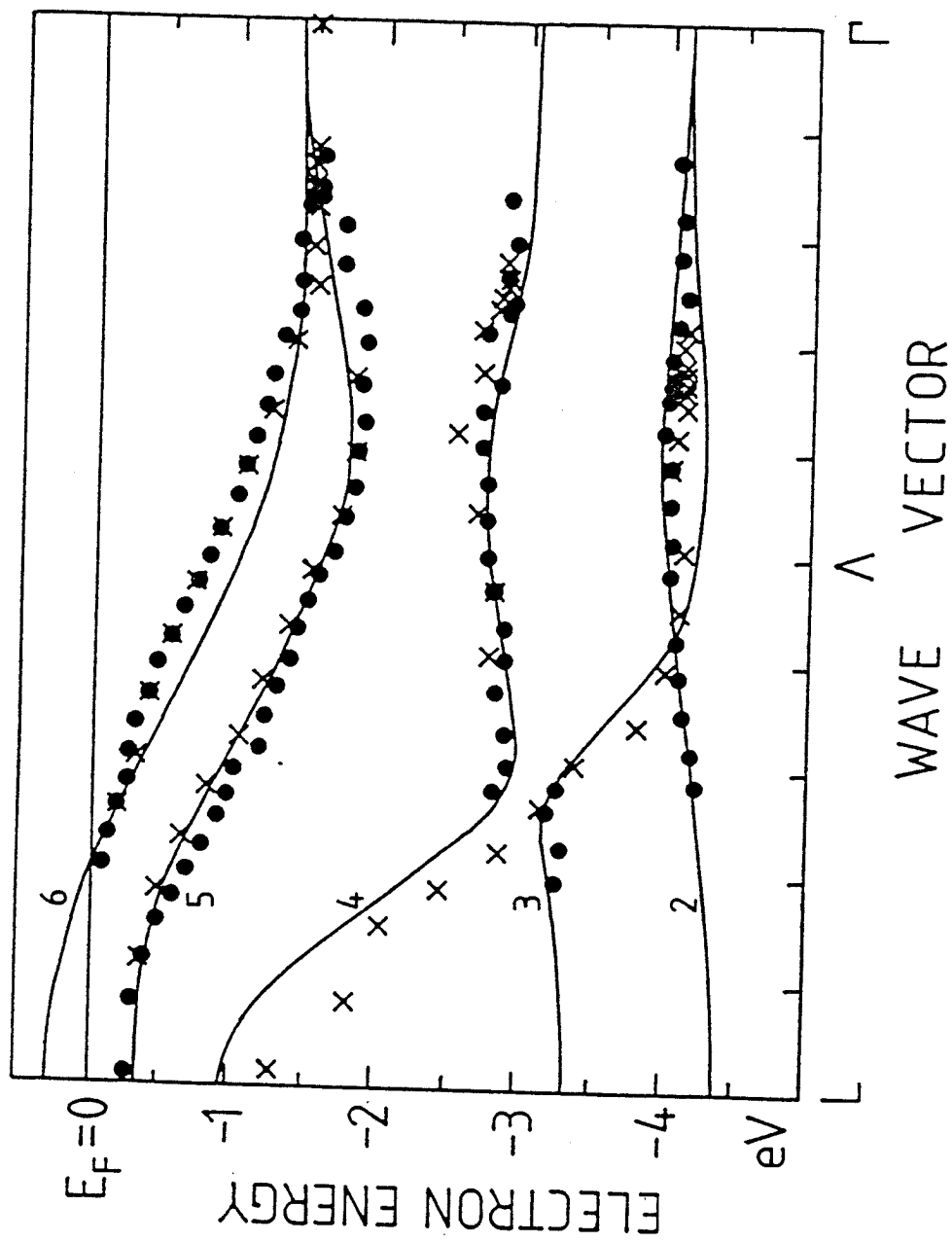


Figur 5.6: Experimentelle Bandstruktur in der Λ -Richtung (Punkte) im Vergleich zur Theorie. Als Endzustand wurden die Grundzustandsbänder 7 unterhalb und 8 oberhalb des Hybridisierungspunktes zwischen beiden Bändern angenommen (vergl. Figur 5.1). Die Kreuze zeigen die Ergebnisse von Messungen mit linear polarisiertem Licht (Lichteinfall 700 zur Normalen, p-Polarisation).

In diesem Fall sind auch die Übergänge von Λ_6^1 in Λ_6^1 erlaubt.

Von Wern et al. /1985/ wurde ein sorgfältiges Bandmapping der Λ -Richtung von Platin durchgeführt, das recht gut mit den hier gezeigten Resultaten übereinstimmt. Aus Zustandsdichtepicks folgerten die Autoren, daß die angeregten Zustände energetisch um 0.7eV höher liegen sollten als die Grundzustände (Bänder 7,8). Zum Vergleich ist die experimentelle Bandstruktur mit diesen angehobenen Endzuständen in Figur 5.7 zu sehen. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur erscheint besser bei den Bändern 5 und 6, nicht ganz so gut dagegen bei den stark dispergierenden Teilen der Bänder 3 und 4. Hieraus läßt sich die energetische Verschiebung nicht rechtfertigen. Oben wurde jedoch gesagt, daß die Anregung aus Band 4 zwischen 20.2eV und 20.5eV Photonenenergie stark gedämpft wird und nur noch in den Polarisationspektren festgestellt werden kann. Die Energie der angeregten Elektronen bei diesem dramatischen Absinken des Matrixelementes ist recht genau um diese 0.7eV höher als der Übergang im Endzustand von Band 7 auf Band 8. Dieser Befund ist ein gutes Argument für das Anheben der Endzustände nach Wern et al. /1985/. Denkt man an die oben erwähnten Rechnungen von Hora und Scheffler /1984/ und an die von ihnen verwendete deutlich höhere Selbstenergie von 2.0eV im Realteil bei Pd(111), so erscheint eine solche Verschiebung auch physikalisch durchaus realistisch. Sie ist ein Versuch, wegen der nicht bekannten angeregten Zustände die in der Grundzustandsbandstruktur nicht enthaltenen Vielteilcheneffekte nachträglich zu berücksichtigen.

Die erwarteten Polarisationswerte bei Übergängen in Λ_6^1 -Zustände sind ebenfalls den Auswahlregeln in Abschnitt 2.3 zu entnehmen: Anregungen aus Λ_4^3 Λ_5^3 ergeben positive, aus Λ_6^3 negative Polarisation. Die vier Peaks im Spektrum mit $h\nu=10\text{eV}$ gehören zu Anregungen aus den Bändern 2, 4, 5 und 6. Ein Vergleich des Polarisationspektrums mit den Symmetrien der Bänder zeigt, daß die Vorzeichen der Polarisationswerte der vier Übergänge mit den von den Auswahlregeln geforderten übereinstimmen. Die



Figur 5.7: Experimentelle Bandstruktur wie Figur 5.6, jedoch mit um 0.7 eV zu höheren Energien verschobenen Endzuständen, wie von Wern et al. /1985/ vorgeschlagen.

Aufspaltung der Bänder 5 und 6 wird zum Γ -Punkt hin kleiner, bei Γ selbst sind sie entartet. In den spinaufgelösten Intensitätsspektren können die beiden Übergänge jedoch bei allen Photonenenergien getrennt werden. Die Fähigkeit, Doppelpeaks aufzulösen, wird hier durch die Spinmessung wesentlich verbessert.

Im Spektrum für $h\nu=22\text{eV}$ erscheint der positiv polarisierte Peak mit 4eV Bindungsenergie verbreitert. Es sieht so aus, als läge hier eine Doppelstruktur vor. Bei 23 eV Photonenenergie taucht ein schwacher Peak von 6 eV Bindungsenergie auf, im folgenden Spektrum ein stärkerer bei 8 eV. Diese Struktur läßt sich bei genauerer Betrachtung der Intensitätsspektren über einen weiten Photonenenergiebereich verfolgen. Es handelt sich um einen Peak mit konstanter kinetischer Energie von 17 eV oberhalb der Fermienergie. In diesem Bereich liegt bei den um 0.7 eV nach oben verschobenen Endzustandsbändern ein flacher Bereich von Band 8 mit großer Zustandsdichte. Es handelt sich vermutlich um Elektronen, die inelastisch in diese Zustände gestreut worden sind. Interessant dabei ist, daß es so aussieht, als ob dieser Peak positiv polarisiert wäre. Dies ist bei einem Zustandsdichtepic nicht zu erwarten, wenn die Elektronen aus der gesamten Brillouinzone stammen und etwa durch Phononen in die Λ -Richtung gestreut werden, wobei wenig Energie, aber große Wellenvektoren übertragen werden können. In diesem Fall sollte sich die Polarisation zu Null mitteln. Es scheint hier so, als ob die Elektronen hier hauptsächlich aus der energetisch nächsthöheren Anregung stammen und deren Polarisation noch nicht vollständig 'vergessen' haben. In diesem Fall sollten sie im Wesentlichen zumindest in der Nähe der Λ -Linie angeregt worden sein, und zwar aus Band 2. Infolge der relativ geringen Energieverluste und damit der kleinen Zahl an Verlustprozessen pro Elektron wäre die Polarisation noch nicht vollständig weggemittelt worden, dh. die ursprünglichen $\underline{k}$ -Vektoren der detektierten Elektronen wären nicht gleichmäßig auf die Brillouinzone verteilt. Dies kann aber nur als Vermutung gelten, da der experimentelle Befund hier nicht klar genug für eindeutige Schlüsse ist.

Besonders interessant wäre die Klärung der Frage, ob es in den Spektren auch Beiträge vom niederenergetischen Teil des zweiten Endzustandsbandes (Band 8) gibt. Solche Übergänge aus Zuständen, die den Bändern 5 und 6 bei Platin entsprechen, wurden kürzlich bei Polarisationsmessungen an Ir(111) festgestellt /Müller et al. 1987/. Die Bandstruktur von Iridium in der Λ -Richtung ist der von Pt(111) sehr ähnlich. Die Identifizierung dieser Beiträge in den Spektren ist hier etwas schwieriger, da zu erwarten ist, daß sie von dem intensiven Doppelpeak nahe der Fermikante überdeckt werden. Die in Frage kommenden Photonenenergien sind 15eV bis 18eV. Betrachtet man bei den entsprechenden Spektren die spinaufgelösten Intensitäten, so erkennt man, wie schon oben gesagt, daß unter dem dominierenden Peak des $|\alpha\rangle$ -Elektronenspektrums ein schwächerer in der $|\beta\rangle$ -Intensität liegt, während die übrigen Strukturen praktisch nur in jeweils einem Spektrum zu erkennen sind. Dieser Peak dispersiert deutlich zu größeren Bindungsenergien hin mit wachsender Photonenenergie, wobei sich der energetische Abstand zu dem benachbarten Peak (Anregung aus Band 5 in Band 7) verringert. Bei $h\nu=19\text{eV}$ ist er nicht mehr zu erkennen. Dies entspricht dem für Übergänge aus Band 5 in Band 8 erwarteten Verhalten. Bei genauem Hinsehen stellt man fest, daß die Struktur nicht genau bei den gleichen Energien liegt wie der intensivere Peak in den $|\alpha\rangle$ -Intensitäten. Es handelt sich hier also nicht um unvollständige Polarisation der aus Band 6 in Band 7 angeregten Elektronen, wie man auf den ersten Blick denken könnte, sondern um Beiträge des zweiten Endzustandsbandes 8 bei Anregung aus Band 5. Dies ist ein gutes Beispiel für die zusätzlichen Informationen, die die Spinauflösung gegenüber der konventionellen Photoemission liefert. Ein solcher Übergang wie der aus Band 5 in Band 8 könnte ohne die Polarisationsmessung nicht nachgewiesen werden. Auffallend ist, besonders im 15eV-Spektrum, die relativ hohe Intensität im Vergleich zu der Anregung aus Band 5 in Band 7. Dies steht im Gegensatz zu der von Hora und Scheffler /1984/ bei Pd(111) berechneten starken Dämpfung des zweiten und dritten Endzustandsbandes in der komplexen Bandstruktur, was nach den Au-

toren dazu führen sollte, daß sie in der Photoemission keine Rolle spielen.

Oberhalb der dominierenden Struktur in den Intensitäten der $|\alpha\rangle$ -Elektronen sollte ebenfalls ein Peak entsprechend der Anregung aus Band 6 in Band 8 auftreten. Ab 17eV Photonenenergie ist eine Schulter zu sehen, die bei 19eV schwächer wird. Hierbei könnte es sich um die erwartete Struktur handeln. Sie sollte etwas näher an dem Hauptpeak liegen als bei Band 5, was wohl die Ursache dafür ist, daß die beiden Peaks weniger klar aufgelöst sind. Im 15eV-Spektrum ist die Schulter nicht oder nur schwach erkennbar. Der Grund ist vermutlich, daß die Anregung hier sehr nahe bei Γ stattfinden würde, wo Band 6 oberhalb der Fermienergie liegt.

Auffallend ist jedoch, daß die positiv polarisierte Schulter an der Fermikante, wenngleich abgeschwächt, auch in den Spektren von 19eV bis 23eV Photonenenergie auftaucht. Es scheint sich um eine zusätzliche Struktur zu handeln, die sich über einen weiten Photonenenergiebereich nicht wesentlich ändert. Die positive Polarisation deutet dabei auf direkte Übergänge hin. Eine mögliche Erklärung wäre eine Oberflächen-Resonanz, die wegen des Vorzeichens der Polarisation $\Lambda_4^3 \Lambda_5^3$ -Symmetrie haben müßte, also an Band 6 gekoppelt ist. Solche Oberflächenresonanzen oder -Zustände sind gerade an der Fermikante bei den d-Metallen nicht selten. Eine eindeutige Interpretation ist bezüglich dieser Struktur aber nicht möglich.

Bei dem 20eV-Spektrum sieht der Peak bei einer Bindungsenergie von 3eV in der $|\beta\rangle$ -Intensität aus wie ein nicht aufgelöster Doppelpeak. Auch hier könnten Beiträge des zweiten Endzustandsbandes enthalten sein. Wegen der sehr geringen Dispersion des entsprechenden Anfangszustandes, Band 4, sind aber wie auch bei Band 2 solche Beiträge nicht aufzulösen und daher auch nicht eindeutig nachzuweisen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in der Λ -Richtung von Platin eine Interpretation der experimentellen Daten durch direkte Übergänge nach dem Drei-Stufen-Modell zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Der theoretische Verlauf der Valenz-

bänder wird sehr gut reproduziert bei Verwendung der Grundzustandsbänder oberhalb der Fermienergie als Endzustände der Anregung, wobei die von Wern et al. /1985/ vorgeschlagene Anhebung um 0.7eV von den Meßdaten unterstützt wird.

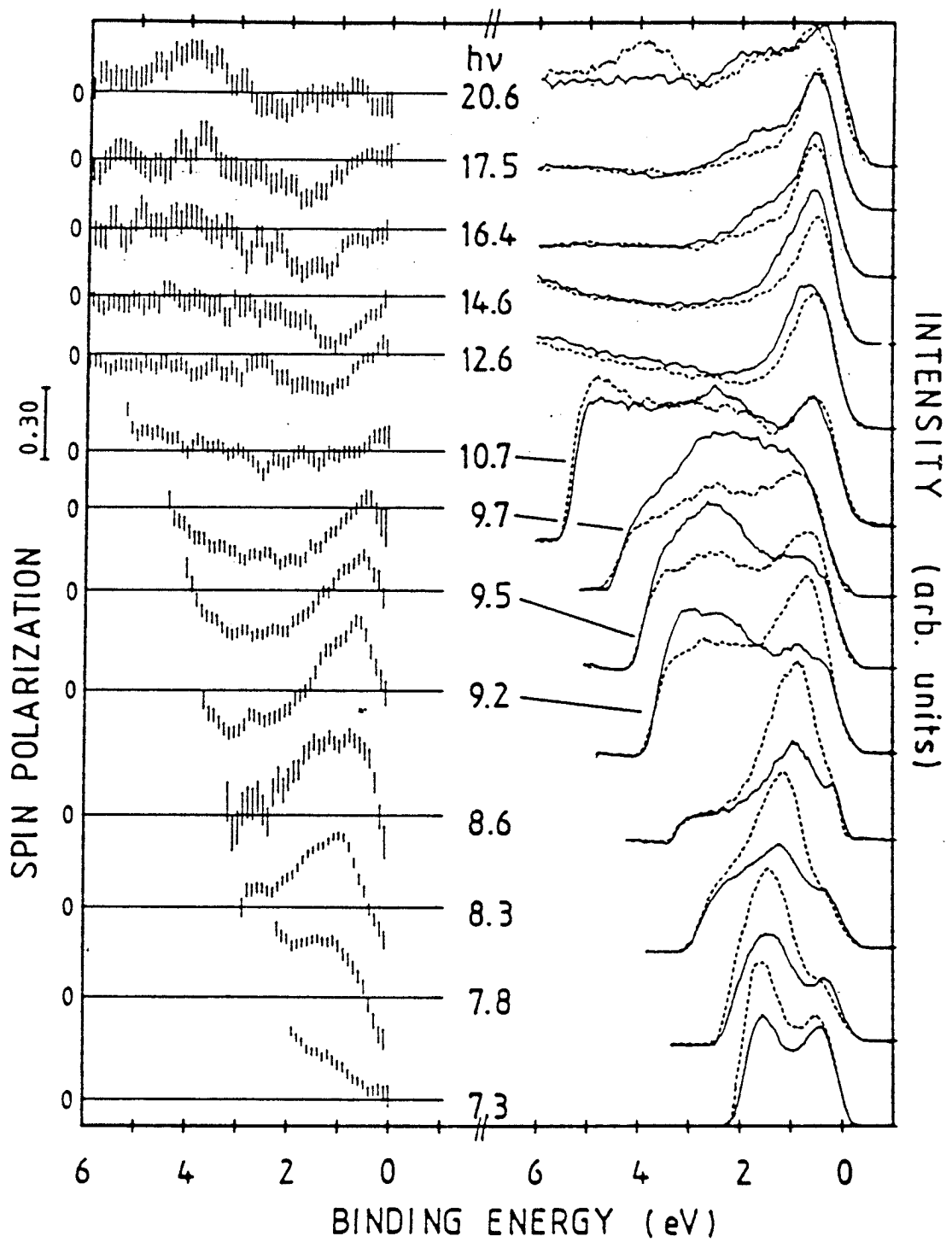
Die LCAO-Rechnungen bestätigen, daß die Valenzbänder die erwarteten Symmetrien zeigen, und daß Hybridisierung, wie vermutet, keine wesentliche Rolle spielt, mit einer Ausnahme: der Antikreuzung der Bänder 3 und 4. Über ihre Existenz gab es in früheren theoretischen Bandstrukturen widersprüchliche Aussagen, die mittels spinaufgelöster Photoemission geklärt wurden /Oepen et al 1985/. Die wesentlichen Peaks in den Polarisationspektren können direkten Übergängen zugeordnet werden unter Einhaltung der relativistischen Auswahlregeln. Die wegen der nur neunzigprozentigen Zirkularität des Lichtes erwarteten Polarisationswerte von ± 0.9 werden im Betrag durch verschiedene Depolarisationseffekte auf maximal knapp 0.6 vermindert. Anregungen von Band 5 und, etwas weniger deutlich, aus Band 6 in das zweite Endzustandsband 8 können nachgewiesen werden, was ohne Spinmessung nicht möglich wäre. Das Matrixelement für die Anregung aus Band 4 in Zustände oberhalb des Hybridisierungspunktes der beiden Endzustandsbänder ist wesentlich kleiner als unterhalb. Auch diese Übergänge sind nur in der Polarisation zu erkennen. Eine weitere positiv polarisierte Struktur an der Fermikante, die über einen weiten Photonenenergiebereich nahezu konstant bleibt, kann dagegen nicht durch direkte Volumenübergänge identifiziert werden. Es wird vermutet, daß es sich hier um Emission aus einer Oberflächenresonanz handelt.

6. Senkrechte Emission von Pt(110)

Bei der spinaufgelösten Photoemission von Pt(111) konnten theoretische Voraussagen bezüglich der Spinpolarisation überprüft werden. Die zu erwartende Polarisation konnte hier ohne Kenntnis der expliziten Wellenfunktionen aus ihren Symmetrien hergeleitet werden. Wie schon in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist die Situation bei der relativ niedersymmetrischen (110)- oder Σ -Richtung anders. Hier können aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen nicht mehr Betrag und Vorzeichen der Polarisation vorhergesagt werden /Wöhlecke und Borstel 1981a/, sondern sie müßte aus realistischen Wellenfunktionen berechnet werden. Solche Rechnungen wurden bisher nicht durchgeführt. Ebensovienig gibt es bisher Experimente in einer derartig niedersymmetrischen Kristallrichtung mit senkrechter Emission, wo Transmissionseffekte keinen Einfluß auf die Spinpolarisation haben sollten. Aus den relativistischen Auswahlregeln für die Σ -Richtung (siehe Abschnitt 2.3) kann ersehen werden, daß Hybridisierung zwischen Σ_1 und Σ_2 oder zwischen Σ_3 und Σ_4 in Anfangs- oder Endzustand Voraussetzung für nichtverschwindende Spinpolarisation ist, wobei der zweite am Übergang beteiligte Zustand im ersten Fall Σ_3 - oder Σ_4 -Symmetrie, im zweiten Σ_1 oder Σ_2 zeigen muß. Es war die Frage zu klären, ob ausreichende und geeignete Hybridisierung vorhanden ist, um wesentliche Spinpolarisation der Photoelektronen zu erzeugen. Der zweite interessante Aspekt an der (110)-Oberfläche war, daß sie rekonstruiert. Der Einfluß der Oberfläche auf die Spektren soll in Abschnitt 6.3 diskutiert werden.

