



FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

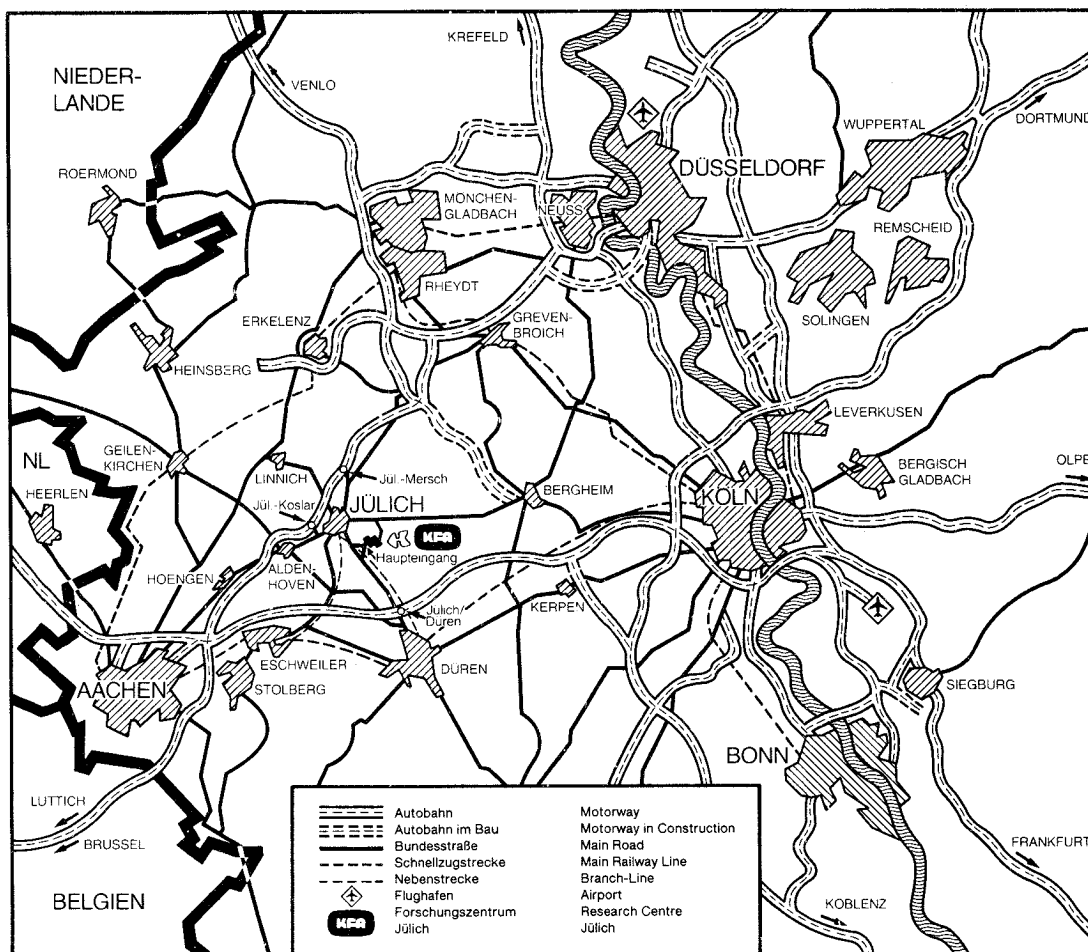
Institut für Festkörperforschung

**Beugung spinpolarisierter
langsamer Elektronen (SPLEED)
mit nicht-sphärischen Potentialen**

von

Jörg Wilhelm Krewer

Jül-2404
November 1990
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2404

Institut für Festkörperforschung Jüli-2404

D 464 (Diss. Universität-GH-Duisburg)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556-70 kfad · Telefax: 02461/61-6103

**Beugung spinpolarisierter
langsamer Elektronen (SPLEED)
mit nicht-sphärischen Potentialen**

von

Jörg Wilhelm Krewer

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Elektronenstreutheorie an Oberflächen mit nichtsphärischen Kristallatomen	7
2.1	Relativistische Dichtefunktionaltheorie	8
2.2	Das effektive Streupotential	10
2.2.1	Die lokale Dichtenäherung	10
2.2.2	Der Imaginärteil des Potentials	12
2.2.3	Geometrische Form und Konstruktion des Kristallpotentials	12
2.2.4	Die Oberflächenpotentialbarriere	16
2.3	Streuung von Elektronen an Festkörperoberflächen	17
2.3.1	Lösung der Dirac-Gleichung für ein magnetisches nichtsphärisches Kristallatom	18
2.3.2	Temperaturkorrektur der t -Matrix	22
2.3.3	Drehung des Koordinatensystems für die t -Matrix	23
2.3.4	Vielfachstreuung in einer Schicht	23
2.3.5	Reflexionsmatrix des halibunendlichen Kristalls	25
2.3.6	Streuung an der Oberflächenbarriere	27
2.3.7	Intensität und Spinasymmetrien der reflektierten Elektronen	27
3	Die W(001)-Oberfläche	30
3.1	Geometrie und Potential	30
3.2	SPLEED-Resultate für $\theta = 0^\circ$ und $17,5^\circ$	31
3.3	SPLEED-Feinstruktur für $\theta = 48^\circ$	34
4	Die Pb(110)-Oberfläche	37
4.1	Geometrie und Potential	37
4.2	SPLEED-Resultate und die Relaxation von Pb(110)	40
4.3	SPLEED bei sehr niedrigen Energien	43
4.3.1	Bandstruktur und Reflektivität	43
4.3.2	Vergleich mit dem Experiment	46
4.4	Der Effekt nichtsphärischer Potentiale	51

5	Die Fe(110)-Oberfläche	54
5.1	Geometrie und Potential	57
5.2	Energieabhängigkeit bei $\theta = 45^\circ$	59
5.3	Winkelabhängigkeit bei $E = 62 \text{ eV}$	63
5.4	Winkelabhängigkeit bei $E = 21 \text{ eV}$	74
5.5	Energieabhängigkeit um $\theta = 15^\circ$	79
6	Zusammenfassung und Ausblick	85
A	Beschreibung der Programme	88
A.1	Das Programm TMAIN	88
A.2	Die Programme THERM und TMATROT	96
A.3	Berechnung der Schichtstreumatrizen: WINS8	96
A.4	Streuung an der Oberflächenbarriere: DIFLEX	98
A.5	Das Programm SCREWB	99
	Literaturverzeichnis	102

1 Einleitung

Neben dem Problem, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Vielteilchensystem der Elektronen im Festkörper zu beherrschen – was zur Dichtefunktionaltheorie mit einer Einteilchengleichung und einem effektiven Potential führte [1] – ist ein weiteres grundlegendes Problem die Lösung dieser Einteilchengleichung für einen Festkörper, als Kristall mit dreidimensionaler Gittertranslationssymmetrie oder als halbunendlicher Kristall mit Oberfläche und zweidimensionaler Translationssymmetrie für die Berechnung elektronenspektroskopischer Meßgrößen.

Ohne die Ausnutzung der Symmetrie – vor allem der Translationssymmetrie – von kristallinen Festkörpern ist eine zumindest prinzipiell exakte Berechnung (bis auf Konvergenz der verwendeten Entwicklungen) nicht möglich. Für die Darstellung von ortsabhängigen Größen (z. B. Wellenfunktionen, Potential) werden Funktionen verwendet, die die Symmetrie ausnutzen.

Hierzu ist es zweckmäßig, den Kristall in zwei Bereiche aufzuteilen. In jedem Bereich führt man charakteristische Näherungen für das Potential durch, die die Berechnungen wesentlich vereinfachen. Der erste Bereich besteht aus sich berührenden Kugeln um jeden Atomkern. Das Potential nähert man in jeder Kugel durch den kugelsymmetrischen Teil. Dadurch ist die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktionen abseparierbar und man erhält entkoppelte Radialgleichungen. Der zweite Bereich umfaßt den von diesen Kugeln nicht abgedeckten Raum, den interstitiellen Bereich. In diesem Bereich ersetzt man das Potential durch seinen mittleren Wert. Die Lösungen in diesem Bereich sind dann ebene Wellen. Die Gleichungen für diese Wellen sind ebenfalls entkoppelt.

Diese Näherung für die geometrische Form des Potentials heißt *Muffin-tin*-Näherung. Der Wert des Potentials im interstitiellen Bereich wird häufig als Energienullpunkt verwendet und mit *Muffin-tin*-Null bezeichnet.