6.1 Intensitätsspektren

Die Figur 6.1 zeigt Photoelektronenspektren von der Platin (110)-Fläche. Zirkular polarisiertes Licht wurde senkrecht auf den Kristall eingestrahlt, Elektronen in senkrechter Emission wurden detektiert. Die Photonenenergie lag zwischen 7eV und 22eV. Links ist die gemessene Intensität aufgetragen (Punkte), rechts die Normalkomponente der Spinpolarisation. Der Fehlerbalken gibt den rein statistischen Fehler an (1σ). Die spinaufge-

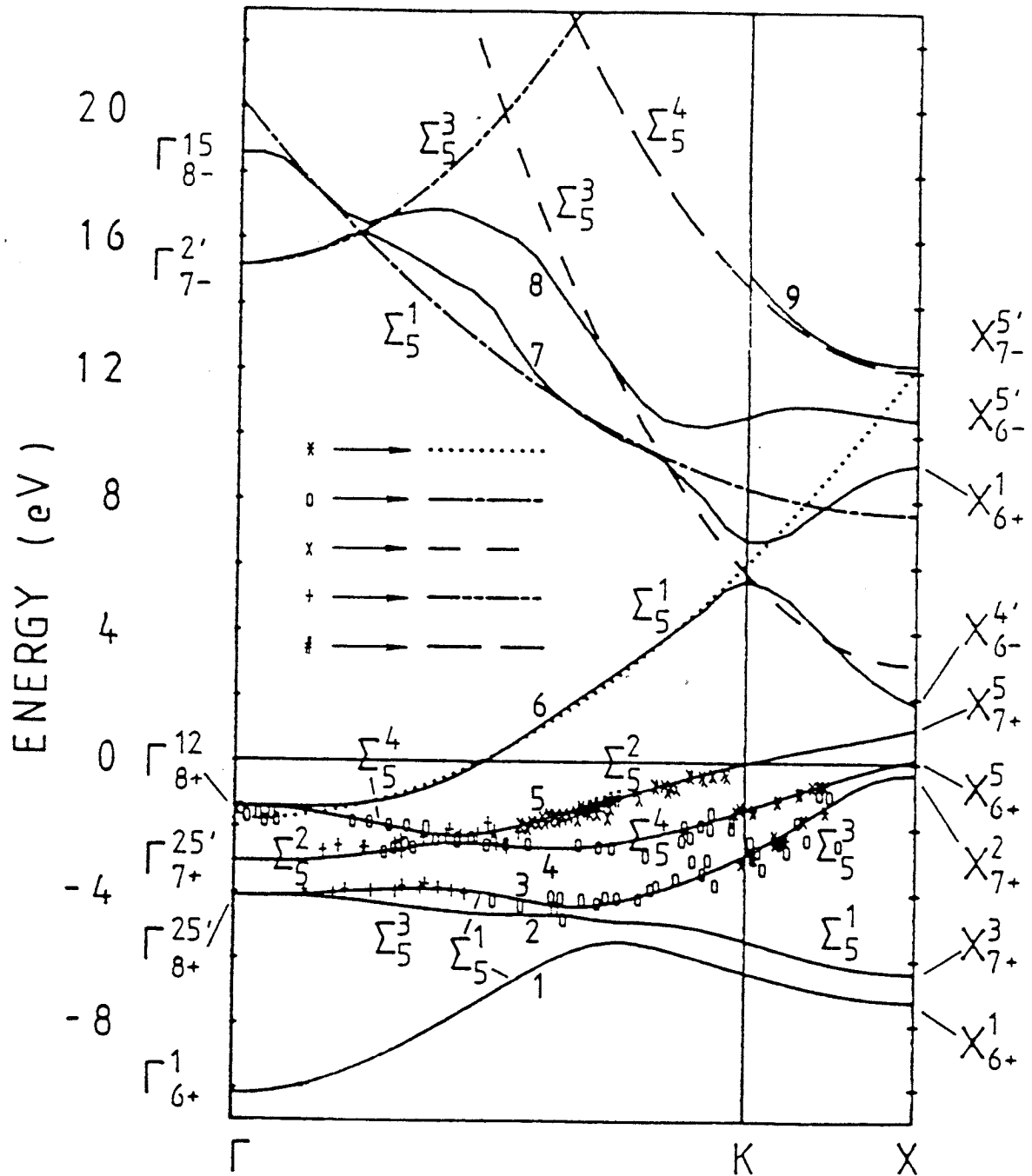


Figur 6.1: Spektren der rekonstruierten Pt(110)-Fläche bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Emission: links die Polarisation, rechts die spinaufgelösten Intensitäten mit Spin parallel (—) und antiparallel (----) zur Normalen.

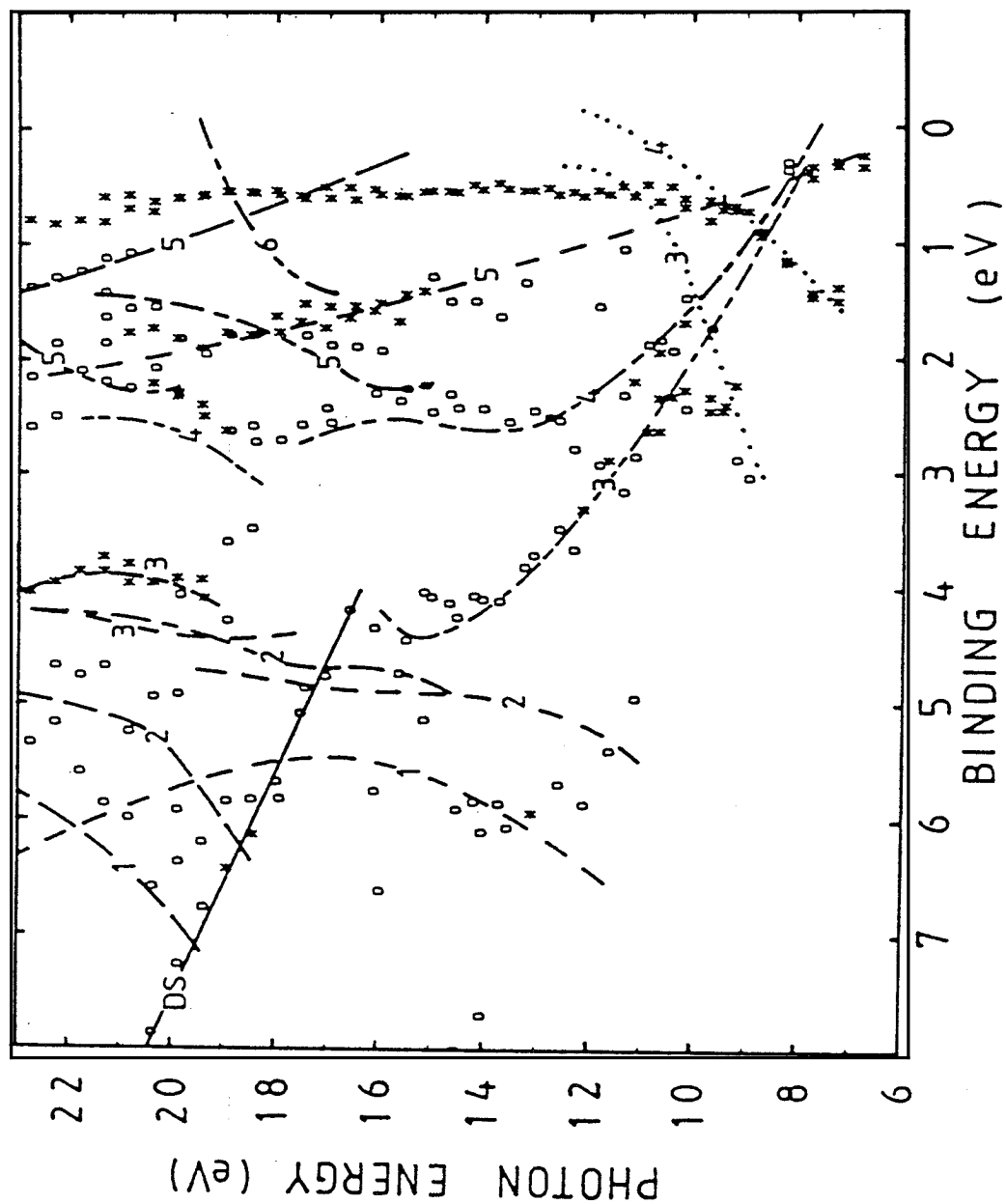
lösten Intensitäten sind ebenfalls aufgetragen (α :—, β :----). Die Komponenten der Polarisation parallel zur Oberfläche müssen wie in der Λ -Richtung aus Symmetriegründen verschwinden.

In Abschnitt 2.3 wurden die Auswahlregeln für Dipolübergänge mit linearem Licht für die Σ -Richtung bereits angegeben. Sie brauchen nur für linear polarisiertes Licht in x- oder y-Richtung erfüllt zu sein, damit eine Anregung mit zirkularem Licht erlaubt ist. Kompliziert wird die Situation hier dadurch, daß mehrere Endzustandsbänder in Frage kommen. Die tatsächlichen Endzustände können nur mit aufwendigen theoretischen Rechnungen im Ein-Stufen-Modell ermittelt werden. Wie in Abschnitt 5. erläutert, stellen die Grundzustandsbänder und freie Elektronenparabeln mögliche Näherungen für sie dar. Figur 6.2 zeigt die von Eckardt und Noffke /1984/ berechnete relativistische Pt-Bandstruktur in der Σ -Richtung. Jedes Band trägt eine Symmetriebezeichnung für die reine Ortswellenfunktion. Sie gibt das Transformationsverhalten des Hauptanteils jedes Zustandes an, wie man es nach dem Modell fast freier Elektronen annehmen würde. Die Form der Grundzustandsbänder oberhalb der Fermienergie läßt auf ausgeprägte Hybridisierung schließen. Da bei den angeregten Zuständen die Hybridisierung vermutlich weitgehend aufgehoben wird /Hora und Scheffler 1984/, erscheinen hier parabolische Bänder als bessere Näherung. In Figur 6.2 sind solche parabolischen Bänder mit verschiedenen Linientypen eingetragen. Sie wurden aus dem Modell für fast freie Elektronen abgeleitet und an die parabelförmigen Teile der Grundzustandsbänder angepaßt.

Figur 6.3 zeigt die Bindungsenergie der gefundenen Intensitätspeaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Sterne kennzeichnen intensive Peaks, während Kreise für schwächere Strukturen stehen. Die Linien verschiedenen Typs bezeichnen die Dispersion erwarteter Übergänge nach Bandstruktur und Auswahlregeln. Der Linientyp entspricht jeweils dem der entsprechenden Endzustandparabel in der Bandstruktur. Die Punkte in Figur 6.2 zeigen die experimentell bestimmte Bandstruktur. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist recht gut. Bestimmt man



Figur 6.2: Experimentelle Bandstruktur im Vergleich mit der Theorie. Parabeln nach dem Modell fast freier Elektronen wurden an die parabolischen Teile der Grundzustandsbänder angepaßt und sind mit verschiedenen Linientypen dargestellt. Die verschiedenen Symbole zeigen die experimentelle Bandstruktur unter Verwendung der Parabeln als Endzustände bei Beachtung der Auswahlregeln (2.9). Die Tabelle gibt die Zuordnung der Übergänge zu den verschiedenen Parabeln an. Mit eingetragen sind die Symmetrien der Anfangszustandsbänder nach der nicht-relativistischen Bandstruktur und der parabolischen Bänder nach dem Modell fast freier Elektronen.



Figur 6.3: Dispersion der Peaks in den Intensitätsspektren. Ausgeprägte Strukturen sind durch Sterne markiert, schwächere durch Kreise. Die Linien geben die Dispersion nach den Auswahlregeln erwarteter Übergänge an. Die Linientypen entsprechen denen der Endzustände in Figur 6.2, die Zahlen stehen für die zugehörigen Anfangszustandsänder, geordnet nach wachsender Energie. Mit DS (Density of states) bezeichnet ist ein Peak mit konstanter kinetischer Energie.

eine experimentelle Bandstruktur mit den Grundzuständen oberhalb der Fermienergie, so ergeben sich deutlich größere Abweichungen. Auch dies spricht für die Wahl der Parabeln als Näherung für die angeregten Zustände. Die eingetragene Tabelle gibt die Zuordnung der verschiedenen Symbole zu den Endzustandsparabeln. Die Punkte in Figur 6.3 mit Bindungsenergien größer als ca. 4.5 eV gehören zu schwächeren Strukturen, die nicht eindeutig identifiziert werden können. Sie entsprechen Anregungen aus den beiden untersten Bändern und wurden beim Bandmapping weggelassen, zumal diese Übergänge bei der Polarisierung keine nennenswerte Rolle spielen. Die durchgezogene Linie mit der Bezeichnung DS (Density-of-States, Figur 6.3) kennzeichnet einen Peak mit konstanter Endzustandsenergie. Er wird sehr wahrscheinlich verursacht durch in die hohe Zustandsdichte nahe dem X_5' -Punkt inelastisch gestreute Elektronen. Nahe der Fermienergie ist ein intensiver nicht dispergierender Peak über einen weiten Photonenenergiebereich zu sehen. Diese Struktur wird weiter unten behandelt.

6.2 Polarisationspektren

Für das bisher Gesagte spielt die Spin-Bahn-Kopplung lediglich für die Energieeigenwerte eine Rolle. Um mehr über Hybridisierung zu lernen, muß man die Polarisationspektren betrachten. Sie zeigen zunächst, daß offenbar geeignete Hybridisierung in genügender Stärke in der Σ -Richtung existiert, um Polarisationsbeträge bis zu 30% zu ergeben im Vergleich zu Werten von maximal 55% bei der (111)-Fläche, wo theoretisch 90% erwartet wurden. In Abschnitt 2.3 wurden die Auswahlregeln für Spinpolarisation angegeben (2.10). Sie erfordern eine Mischung von Σ_1 und Σ_2 oder von Σ_3 und Σ_4 . Solche Hybridisierung wird vermutlich eher in den Anfangs- als in den Endzuständen vorkommen, da bei den angenommenen parabolischen Endzustandsbändern im hier interessierenden Energiebereich bis 20 eV Σ_2 nicht vorkommt, und da Σ_3 - und Σ_4 -Bänder energetisch nicht so nahe beieinander liegen, daß ausgeprägte Hybridisierung zu erwarten ist.

Im theoretischen Teil wurde bereits gesagt, daß Symme-

triebetrachtungen bei der niedersymmetrischen (110)-Richtung keine Aufschlüsse über Vorzeichen und Betrag über die zu erwartende Spinpolarisation geben. Nur mit Hilfe von explizit vorliegenden Wellenfunktionen können Übergangsmatrixelemente berechnet werden und daraus die Polarisation. Als Beispiel sollen Anfangszustände $\Psi_i^{\alpha,\beta}(\underline{k})$ mit einer Mischung aus Σ_m und Σ_n sowie unhybridisierte Endzustände $\Psi_f^{\alpha,\beta}(\underline{k})$ betrachtet werden:

$$\Psi_i^{\alpha}(\underline{k}) = \{c_m \Phi_m^{\alpha}(\underline{k}) + c_n \Phi_n^{\alpha}(\underline{k})\} |\alpha\rangle \quad (6.1)$$

$$\Psi_i^{\beta}(\underline{k}) = \{c_m \Phi_m^{\beta}(\underline{k}) + c_n \Phi_n^{\beta}(\underline{k})\} |\beta\rangle$$

$$\Psi_f^{\beta}(\underline{k}) = \Phi_l^{\beta}(\underline{k}) |\beta\rangle \quad (6.2)$$

$$\Psi_f^{\alpha}(\underline{k}) = \Phi_l^{\alpha}(\underline{k}) |\alpha\rangle$$

Der Index 5 für die Representation der Doppelgruppe wird hier wie früher weggelassen. c_m und c_n sind komplexe Koeffizienten, die den Grad der Hybridisierung beschreiben. Die Darstellungen Σ_m , Σ_n und Σ_l sind so gewählt, daß nur die folgenden Übergangsmatrixelemente nicht verschwinden (z.B. $m=3$, $n=4$, $l=1$):

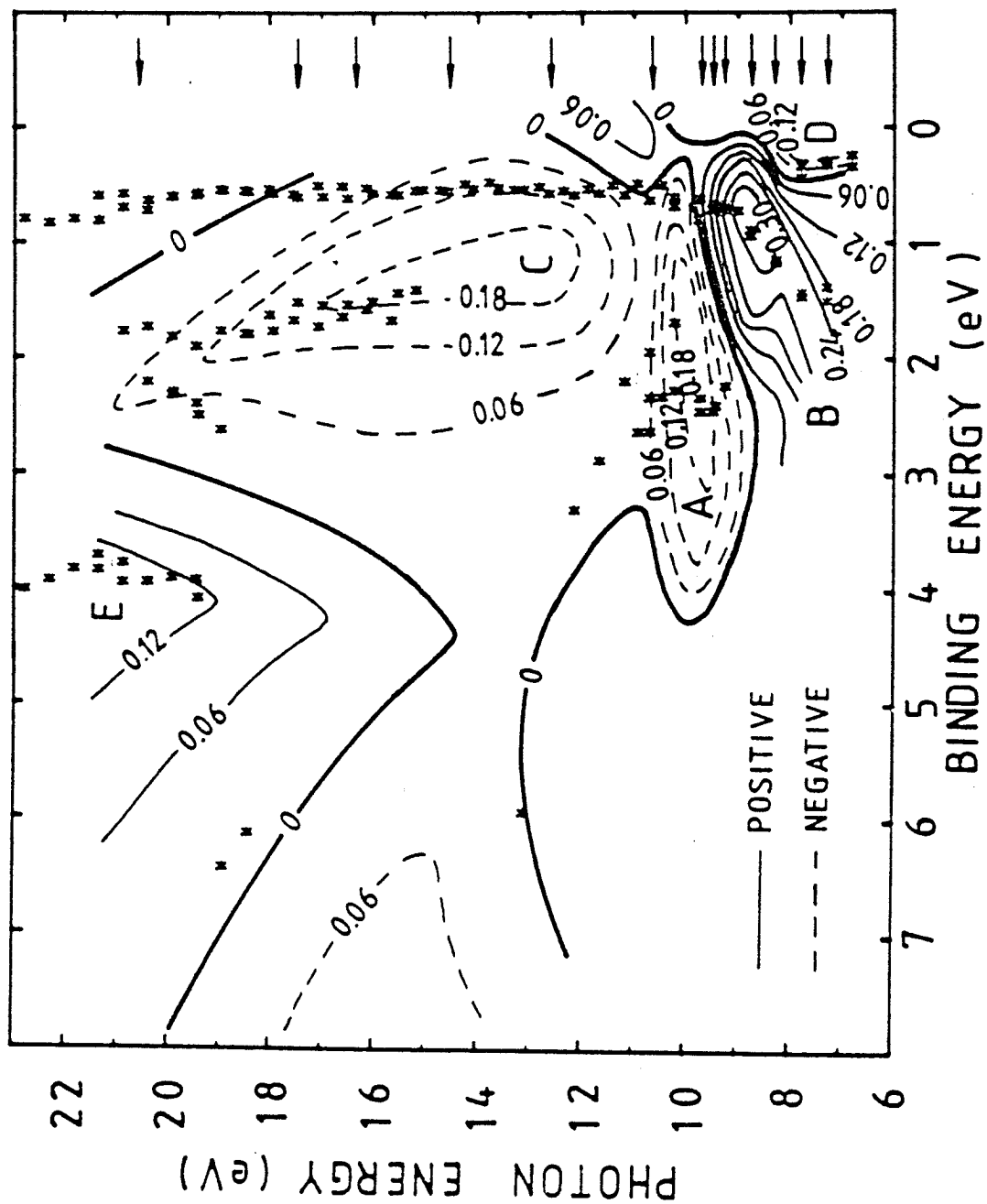
$$\begin{aligned} T_{lm}(x) &= \langle \Phi_l^{\alpha}(\underline{k}) | x | \Phi_m^{\alpha}(\underline{k}) \rangle \\ &= \langle \Phi_l^{\beta}(\underline{k}) | x | \Phi_m^{\beta}(\underline{k}) \rangle \end{aligned} \quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} T_{ln}(y) &= \langle \Phi_l^{\alpha}(\underline{k}) | y | \Phi_n^{\alpha}(\underline{k}) \rangle \\ &= \langle \Phi_l^{\beta}(\underline{k}) | y | \Phi_n^{\beta}(\underline{k}) \rangle \end{aligned}$$

Rechnet man nach (2.4) die Spinpolarisation mit diesen Matrixelementen aus, so ergibt sich:

$$P = \frac{-2 |c_m T_{lm}(x) c_n^* T_{ln}^*(y)| \sin \Theta}{|c_m T_{lm}(x)|^2 + |c_n T_{ln}(y)|^2} \quad (6.4)$$

Dabei ist Θ der kombinierte Phasenwinkel der vier komplexen Größen c_m , c_n^* , $T_{lm}(x)$ und $T_{ln}^*(y)$. Aus der gemessenen Spinpolarisation kann, wie man sieht, lediglich das Vorzeichen der relati-



Figur 6.4: Konturen konstanter Spinpolarisation in einem Diagramm wie Figur 6.3. Die Pfeile rechts geben die Photonenenergien an, bei denen Spektren aufgenommen wurden. Dazwischen wurden die Werte der Polarisation näherungsweise interpoliert. Der Betrag für jede Höhenlinie ist angegeben, der Linientyp zeigt das Vorzeichen. Größere Inseln der Polarisation sind mit Buchstaben bezeichnet. Die intensiven Peaks aus den Intensitätsspektren sind wie in Figur 6.3 durch Sterne markiert.

ven Phase $\sin\theta$ bestimmt werden, nicht aber die Größen c_m und c_n , die die Hybridisierung bestimmen. Hat man jedoch die expliziten Wellenfunktionen aus theoretischen Rechnungen zur Verfügung, so kann die zu erwartende Polarisation nach (6.4) berechnet werden. Die Messung der Spinpolarisation liefert dann einen quantitativen Test für die Wellenfunktionen. Das LCAO-Modell kann näherungsweise Aussagen über Hybridisierung machen, wie unten gezeigt wird. Realistische Matrixelemente können wegen der Vernachlässigung der Radialanteile der Wellenfunktionen jedoch nicht berechnet werden.

In Ermangelung dieser können die Spektren zumindest qualitativ interpretiert werden. Um einen Überblick über die Polarisationsdaten zu bekommen wurde ein Konturplot der Polarisation erstellt. Figur 6.4 zeigt in einer Auftragung von Bindungsenergie gegen Photonenenergie Höhenlinien konstanter Polarisation. Der Betrag ist jeweils eingetragen. Die Pfeile rechts deuten die Photonenenergien an, bei denen Spektren aufgenommen wurden. Dazwischen wurden die Werte näherungsweise interpoliert. Zusätzlich sind die Positionen der ausgeprägteren Intensitätspeaks wie in Figur 6.3 zum Vergleich eingetragen. Fünf Gebiete deutlicher Polarisation sind zu sehen, bezeichnet mit den Buchstaben A bis E. Offenbar fallen sie mit den ausgeprägten Intensitätsstrukturen zusammen, mit Ausnahme des nicht dispergierenden Peaks nahe der Fermienergie. Durch Vergleich mit Figur 6.3 können die für die Spinpolarisation verantwortlichen Übergänge identifiziert werden. Zusätzlich wurden LCAO-Rechnungen durchgeführt, um die Symmetrie der Anfangszustands-Wellenfunktionen zu erhalten. In Figur 6.5 ist die Güte der Anpassung an die First-Principles-Bandstruktur zu sehen, Figur 6.6 zeigt die Symmetrien der Anfangszustände. Die Bänder sind mit steigender Energie durchnummeriert. Für jedes Band sind die Anteile in der Wellenfunktion, die wie Σ_1 bis Σ_4 transformieren, als Betragsquadrat gegen den Wellenvektor $\underline{k}$ aufgetragen. Für Elektronen mit Spin $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ sind die Ergebnisse gleich. Der Hauptanteil ist dabei in jedem Band der nach der nichtrelativistischen Bandstruktur erwartete. Mit diesen Ergebnissen können die experimentell