Die Lösungen in den beiden Bereichen können zu Eigenfunktionen der Symmetriepoperatoren des gesamten Systems zusammengesetzt werden. Die so erhaltenen Funktionen dienen dann als Basis zur Diagonalisierung des Hamiltonoperators. Hierauf beruht die z. B. die APW-Methode [2]. Oder man berechnet zunächst die *t*-Matrix für die Streuung von Kugelwellen an jeder einzelnen atomaren Kugel und löst dann das Problem der Vielfachstreuung zwischen den Atomen, wie in der KKR-Methode [3, 4]. Der numerische Aufwand wird durch die in der Energieabhängigkeit

linearisierten Formen LAPW und LMTO (diese aus KKR abgeleitet) wesentlich verringert [5].

Diese Methoden sind sehr erfolgreich bei der Berechnung von Bandstrukturen und Zustandsdichten von Festkörpern eingesetzt worden (siehe z. B. [6]). Die KKR-Theorie wurde auf Systeme mit Gittertranslationssymmetrie in zwei statt drei Raumrichtungen übertragen [7, 8], wie sie bei halbumendlichen Kristallen mit Oberfläche vorliegt. Auf der Grundlage dieser Schicht-KKR-Methode wurde die Theorie der Elektronenbeugung an Kristalloberflächen (*Low-energy electron diffraction* – LEED) [9] und eine mikroskopische Theorie der Photoemission [10, 11] entwickelt. Zustandsdichten an Oberflächen können berechnet werden [12]. Die Einbeziehung des Elektronenspins und relativistische Effekte führten zur spinpolarisierten Elektronenbeugung (*Spin-polarized low-energy electron diffraction* – SPLEED) (vgl. [13] und dort zitierte Literatur) und Photoemission [14, 15, 16]. Aufgrund der geringen freien Weglänge und der dadurch bedingten geringen Austrittstiefe langsamer Elektronen (bis wenige hundert Elektronenvolt) sind diese Methoden besonders gut zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Oberflächen geeignet.

In dem Maße, wie sich das Interesse Oberflächen und Oberflächenzuständen zuwandte, wurde die Frage akut, ob die *Muffin-tin*-Näherung dort ausreichend ist [17, Seite 200]. Bereits einfache Überlagerung der Coulomb-Potentiale der Atome und der elektronischen Ladungsdichten ergeben Abweichungen des Kristallpotentials von der *Muffin-tin*-Form um mehrere Elektronenvolt (vgl. z. B. Abb. 4.1 auf Seite 37). Die nichtlineare Abhängigkeit des Austausch-Korrelations-Potentials von der Ladungsdichte [18] und die Ausbildung von Bindungen zwischen den Atomen durch Ladungsumverteilung bei selbstkonsistenter Rechnung (siehe z. B. [19]) verstärken diesen Effekt.

Ende der siebziger Jahre wurde die FLAPW-Methode (*Full-potential linearized augmented-plane-wave*) [20, 21] für Systeme aus mehreren Lagen von Atomen entwickelt. Da die dritte oder vierte Lage an der Oberfläche eines Kristalls bereits weitgehend volumenartige elektronische Struktur hat, eignet sich diese Methode mit fünf oder mehr Atomlagen zur Simulation von Festkörperoberflächen.

Andererseits hat man sich mit der Verallgemeinerung der Streutheorie auf KKR-Basis beschäftigt ([22, 23, 24, 25, 26] und dort angegebene Literatur). Statt in *Muffin-tin*-Kugeln und interstitiellen Bereich teilt man das Volumen in Wigner-Seitz-Zellen auf, die periodisch fortgesetzt den Raum ausfüllen. Man berechnet die Streuung am Potential in einer Zelle und dann die Vielfachstreuung zwischen den Zellen.

Die verschiedenen Ansätze hierzu sind z. T. umstritten (vgl. insb. auch [27, 28]). Die Separation von Radial- und Winkelabhängigkeit bei der Streuung

an einer Zelle erfordert die Berechnung der Radiallösung bis zum Radius einer die Zelle umschließenden Kugel. Diese überschneidet die Nachbarzellen, enthält jedoch im Bereich außerhalb der zentralen Zelle, d. h. in den Nachbarzellen, als Potential den Wert null. Umstritten ist, ob diese Überschneidung sich in der Vielfachstreuung auswirkt und ob entsprechende Korrekturen (Nahfeldkorrekturen) nötig sind. Argumente für und gegen das Verschwinden der Nahfeldkorrekturen werden gegeben [23, 24, 25]. Übereinstimmung besteht darin, daß diese Korrekturen in den meisten Fällen praktisch bedeutungslos sind.

Ein weiteres Problem ist die Entwicklung der Winkelabhängigkeit des Potentials in einer eckigen Wigner-Seitz-Zelle bei verschwindendem Potential außerhalb der Zelle nach Kugelflächenfunktionen, die nur langsam konvergiert. Die Konvergenz von Energieeigenwerten hängt dabei von der Methode ab; es ist möglich, ausreichende Genauigkeit schon bei $\ell_{max} = 4$ oder 6 zu erreichen [25]. Die Berechnung von Zuständen erfordert höhere Werte von ℓ .

Aufgrund dieser Probleme sind diese Ansätze zur Verallgemeinerung der Streutheorie jenseits der *Muffin-tin*-Näherung bisher bis auf eine Rechnung für Nb [24] nicht über die Berechnung von Energieeigenwerten freier Elektronen für einzelne $\vec{k}$ -Punkte hinausgekommen [25]. Damit bleibt ungeklärt, wie bedeutsam die über die *Muffin-tin*-Form hinausgehenden Anteile des Potentials für experimentell zugängliche Größen wie Intensität und Spinpolarisation von gebeugten niederenergetischen Elektronen sind.

Um diese Bedeutung abzuschätzen, haben wir eine Behandlung des Potentials gewählt, die die nichtsphärischen Teile des Potentials in Kugeln um die Atomkerne berücksichtigt, über die *Muffin-tin*-Näherung hinausgehende Potentialbeiträge im interstitiellen Bereich jedoch vernachlässigt. Damit ist ein Teil der zusätzlichen Potentialbeiträge außer acht gelassen, doch ist so eine Beurteilung der Grenzen der *Muffin-tin*-Näherung möglich. Die Streuung an einem einzelnen lokalisierten Potential allgemeiner Form haben Rennert und Seifert untersucht [29].

Für dieses Modell wurde die Theorie der spinpolarisierten Elektronenbeugung (SPLEED) auf der Grundlage von Referenz [13] erweitert: Für das einzelne nichtsphärische Kristallatom wurden die gekoppelten radialen Diracgleichungen abgeleitet und daraus die t -Matrix gewonnen. Aus der t -Matrix wird die Streuung an der Kristalloberfläche berechnet. Dies ist im nächsten Kapitel beschrieben. Die Theorie wurde in Rechnerprogramme umgesetzt. Die Programme zur Streuung an einer einzelnen Schicht bei gegebener Einzelstreu- t -Matrix, zur Temperaturkorrektur der t -Matrix und zur Streuung an der Oberflächenbarriere wurden mit kleinen Änderungen von R. Feder und E. Tamura übernommen. In den folgenden Kapi-

teln sind die durchgeführten Untersuchungen der Oberflächen W(001), Pb(110) und Fe(110) dargestellt.

2 Elektronenstreuungstheorie an Oberflächen mit nichtsphärischen Kristallatomen

In diesem Kapitel werden die dieser Arbeit zugrunde liegenden theoretischen Methoden zur Berechnung der Streuung spinpolarisierter Elektronen an Festkörperoberflächen beschrieben. Eine Übersicht hierüber und über die Ergebnisse findet man mit weiterführender Literatur in [13, 30].

In Abschnitt 2.1 wird beschrieben, wie man das Vielteilchensystem der wechselwirkenden Elektronen auf ein effektives Einteilchenproblem reduziert und eine Einteilchen-Dirac-Gleichung gewinnt. Die in diese Gleichung eingehenden effektiven Potentiale können nur näherungsweise bestimmt werden. Die verwendeten Näherungen werden in Abschnitt 2.2 beschrieben. In Abschnitt 2.3 wird dann für die Dirac-Gleichung das Streuproblem an einen halbumendlichen Kristall behandelt. Dafür bestehe er aus Schichten von Atomen mit gleicher Gittertranslationssymmetrie parallel zur Oberfläche. Im Oberflächenbereich sind unterschiedliche Atome und Schichtabstände zugelassen.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit ist die Berechnung der t -Matrix für die Streuung von Kugelwellen an einem Kristallatom mit einem innerhalb einer Kugel lokalisierten (aber nicht kugelsymmetrischen) Potential. Dies ist in Abschnitt 2.3.1 dargestellt. Bislang beschränkte man sich bei SPLEED-Rechnungen auf die Näherung kugelsymmetrischer Kristallatome (*Muffin-tin*-Näherung) [30]. Die Streuung an einem einzelnen nichtsphärischen Kristallatom in nichtrelativistischer Näherung ist auch von Rennert und Seifert untersucht worden [29].