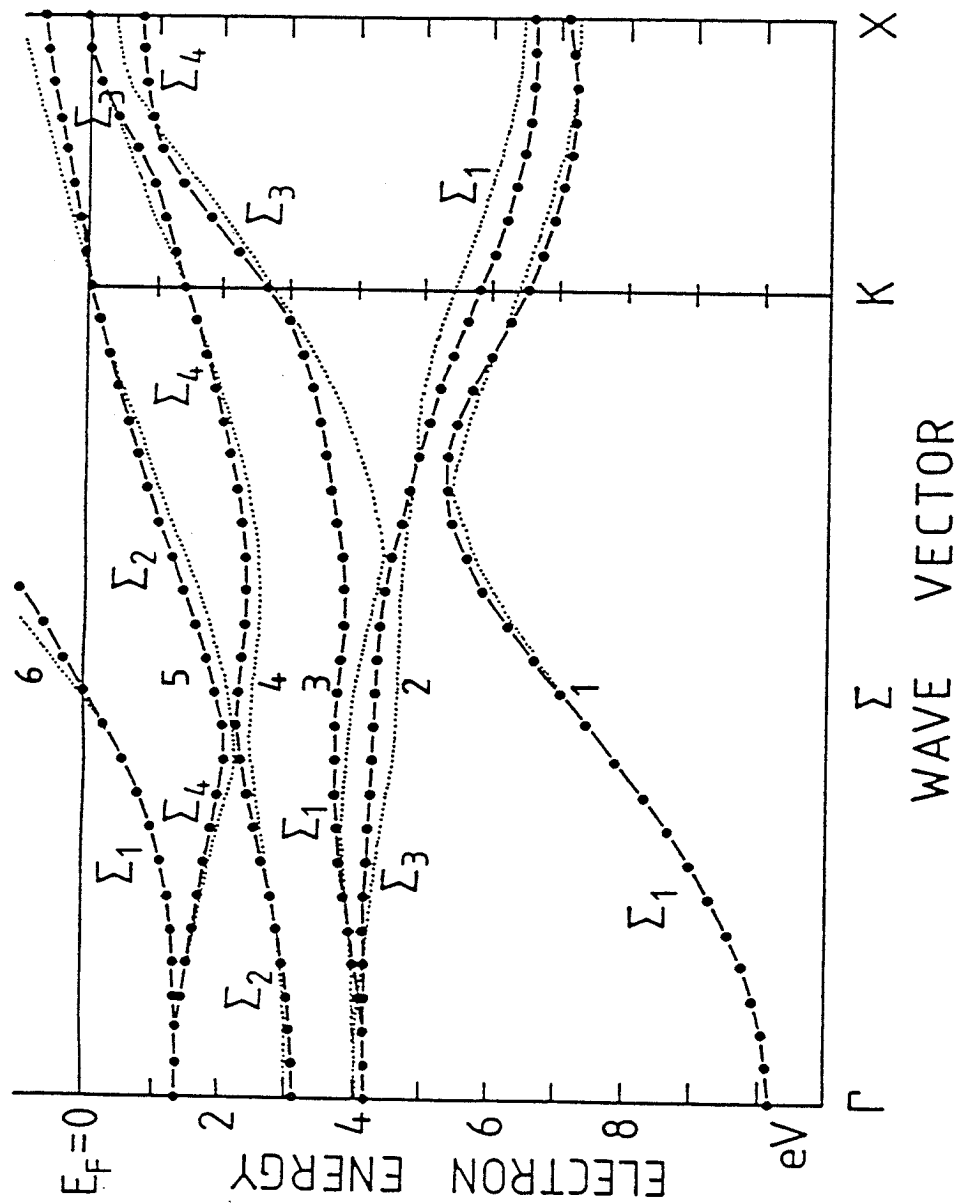
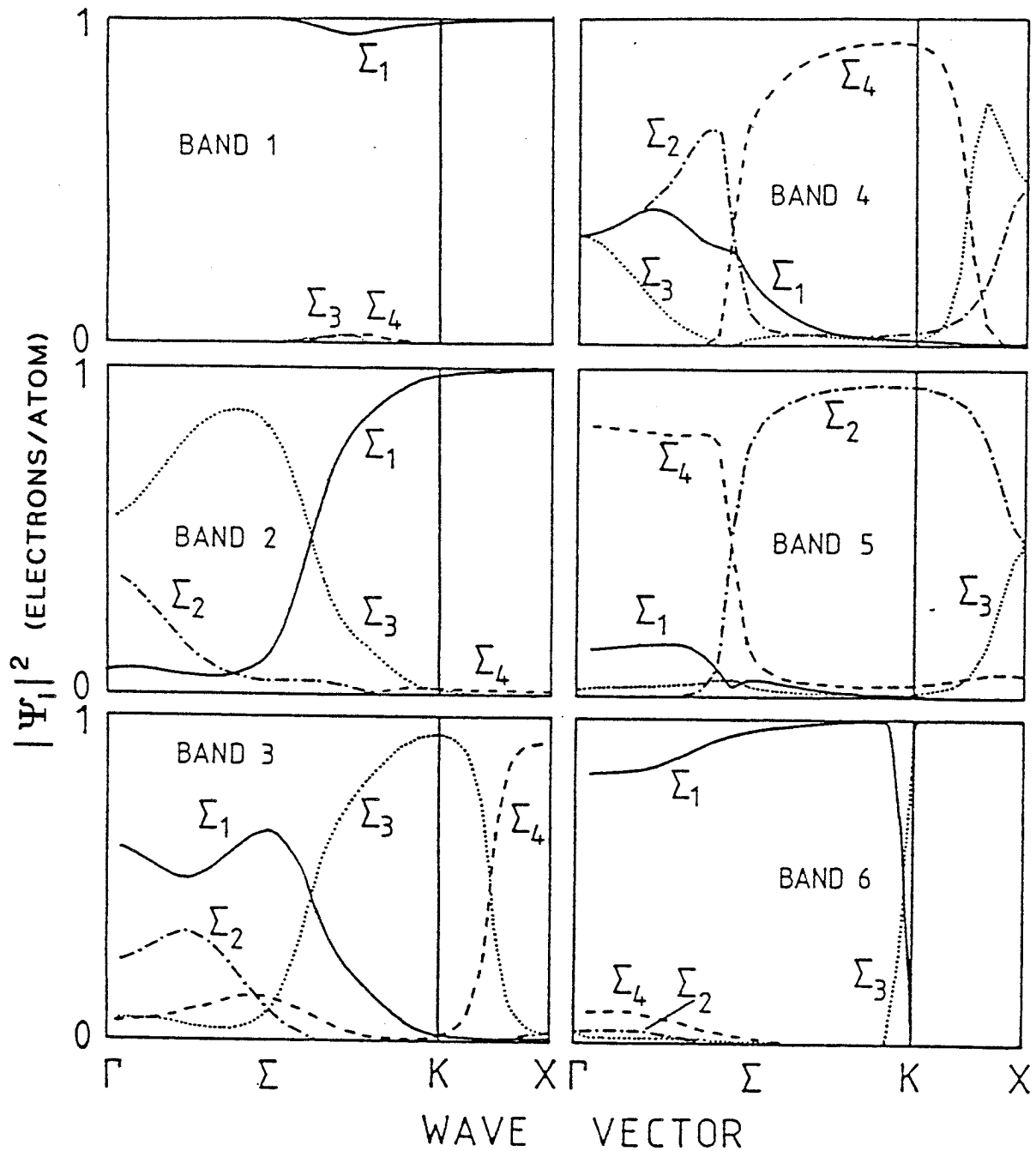


Figure 6.5: Platin-Bandstruktur in der Σ -Richtung (.....). Die Punkte zeigen die Ergebnisse der LCAO-Interpolation. Mit eingetragen sind die Einzelgruppen-Symmetrien der Bänder. Die Ziffern von 1 bis 6 dienen der Identifizierung der Bänder.



Figur 6.6: Symmetrien der Anfangszustands-Bänder in der Σ -Richtung nach dem LCAO-Modell. Die Kurven zeigen die Betragsquadrate der Anteile an den Wellenfunktionen, die wie Σ_i transformieren (der Index 5 für die Doppelgruppe ist stets gleich und wurde weggelassen). Die Bänder sind numeriert nach wachsender Energie.

gefundenen Übergänge, die nicht verschwindende Spinpolarisation liefern, auf die Auswahlregeln (2.10) hin betrachtet werden.

Die Bereiche A und B in Figur 6.4 gehören zu Anregungen aus den Bändern 3 und 4 in das niederenergetischste Endzustandsband mit Σ_1 -Symmetrie (.....) bei $\underline{k}$ -Werten zwischen den Punkten K und X. Ein Blick auf Figur 6.6 zeigt, daß Band 3 hier von überwiegend Σ_3 auf Σ_4 übergeht. Bei Band 4 ist die Situation umgekehrt. Ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung würden sich die beiden Bänder kreuzen. In diesem $\underline{k}$ -Bereich sind also beide Bänder beträchtlich $\Sigma_{3;4}$ -hybridisiert, und die Auswahlregel (2.10) ist erfüllt.

Die Bereiche C und D stammen von Anregungen aus Band 5 in ein Σ_3 -Endzustandsband (-----). Wie durch Vergleich der Figuren 6.3 und 6.4 zu erkennen ist, wären beide Bereiche vermutlich verbunden, wenn die Zentren A und B nicht dazwischen liegen würden. Die zugehörigen $\underline{k}$ -Werte liegen zwischen dem Hybridisierungspunkt der Bänder 4 und 5, etwa auf halbem Weg zwischen Γ und K, und dem K-Punkt. Hier zeigt Figur 6.6 jedoch im wesentlichen nur Σ_2 -Anteile. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Spinpolarisation wäre geeignete Hybridisierung des Endzustandsbandes. Die benötigten Symmetrien Σ_3 und Σ_4 kommen bei den Endzuständen in diesem Energiebereich vor, und die Form der Grundzustandsbänder deutet auf starke Hybridisierung hin. Andererseits liegt das einzige parabolische Band mit Σ_4 -Symmetrie energetisch weit von der hier betrachteten Parabel entfernt. Ohne detailliertere Rechnungen kann hier die Ursache der Polarisation nicht endgültig geklärt werden. $\Sigma_{3;4}$ -Hybridisierung im Endzustand ist jedoch eine mögliche Erklärung.

Der Bereich E gehört zu Übergängen aus Band 3 in ein Σ_3 -Band (-·-·-) in der Nähe des Γ -Punktes. Figur 6.6 zeigt die zur Erfüllung der Auswahlregeln benötigte $\Sigma_{1;2}$ -Hybridisierung. Dies ist zu erwarten, da die Bänder 2, 3 und 4 nichtrelativistisch am Γ -Punkt entartet sind und eine Mischung aus Σ_1 , Σ_2 und Σ_3 bilden. Erst durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird Band 4 abgespalten. Die Bänder 2 und 3 mischen mit Band 4 und bilden

$\Sigma_{2,3}$ - bzw. $\Sigma_{1,2}$ -Hybride, wobei nur der zweite Fall die Auswahlregeln für Spinpolarisation erfüllt. Unklar ist jedoch, warum keine Polarisation bei der Anregung aus dem gleichartig hybridisierten Band 4 in dasselbe Endzustandsband beobachtet wird. Da dieser Übergang in den Intensitätsspektren gefunden wird, erscheint als wahrscheinlichste Erklärung, daß der kombinierte Phasenfaktor in (6.4) klein ist. Zur Klärung dieser Frage werden Übergangsmatrixelemente benötigt, die das LCAO-Modell nicht liefern kann, da hier die Radialanteile der Wellenfunktionen nicht mitbetrachtet werden.

Schließlich treten in den Spektren Strukturen auf, die zwar Intensität, aber keine Polarisation zeigen. Es sind insbesondere solche, die zu Anregungen in ein Band mit Σ_1 -Symmetrie ($-\cdot-\cdot-\cdot-$) gehören. Die Anfangszustände liegen in Band 3, beginnend auf halbem Weg zwischen Γ und K bis zum K-Punkt, sowie in dem Band mit hauptsächlich Σ_4 -Symmetrie, also Band 5 links und Band 4 rechts vom Hybridisierungspunkt beider Bänder. Figur 6.6 weist aus, daß in diesen Bereichen im wesentlichen reine Σ_3 - bzw. Σ_4 -Zustände existieren. $\Sigma_{1,2}$ -Mischung im Endzustandsband ist nicht anzunehmen, da Σ_2 oberhalb E_F im interessierenden Energiebereich nicht vorkommt. Daher sind die Auswahlregeln für Intensität (2.9), nicht aber die für Spinpolarisation (2.10) erfüllt.

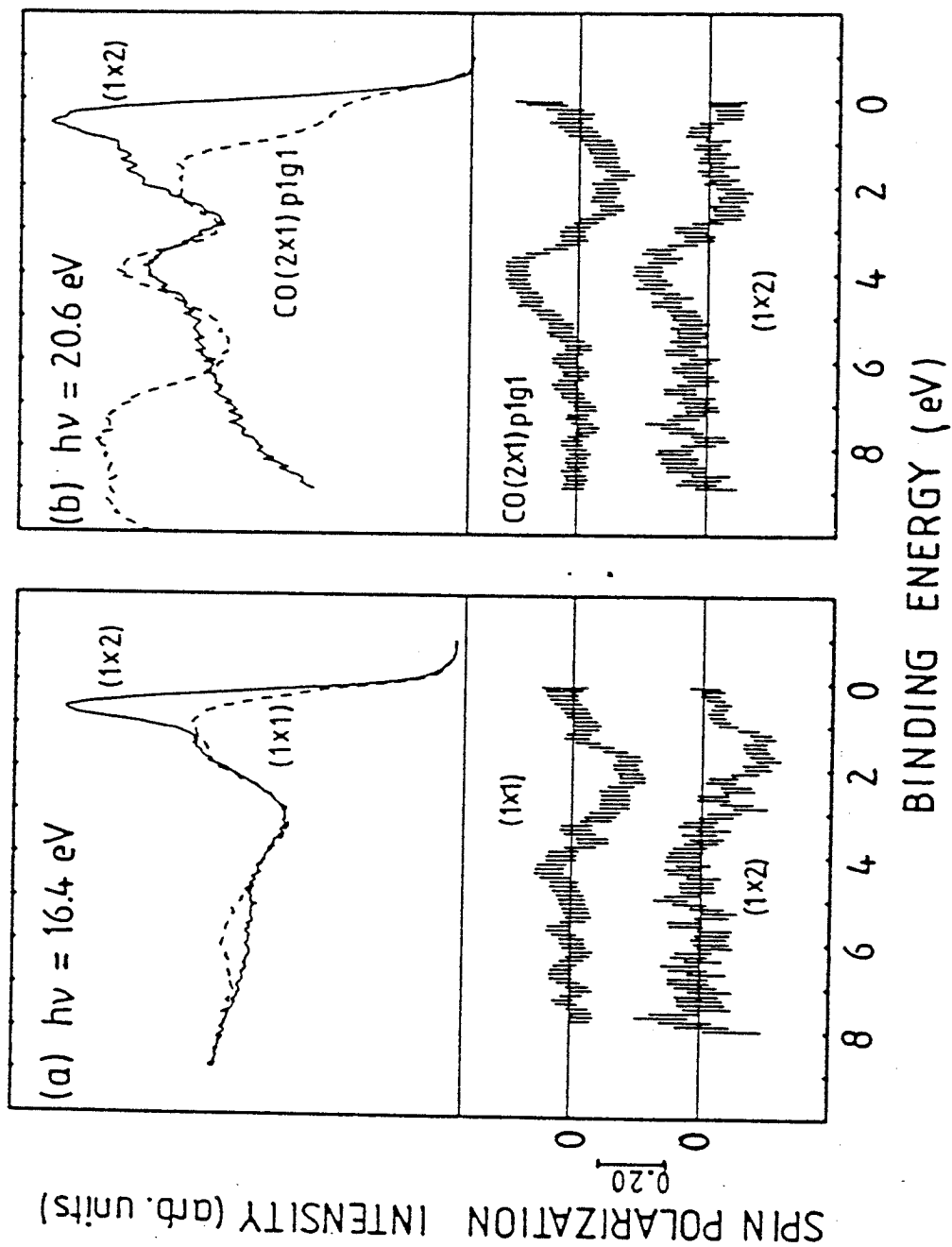
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zum erstenmal Messungen der Spinpolarisation senkrecht von einer niedersymmetrischen Kristalloberfläche emittierter Elektronen durchgeführt wurden. Es zeigte sich, daß die von den relativistischen Auswahlregeln geforderte Hybridisierung ausgeprägt vorhanden ist, so daß Polarisationswerte bis ca. 30% im Betrag gemessen wurden /Venus et al. 1986, Garbe et al. 1986/, im Vergleich zu maximal knapp 60% in der Λ -Richtung. Durch Berechnung der Symmetrien der Valenzbänder mit dem LCAO-Modell konnten trotz der in ihm enthaltenen Näherungen die Polarisationsdaten im wesentlichen qualitativ erklärt werden durch direkte Volumen Anregungen unter Beachtung der Auswahlregeln. Eine quantitative Interpretation der Polarisationspektren benötigt realistischere Wellenfunk-

tionen aus First-Principles-Rechnungen und bietet für diese eine eindeutige Testmöglichkeit.

6.3 Spektren der unrekonstruierten Pt(110)-Fläche

In den letzten beiden Abschnitten wurden die experimentellen Ergebnisse durch direkte Volumen-Interbandübergänge interpretiert. Stillschweigend wurde dabei angenommen, daß der Einfluß der Oberfläche insbesondere auf die Polarisationsdaten vernachlässigbar ist. Dies ist jedoch von vornherein keineswegs klar. Die detektierten Elektronen stammen schließlich aus einer Tiefe von wenigen Atomlagen. Die Pt(110)-Oberfläche rekonstruiert in einer (1X2)-Überstruktur, wahrscheinlich gemäß dem 'Missing Row'-Modell /Kellogg 1985, Broksch und Bennemann 1985, Jackman et al. 1982/. Dadurch werden zusätzliche zweidimensionale reziproke Gittervektoren eingeführt, so daß Umklapp-Prozesse möglich werden. Elektronen aus anderen Bereichen der Brillouinzone können in die beobachtete Emissionsrichtung elastisch gestreut werden, da die Komponente des $\underline{k}$ -Vektors parallel zur Oberfläche nur modulo einem reziproken Gittervektor erhalten bleibt. Zudem herrschen an der Oberfläche andere Potentialverhältnisse als im Volumen, so daß andere Elektronenzustände als dort auftreten können. In den Spektren ist es vor allem der dispersionslose, sehr intensive Peak nahe der Fermienergie (0.5 eV Bindungsenergie) ohne erkennbare Polarisation, der nicht durch direkte Volumenübergänge erklärt werden kann.

Aus diesen Gründen wurden weitere Experimente durchgeführt, bei denen die Oberfläche gezielt verändert wurde, um ihren Einfluß auf die Meßergebnisse festzustellen. In Abschnitt 4. ist beschrieben worden, wie eine metastabile unrekonstruierte (110)-Fläche hergestellt werden kann. Dabei sind vermutlich noch Reste von Wasserstoff auf der Oberfläche vorhanden. Spektren wurden mit dieser Fläche aufgenommen sowie nach dem ersten Schritt der oben erwähnten Prozedur, nach dem die Oberfläche mit CO bedeckt ist [(2X1)p1g1- Überstruktur /Comrie und Lambert 1981, Bare et al. 1982, Jackman et al. 1982/] und die darunterliegende Platinoberfläche ebenfalls eine (1X1)-Struktur



Figur 6.7: Vergleich der Spektren von der unrekonstruierten (110)-Fläche (Teilbild a) bzw. einer Adsorbat-bedeckten Oberfläche [CO(2x1)p1g1-Überstruktur] (b) mit den Spektren aus Figur 6.1 bei gleichen Photonenenergien. Die Spinpolarisation wird durch die Oberflächenbehandlung im Rahmen der Meßgenauigkeit kaum verändert.

aufweist.

Ergebnisse sind in den Figuren 6.7a und 6.7b dargestellt. Zum Vergleich wurden die Spektren von der rekonstruierten Oberfläche bei gleicher Photonenenergie beigelegt. Auffällig ist zunächst, daß sich die Polarisierung im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht ändert, während die Intensitätsspektren zum Teil drastische Unterschiede aufweisen. Dies deutet darauf hin, daß die gemessene Polarisierung tatsächlich durch Volumenübergänge verursacht wird. Der dominierende Peak nahe der Fermikante ist in beiden Fällen stark gedämpft, so daß er als eine Folge der Rekonstruktion betrachtet werden muß. Die Unterdrückung dieser Struktur wurde im Bereich der Photonenenergie zwischen 13 eV und 21 eV beobachtet (bei höheren Energien wurden keine Spektren aufgenommen). Andere Strukturen wurden durch die Oberflächenbehandlung weniger beeinflusst. Die starke Intensität bei 8 eV Bindungsenergie in Figur 6.7b stammt von CO-Bindungsorbitalen. Aufgrund der geringen Kernladungszahl beider Bindungspartner ist hier die Spin-Bahn-Wechselwirkung schwach, so daß keine zusätzliche Spinpolarisierung zu erwarten ist.

Die Reduktion der Photoemissionsintensität des Peaks mit 0.5 eV Bindungsenergie durch CO-Adsorption ist konsistent mit Ergebnissen anderer Autoren an verschiedenen Platin-Flächen /Bare et al. 1982, Miller et al. 1981, Bonzel und Fischer 1975a/. Aus diesem Ergebnis wurde teilweise der Schluß gezogen, daß Elektronen in diesem Energiebereich wesentlich an der Bindung an die CO-Moleküle beteiligt seien. Ferrer et al. /1985/ zeigen ein Photoemissionsspektrum für eine CO (2X1)p1g1-Überstruktur auf Pt(110) ($h\nu = 40.8$ eV) und finden ebenfalls eine Dämpfung der Intensität knapp unterhalb der Fermienergie. Daß der Effekt schwächer ausgeprägt ist, mag an der deutlich verschiedenen Photonenenergie liegen. Auch an einer gestuften 6(111)X(100)-Oberfläche zeigte sich eine gleichartige Dämpfung /Miller et al. 1981/. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß die Ursache lediglich eine Ladungsverschiebung vom Platin zum CO ist, da auch die reine unrekonstruierte (110)-Fläche dieses Verhalten zeigt (Figur 6.7a). Die Struktur der Oberfläche spielt offenbar eine wesentli-

che Rolle. Bonzel et al. /1975b/ haben an der rekonstruierten und unrekonstruierten Pt (100)-Fläche gerade das umgekehrte Verhalten beobachtet. Ein Peak mit 0.25 eV Bindungsenergie wurde lediglich bei der unrekonstruierten Oberfläche gefunden. Die Autoren interpretieren diese Struktur als Oberflächenresonanz, die durch die Rekonstruktion verschwindet.

Für die Ursache dieses Peaks gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Ein echter Oberflächenzustand ist unwahrscheinlich, da in diesem Energiebereich keine Bandlücke existiert. Ein Oberflächen-Umklapp-Prozeß ist ebenfalls nicht anzunehmen. Zum einen spricht die fehlende Dispersion dagegen, zum anderen würde der ursprüngliche k -Vektor in der Γ LK-Spiegelebene liegen. Übergänge in dieser Spiegelebene zeigten jedoch bei spinpolarisierten Photoemissionsexperimenten an Pt(111) durchweg deutliche Spinpolarisation /Oepen et al. 1986b/. Es ist unwahrscheinlich, daß sie hier über einen weiten Photonenenergiebereich zufällig verschwindet.

Zwei andere Ursachen erscheinen möglich. Zum einen könnte es sich um eine Oberflächenresonanz handeln. In diesem Fall dürfte keine geeignete Hybridisierung vorhanden sein, um die Auswahlregeln für nichtverschwindende Spinpolarisation zu erfüllen. Andererseits könnte es sich auch um in die Σ -Richtung gestreute Elektronen aus Zuständen mit hoher Zustandsdichte handeln, die an der Oberfläche lokalisiert sind. Auch diese Erklärungsmöglichkeit wäre konsistent mit den Daten. Eine endgültige Entscheidung könnte getroffen werden durch Berechnung der lokalen Zustandsdichten an der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberfläche, oder auch durch Messungen mit linear polarisiertem Licht in x- und y-Richtung, wobei sich Intensitätsunterschiede nur dann ergeben müßten, wenn die Erklärung für den fraglichen Peak eine Oberflächenresonanz wäre. Eine derartig hohe Intensität wie in dieser Struktur würde man jedoch bei einer Resonanz nicht erwarten, weshalb eine solche als die unwahrscheinlichere Ursache gelten muß.

In diesem Abschnitt wurde der Einfluß der Rekonstruktion der (110)-Oberfläche von Platin auf die Photoelektronenspektren

behandelt. Es zeigte sich, daß die Rekonstruktion ebenso wenig einen nennenswerten Einfluß auf die Spinpolarisation hat wie die Adsorption von CO. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß lediglich Volumen Anregungen von Elektronen für die gemessene Polarisation verantwortlich sind. Einflüsse der Oberflächenstruktur sind jedoch in den Intensitätsspektren deutlich vorhanden, insbesondere wird ein bei der rekonstruierten Oberfläche sehr intensiver Peak nahe der Fermikante stark unterdrückt bei der reinen und der CO-bedeckten (1x1)-Struktur. Mit großer Wahrscheinlichkeit bringt die Rekonstruktion der (110)-Fläche eine hohe, an der Oberfläche lokalisierte Zustandsdichte nahe der Fermienergie mit sich, die durch quasielastische Streuung angeregter Elektronen in die Σ -Richtung für den oberflächensensitiven Peak verantwortlich ist.

7. Senkrechte Emission von TaC(100)

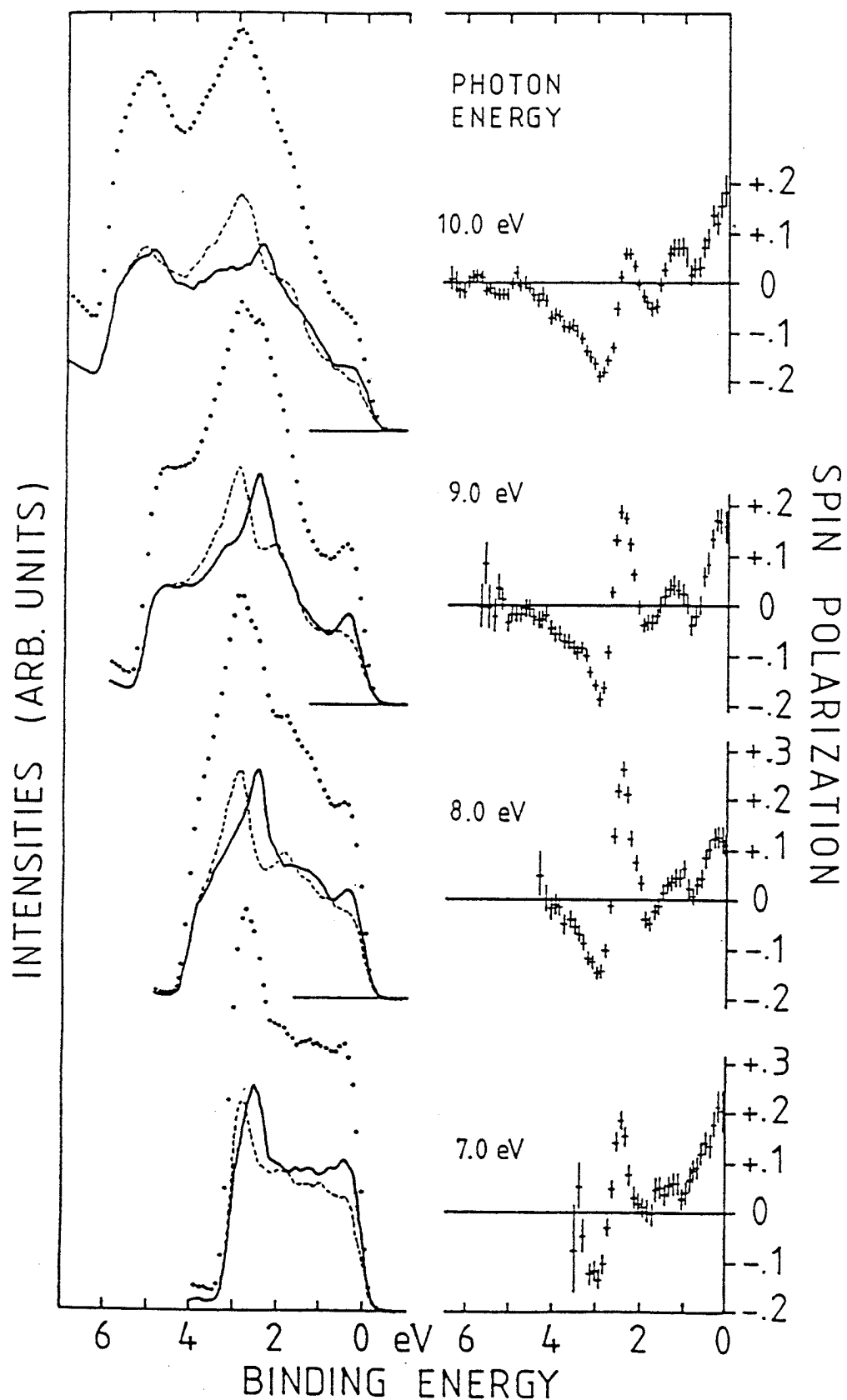
Im folgenden Abschnitt werden Experimente an Tantalcarbid vorgestellt. Diese Substanz kristallisiert in der Natriumchlorid-Struktur und wird als sehr hitzebeständiges Material verwendet (Schmelzpunkt 4150 Kelvin). Zudem ist TaC ein Supraleiter mit einer Curietemperatur von ca. 10 K.

Für die spinaufgelöste Photemission ist TaC vor allem deshalb interessant, weil es ein binäres Material ist. Bisher wurde lediglich GaAs speziell am Γ -Punkt untersucht, wobei das Interesse der Verwendung von GaAs als Quelle spinpolarisierter Elektronen galt. Systematische Messungen mit variabler Photonenenergie an einem binären Einkristall gibt es meiner Wissens noch nicht. Ebenfalls zum erstenmal wurde hier die (100)- oder Δ -Richtung untersucht, die mit einer vierzähligen Drehachse die höchstsymmetrische Linie bei kubischen Kristallen ist.

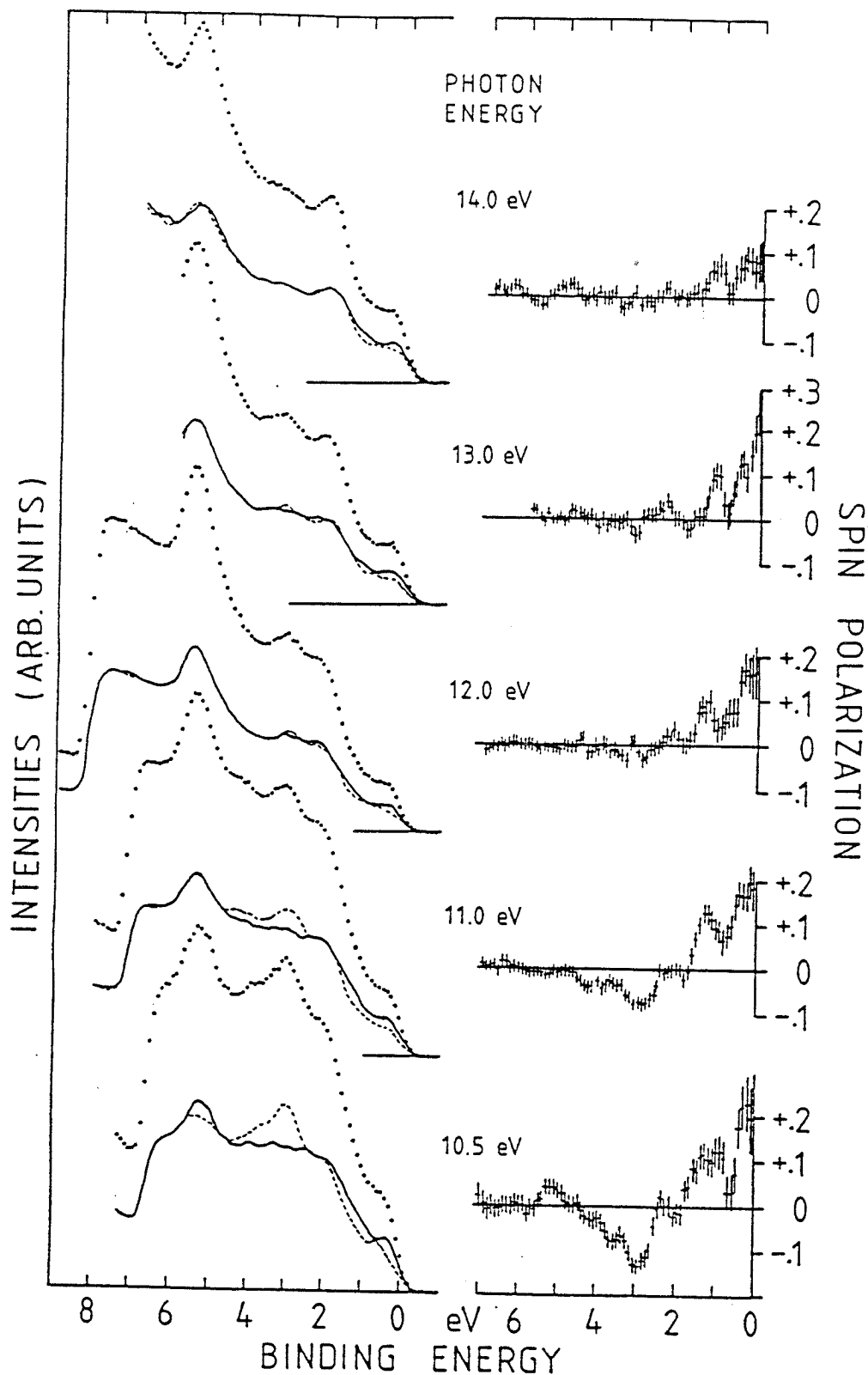
5.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Figuren 7.1 und 7.2 zeigen die Ergebnisse der Messungen in senkrechter Emission bei Photonenenergien zwischen 7eV und 14eV. Die auffälligste Struktur bei den niedrigeren Energien ist ein Peak bei ca. 3 eV Bindungsenergie. Die aus der Polarisation berechneten spinaufgelösten Intensitäten zeigen, daß es sich um zwei Peaks mit entgegengesetzter Spinpolarisation handelt. Diese Situation ist typisch für Spin-Bahn-aufgespaltene Bänder, ähnlich wie bei Pt(111) gesehen.

Die Δ - oder (100)-Richtung ist ähnlich wie die Λ -Richtung hochsymmetrisch, und nach der Gruppentheorie sind vollständig polarisierte Elektronen bei allen erlaubten Übergängen zu erwarten. Die relativistischen Auswahlregeln für Dipolanregungen wurden in Tabelle 3 (Abschnitt 2.3) angegeben. Endzustände sollten Δ_6^1 -Symmetrie besitzen, da andernfalls bei senkrechter Emission die Intensität der emittierten Elektronen auf der Normalen verschwinden muß (siehe Abschnitt 2.3). Allerdings wird diese Aussage durch die endliche Winkelauflösung eingeschränkt. Immer-



Figur 7.1: Spinaufgelöste Photoelektronenspektren von TaC(100) bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Emission. Die Punkte links zeigen die gemessenen Intensitäten, rechts ist die Spinpolarisation aufgetragen mit den statistischen 1σ -Fehlerbalken. Die spinaufgelösten Intensitäten sind mit eingetragen (α :—, β :---). Ein konstanter Untergrund wurde von den gemessenen Intensitäten subtrahiert.



Figur 7.2: Spinaufgelöste Photoelektronenspektren von TaC(100) bei senkrechtem Lichteinfall und senkrechter Emission. Die Punkte links zeigen die gemessenen Intensitäten, rechts ist die Spinpolarisation aufgetragen mit den statistischen 1σ -Fehlerbalken. Die spinaufgelösten Intensitäten sind mit eingetragen (α :—, β :----). Ein konstanter Untergrund wurde von den gemessenen Intensitäten subtrahiert.

hin darf man erwarten, daß Δ_7 -Endzustände nur in geringem Maß zu den Spektren beitragen. Δ_6^5 -Bänder dagegen können mit Δ_6^1 hybridisieren und so ebenfalls beobachtet werden.

Während man bei dem leichten Kohlenstoff keine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung haben wird, ist Tantal etwa so schwer wie Platin. Bei der Verbindung beider Atome würde man einen kleineren Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung als bei Platin erwarten. Tatsächlich beträgt die Aufspaltung der beiden Peaks ca. 0.45eV gegenüber 0.6eV bei ähnlichen Bändern bei Pt(111). Die Spinpolarisation ist geringer als früher, was vermutlich hauptsächlich an der kleineren energetischen Aufspaltung in Zusammenwirken mit der Energieauflösung von ca. 0.35eV liegt.

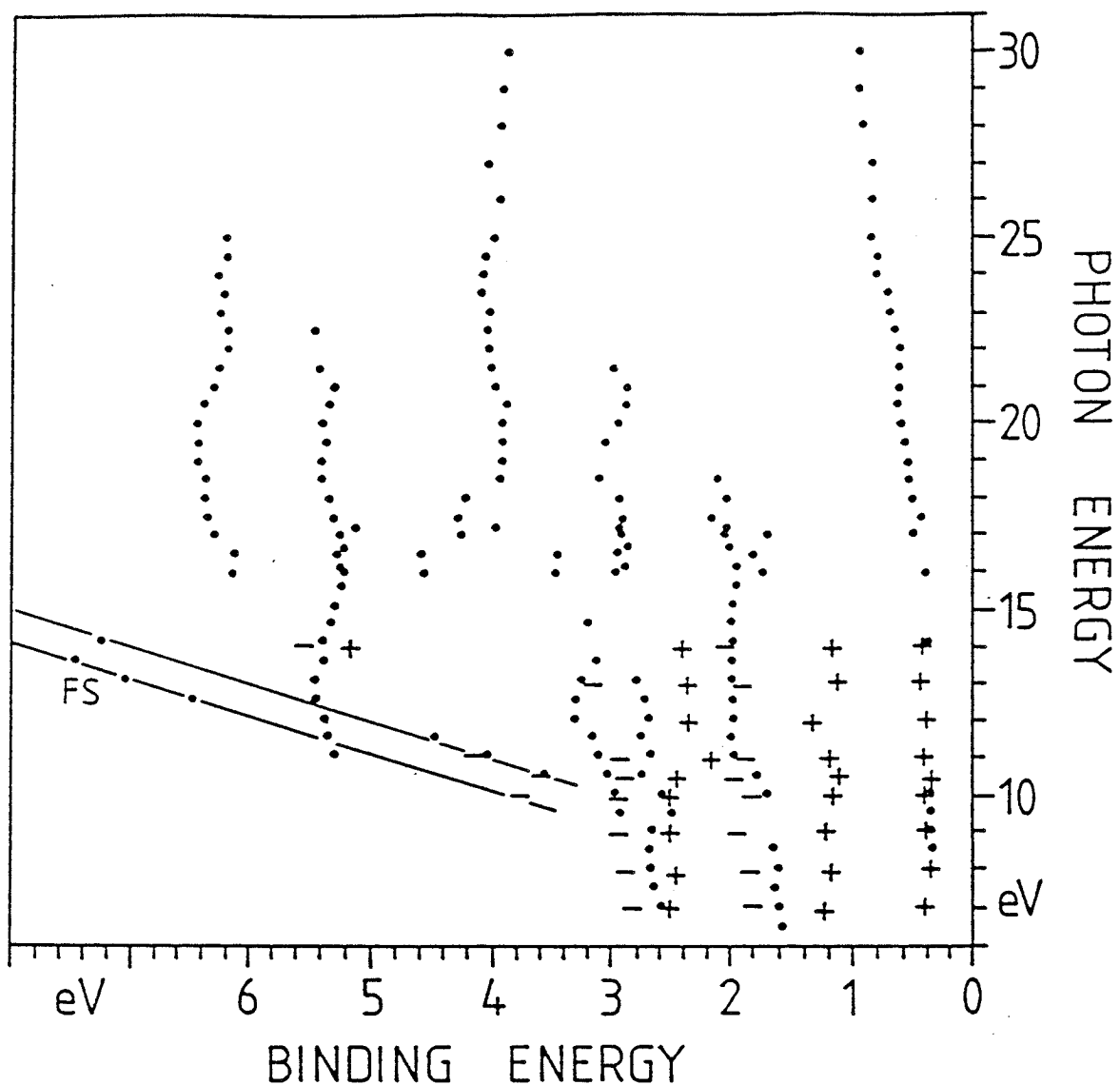
Figur 7.3 zeigt die bisher einzige mir bekannte relativistische Tantalcarbid-Bandstruktur von Weinberger et al /1979/. Sie weist Spin-Bahn-aufgespaltene Bänder bei 2-3eV Bindungsenergie mit Symmetrien Δ_6^5 und Δ_7^5 auf, nämlich die Bänder 3 und 4, wenn man am X-Punkt von der niedrigsten Energie ab zählt. Ein Blick auf die Auswahlregeln (Tabelle 3, Abschnitt 2.3) zeigt, daß die Übergänge Δ_6^5 in Δ_6^1 negative und Δ_7^5 in Δ_6^1 positive Polarisation zeigen sollten. Als Endzustände kommen nach der Bandstruktur zumindest bis zu einer Photonenenergie von etwa 13eV nur Δ_6^1 -Bänder in Frage. Somit deutet alles darauf hin, daß der dominierende Doppelpeak in den Spektren als Anregung aus den Bändern 3 und 4 in Δ_6^1 -Zustände zu interpretieren ist. Die Bindungsenergien in den Spektren und in der Bandstruktur wiesen jedoch ursprünglich eine Diskrepanz von mehr als einem Elektronenvolt auf. Die nächstliegende Möglichkeit, die experimentellen Ergebnisse zu erklären, bestand in der Vermutung, daß die Fermienergie in der Bandstruktur zu niedrig lag. Daher wurde in Figur 7.3 das Fermi-niveau um 1.3eV gegenüber der Originalarbeit von Weinberger et al. /1979/ angehoben. Diese Maßnahme wird zusätzlich gerechtfertigt dadurch, daß das Fermi-niveau dann mit der ansonsten sehr ähnlichen skalarrelativistischen Bandstruktur von Klein et al. /1980/ übereinstimmt, bei der die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt ist. Durch diese sollte sich jedoch das Fermi-Niveau nicht so gravierend

ändern, wie auch der Vergleich mit der bei Weinberger et al. /1979/ ebenfalls dargestellten nichtrelativistischen Bandstruktur in der Δ -Richtung zeigt.

Nimmt man an, daß der Doppelpeak durch direkte Volumenübergänge verursacht wurde, und versucht man, Band 8 mit Δ_6^1 -Symmetrie als Endzustandsband zu verwenden, so ergeben sich die in Figur 7.3 eingetragenen Pluszeichen und Minuszeichen für den positiv bzw. den negativ polarisierten Peak. Die Übereinstimmung ist recht gut, jedoch sollte diese Tatsache nicht überbewertet werden, da die gemessenen Strukturen so gut wie keine Dispersion zeigen und die berechneten Bänder sehr flach sind. Die k -Bestimmung ist folglich sehr unsicher.

Es gibt aber ein Indiz, daß Band 8 als Endzustandsband realistisch ist. Betrachtet man das Spektrum bei $h\nu = 10\text{eV}$, so stellt man fest, daß die Intensität des höherenergetischen Peaks mit positiver Polarisation deutlich kleiner geworden ist. Bei $h\nu = 10.5\text{eV}$ ist er nicht mehr deutlich zu sehen. Bei 11eV beginnt auch der negativ polarisierte Peak zu verschwinden. Diese Befunde passen ausgezeichnet dazu, daß die aus den Bändern 3 und 4 mit Photonenenergien von 10.5eV bzw. 10.0eV angeregten Elektronen eine Energie knapp oberhalb des Maximums von Band 8 besitzen.

Band 8 scheint also ein mögliches Endzustandsband für diese Übergänge zu sein. Bei Photonenenergien oberhalb 11eV sind zwar bei den gleichen Bindungsenergien schwächere Strukturen zu sehen, die jedoch so gut wie keine Polarisation mehr besitzen. Ein weiterer nicht oder nur wenig polarisierter Peak tritt bei einer Bindungsenergie von ca. 5.4eV auf, der ebenfalls keine Dispersion zeigt. Energetisch paßt er zu den flachen Teilen der Bänder 1 und 2 mit hoher Zustandsdichte in der Nähe des X-Punktes. Daneben existieren mehrere schwache Strukturen, die aber deutliche Polarisation aufweisen, und zwar bei Bindungsenergien von ca. 0.3eV und 1.2eV (positive Polarisation), sowie bei ca. 1.8eV (negative Polarisation). Auch hier ist keine nennenswerte Dispersion zu erkennen.



Figur 7.4: Dispersion der Peaks in den (nicht gezeigten) Intensitätsspektren (Punkte). Mit eingetragen sind die Peaks in den spinaufgelösten Intensitäten aus den Figuren 7.1 und 7.2. (Das Symbol entspricht dem Vorzeichen der Polarisation.) Mit FS bezeichnet sind zwei Strukturen mit konstanter Endzustandsenergie von 6.0 eV und 7.0 eV bezgl. E_F .

Figur 7.4 zeigt die energetische Lage der experimentell gefundenen Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Positiv oder negativ polarisierte Strukturen sind als Plus- bzw. Minuszeichen eingetragen. Die Punkte bezeichnen die Resultate von Intensitätsmessungen, die im Bereich der Photonenenergie von 7eV bis 30eV durchgeführt wurden. Auch hier ist kaum Dispersion vorhanden. Lediglich der Peak nahe der Fermikante scheint leicht zu dispergieren. Die Ursache hierfür könnte jedoch auch eine Peakverbreiterung mit wachsender Photonenenergie aufgrund von Lebensdauereffekten sein, die eine leichte Verschiebung von der Fermikante weg vortäuschen kann. Die mit FS bezeichneten Linien stehen für Peaks mit konstanter kinetischer Energie, und zwar mit ca. 6.0eV bzw. 7.0eV bezüglich des Fermi-Niveaus. Diese Energien passen in etwa zusammen mit zwei Bereichen hoher Zustandsdichte, und zwar von Band 9 in der Nähe von Γ und Band 8 nahe X.

Wichtig für die Interpretation der Meßdaten ist es zu erwähnen, daß der verwendete TaC-Kristall nach Angaben des Züchters im Volumen ein Kohlenstoffdefizit von 4% aufweist. Augerspektren nach Sputtern mit 3kV Ar^+ -Ionen deuten nach tabellierten Augerempfindlichkeiten auf ein erhöhtes Defizit an der Oberfläche von ca. 10% hin. Anschließend und während der Messungen wurde der Kristall geheizt, um die Oberfläche auszuheilen bzw. Kontaminationen zu entfernen. Dies dürfte die C-Konzentration an der Oberfläche wieder erhöhen. Aufgrund eines Defektes am damals verwendeten Manipulator konnten keine Augerspektren mehr aufgenommen werden. Es ist aber zu vermuten, daß das C-Defizit an der Oberfläche während der Messungen nicht wesentlich größer war als im Volumen.

5.2 Interpretation

Die Interpretation der Ergebnisse ist hier wesentlich schwieriger als bei Platin. Zum einen legt die fehlende Dispersion die Vermutung nahe, daß es sich im wesentlichen nicht um direkte Volumen-Interband-Übergänge handelt. Zum anderen sind Endzustandsbänder ab einer Energie von 10 eV oberhalb der Fermiener-

gie nicht bekannt. Lediglich die bereits erwähnte Doppelstruktur könnte, wie in Figur 7.3 eingezeichnet, als direkter Volumenübergang interpretiert werden, jedoch ist aufgrund des flachen Verlaufs der Bänder 3 und 4 über einen großen Bereich diese Deutung nicht zwingend.