Noch eine Bemerkung zu den Einheiten und zur Notation. In der vorliegenden Arbeit wird durchweg die Skalierung $1 = \hbar = e = m$ und $c = 137,037$ verwendet. Dies bedeutet, daß Längen in Einheiten von a_0 (Bohr-Radius) und Energien in Hartree ($27,2116 \text{ eV}$) angegeben sind. Relativistische Viererspinoren werden mit einer Schlangenlinie ($\sim$) unterstrichen und die entsprechenden Matrizen mit dem verdoppelten Symbol ($\approx$). Zweierspinoren (Spinraum) werden einfach unterstrichen und die entsprechenden Matrizen doppelt. Vektoren im Ortsraum sind mit Pfeil versehen. Die Paulimatrizen sind also zum Beispiel $\underline{\vec{\sigma}}$.

2.1 Relativistische Dichtefunktionaltheorie

Die Eigenschaften des Systems der wechselwirkenden Elektronen werden durch einen relativistischen Vielteilchen-Hamiltonoperator beschrieben. Im Rahmen der relativistischen Dichtefunktionaltheorie [31, 32, 33] ist der Zustand des Systems im äußeren skalaren Potential V_{ext} und Vektorpotential $\vec{A}_{ext}$ vollständig durch die Ladungsdichte $n(\vec{r})$ und die Stromdichte $\vec{j}(\vec{r})$ (oder alternativ durch die Spindichte $\vec{m}(\vec{r})$) gegeben. Die Energien von Grundzustand und angeregten Zuständen sind Funktionale dieser Größen. Der Beitrag zur Gesamtenergie, der von Austausch und Korrelation der wechselwirkenden Elektronen herrührt, wird durch ein Austausch-Korrelations-Energiefunktional E_{xc} beschrieben, dessen Form nicht bekannt ist, so daß man auf Näherungen angewiesen ist.

Schreibt man Ladungsdichte $n(\vec{r})$, Stromdichte $\vec{j}(\vec{r})$ und Spindichte $\vec{m}(\vec{r})$ als Erwartungswerte in orthogonalen Wellenfunktionen Ψ_i gemäß

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_i \Psi_i^\dagger \Psi_i \\ \vec{j}(\vec{r}) &= c \sum_i \Psi_i^\dagger \vec{\alpha} \Psi_i \\ \vec{m}(\vec{r}) &= \sum_i \Psi_i^\dagger \vec{\beta} \vec{\alpha} \Psi_i, \end{aligned} \quad (2.1)$$

mit den Dirac-Matrizen $\vec{\beta}$ und $\vec{\alpha}$ [34], so kann man den Grundzustand des Systems bestimmen, indem man die Grundzustandsenergie nach den Wellenfunktionen variiert. Berücksichtigt man nur die magnetische Dipolwechselwirkung der Elektronen mit dem Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$, so erhält man im Sinne von Kohn und Sham [35] eine Einteilchen-Dirac-Gleichung

$$\vec{H} \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.2)$$

für die Wellenfunktionen Ψ_i mit dem Hamiltonoperator

$$\vec{H} = c \vec{\alpha} \vec{p} + \vec{\beta} c^2 + V(\vec{r}) + \vec{\beta} \vec{\sigma} \vec{B}(\vec{r}), \quad (2.3)$$

wobei $\vec{\sigma}$ das Tensorprodukt aus einer 2×2 -Einheitsmatrix mit den Paulimatrizen ist. Das Potential

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{m}]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.4)$$

und das Magnetfeld

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n, \vec{m}]}{\delta \vec{m}(\vec{r})} \quad (2.5)$$

sind als Funktionalableitung zu berechnen. Ist das äußere Potential wie im allgemeinen das Coulomb-Potential der positiven Ladung der Atomkerne, so wird es mit der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen zum Coulomb-Potential

$$V_{Coul}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.6)$$

zusammengefaßt. Die Summen in den Erwartungswerten (2.1) laufen über die im Grundzustand bei der vorgegebenen Elektronenanzahl besetzten Zustände mit niedrigsten Quasiteilchen-Energien ϵ_i . Der Zusammenhang zwischen $n(\vec{r})$, $\vec{m}(\vec{r})$ und $V(\vec{r})$, $\vec{B}(\vec{r})$ schließt eine Selbstkonsistenzschleife: Die Berechnung von n und $\vec{m}$ erfordert die Lösung von Gleichung (2.2). Dies setzt die Kenntnis von V und $\vec{B}$ voraus, die wiederum über E_{xc} von n und $\vec{m}$ abhängen.