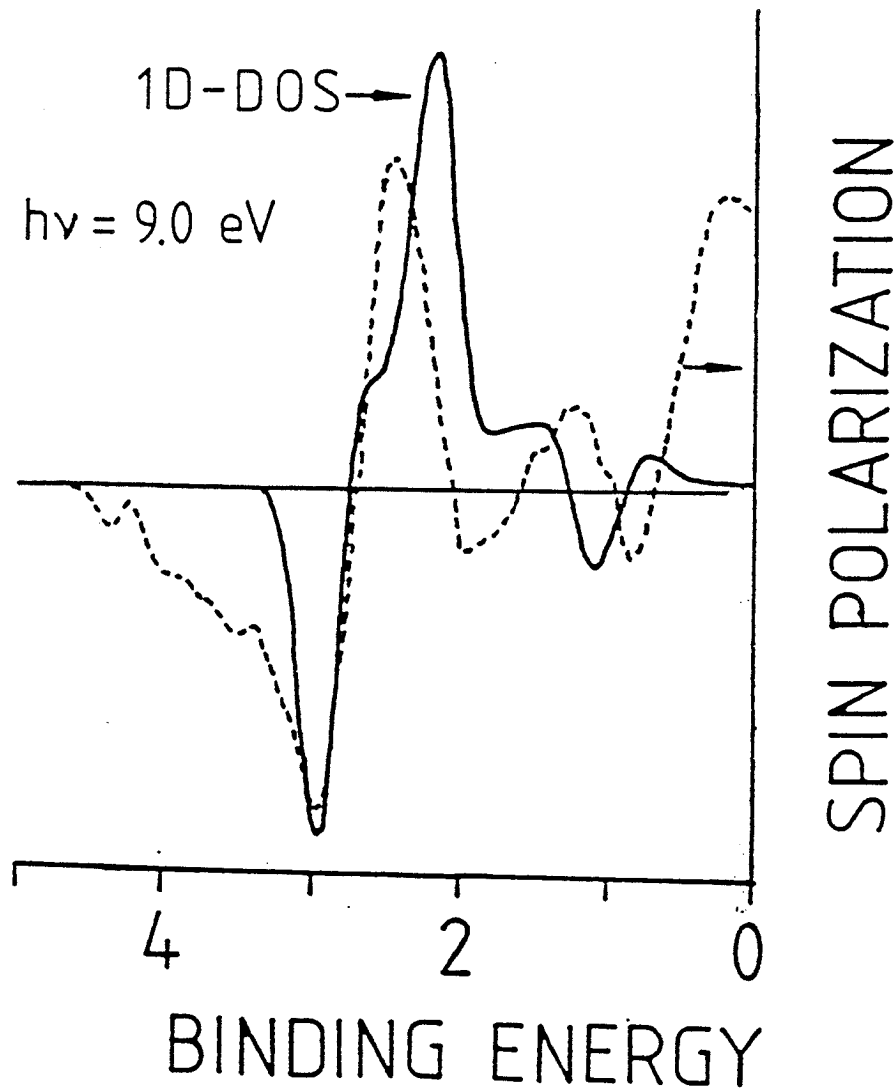
Es wurden kürzlich bereits Photoemissionsexperimente an TaC von DiDio et al. /1986/ durchgeführt. Die Autoren fanden ebenfalls keine Dispersion in Abhängigkeit von der Senkrechtkomponente des k -Vektors, und zwar auch außerhalb der Δ -Richtung, wohl aber bei Variation der Komponente parallel zur Oberfläche. Sie interpretierten diesen Befund dahingehend, daß die Elektronen aus einer aus wenigen Atomlagen bestehenden Oberflächenschicht stammten, die relaxiert oder rekonstruiert und elektronisch vom Volumen entkoppelt sei, so daß ein zweidimensionales System beobachtet werde. Diese Deutung paßt durchaus zu den hier vorgestellten Meßergebnissen. Das Auftreten von deutlicher Spinpolarisation zeigt, daß es sich nicht um Zustandsdichtepeaks handelt, deren Ursache eine Streuung von angeregten Elektronen aus beliebigen Punkten in der Brillouinzone in die Δ -Richtung wäre (etwa durch Phononen mit wenig Energie- aber großen Wellenvektor-Überträgen). In diesem Fall sollte sich die Polarisation ungefähr zu Null mitteln.

Die Interpretation von DiDio et al. wird unterstützt dadurch, daß mittlerweile klar zu sein scheint /Ishida und Terakura 1986/, daß die TaC (100)-Oberfläche rekonstruiert, und zwar wie vermutet für die Ta- und die C-Atome unterschiedlich. Die Tantalatome der obersten Schicht verändern ihre Lage in Richtung zum Kristallinneren um ca. 4.8% des Lagenabstandes, während der kleinere Kohlenstoff um ca. 4.2% nach außen wandert /Noonan et al. 1987/, was eine Glättung der Oberfläche zur Folge hat. Eine ähnliche schwächere Verschiebung der Kohlenstoffatome scheint es auch in der zweiten Schicht zu geben, während die laterale Anordnung der Atome der des Volumens entspricht. Diese Rekonstruktion mag eine Ursache für eine fehlende Periodizität senkrecht zur Oberfläche in den äußersten Atomlagen sein, so daß nahe der Oberfläche die Senkrechtkom-

ponente des $\underline{k}$ -Vektors keine gute Quantenzahl mehr ist.

In Abschnitt 8. werden unter anderem einige Spektren vorgestellt, die spinabhängige Intensitäten von TaC(100) bei Emission außerhalb der Oberflächennormalen zeigen. Bei diesen Messungen wurden die Geometrie konstant gehalten und die Photonenenergie variiert. Für diesen Abschnitt ist von Bedeutung, daß in diesen Spektren deutliche Dispersion von mehr als einem Elektronenvolt zu erkennen ist, wesentlich mehr als in Figur 7.4 gefunden wird. Zumindest in Abhängigkeit von der $\underline{k}$ -Komponente parallel zur Oberfläche, die hier mit der Photonenenergie geändert wird, gibt es also wie bei DiDio et al. /1986/ Dispersion.

Stefan et al. /1984/ fanden bei Photoemissionsmessungen an WC ebenso kaum Dispersion und mehr Peaks als nach der Volumenbandstruktur erwartet. Ihre Interpretation weicht jedoch von der obigen ab. Sie vermuten Kohlenstoff-Überschuß oder -Defizit als Ursache für einen Zusammenbruch der Erhaltung der Senkrechtkomponente von $\underline{k}$ bei der Anregung. In diesem Fall würden die Spektren eine eindimensionale Zustandsdichte widerspiegeln. Figur 7.5 zeigt noch einmal das Polarisationspektrum bei 9eV Photonenenergie (gestrichelte Kurve). Die volle Linie stellt die eindimensionale Zustandsdichte dar, korrigiert mit einer Gaußfunktion von 0.3eV voller Halbwertsbreite, was in etwa der experimentellen Energieauflösung entspricht. Dabei sind die Beiträge der Bänder, die nach den Auswahlregeln negative Polarisation liefern, von denen, die zu positiver Polarisation führen, subtrahiert worden. Auf die Berechnung einer kombinierten Zustandsdichte ist verzichtet worden. Träfe die Interpretation von Stefan et al. zu, so sollte sich grob der Verlauf des Polarisationspektrums ergeben. Obwohl die Polarisation eine normierte Größe ist und ein möglicher unpolarisierter Untergrund nicht berücksichtigt worden ist, ist der Verlauf der beiden Kurven doch sehr ähnlich. Der langsamere Rückgang der gemessenen Spinpolarisation auf den Wert Null zu größeren Bindungsenergien hin kann auf Energieverlustprozesse von angeregten Elektronen zurückzuführen sein. Die beim experimentellen Polarisations- wie auch beim Intensitätsspektrum stärker ausge-



Figur 7.5: Das Spinpolarisationsspektrum aus Figur 7.1 mit $h\nu=9.0$ eV (----) zusammen mit der eindimensionalen Zustandsdichte (—), berechnet aus der Bandstruktur in Figur 7.3 und gefaltet mit einer Gaußfunktion mit 0.35 eV voller Halbwertsbreite (entsprechend der experimentellen Energieauflösung). Bei der Zustandsdichte wurden die Zustände, die bei der Anregung mit zirkularem Licht in ein Δ_6^1 -Band negativ polarisierte Photoelektronen liefern (Δ_6^5) von denen subtrahiert, die positive Polarisation ergeben (Δ_7^5).

prägte Struktur an der Fermikante könnte auf eine Oberflächenresonanz zurückzuführen sein. Ähnliche oberflächeninduzierte Strukturen gerade nahe der Fermienergie sind z. B. bei TaC(100) /Gruzalski et al. 1985/, TiC(100) /Redinger et al. 1985, Wimmer et al. 1985/, TiC(111) /Weaver et al. 1980, Larsson et al. 1985/ und bei WC(0001) /Larsson et al. 1985/ gefunden worden.

Deutlich weniger Dispersion als erwartet fanden auch Lindström et al. /1987/ bei ZrN(100). Allgemein weisen die Nitride der Übergangsmetalle sehr ähnliche elektronische Eigenschaften auf wie die Carbide. Im Falle von WC(0001) deuten jedoch Rechnungen von Larsson et al. /1985/ im Ein-Stufen-Modell darauf hin, daß bereits die komplexe Bandstruktur ohne C-Fehlstellen oder Rekonstruktion der Oberfläche die fehlende Dispersion erklären kann.

Es gibt in der Literatur weitere Hinweise auf zusätzliche Strukturen in Photoemissionsspektren von TaC(100) und verwandten Materialien sowohl infolge von Kohlenstoffdefizit als auch aufgrund von Oberflächeneffekten bei Stöchiometrie. Klein et al. /1980/ erhalten im Rahmen eines LCAO-Modells bei TaC_x mit $0.7 \leq x \leq 1.0$ eine erhöhte Zustandsdichte bei E_F für $x < 1$, die zum Teil die Folge einer Verschiebung der Fermienergie ist. Ein XPS-Spektrum von Ihara et al. /1976/ wird durch die Zustandsdichte gut reproduziert, eine schwache, aber deutlich erkennbare Schulter bei 2.5 eV Bindungsenergie wird durch die Rechnungen jedoch nicht erkennbar wiedergegeben. Sie scheint hier also keine Folge des C-Defizits zu sein.

Im Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse von Gruzalski und Zehner /1986/. Ihre XPS-Spektren zeigen eine in Abhängigkeit vom Kohlenstoffdefizit wachsende Intensität zwischen 1 eV und 3 eV Bindungsenergie, die bereits bei $\text{TaC}_{0.91}$ (100) beträchtlich ist und als Emission aus defektinduzierten Zuständen ('defect states') interpretiert wird. Dies paßt energetisch genau zu den schwachen, entgegengesetzt polarisierten Peaks in den hier vorgestellten spinaufgelösten Spektren.

Bei TiN(100) fanden Johansson et al. /1981/ eine Struktur

in Photoelektronenspektren mit Δ_5 -Symmetrie (nicht-relativistisch) ca. 0.5 eV oberhalb des Volumenbandes gleicher Symmetrie, die sie als Oberflächenzustand interpretierten. Ihr Kristall wies jedoch eine Zusammensetzung von $\text{TiN}_{0.83}$ auf. Rechnungen von Redinger und Weinberger /1987b/ zeigten das Auftreten von Δ_5 -artigen defektinduzierten Peaks, wobei die energetische Abspaltung mit dem Kohlenstoff-Defizit wuchs. Bei einem $\text{ZrN}_{0.93}(100)$ -Kristall ergaben sich ähnliche 'defect states' /Lindström et al. 1987/, wobei die energetische Lage fast 2eV oberhalb des Δ_5 -Bandes mit Rechnungen von Redinger /1987a/ gut übereinstimmt. Auch bei $\text{VC}_{0.8}$ wurden durch Kohlenstofflücken hervorgerufene Zustände gefunden.

Es gibt also im wesentlichen zwei Möglichkeiten, die bei den schwächeren, polarisierten Peaks zu erklären: Die eine ist das eindimensionale Zustandsdichtebild mit einer Relaxierung der Erhaltung der Senkrechtkomponente des Wellenvektors bei der Anregung. Dabei darf man nicht vergessen, daß es diese Erhaltung nur in der künstlichen Aufteilung des Gesamtvorgangs der Photoemission durch das Drei-Stufen-Modell gibt. Diese Deutung beinhaltet eine starke Lokalisation der an der Photoemission beteiligten Zustände nahe der Kristalloberfläche.

Die andere mögliche Interpretation ist die Annahme von Defektzuständen. Bei den Bändern 3 und 4 handelt es sich um im wesentlichen bei den Tantalatomen lokalisierte Zuständen. Das Fehlen benachbarter Kohlenstoffatome könnte dann eine energetische Verschiebung bewirken. Da jedes C-Atom vier Ta-Nachbarn besitzt, würde ein Defizit von 4% Kohlenstoff bereits bei 16% der Ta-Atome einen fehlenden C-Nachbarn bedeuten. Die Existenz von Δ_5 -artigen 'defect states' bei den Carbiden und Nitriden der Übergangsmetalle, die energetisch oberhalb der Hauptbänder liegen, darf wohl aufgrund der oben aufgeführten experimentellen und theoretischen Ergebnisse als gesichert gelten. Insbesondere wegen der energetischen Übereinstimmung mit den Messungen von Gruzalski und Zehner /1986/ erscheint daher die Interpretation der beiden schwächeren spinpolarisierten Strukturen bei 1.2eV und 1.8eV Bindungsenergie als durch Koh-

lenstofflücken von den Δ_5 -Bändern 3 und 4 abgespaltene Zustände als die wahrscheinlichere. Auch die 'defect states' zeigen also die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der etwas zu groß erscheinende Betrag der Aufspaltung liegt vermutlich an der vergleichsweise großen Unsicherheit in der Bestimmung der energetischen Lage solch schwacher Strukturen.

Die Struktur bei ca. 0.3eV Bindungsenergie entspricht nach dem positiven Vorzeichen der Polarisation einer Anregung von Δ_7^5 in Δ_6^1 . Hier käme Band 5 knapp unterhalb der Fermienergie nahe am Γ -Punkt als Anfangszustand in Frage. Die entsprechenden angeregten Zustände müßten dann allerdings einen wesentlich steileren Verlauf zeigen als etwa das Grundzustandsband 9 in Figur 7.3. Die Polarisation ist vergleichsweise hoch (bis +20%) und ist auch im 14eV-Spektrum abgeschwächt noch vorhanden. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit bieten oberflächeninduzierte Zustände mit Δ_7^5 -Symmetrie. In Figur 7.4 ist zu sehen, daß dieser Peak auch bei höheren Photonenenergien auftritt, wobei seine Intensität stark anwächst. Die Spinpolarisation wird generell mit wachsender Photonenenergie immer geringer. Dies und die fehlende Dispersion deuten darauf hin, daß oberhalb ca. 15eV die Spektren im wesentlichen dreidimensionale Zustandsdichtepeaks zeigen. Nahe der Fermienergie ist eine so hohe Zustandsdichte jedoch nach der Volumenbandstruktur nicht zu erwarten. Möglicherweise spielt die Rekonstruktion der Oberfläche hier eine Rolle. In diesem Falle wäre die erwähnte Zustandsdichte bei E_F nahe der Oberfläche lokalisiert, und eine Resonanz wäre eine wahrscheinliche Erklärung für den positiv polarisierten Peak am Fermi-niveau.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Photoemissionsspektren von TaC zwei Spin-Bahn-aufgespaltene Zustände mit dem erwarteten Vorzeichen in der Spinpolarisation zeigen, die energetisch zur relativistischen Volumenbandstruktur nur passen, wenn in dieser das Fermi-Niveau um ca. 1.3 eV angehoben wird. Die Aufspaltung beträgt ca. 0.45eV. Das Verschwinden dieser Übergänge bei bestimmten Photonenenergien deutet auf Band 8 als Endzustandsband hin. Bei $h\nu=14\text{eV}$ ist so gut wie

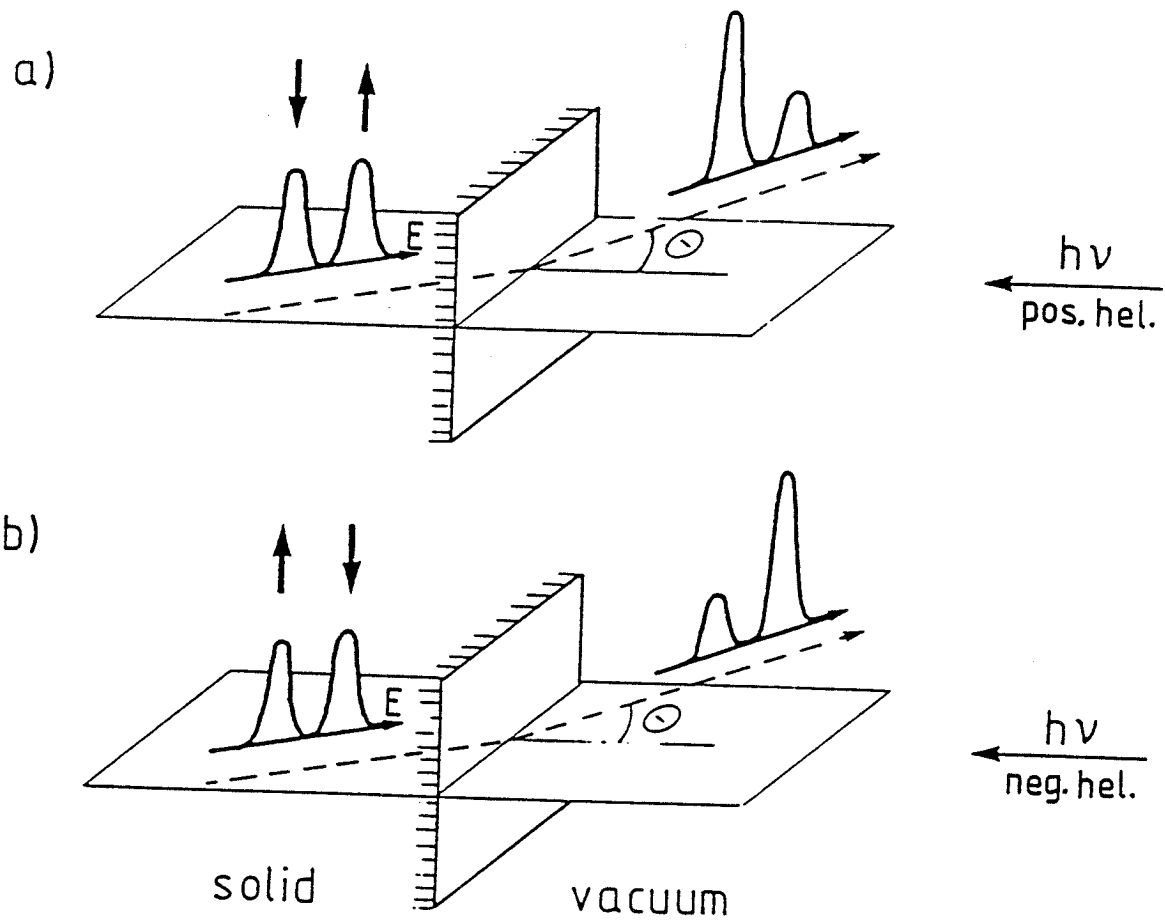
keine Polarisation mehr zu sehen, und die Peaks zeigen keine Dispersion bis $h\nu=30\text{eV}$. Dieses Verhalten läßt auf Zustandsdichtepeaks schließen. Bei Photonenenergien unterhalb 14eV sind schwache, aber deutlich polarisierte Peaks bei Bindungsenergien bis 2 eV zu sehen. Diese lassen sich nicht durch direkte Volumen-Interband-Anregungen interpretieren. Wahrscheinlich stammen sie von Zuständen, die durch Kohlenstofflücken induziert werden. Eine positiv polarisierte Struktur unmittelbar an der Fermikante könnte auf eine Oberflächenresonanz zurückzuführen sein.

8. Spinabhängige Intensitäten bei nicht-senkrechter Emission von Pt(111)

In diesem Kapitel sollen Experimente vorgestellt werden, die ein Beispiel für den Einfluß der Streuung der angeregten Elektronen an der Oberfläche auf die Meßergebnisse darstellen. In Abschnitt 2. wurde gesagt, daß im allgemeinen die Spinpolarisation durch die Transmission ins Vakuum geändert wird. Eine Ausnahme bildet die senkrechte Emission. Diese Geometrie wurde bei den bisherigen Messungen gewählt, um ausschließlich den Einfluß der Anregung auf die Polarisation zu studieren. Geht man zu nichtsenkrechtem Elektronenabgriff über, tragen beide Effekte zum Meßergebnis bei, und die Interpretation wird schwieriger. Bei einem allgemeinen $\underline{k}$ -Vektor der angeregten Elektronen läßt sich wie in der Σ -Richtung (Abschnitt 6.) der Betrag der Polarisation nur durch die Berechnung von Übergangsmatrixelementen aus den genauen Wellenfunktionen vorhersagen. Zusätzlich ist nun auch die Richtung des $\underline{p}$ -Vektors unbekannt. Dazu kommt die Änderung der Polarisation durch die Oberflächenstreuung. Es gibt bisher keine Rechnungen hierzu und auch kaum Experimente. Oepen /1986b/ hat Polarisationsmessungen an Pt(111) in der TKL-Spiegelebene durchgeführt, wo zumindest eine Komponente der Polarisation aus Symmetriegründen verschwindet. Dabei wurde eine Drehung des $\underline{p}$ -Vektors innerhalb der Spiegelebene in Abhängigkeit von der Photonenenergie festgestellt bei Übergängen aus gleichbleibenden Anfangszustandsbändern.

Die Oberflächenstreuung hat jedoch nicht nur Einfluß auf die Spinpolarisation, sondern spinabhängig auch auf die im Außenraum beobachteten Elektronenintensitäten. Auf diesen Effekt wurde bereits in Abschnitt 2.3 hingewiesen. Zum erstenmal nachgewiesen wurde er von Oepen et al. /1986a/. Im Folgenden werden diese Asymmetrien näher untersucht.

Zur Erklärung für die Ursache der Intensitätsasymmetrien soll ein einfaches Beispiel betrachtet werden, wie in Figur 8.1 skizziert (oberes Teilbild). Zwei energetisch getrennte Übergänge, angeregt durch zirkular polarisiertes Licht, sollen gleich intensiv



Figur 8.1: Prinzipskizze zur Verdeutlichung der Intensitätsasymmetrien bei nicht-senkrechter Emission. Die Erklärung erfolgt im Text.

und vollständig entgegengesetzt polarisiert sein, wobei die Pfeile über den Peaks die Richtungen der Polarisationsvektoren darstellen. An der Oberfläche wird durch Mehrfachstreuung ein Teil der Elektronen in den Kristall zurückreflektiert, ein anderer gelangt ins Vakuum. Das Streupotential ist aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung spinabhängig. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für Elektronen mit Spin $|\alpha\rangle$ und mit Spin $|\beta\rangle$, aus der Richtung $\underline{k}$ im Kristall in die Richtung $\underline{k}'$ im Außenraum gestreut zu werden, unterschiedlich ist. Infolgedessen werden im Detektor zum Beispiel mehr $|\alpha\rangle$ -Elektronen beobachtet als $|\beta\rangle$ -Elektronen, wie in der Skizze angedeutet. Die beiden Peaks sind nicht mehr gleich hoch. Im unteren Teilbild ist die Situation gezeigt, wenn die Helizität des Lichtes umgedreht wird. Die Polarisation der angeregten Elektronen kehrt sich um. Da sich die Streuverhältnisse auf einer Skala von mehreren eV ändern wie bei LEED, wird sich das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks im Detektor, wenn sie energetisch nahe beieinanderliegen, gegenüber dem ersten Fall umkehren.