Da das Funktional $E_{xc}[n, \vec{m}]$ bisher nur für das homogene Elektronengas bekannt ist, ist man auf Näherungen angewiesen. In der Lokalen-Spindichte-Näherung [36, 35, 18] wird der Beitrag eines kleinen Volumens d^3r zu E_{xc} durch den Beitrag genähert, den ein homogenes Elektronengas der in dem Volumen vorliegenden Dichte und Spindichte bringt.

$$E_{xc} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})) \quad (2.7)$$

Hierdurch werden die Funktionalableitungen $\delta/\delta n$ und $\delta/\delta \vec{m}$ von E_{xc} lokale Funktionen von $\vec{r}$, was die Diracgleichung wesentlich vereinfacht.

Für periodische Systeme können die Eigenfunktionen und Eigenwerte nach dem reduzierten Wellenvektor $\vec{k}$ indiziert werden und man erhält eine Bandstruktur $\epsilon_i(\vec{k})$, wobei i nun noch ein Bandindex ist. Diese Bandstruktur wird häufig zur Interpretation von Experimenten herangezogen, wobei die $\epsilon_i(\vec{k})$ mit den gemessenen Elektronenenergien verglichen werden.

Aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen wird das Anregungsspektrum jedoch durch die Energien $\bar{\epsilon}$ von Quasiteilchen mit Amplituden $\bar{\Psi}(\vec{r})$ beschrieben, die mit dem Selbstenergieoperator $\bar{\Sigma}(\vec{r}, \vec{r}', \bar{\epsilon})$ berechnet werden

$$(c \bar{\alpha} \vec{p} + \beta c^2) \bar{\Psi}(\vec{r}) + \int d^3r' \bar{\Sigma}(\vec{r}, \vec{r}', \bar{\epsilon}) \bar{\Psi}(\vec{r}') = \bar{\epsilon} \bar{\Psi}(\vec{r}), \quad (2.8)$$

d. h. der nichtlokale und energieabhängige Selbstenergieoperator ersetzt in der Diracgleichung das Potential und das Magnetfeld [37, 30]. Die Amplituden der Quasiteilchen sind im allgemeinen gedämpft (sie haben eine endliche Lebensdauer) und ihre Energien $\bar{\epsilon}$ sind gegenüber den Energien ϵ der Grundzustandsamplituden verschoben.

Der Zusammenhang zwischen der Selbstenergie und $n, \vec{m}$ ist bisher nicht so weit bekannt, daß für die hier zu betrachtenden Systeme Berechnungen der Selbstenergie möglich wären. Da die Interpretation von experimentellen Ergebnissen mit Grundzustands-Bandstrukturen häufig schon eine gute Näherung ist, ersetzt man die Selbstenergie durch ein lokales, komplexes effektives Potential $V_{eff}(\vec{r}, \epsilon)$ und Magnetfeld $\vec{B}_{eff}(\vec{r}, \epsilon)$ und löst mit diesen die Dirac-Gleichung (2.2,2.3) statt Gl. (2.8). Der Imaginärteil bewirkt die Dämpfung der Amplituden. Die Korrekturen gegenüber den Grundzustandsgrößen $V(\vec{r})$ und $\vec{B}(\vec{r})$ müssen aufgrund empirischer Erfahrung unter Berücksichtigung der Ergebnisse für einfache Systeme und mit anderen Theorien angesetzt werden. In einem gewissen Rahmen stellen effektives Potential und Magnetfeld bei Berechnungen für angeregte Systeme an experimentelle Ergebnisse anpaßbare Größen dar, selbst in Fällen, in denen Grundzustandswellenfunktionen selbstkonsistent exakt ausgerechnet werden können.

2.2 Das effektive Streupotential

Nach dem im vorigen Abschnitt gesagten müssen also geeignete Näherungen für das Potential bzw. die Selbstenergie gefunden werden. Neben dem Zusammenhang zwischen dem Potential und der Ladungsdichte gehört dazu aber auch die numerische Darstellung des Potentials. In den folgenden beiden Abschnitten sollen zunächst die verwendeten Näherungen für die Abhängigkeit des Real- und des Imaginärteils des effektiven Potentials und Magnetfeldes von der Ladungsdichte und der Energie beschrieben werden. Es folgt in Abschnitt 2.2.3 eine Beschreibung der geometrischen Näherungen für das Potential. In diesem Abschnitt wird auch die bei Wolfram und Blei verwendete Methode der Berechnung von Kristallpotentialen an Oberflächen angegeben. Ein letzter Abschnitt behandelt das Potential im Bereich zwischen oberster Atomlage und Vakuum, die Oberflächenpotentialbarriere.

2.2.1 Die lokale Dichtenäherung

Neben das Coulomb-Potential V_{Coul} tritt das Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} (vgl. Gl. 2.4), das in seiner allgemeinen nichtlokalen Form weder analytisch berechnet noch numerisch beherrscht werden kann. Lokale Näherungen der Austausch-Korrelations-Energie der Form Gl. (2.7) mit der Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron des homogenen Elektronengases $\epsilon_{xc}(n)$ führen auf folgende Form der Funktionalableitung [18]

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = -2\beta(n(\vec{r}))\left(\frac{3}{8\pi}n(\vec{r})\right)^{1/3}. \quad (2.9)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die X_α -Näherung mit

$$\beta(n) = \frac{3}{2}\alpha = \text{const} \quad (2.10)$$

(speziell Slater $\alpha = 1$ [38] und Kohn und Sham $\alpha = 2/3$ [35]) und die Näherung von Hedin und Lundqvist [18]

$$\beta(n) = 1 + B x \ln(1 + 1/x) \quad (2.11)$$

mit $B = 0,7734$, $x = r_s/21$ und $r_s = (3 / 4\pi n(\vec{r}))^{1/3}$ verwendet.

Während für die Elektronenbeugung bei niedrigen Energien kleiner 20eV diese Grundzustandspotentiale gute Ergebnisse brachten [39, 40], war bei höheren Energien eine energieabhängige Näherung entsprechend (2.8) notwendig. Der Ansatz von Slater, Wilson und Wood [41] brachte eine Verbesserung ([30] und angegebene Literatur). Nun ist der Vorfaktor β in Gleichung (2.9) eine Funktion

$$\beta = \beta(n(\vec{r}), V_{Coul}(\vec{r}), \epsilon, \epsilon_F) \quad (2.12)$$

Für magnetische Systeme ist der Austausch-Korrelations-Beitrag zum Magnetfeld

$$\vec{B}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \vec{m}} \quad (2.13)$$

zu berechnen. Hier ist der Ansatz der lokalen Dichte-Näherung durch Gleichung (2.7) mit $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r}))$ gegeben.

Im Fall verschwindender Spin-Bahn-Kopplung zerfällt die nicht-relativistische Näherung der Dirac-Gleichung in zwei entkoppelte Gleichungen für Elektronen der beiden Spinrichtungen. In diese Gleichungen gehen statt des Magnetfeldes $\vec{B}$ in Richtung $\vec{B} \parallel \vec{m} \parallel \vec{e}_z$ Potentiale für Elektronen der beiden Spinrichtungen bzgl. dieser Quantisierungsachse gemäß

$$V_{xc}^\pm = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n^\pm} \quad (2.14)$$

mit $m = n^+ - n^-$ und $n = n^+ + n^-$ ein [42]. Es besteht der Zusammenhang

$$B_{xc} = \frac{1}{2}(V_{xc}^+ - V_{xc}^-). \quad (2.15)$$

Für die Potentiale $V_{xc}^\pm$ entwickelten von Barth und Hedin [42] eine Näherung in Erweiterung von Gl. (2.9),(2.11). Für Systeme mit schwacher Spin-Bahn-Kopplung wie Fe wurde dieses Ergebnis zur näherungsweisen Berechnung von B_{xc} für die Dirac-Gleichung verwendet [13, 30].

2.2.2 Der Imaginärteil des Potentials

Das effektive Potential zur Berechnung angeregter Zustände enthält als wesentlichen Bestandteil einen Imaginärteil (s. S. 9). Durch ihn geht die endliche Weglänge von angeregten Elektronen im Festkörper in die Berechnung ein. Eine exakte Berechnung war bislang nicht möglich. Erfolgreicher als Ansätze in lokaler Dicht Näherung waren in LEED-Rechnungen energieabhängige, aber räumlich konstante Imaginärpotentiale eines homogenes Elektronengases für die mittlere Dichte der Valenzelektronen [30].