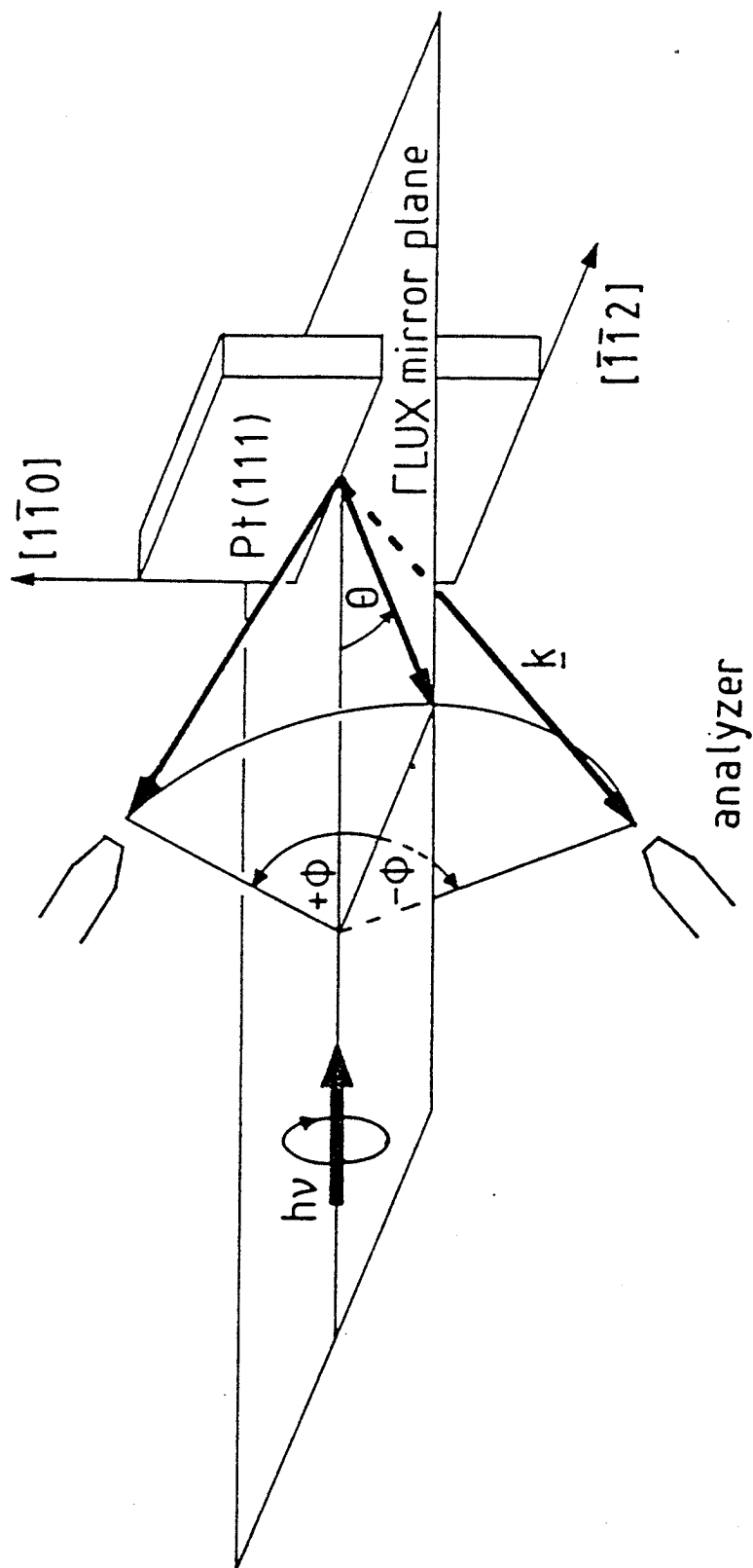
Als Maß für diesen Effekt betrachtet man die Intensitätsasymmetrie, die normierte Differenz der Elektronenintensitäten mit Licht positiver (I^+) und negativer Helizität (I^-) bei gleichen Photonenflüssen:

$$A_{\underline{k}\underline{k}'}(\underline{P}_0) = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} . \quad (8.1)$$

Um diesen Streueffekt unabhängig von der Polarisation $\underline{P}_0$ der Elektronen im Kristallinneren zu betrachten, definiert man einen Asymmetrievektor $\underline{A}_{\underline{k}\underline{k}'}$, wie folgt:

$$\underline{A}_{\underline{k}\underline{k}'} \cdot \underline{P}_0 = A_{\underline{k}\underline{k}'}(\underline{P}_0) . \quad (8.2)$$

Damit kann man einige Symmetriebetrachtungen mit Hilfe von Figur 8.2 anstellen, die die Streugeometrie zeigt. Die Emissionsrichtung ist durch Polarwinkel Θ und Azimuthwinkel $+\Phi$ bezüglich einer Kristallspiegelebene charakterisiert. Im tatsächlichen Experiment wird das Spektrometer in einer horizontalen Ebene um



scattering geometry

Figur 8.2: Skizze zur Streugeometrie bei senkrechtem Lichteinfall, aber Elektronendetektion außerhalb der Normalen. Die Emissionsrichtung wird durch den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel ϕ zur Γ LUX-Spiegelebene charakterisiert.

den Polarwinkel gedreht, während der Azimuthwinkel durch Rotation der Probe um ihre Normale variiert wird. Aus zeichnerischen Gründen wurde hier die äquivalente Darstellung mit einer feststehenden Kristallspiegelebene gewählt.

Geht man zu dem Azimuthwinkel $-\Phi$ über, so kommt das einer Spiegelung gleich, hier an der Γ LUX-Ebene. Sowohl $\underline{A}_{\underline{k}\underline{k}}$ als auch $\underline{P}_0$ sind axiale Vektoren. Bei einem axialen Vektor bleiben Komponenten senkrecht zur Spiegelebene bei der Spiegeloperation erhalten, während die Parallelkomponenten invertiert werden. Beide Vektoren transformieren also gleich, so daß ihr Skalarprodukt unverändert bleibt. Zusätzlich dreht jedoch die Spiegelung auch die Lichthelizität um, da der Photonenspin ebenfalls ein axialer Vektor ist und parallel zur Spiegelebene steht. Dies muß rückgängig gemacht werden, damit die Asymmetrie in beiden Fällen gleich definiert ist. Mit der Umkehrung der Helizität wird auch $\underline{P}_0$ invertiert, wie schon früher festgestellt. Insgesamt erhält das Skalarprodukt aus $\underline{A}$ und $\underline{P}_0$ damit ein entgegengesetztes Vorzeichen bei unverändertem Betrag. Folglich ist die Asymmetrie eine antisymmetrische Funktion des Azimuthwinkels Φ :

$$A(-\Phi) = -A(+\Phi) \quad (8.3)$$

Daraus läßt sich weiter ableiten, daß

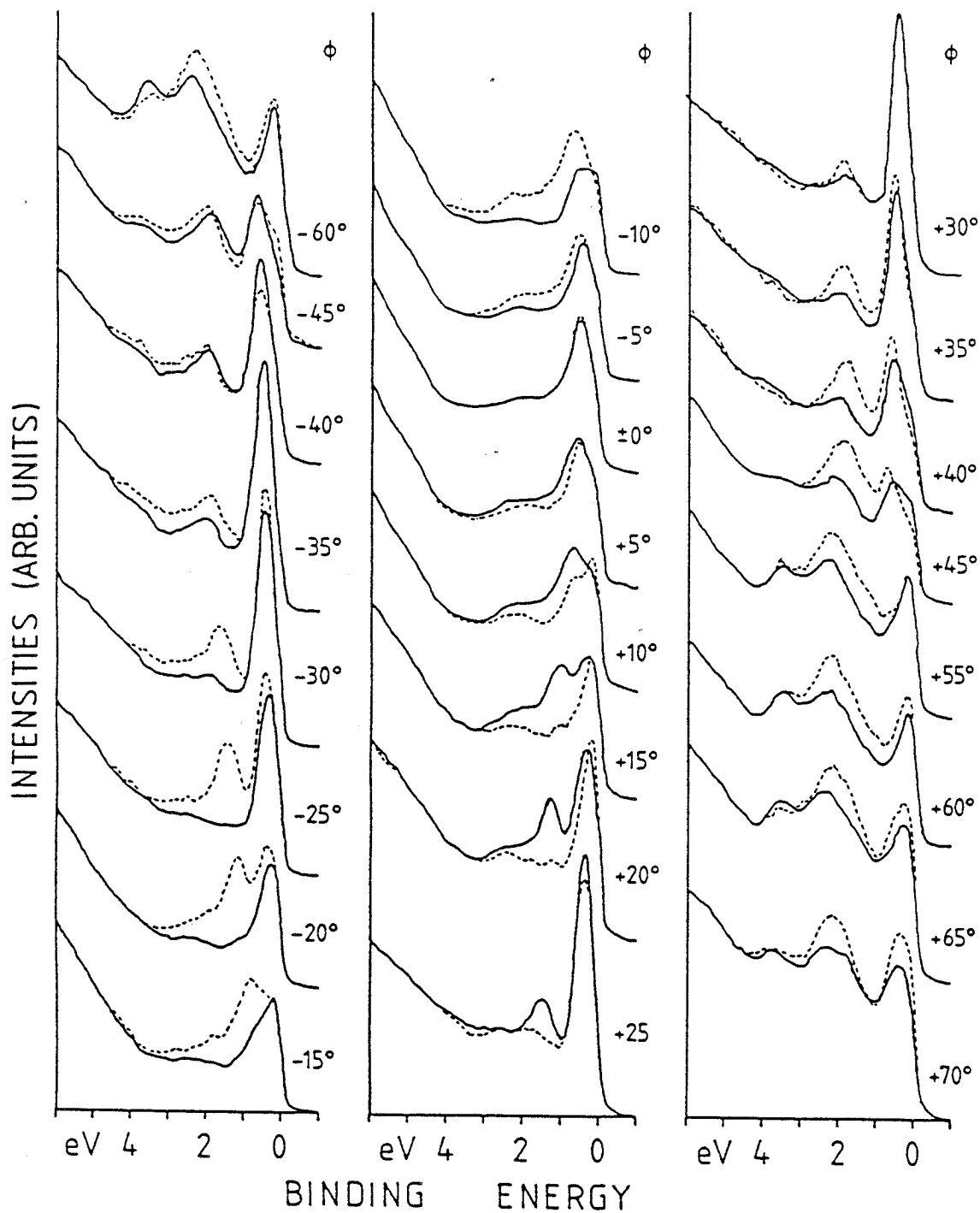
- i) die Asymmetrie in der Spiegelebene verschwindet:

$$A(\Phi=0) \equiv 0,$$

- ii) und zwar insbesondere auch bei senkrechter Emission:

$$A(\Theta=0) \equiv 0.$$

Um diese Aussagen zu verifizieren, wurde eine Serie von Intensitätsspektren mit Licht beider Helizitäten ($h\nu = 18$ eV) und variablem Azimuthwinkel aufgenommen ($\Theta = 62^\circ$). Sie sind in Figur 8.3 zu sehen. Die durchgezogen und gestrichelten Linien stellen die Spektren mit positiver bzw. negativer Lichthelizität dar. Bei $\Phi = 0^\circ$ liegt der $\underline{k}$ -Vektor der emittierten Elektronen in der Γ LUX-Spiegelebene. Einige Strukturen zeigen bei bestimmten Winkeln beträchtliche Intensitätsunterschiede. Man erkennt auch schon

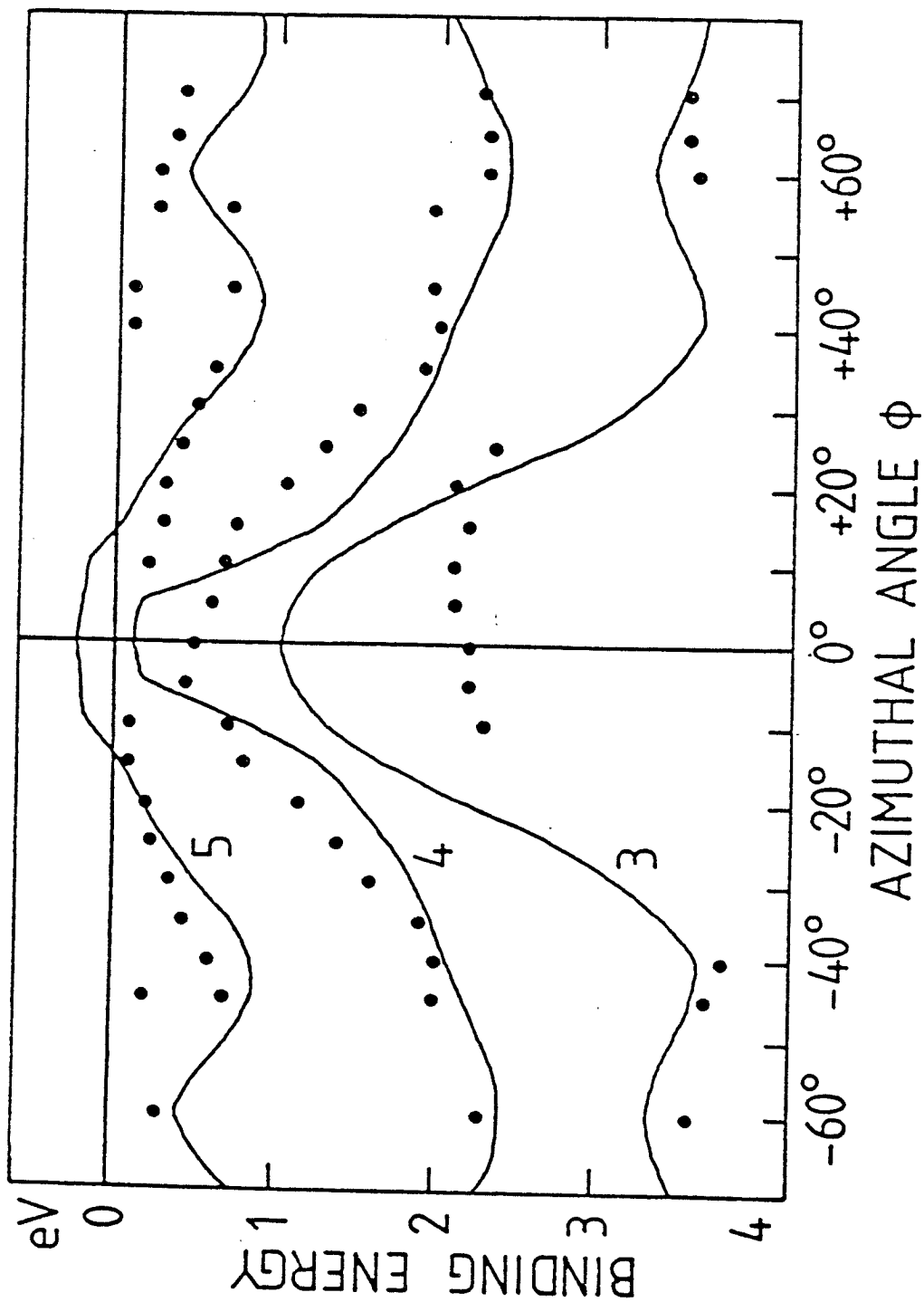


Figur 8.3: Intensitätsspektren bei 18 eV Photonenenergie und Polarwinkel $\Theta=62^\circ$ mit senkrechtem Lichteinfall auf eine Pt(111)-Fläche für eine Reihe von Azimuthwinkeln. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien stellen die Spektren mit Licht positiver bzw. negativer Helizität dar.

qualitativ, daß bei positiven und negativen Winkeln sich die Verhältnisse umkehren.

Zunächst soll versucht werden, die verschiedenen Peaks zu identifizieren. Dazu wurden mit dem LCAO-Modell die Anfangsenergien der möglichen Anregungen in Abhängigkeit vom Azimutwinkel Θ berechnet. In die Rechnung ging außer Θ und Φ die aus der Länge der Spektren ermittelte Austrittsarbeit von $\Phi_A = 5.6 \text{ eV}$ ein. Weiter mußten wieder Annahmen bezüglich der Endzustände gemacht werden. Die mit dem LCAO-Modell interpolierten Grundzustandsbänder oberhalb der Fermienergie zeigten bei den in Frage kommenden Endzustandsenergien und Wellenvektoren teilweise Bandlücken. Bei realistischen angeregten Zuständen sollten diese jedoch geschlossen werden durch Aufhebung der nach der Form der Grundzustandsbänder recht ausgeprägten Hybridisierung (siehe auch Abschnitt 5.2) /Hora und Scheffler 1984/. In den Spektren gibt es keine Anhaltspunkte für dramatische Intensitätsvariationen von Peaks infolge von Bandlücken bei kleinen Änderungen des Azimutwinkels. Die Anzahl der Strukturen weist auch nicht auf die Beiträge von mehr als einem Endzustandsband hin. Aus diesen Gründen erschien ein parabolisches Band hier als die bessere Näherung. Es wurde wieder die in Figur 5.1 mit allen Ästen eingetragene Parabel mit Minimalenergie $E_0 = -1.5 \text{ eV}$ und effektiver Masse $m^* = 1.15 m_e$ verwendet.

Figur 8.4 zeigt die aufgrund der LCAO-Ergebnisse erwarteten Energien der Anfangszustände möglicher Übergänge in Abhängigkeit vom Azimutwinkel Φ (durchgezogene Linien). Die Kurven zeigen die erwartete Symmetrie bezüglich der Kristall-Spiegelebene ($\Phi = 0^\circ$). Die energetische Lage der experimentell gefundenen Peaks ist durch Punkte markiert. Man erkennt trotz der Unsicherheiten in der Rechnung zum größten Teil gute Übereinstimmung, so daß die Ursprungsbänder der Elektronen mit einiger Sicherheit identifiziert werden können. Die Zahlen an den Linien geben die Nummer des jeweiligen Bandes mit wachsender Energie etwa zwischen Γ und K an. Deutliche Abweichungen sind vor allem bei den Peaks mit ca. 2 eV Bindungsenergie um $\Phi = 0^\circ$



Figur 8.4: Bindungsenergien der Peaks aus den Spektren 8.3 in Abhängigkeit vom Azimutwinkel. Die Linien zeigen die theoretisch erwartete Dispersion der Übergänge in eine Parabel mit $E_0 = -1.5$ eV und $m^* = 1.15 m_e$ (s. Figur 5.1).

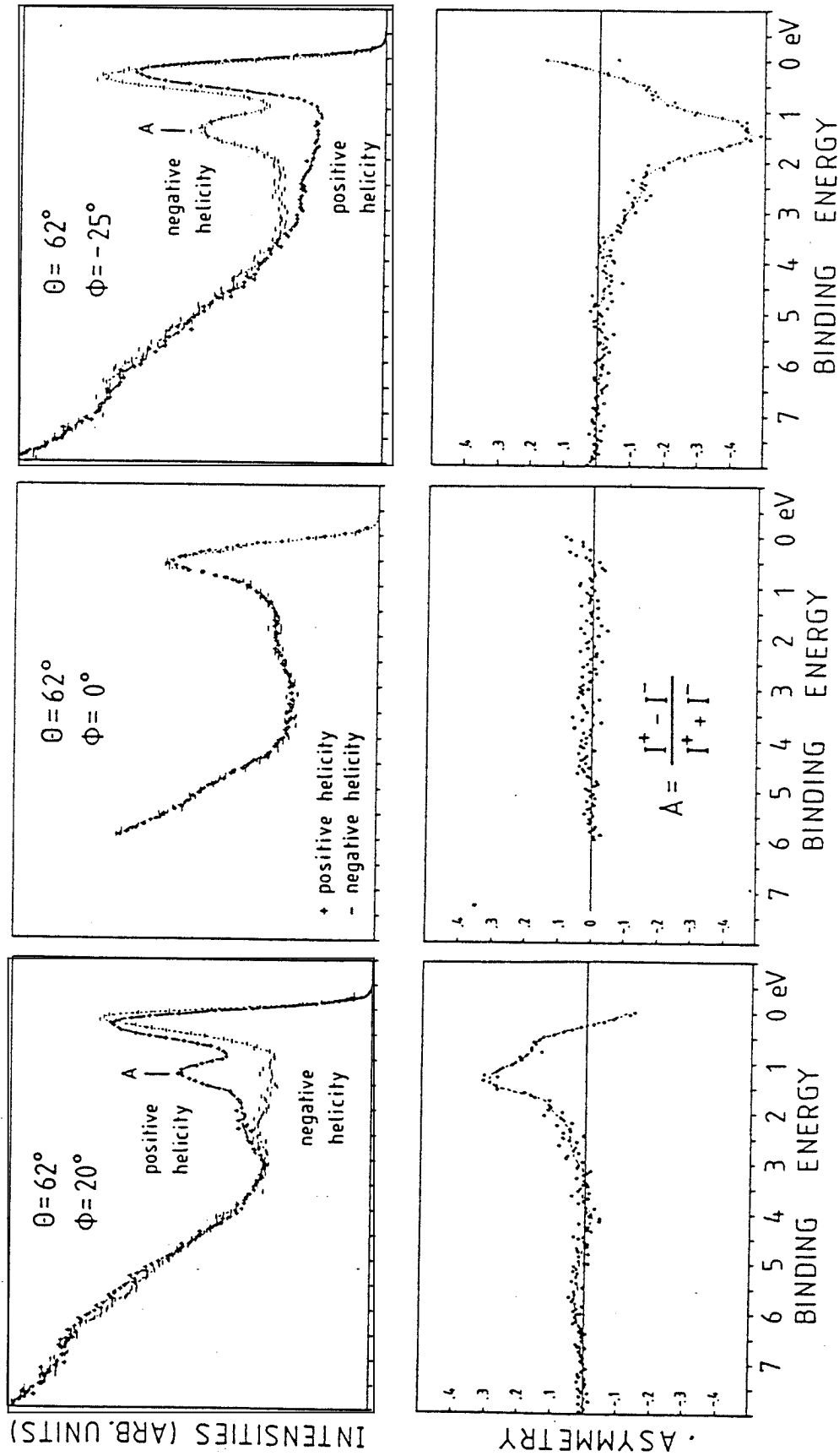
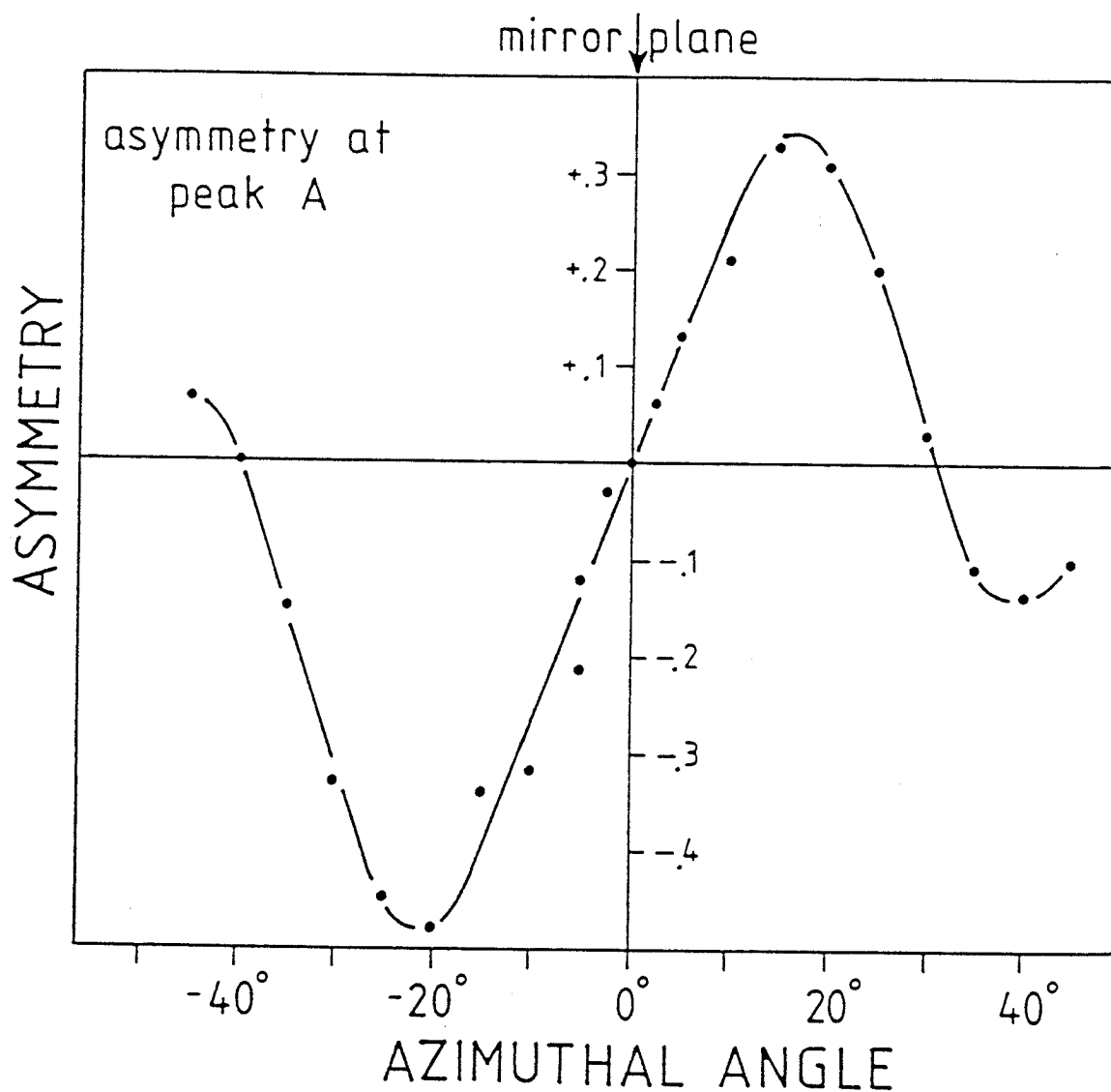


Figure 8.5: Drei Spektren aus Figur 8.3 mit den Intensitätsasymmetrien. In der Spiegelebene verschwindet die Asymmetrie im Rahmen des statistischen Fehlers (8.5b). Bei $\phi = +20^\circ$ (8.5a) und $\phi = -25^\circ$ (8.5c) sind die Asymmetrien ungefähr entgegengesetzt gleich.

zu sehen. Die zugehörigen $\underline{k}$ -Vektoren liegen in der Nähe von X , wo das in Frage kommende Band 3 ein energetisches Maximum besitzt. Die gemessenen Peaks bei $\Phi \approx \pm 45^\circ$ nahe der Fermienergie könnten von Band 6 stammen. Nach den Rechnungen liegt dieses Band hier zwar knapp oberhalb E_F , weist aber ein energetisches Minimum in Abhängigkeit von Φ auf.

Wenn man sich noch einmal Figur 8.3 ansieht, erkennt man die ausgeprägtesten Asymmetrien bei der Struktur mit ca. 1.5 eV Bindungsenergie bei Winkeln um $\Phi \approx \pm 20^\circ$. Nach Figur 8.4 gehören sie zu Übergängen aus Band 4. Dieser Peak wird im Folgenden näher betrachtet. Er ist mit dem Buchstaben A gekennzeichnet in der Figur 8.5, die drei Spektren noch einmal genauer zeigt, und zwar bei $\Phi = 0^\circ$, $\Phi = +20^\circ$ und $\Phi = -25^\circ$. Hier ist auch die Asymmetrie mit aufgetragen, berechnet nach (7.1). In der Spiegelebene ($\Phi = 0^\circ$) verschwindet sie im Rahmen der Meßgenauigkeit. In den beiden anderen Spektren zeigt der Peak A dagegen Intensitätsasymmetrien bis zu fast 50% im Betrag. Er ist in den Intensitätsspektren bei jeweils einer Helizität völlig im Untergrund verschwunden. Die Spektren mit $\Phi = +20^\circ$ und $\Phi = -25^\circ$ sehen sehr ähnlich aus, aber die Helizitäten sind vertauscht. Daß die beiden Winkel betragsmäßig nicht genau gleich sind, liegt an der verhältnismäßig schlechten Reproduzierbarkeit der Geometrie mit dem damals verwendeten Manipulator. Insbesondere bei betragsmäßig großen Azimuthwinkeln bestanden Unsicherheiten bezüglich Φ , und infolge gekoppelter Bewegungen wurde hier möglicherweise der Kristall etwas um eine horizontale Achse parallel zur Probenoberfläche gekippt. Da die Asymmetrie empfindlich auf kleine Winkeländerungen reagieren kann, ist dies vermutlich die Ursache dafür, daß bei $\Phi = \pm 60^\circ$ die Asymmetrie nicht verschwindet, obwohl der Wellenvektor der emittierten Elektronen hier wieder in einer Kristallspiegelebene liegen sollte. Bei dem Betrage nach kleineren Azimuthwinkeln sollten solche Geometriefehler jedoch eine wesentlich kleinere Rolle spielen.

Die Asymmetrie des Peaks A wurde noch einmal gesondert aufgetragen in Abhängigkeit vom Azimuthwinkel Φ (Figur 8.6). Sie zeigt tatsächlich die geforderte Antisymmetrie bezüglich



Figur 8.6: Asymmetrie des in Figur 8.5 mit A gekennzeichneten Peaks in Abhängigkeit vom Azimuthwinkel. Der Peak entsteht durch Anregung von Elektronen aus Band 4 (s. Figur 8.4). Die Kurve zeigt antisymmetrisches Verhalten bezüglich der Spiegelebene ($\Phi=0^\circ$).

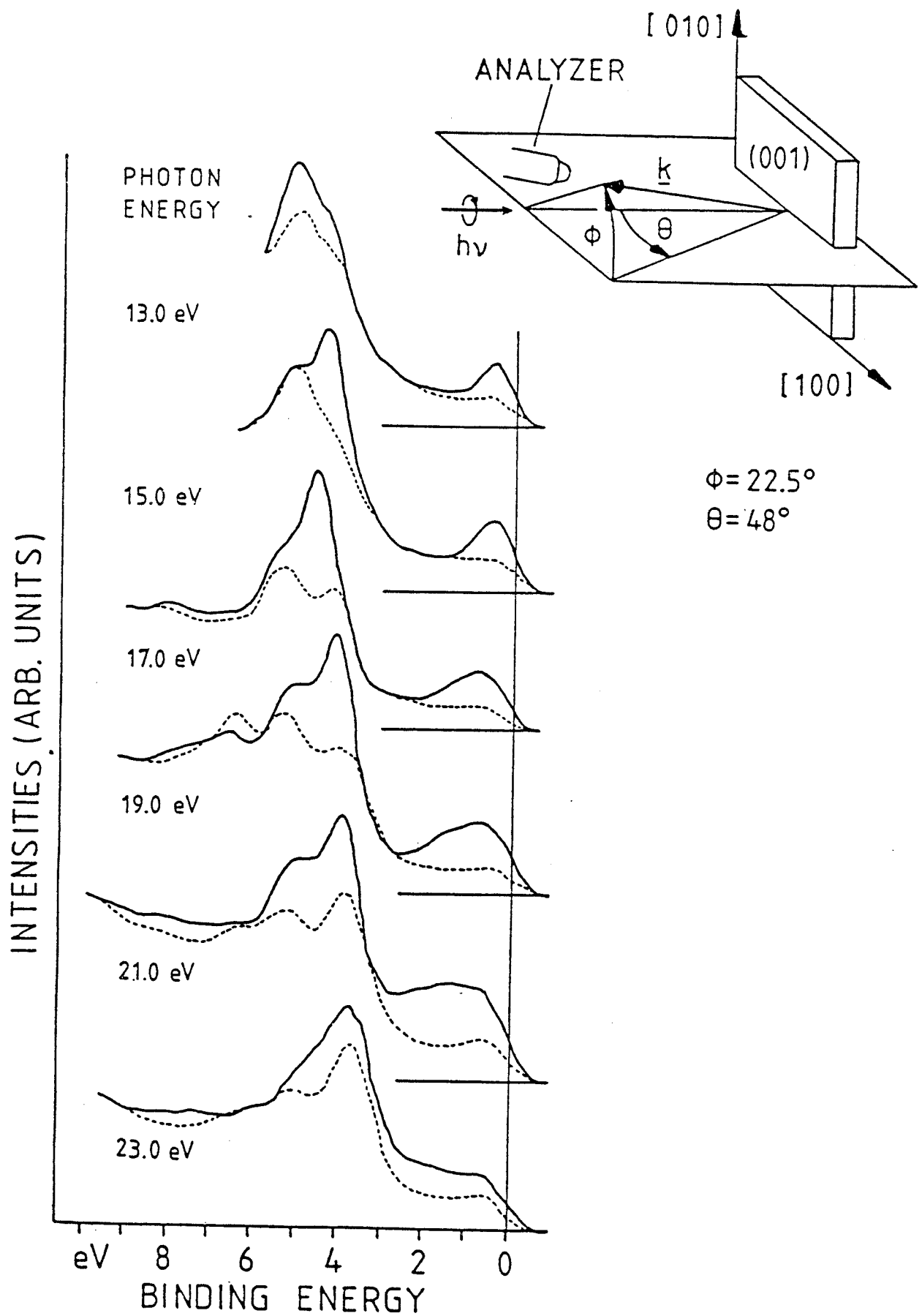
der Spiegelebene. Die Abweichungen sind vermutlich wieder durch Geometriefehler bedingt. Man erkennt, daß die Werte bei $\Phi=+20^\circ$ und $\Phi=-25^\circ$ auch hier äquivalent zueinander bezüglich der Betragsmaxima der Asymmetrie liegen. Die verschiedenen Beträge in der Asymmetrie mögen zum Teil auch in nicht ganz gleichen Zirkularitäten bei Licht positiver und negativer Helizität liegen. Die Voraussetzungen für derartig ausgeprägte Intensitätsasymmetrien sind nach dem oben Gesagten, daß

- (i) die angeregten Elektronen hochgradig polarisiert sind,
- (ii) die Spinselektion durch die Oberflächenstreuung sehr ausgeprägt ist, dh. $|\underline{A}_{kk}| \approx 1$
- (iii) und beide Vektoren $\underline{P}_0$ und $\underline{A}_{kk}$ annähernd parallel oder antiparallel zueinander stehen.

Nach den Polarisationsmessungen aus Abschnitt 5 ist wohl kaum eine Polarisation von wesentlich mehr als 60% zu erwarten. Dies bedeutet, daß im Maximum der Asymmetrie von fast 50% der Asymmetrievektor einen Betrag von $|\underline{A}_{kk}| \geq 0.8$ besitzen muß, selbst wenn $\underline{P}_0$ und $\underline{A}_{kk}$ exakt parallel stehen.

Die Übergänge aus Band 5 erfüllen die obigen Bedingungen offensichtlich nicht alle, denn die Spektren zeigen bei ihnen keine ausgeprägte Asymmetrie. Es ist nicht zu vermuten, daß die Polarisation hier wesentlich kleiner ist als bei Band 4. Oepen /1986b/ hat diese Übergänge in der FLUX-Spiegelebene bei kleineren Photonenenergien beobachtet und ausgeprägte Polarisation gefunden. Auch bei senkrechter Emission von der Pt(111)-Fläche wurden gerade bei den Bändern 5 und 6 die höchsten Polarisationswerte gemessen. Der Asymmetrievektor ändert sich vermutlich nicht wesentlich bei Energiedifferenzen zwischen 1 und 2 eV, wie weiter unten in einem Beispiel gezeigt wird. Die einzige verbleibende Erklärung ist, daß der Polarisationsvektor bei den aus Band 5 angeregten Elektronen annähernd senkrecht zum Asymmetrievektor steht.

Figur 8.7 zeigt Intensitätsspektren nicht-senkrecht von einem TaC(100)-Kristall emittierter Elektronen. Wieder wurden Spektren mit Licht positiver und negativer Helizität aufgenommen. Anders als zuvor jedoch wird hier die Geometrie, also die Winkel



Figur 8.7: Intensitätsspektren bei nicht-senkrechter Emission von TaC(100) mit Licht positiver (—) und negativer (----) Helizität und verschiedener Photonenenergien. Die Streugeometrie zeigt die obere Skizze. Die verwendeten Emissionswinkel sind angegeben.

Θ und Φ , konstant gehalten und stattdessen die Photonenenergie variiert. In den Spektren ist deutlich Dispersion zu erkennen, auch Peakintensitäten ändern sich. Die ausgeprägte Asymmetrie ist im wesentlichen positiv. Es bestehen hier Unsicherheiten bezüglich der Normierung der Spektren beider Helizitäten auf gleiche Photonenflüsse. Auf die Beträge in der Asymmetrie kommt es in diesem Fall jedoch nicht an.

Es gibt zwei Gründe, diese Serie von Spektren hier zu zeigen. Zum einen dient sie als Beweis, daß es bei Variation der k_z -Komponenten parallel zur Kristalloberfläche deutliche Dispersion gibt, hier etwas mehr als ein Elektronenvolt. Diese Tatsache wurde in Abschnitt 7. bereits vorweggenommen und ist dort für die Interpretation von Bedeutung.

Zum anderen ist hier zu sehen, daß sich die Asymmetrie in den wesentlichen Zügen kaum ändert über einen weiten Photonenenergiebereich. Dies ist ein Beispiel dafür, daß sich die Eigenschaften der (Mehrfach-)Streuung an der Oberfläche, also der Asymmetrievektor auf einer Skala von mehreren Elektronenvolt ändert, wie es auch für LEED typisch ist. Damit dies wie hier im Experiment sichtbar wird, darf sich allerdings auch die Polarisation der angeregten Elektronen nicht zu schnell mit der Photonenenergie ändern, was nicht der Fall sein muß.

In diesem Abschnitt wurden Experimente vorgestellt, die die Transmission der angeregten Elektronen ins Vakuum zum Thema haben. Spineffekte können, wie gesehen, bei Emission außerhalb der Normalen auch ohne explizite Spindetektion beobachtet werden, sofern zirkular polarisiertes Licht zu Verfügung steht, nämlich spinabhängige Intensitäten. Intensitätsasymmetrien von bis zu 50% wurden gemessen, und das vorhergesagte antisymmetrische Verhalten der Asymmetrie bezüglich des Azimutwinkels zu einer Kristallspiegelebene konnte bestätigt werden. Führt man ähnliche Messungen bei kleineren Polarwinkeln Θ durch, sind zwar kleinere Asymmetrieeffekte zu erwarten, aber dafür wird der Polarisationsvektor der angeregten Elektronen weniger von dem bei senkrechter Emission abweichen, und die Identifizierung von Übergängen wird einfacher sein. Damit hat man eine Art qualitativen Spindetektor ohne explizite Spinmessung.

Anhang: BASIC-Programm für LCAO-Rechnungen

Die Rechnungen wurden auf einem HP4518 in compilierten BASIC durchgeführt. Nicht enthalten sind im aufgelisteten Programm die Teile zur Parameteroptimierung (Least Squares) und die Bildung der Linearkombinationen symmetrieadaptierter Basisfunktionen.

```

10  OPTION BASE 1
20  REAL K(3),K0(3),Inc(3),L(6),En(18),Enl(9),Eig(18,18,2),Band(9,57)
25  REAL Binc(6),Bstart(7)
30  COM /Param/ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,
      R, B,S,Xi,Etheta,Ephi
50  GOSUB Read_band
60  CALL Parameter
70  Step= .25 80 Etheta= 0                      ! Polarwinkel (bzgl. z) und
90  Ephi= 0   ! Azimuthwinkel (bzgl. x) der Spin-Quantisierungsachse
100 GINIT                                         ! Graphik-Initialisierung
110 GRAPHICS ON
120 LORG 5
130 CSIZE 2.2
140 Ymax= 1
150 Ymin= -11
155 Xmax= 12+14*SQR(2)+4*SQR(3) 160 WINDOW 0,Xmax,Ymin,Ymax
170 Xi= 0
175 X0= 0
180 FRAME
190 MOVE 0,0
200 DRAW 8,0
210 FOR Y=Ymin+1 TO Ymax-1
220 MOVE 0,Y
230 DRAW .1,Y
240 MOVE Xmax,Y
250 DRAW Xmax-.1,Y
260 NEXT Y
270 PENUP
280 Zaehl= 0                                     ! Zählvariable der k-Punkte
320 L(1)= 8                                     ! Bandstruktur auf 6 Linien:
330 L(2)= 4                                     ! 1: ΓX, 2: XW, 3: WL, 4: LΓ, 5: ΓK, 6: KX
340 L(3)= 4*SQR(2)                             ! L(l): Länge der Linie l
350 L(4)= 4*SQR(3)                             ! Bstart(l): Index des Beginns der Linie l in der
360 L(5)= 8*SQR(2)                             ! Bandstrukturmatrix Band
370 L(6)= 2*SQR(2)                             ! Bstart(7): Ende
380 Bstart(1)= 1                               ! Binc(l): Kehrwert des Abstandes benachbarter
390 Bstart(2)= 17                             ! k-Punkte in Band l
400 Bstart(3)= 25
410 Bstart(4)= 33
420 Bstart(5)= 41
430 Bstart(6)= 53
435 Bstart(7)= 57
440 Binc(1)= 2
450 Binc(2)= 2
460 Binc(3)= 2/SQR(2)
470 Binc(4)= 2/SQR(3)
480 Binc(5)= 2/SQR(2)
490 Binc(6)= 2/SQR(2)
500 FOR l=1 TO 6                               ! Bandstruktur-Linien 1-6
505   Startk= Bstart(l)
510   Endek= Bstart(l+1)
520   SELECT l
525   CASE 1
530     Inc(1)= 0                               ! Increment der Werte von kx, ky, kz
540     Inc(2)= 0                               ! k-Werte in Einheiten 2*pi/a/8

```

```

550     Inc(3)= 1
560     MAT K0= (0)                ! Startwerte von kx, ky, kz
570     Deltak= .5
580     CASE 2
590         Inc(1)= 0
600         Inc(2)= 1
610         Inc(3)= 0
620         K0(1)= 0
630         K0(1)= 0
640         K0(1)= 8
650         Deltak= .5
660     CASE 3
670         Inc(1)= 1
680         Inc(2)= 0
690         Inc(3)= -1
700         K0(1)= 0
710         K0(1)= 4
730         K0(1)= 8
740         Deltak= .5*SQR(2)
750     CASE 4
760         Inc(1)= -1
770         Inc(2)= -1
780         Inc(3)= -1
790         MAT K0= (4)
800         Deltak= .5*SQR(3)
810     CASE 5
820         Inc(1)= 0
830         Inc(2)= 1
840         Inc(3)= 1
850         MAT K0= (0)
860         Deltak= .5*SQR(2)
870     CASE 6
880         Inc(1)= -1
890         Inc(2)= -1
900         Inc(3)= 0
910         K0(1)= 2
920         K0(1)= 2
930         K0(1)= 8
940         Deltak= .5*SQR(2)
950     END SELECT
960     GOSUB Plot_band
970     MAT Inc= Inc/(SQR(DOT(Inc,Inc)))
980     FOR Kk=0 TO L(I) STEP Deltak
990         Zaehl= Zaehl+1           ! Zahl der berechneten k-Punkte
1000        FOR J=1 TO 3
1010            K(J)= K0(J)+Inc(J)*Kk           ! k-Vektor
1020        NEXT J ! Eig: Eigenvektoren
1030        CALL Energie(K(*),En(*),Eig(*))      ! En: Energieeigenwerte
1040        X= X0+Kk                             ! X-Koord. für Bildschirm
1050        FOR J=1 TO 9
1060            MOVE X,En(J)                    ! Bildschirmdarstellung
1070            DRAW X,En(J*2-1)                 ! der Ergebnisse
1080            MOVE X,En(J*2)                   ! Energien zweifach entartet
1090            LABEL "*" ! En(2*J-1)=En(2*J)
1100            En(J)= En(J*2-1)
1110            Verg= Kk*Binc(I)+.0000001 ! Berechnung der quadratischen
1120            Inte= INT(Verg)+Bstart(I) ! Abweichung: Sum
1130            Ev= Band(J,Inte)
1140            IF Inte<57 THEN
1150                Ev= Ev+(Band(J,Inte+1)-Band(Inte))*(Verg-INT(Verg))
1160            END IF

```

```

1170     IF J<=6 THEN Sum= Sum+(Ev-En(J*2-1))^2
1180     NEXT J
1190     XI=X
1200     NEXT Kk
1210     X0= X0+L(I)
1220     MOVE X0,Ymin
1230     DRAW X0,Ymax
1240     FOR Y=Ymin+1 TO Ymax-1
1250         MOVE X0-.1,Y
1260         DRAW X0+.1,Y
1270     NEXT Y
1280 NEXT I
1290 Sum= SQR(Sum/6/Zaehl) ! Wurzel aus mittl. quadrat. Abweichung
1300 PRINT Sum
1310 DUMP GRAPHICS
1320 STOP

```

```

1330 Read _ band:           ! Bandstruktur von Eckardt und Noffke aus
1340 RESTORE Bs             ! DATA-Statements ab 1660 Bs:
1350 FOR L=1 TO 9           ! 1. Index: Bandnr. nach wachsender Energie
1360     FOR I=1 TO 57      ! 2. Index: k-Punkt
1370         READ Band(L,I)
1380     NEXT I
1390 NEXT L
1400 FOR I=1 TO 57          ! Kreuzungen der Bänder 2/3
1410     IF Band(5,I)>Band(6,I) THEN ! und 5/6 rückgängig machen
1420         Dummy= Band(5,I)
1430         Band(5,I)= Band(6,I)
1440         Band(6,I)= Dummy
1450     END IF
1460     IF Band(2,I)>Band(3,I) THEN
1470         Dummy= Band(2,I)
1480         Band(2,I)= Band(3,I)
1490         Band(3,I)= Dummy
1500     END IF
1510 NEXT I
1520 RETURN
1540 Plot _ band:           ! Bandstruktur plotten
1550 LINE TYPE 4
1560 FOR L=1 TO 9
1570     PENUP
1580     FOR I=Startk TO Endek
1590         PLOT X0+Deltak*(I-Startk),Band(L,I)
1600     NEXT I
1610 NEXT L
1620 PENUP
1630 LINE TYPE 1
1640 RETURN

```

```

1660 Bs: !
1670 DATA .....

```

(Bandstrukturdaten von Eckardt und Noffke)

```

2050 DATA .....

```

```

2090 SUB Fsym(K(*),F(*))      ! Berechnung der Symmetrisierungs-
2100 COM /Kfv/ Kv(6,3), Fv(6,4) ! Faktoren für beliebige k

```

```

2110 Sd=0
2120 MAT F=(0)
2130 FOR I=1 to 6
2140   D=1/(K(1)-Kv(I,1))^2+(K(2)-Kv(I,2))^2+(K(3)-Kv(I,3))^2+1.E-40)
2150   Sd=Sd+D
2160   FOR J=1 to 4
2170     F(J)=F(J)+D*Fv(I,J)
2180   NEXT J
2190 NEXT I
2200 MAT F= F/(Sd)
2210 SUBEND

2250 SUB Kfvinit      ! Kv: Koordinaten der hochsymm. Pkt. I'XLKWK'
2260 COM /Kfv/ Kv(6,3), Fv(6,4)
2270 DATA 0,0,0,0,0,8,4,4,4,0,6,6,0,4,8,2,2,8
2275 DATA 1,0,0,0,1,1,0,0,1,0,1,0,1,0,1,1,1,1,1,1,0
2280 READ Kv(*), Fv(*)      ! Fv: Symmetr.-Fakt. der ebenen Wellen 1-4
2290 SUBEND                ! an hochsymm. Punkten

2330 SUB Ksort(K(*))      ! k so wählen, daß 0<=kx<=ky<=kz
2340 FOR I=1 TO 3
2350   K(I)= ABS(K(I))
2360 NEXT I
2370 MAT SORT K(*)
2380 SUBEND

2450 DEF FNJ2(X)          ! sphär. Bessifunktion 2. Ordnung
2460 IF ABS(X)<.5 THEN
2470   Z= X*X
2480   RETURN (((1./7560.-Z/498960.)*Z-1./210.)*Z+1./15.)*Z
2490 ELSE
2500   RETURN SIN(X)/X*(3/(X*X)-1) -COS(X)*3/(X*X)
2510 END IF
2520 FNEND

2640 SUB Matrix(K(*),A(*)   ! Berechnung der Hamiltonmatrix A(k)
2650 COM /Param/ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,R,
      B,S,Xi,Etheta,Ephi
2660 REAL Kpw(4,3),F(4)
2670 DATA 0,0,0,0,0,-2,-1,-1,-1,1,-1,-1
2680 READ Kpw(*)          ! Rez. Gittervekt. in ebenen Wellen 1-4
2690 MAT Kpw= Kpw*(8)
2700 CALL Ksort(K(*))
2710 CALL Fsym(K(*),F(*))
2720 Ct= COS(Etheta)      ! Abkürzungen
2730 St= SIN(Etheta)
2740 Cp= COS(Ephi)
2750 Sp= SIN(Ephi)
2780 FOR I=1 TO 4
2790   Ki= SQR((K(1)+Kpw(I,1))^2+(K(2)+Kpw(I,2))^2+(K(3)+Kpw(I,3))^2)
2800   A(I,I,1)= V000+Ki*Ki*Alfa+(FNJ2(Ki*R))^2*S
2810   IF I=4 THEN 2950
2820   FOR J=I+1 TO 4
2830     Kj= SQR((K(1)+Kpw(J,1))^2+(K(2)+Kpw(J,2))^2+(K(3)+Kpw(J,3))^2)
2840     Pp=0
2850     ON ERROR GOTO 2880

```

```

2860      Pk= (K(1)+Kpw(I,1))*(K(1)+Kpw(J,1))+(K(2)+Kpw(I,2))*(K(2)
2870      +Kpw(J,2))+(K(3)+Kpw(I,3))*(K(3)+Kpw(J,3))/Kj/Ki
2880      Pp= .5*(3*Pk*Pk-1)
2890      OFF ERROR
2900      IF (I=1 AND J=2) OR (I=3 AND J=4) THEN
2910          A(I,J,1)=F(I)*F(J)*(V200+S*FNJ2(Ki*R)*FNJ2(Kj*R)*Pp)
2920      ELSE
2930          A(I,J,1)=F(I)*F(J)*(V111+S*FNJ2(Ki*R)*FNJ2(Kj*R)*Pp)
2940      END IF
2950      NEXT J
2960      IF Ki=0 THEN
2970          FOR J=5 TO 9
2980              A(I,J,1)=0
2990          NEXT J
3000      ELSE
3010          Aij=B*FNJ2(Ki*R)
3020          FOR J=1 TO 3
3030              Jj=J+1
3040              IF Jj=4 THEN Jj=1
3050              A(I,J+1,1)=Aij*(K(J)+Kpw(I,J))*(K(Jj)+Kpw(I,Jj))/(Ki*Ki)*F(I)
3060          NEXT J
3070          A(I,8,1)=Aij*((K(1)+Kpw(I,1))^2-((K(2)+Kpw(I,2))^2)/(2*Ki*Ki)*F(I)
3080          A(I,9,1)=Aij*(3*(K(3)+Kpw(I,3))^2/(Ki*Ki)-1)*F(I)*SQR(3)/6
3090      ENDIF
3100      NEXT I
3110      !
3120      Cx= COS(K(1)*PI/8)
3130      Cy= COS(K(2)*PI/8)
3140      Cz= COS(K(3)*PI/8)
3150      Sx= SIN(K(1)*PI/8)
3160      Sy= SIN(K(2)*PI/8)
3170      Sz= SIN(K(3)*PI/8)
3180      A(5,5,1)= E0-4*A1*Cx*Cy+4*A2*(Cy*Cz+Cz*Cx)
3190      A(6,6,1)= E0-4*A1*Cy*Cz+4*A2*(Cz*Cx+Cx*Cy)
3200      A(7,7,1)= E0-4*A1*Cz*Cx+4*A2*(Cx*Cy+Cy*Cz)
3210      A(8,8,1)= E0+Delta+4*A4*Cx*Cy-4*A5*(Cy*Cz+Cz*Cx)
3220      A(9,9,1)= E0+Delta-4/3*(A4+4*A5)*Cx*Cy+4/3*(2*A4-A5)*(Cy*Cz+Cz*Cx)
3230      A(5,6,1)= -4*A3*Sz*Sx
3240      A(5,7,1)= -4*A3*Sy*Sz
3250      A(5,8,1)= 0
3260      A(5,9,1)= -8/SQR(3)*A6*Sx*Sy
3270      A(6,7,1)= -4*A3*Sx*Sy
3280      A(6,8,1)= -4*A6*Sy*Sz
3290      A(6,9,1)= 4/SQR(3)*A6*Sy*Sz
3300      A(7,8,1)= 4*A6*Sz*Sx
3310      A(7,9,1)= 4/SQR(3)*A6*Sz*Sx
3320      A(8,9,1)= 4/SQR(3)*(A4+A5)*(Cy*Cz-Cz*Cx)
3330      FOR I=1 TO 9
3340          FOR J=I TO 9
3350              A(I+9,J+9,1)= A(I,J,1)
3360          NEXT J
3370      NEXT I
3380      A(5,6,2)= .5*St*Sp*Xi
3390      A(5,7,2)= -.5*St*Cp*Xi
3400      A(5,8,2)= Ct*Xi
3410      A(6,7,2)= .5*Ct*Xi
3420      A(6,8,2)= -.5*St*Cp*Xi
3430      A(6,9,2)= -SQR(3)*.5*St*Cp*Xi
3440      A(7,8,2)= -.5*St*Sp*Xi
3450      A(7,9,2)= SQR(3)*.5*St*Sp*Xi
3460      A(14,15,2)= -A(5,6,2) ! Matrix M*
3470      A(14,16,2)= -A(5,7,2)

```

```

3470 A(14,17,2)= -A(5,8,2)
3480 A(15,16,2)= -A(6,7,2)
3490 A(15,17,2)= -A(6,8,2)
3500 A(15,18,2)= -A(6,9,2)
3510 A(16,17,2)= -A(7,8,2)
3520 A(16,18,2)= -A(7,9,2)
3530 A(5,15,2)= .5*Ct*Sp*Xi
3540 A(5,16,2)= -.5*Ct*Cp*Xi
3550 A(5,17,2)= -St*Xi
3560 A(6,16,2)= -.5*St*Xi
3570 A(6,17,2)= -.5*Ct*Cp*Xi
3580 A(6,18,2)= -SQR(3)*.5*Ct*Cp*Xi
3590 A(7,17,2)= -.5*Ct*Sp*Xi
3600 A(7,18,2)= SQR(3)*.5*Ct*Sp*Xi
3610 A(5,15,1)= .5*Cp*Xi ! Matrix N Realteil
3620 A(5,16,1)= .5*Sp*Xi
3630 A(6,17,1)= .5*Sp*Xi
3640 A(6,18,1)= SQR(3)*.5*Sp*Xi
3650 A(7,17,1)= -.5*Cp*Xi
3660 A(7,18,1)= SQR(3)*.5*Cp*Xi
3670 A(6,14,2)= -A(5,15,2)
3680 A(7,14,2)= -A(5,16,2)
3690 A(8,14,2)= -A(5,17,2)
3700 A(7,15,2)= -A(6,16,2)
3710 A(8,15,2)= -A(6,17,2)
3720 A(9,15,2)= -A(6,18,2)
3730 A(8,16,2)= -A(7,17,2)
3740 A(9,16,2)= -A(7,18,2)
3750 A(6,14,1)= -A(5,15,1)
3760 A(7,14,1)= -A(5,16,1)
3770 A(8,15,1)= -A(6,17,1)
3780 A(9,15,1)= -A(6,18,1)
3790 A(8,16,1)= -A(7,17,1)
3800 A(9,16,1)= -A(7,18,1)
3810 FOR I=1 TO 17
3820   FOR J=I+1 TO 18
3830     A(J,I,1)= A(I,J,1)
3840     A(J,I,2)= -A(I,J,2)
3850   NEXT J
3860 NEXT I
3870 SUBEND

! 2. Hälfte der Matrix
! A ist hermitesch, dh. AT=A*
! nicht nötig für weitere Rechnung

! Matrix N Imaginärteil
! Matrix -N* Imaginärteil
! Matrix -N* Realteil

4000 SUB Jacobi(N,A(*),D(*),lerr,OPTIONAL V(*)) ! Diagonalisierung
4040 OPTION BASE 1 ! von A
4050 COM /Param/ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,R,
      B,S,Xi,Etheta,Ephi
4100 FOR K=1 TO N
4110 D(K)= A(K,K,1) ! Diagonalwerte von A, spätere Eigenwerte
4120 NEXT K
4130 IF NPAR=5 THEN ! NPAR: Parameterzahl von SUB Jacobi beim Aufruf
4140 MAT V= (0) ! Initialisierung von V (Eigenvektoren) als
4150 FOR K=1 TO N ! Einheitsmatrix
4160 V(K,K,1)= 1
4170 NEXT K
4180 END IF
4230 FOR It=1 to 50 ! Iterationsschleife
4240 Sm=0 ! Sm: Abbruchkriterium
4250 FOR I=1 TO N-1

```

```

4260     FOR J=I+1 TO N
4270         Sm= Sm+ABS(A(I,J,1))+ABS(A(I,J,2))
4280     NEXT J
4290 NEXT I
4300 IF Sm<1.E-4 THEN
4310     lerr=0
4320     SUBEXIT
4330 ENDIF
4340 Xmin=0
4350 IF It<4 THEN Xmin= Sm/(5*N*N)
4360 FOR I=1 TO N-1
4370     FOR J=I+1 TO N
4380         G= 100*ABS(A(I,J,1))
4390         IF It<4 THEN 4440
4400         IF ABS(D(I))+G<>ABS(D(I)) THEN 4430
4410         IF ABS(D(J))+G<>ABS(D(J)) THEN 4430
4420         A(I,J,1)=0
4430         IF ABS(A(I,J,2))<1.E-20 THEN A(I,J,2)=0
4440         Ab= SQR(A(I,J,1)*A(I,J,1)+A(I,J,2)*A(I,J,2))
4450         IF Ab <= Xmin THEN 5040
4460         H= D(J)-D(I)
4470         Theta= PI/4
4480         IF H<>0 THEN Theta= .5*ATN(2*Ab/H)*SGN(SGN(A(I,J,1))+.5)
4490         Phi= PI/4*SGN(A(I,J,2))
4500         IF A(I,J,1)<>0 THEN Phi= .5*ATN(A(I,J,2)/A(I,J,1))
4510         Co1= COS(Phi)*COS(Theta)
4520         Co2= SIN(Phi)*COS(Theta)
4530         Si1= COS(Phi)*SIN(Theta)
4540         Si2= SIN(Phi)*SIN(Theta)
4550         T*SIN(Theta)*COS(Theta)*(COS(2*Phi)*A(I,J,1)
            +SIN(2*Phi)*A(I,J,2))
4560         Di= D(I)
4570         D(I)= COS(Theta)^2*D(I)+SIN(Theta)^2*D(J)-T
4580         D(J)= COS(Theta)^2*D(J)+SIN(Theta)^2*Di+T
4590         D1= A(I,J,1)
4600         D2= A(I,J,2)
4610         A(I,J,1)= COS(2*Theta)*(D1*COS(2*Phi)+D2*SIN(2*Phi))
            -H/2*SIN(2*Theta)
4620         A(I,J,2)= D2*COS(2*Phi)-D1*SIN(2*Phi)
4630     IF I=1 THEN 4730
4640     FOR K=1 TO I-1
4650         T1= A(K,I,1)
4660         T2= A(K,I,2)
4670         T3= A(K,J,1)
4680         A(K,I,1)= Co1*T1-Co2*T2-Si1*T3-Si2*A(K,J,2)
4690         A(K,I,2)= Co2*T1+Co1*T2+Si2*T3-Si1*A(K,J,2)
4700         A(K,J,1)= Si1*T1-Si2*T2+Co1*T3+Co2*A(K,J,2)
4710         A(K,J,2)= Si2*T1+Si1*T2-Co2*T3+Co1*A(K,J,2)
4720     NEXT K
4730 IF I+1>J-1 THEN 4830
4740 FOR K=I+1 TO J-1
4750     T1= A(I,K,1)
4760     T2= A(I,K,2)
4770     T3= A(K,J,1)
4780     A(I,K,1)= Co1*T1+Co2*T2-Si1*T3-Si2*A(K,J,2)
4790     A(I,K,2)= -Co2*T1+Co1*T2-Si2*T3+Si1*A(K,J,2)
4800     A(K,J,1)= Si1*T1+Si2*T2+Co1*T3+Co2*A(K,J,2)
4810     A(K,J,2)= Si2*T1-Si1*T2-Co2*T3+Co1*A(K,J,2)
4820 NEXT K
4830 IF J=N THEN 4930
4840 FOR K=J+1 TO N
4850     T1= A(I,K,1)

```

```

4860      T2= A(I,K,2)
4870      T3= A(J,K,1)
4880      A(I,K,1)= Co1*T1+Co2*T2-Si1*T3+Si2*A(J,K,2)
4890      A(I,K,2)= -Co2*T1+Co1*T2-Si2*T3-Si1*A(J,K,2)
4900      A(J,K,1)= Si1*T1+Si2*T2+Co1*T3-Co2*A(J,K,2)
4910      A(J,K,2)= Si2*T1-Si1*T2-Co2*T3+Co1*A(J,K,2)
4920      NEXT K
4930      IF NPAR= 5
4940          FOR K=1 TO N      ! Gesamttransformations-Matrix aus
4950              T1= V(K,I,1)  ! Produkt der Elementartransf.-Matrizen
4960              T1= V(K,I,2)
4970              T1= V(K,J,1)
4980              V(K,I,1)= Co1*T1-Co2*T2-Si1*T3-Si2*V(K,J,2)
4990              V(K,I,2)= Co2*T1+Co1*T2+Si2*T3-Si1*V(K,J,2)
5000              V(K,J,1)= Si1*T1-Si2*T2+Co1*T3+Co2*V(K,J,2)
5010              V(K,J,2)= Si2*T1+Si1*T2-Co2*T3+Co1*V(K,J,2)
5020          NEXT K
5030      END IF
5040      NEXT J
5050      NEXT I
5060      NEXT It
5070      lerr= 2                ! Fehler: 50 Iterationsschritte
5080      SUBEND

```

```

5120      SUB Parameter          ! LCAO-Parameter lesen
5130      COM /Param/ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,R,
                    B,S,Xi,Var(*),Etheta,Ephi
5140      Pardat: DATA -2.345,-.105,.647,.142,.190,.272,.045,.337,.210,
                    -10.19,.404,.899,.380,24.4,4.97,.606
5150      RESTORE Pardat
5160      READ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,R,
                    B,S,Xi,Etheta,Ephi
5170      SUBEND

```

```

5250      SUB Energie(K(*),En(*),Eig(*))    ! Steuerprogramm für Energie-
5260      OPTION BASE 1                    ! und Eigenvektor-Berechnung
5270      COM /Param/ E0,Delta,A1,A2,A3,A4,A5,A6,Alfa,V000,V111,V200,R,
                    B,S,Xi,Etheta,Ephi
5290      REAL A(18,18,2),E(18)
5300      CALL Kfvinit
5310      CALL Matrix(K(*),A(*))
5320      CALL Jakobi(18,A(*),En(*),lerr,Eig(*))
5330      IF lerr<>9 THEN PRINT "lerr = ";lerr
5340      MAT SORT En(*)
5350      SUBEND

```

Referenzen

- Abate, E., M. Asdente /1965/: Phys. Rev. **140**, A1303
- Ackermann, B. 1985: Dissertation Uni. Duisburg
- Bare, S., K. Griffiths, P. Hofmann, D. King, G. Nyberg,
N. Richardson /1982/: Surface Science **120**, 367
- Bonzel, H.P., T. Fischer /1975a/: Surface Sci. **51**, 213
- Bonzel, H.P., C. Helms, S. Kelemen /1975b/:
Phys. Rev. Lett. **35**, 1237
- Broksch, H.-J., K. Bennemann /1985/: Surface Science **161**, 321
- Busch, G., M. Campagna, P. Cotti, H. Siegmann /1969/:
Phys. Rev. Lett. **22**, 597
- Comrie, C., R. Lambert /1976/: Chem. Soc. J.,
Faraday Trans. I **12**, 1659
- Conrath, D. et al. /1979/: Appl. Phys. **20**, 155
- Davisson, C., L. Germer /1929/: Phys. Rev. **33**, 760
- DiDio, R., D. Zehner, S.-C. Lui, E. Plummer /1986/: J. Vac.
Sci. Technol. A **4**, 1408
- Eckardt, H., J. Noffke /1984/: TU Clausthal, private Mitteilung
- Einstein, A. /1905/: Ann. Physik **17**, 132
- Eyers, A., /1984/: Dissertation, TU Berlin
- Eyers, A., F. Schäfers, G. Schönhense, U. Heinzmann,
H.P. Oepen, K. Hünlich, J. Kirschner, G. Borstel /1984/:
Phys. Rev. Lett. **52**, 1559
- Fan, H. /1945/: Phys. Rev. **68**, 43
- Fano, U. /1969/: Phys. Rev. **178**, 131
- Feder, R., J. Kirschner /1981/: Surface Sci. **103**, 75
- Ferrer, S., H.P. Bonzel /1982/: Surface Sci. **119**, 234
- Ferrer, S., K. Frank, B. Reihl /1985/: Surface Sci. **162**, 264
- Feuerbacher, B., B. Fitton /1973/: Phys. Rev. Lett. **30**, 923
- Fletcher, G., E. Wohlfarth /1951/: Philos. Mag. **42**, 106
- Garbe, J., D. Venus, S. Suga, C. Schneider, J. Kirschner /1986/:
Surf. Science **178**, 342
- Gerhardt, U., E. Dietz /1971/: Phys. Rev. Lett. **26**, 1477
- Ginatempo, B., P. Durham, B. Gyorffy, W. Temmerman /1985/:
Phys. Rev. Lett. **54**, 1581

- Gruzalski, G., D. Zehner, G. Ownby /1985/:
 Surface Sci. **157**, L395
- Gruzalski, G., D. Zehner /1986/: Phys. Rev. B **34**, 3841
- Hertz, H. /1887/: Ann. Physik **31**, 983
- Heinzmann, U., J. Kessler, J. Lorenz /1970/: Z. Physik **240**, 42
- Heinzmann, U., K. Jost, J. Kessler, B. Ohnemus /1972/:
 Z. Physik **251**, 354
- Himpsel, F., W. Steinmann /1975/: Phys. Rev. Lett. **35**, 1025
- Himpsel, F. /1983/: Advances in Physics **32**, 1
- Hora, R., M. Scheffler /1984/: Phys. Rev. B **29**, 692
- Hünlich, K. /1984/: Diplomarbeit, RWTH Aachen
- Ishida, H., K. Terakura /1986/: Phys. Rev. B **34**, 5719
- Jackman, T., J. Davies, D. Jackson, W. Unertl /1982/: Surface
 Science **120**, 389
- Jepson, D. /1979/: Phys. Rev. B **20**, 402
- Johansson, L., P. Stefan, M. Shek, A. Nørlund Christensen
 /1980/: Phys. Rev. B **22**, 1032
- Kellogg, G. /1985/: Phys. Rev. Lett. **55**, 2168
- Kessler, J. /1976/: Polarized Electrons (Springer, Berlin,
 Heidelberg, New York)
- Kirschner, J., R. Feder /1979/: Phys. Rev. Lett. **42**, 1008
- Kirschner, J., R. Feder, J. Wendelken /1981/:
 Phys. Rev. Lett. **47**, 614
- Kirschner, J., H. Oepen, H. Ibach /1983/: Appl. Phys. A **30**, 177
- Kirschner, J. /1985/: Polarized Electrons at Surfaces
 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York)
- Klein, B., D. Papaconstantopoulos, L. Boyer /1980/:
 Phys. Rev. B **22**, 1946
- Larsson, G., J. Pendry, L. Johansson /1985/:
 Surface Science **162**, 19
- Lindberg, P., L. Johansson, A. Christenson /1988/:
 Z. Physik B: Condensed Matter **69**, 521
- Lindström, J., L. Johansson, A. Callenäs, D. Law,
 A. Christensen /1987/: Phys. Rev. B **35**, 7891
- Mayer, H., H. Thomas /1957/: Z. Physik **147**, 419

- Miller, J., I. Lindau, W. Spicer /1981/: Surface Science **111**, 595
- Mott, N. /1932/: Proc. Roy. Soc. **135**, 429
- Müller, N., B. Kessler, B. Schmiedeskamp, G. Schönhense, U. Heinzmann /1987/: Solid State Commun. **61**, 187
- Noonan, J., H. Davis, G. Gruzalski /1987/: J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 787
- Oepen, H.P. /1984/: Dissertation, RWTH Aachen
- Oepen, H.P., K. Hünlich, J. Kirschner, A. Evers, F. Schäfers, G. Schönhense, U. Heinzmann /1985/: Phys. Rev. B **31**, 6846
- Oepen, H.P., K. Hünlich, J. Kirschner /1986a/: Phys. Rev. Lett. **56**, 496
- Oepen, H.P., K. Hünlich, J. Kirschner /1986b/: Solid State Commun. **59**, 521
- Pendry, J., D. Titterton /1977/: Commun. Physics **2**, 31
- Pierce, D., F. Meier /1976/: Phys. Rev. B **13**, 5484
- Pierce, D. et al. /1980/: Rev. Sci. Instr. **51**, 478
- Redinger, J., P. Weinberger, E. Wimmer, A. Neckel, A. Freeman /1985a/: Phys. Rev. B **32**, 6993
- Redinger, J. /1987/: Solid State Commun. **61**, 133
- Redinger, J., P. Weinberger /1987b/: Phys. Rev. B **35**, 5652
- Schäfers, F., W. Peatman, A. Evers, Ch. Heckenkamp, G. Schönhense, U. Heinzmann /1985/: Rev. Sci. Instr. **57**, 1032
- Schmiedeskamp, B., B. Kessler, N. Müller, G. Schönhense, U. Heinzmann /1988a/: Solid State Commun. (im Druck)
- Schmiedeskamp, B., B. Vogt, U. Heinzmann /1988b/: Phys. Rev. Lett. **60**, 651
- Schneider, C., J. Garbe, K. Bethke, J. Kirschner /1988/: in Vorbereitung
- Shull, C., C. Chase, F. Myers /1943/: Phys. Rev. **63**, 29
- Slater, J. /1965/: Quantum Theory of Molecules and Solids II, (McGraw-Hill, New York)
- Slater, J., G. Koster /1954/: Phys. Rev. **94**, 1498
- Smith, N., M. Traum /1973/: Phys. Rev. Lett. **31**, 1247
- Smith, N., L. Mattheiss /1974/: Phys. Rev. B **9**, 1341
- Spicer, W. /1958/: Phys. Rev. **112**, 114

- Stefan, P., M. Shek, I. Lindau, W. Spicer, L. Johansson, F. Herman,
R. Kasowski, G. Brogen /1984/: Phys. Rev. B **29**, 5423
- Tamura, E., W. Piepke, R. Feder /1987/: Phys. Rev. Lett. **59**, 934
- Venus, D., J. Garbe, S. Suga, C. Schneider, J. Kirschner /1986/:
Phys. Rev. B **34**, 8435
- Weaver, J., A. Bradshaw, J. van der Veen, F. Himpsel,
D. Eastman, C. Politis /1980/: Phys. Rev. B **22**, 4921
- Weinberger, P., R. Podlucky, C. Mallet, A. Neckel /1979/:
J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 801
- Wern, H., R. Courths, G. Leschik, S. Hufner /1985/:
Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter **60**, 293
- Wimmer, E., A. Neckel, A. Freeman /1985/:
Phys. Rev. B **31**, 2370
- Wöhlecke, M., G. Borstel /1981a/: Phys. Rev. B **24**, 2857
- Wöhlecke, M., G. Borstel /1981b/: Phys. Rev. B **23**, 980
- Wöhlecke, M., G. Borstel /1984/: "Spinpolarized Photoelectrons
and Crystal Symmetry", in Optical Orientation, Hrsg.
F. Meier, B.P. Zakharchenya (North-Holland, Amsterdam)
- Wuttig, M., C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, S. Otani,
Y. Ishizawa /1987/: Surface Science. (im Druck)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Ibach, der mir die Anfertigung dieser Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik ermöglichte.

Bei Herrn Privatdozent Dr. J. Kirschner bedanke ich mich für die intensive Betreuung der Arbeit, zu deren Fortgang er durch ständige Diskussionsbereitschaft und viele Ratschläge wesentlich beitrug.

Ebenfalls danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Kirschner sowie allen anderen Institutsangehörigen für ihre kollegiale Hilfsbereitschaft. Ganz besonders möchte ich hier die freundschaftliche Zusammenarbeit mit Herrn Diplom-Physiker C. Schneider und Herrn Dr. H.P. Oepen hervorheben. In gleichem Maße gilt dies für Herrn J. Larscheid, dessen technische Unterstützung eine unschätzbare Hilfe war.

Nicht vergessen werden sollen die Herren der mechanischen und elektronischen Werkstätten, denen ich für die sorgfältige und schnelle Ausführung vieler Arbeiten danke.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Mitarbeitern von BESSY, insbesondere bei Herrn Dr. F. Schäfers, für ihre ständige Hilfsbereitschaft bedanken.