Für die Berechnungen an Blei ist bei vier Valenzelektronen der Dichteparameter $r_s = 2,2 a_0$. Ausgehend vom Imaginärpotential für das homogene Elektronengas [43] wurde eine Anpassung durch Vergleich der theoretischen und experimentellen Spektren durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.3 auf Seite 39. Für Energien oberhalb 50eV wird häufig ein konstanter Wert von 4eV verwendet [44].

Für niedrige Energien kleiner als 20eV (unterhalb der Plasmakante) kann der Verlauf des Imaginärpotentials durch den Ansatz

$$V_i(\epsilon) = a(\epsilon - \epsilon_F)^b \quad (2.16)$$

genähert werden [45, 39], wobei a und b als Parameter durch Vergleich Theorie – Experiment angepaßt werden. Für Wolfram wurde dieser Ansatz mit $a = 0,11$ und $b = 0,83$ verwendet [39]. Dieser Ansatz kann auch oberhalb der Plasmakante verwendet werden, dann jedoch mit einem kleineren Exponenten, um die Sättigung für Energien größer ungefähr 50 eV zu beschreiben. Für Eisen wurden $a = 0,85$ und $b = 1/3$ und eine modifizierte Form verwendet, bei der $V_i(\epsilon)$ unterhalb der Plasmakante stark verringert wird [46] (vgl. Abb. 5.4 auf S. 58).

2.2.3 Geometrische Form und Konstruktion des Kristallpotentials

Die bei Metallen in hohem Maße kugelsymmetrische Form des Potentials um die Atomkerne einerseits und die geringe Struktur des Potentials zwischen den Atomen in Zusammenhang mit der Gittertranslationssymmetrie andererseits legen die bei der Rechnung der elektronischen Struktur von Kristallen in den letzten Jahrzehnten mit großem Erfolg verwendete *Muffin-tin*-Form des Potentials nahe. Innerhalb sich berührender *Muffin-tin*-Kugeln um die Atomkerne wird das Potential sphärisch gemittelt und zwischen diesen Kugeln konstant gesetzt. Dies vereinfacht die Rechnungen erheblich.

Seit gut einem Jahrzehnt werden Methoden entwickelt, die auf solche Einschränkungen für die Form des Potentials nicht mehr angewiesen sind. Sehr erfolgreich ist die FLAPW-Methode für die Simulation von Kristalloberflächen durch mehrlagige Schichten von Atomen [20, 21]. Neuerdings werden Greenfunktions- und Zellularmethoden in diese Richtung weiterentwickelt [47, 26]. Die Implementierung dieser Methoden ist sehr aufwendig. Ohne Zugang zu solchen Programmen oder den Ergebnissen ist man genötigt, das Kristallpotential für Oberflächenatome ohne Einschränkung der Form auf andere Weise und nicht selbstkonsistent zu berechnen.

Konstruktion eines effektiven Kristallpotentials aus atomaren Ladungsdichten

Ausgangspunkt sind sphärisch-symmetrische atomare Ladungsdichten. Sie wurden selbstkonsistent nach der von Liberman *et al.* [48] angegebenen Methode und mit deren Programm [49] berechnet.

Für jeden nichtäquivalenten Atomort in der Kristalloberfläche überlagert man die Ladungsdichte und die Coulomb-Potentiale des Aufatoms und seiner Nachbarn [50]. Aus der Ladungsdichte berechnet man das Austausch-Korrelations-Potential gemäß einer der in Abschnitt 2.2.1 angegebenen Näherungen. Die Summe aus diesem und dem Coulomb-Potential ergibt ein genähertes Kristallpotential.

Dieses Kristallpotential hat nun die Symmetrie des Kristalls bzw. seiner Oberfläche aufgrund der von den Nachbaratomen hereinragenden Ladungen und der Coulomb-Potentiale der Nachbaratome. Es fehlt der Einfluß der Verschiebung von Ladungen durch die Wechselwirkung dieser Ladungsverteilungen.

Eine Berechnung des Coulomb-Potentials aus der Ladungsdichte ist aufgrund der Linearität der Poisson-Gleichung nur erforderlich, wenn sie wie im Fall der selbstkonsistenten Berechnung keine Überlagerung atomarer Ladungsdichten mit bekanntem Coulomb-Potential ist. Die Berechnung wird dann wesentlich aufwendiger, da die Oberflächenterme im Greenschen Satz zu berücksichtigen sind [51, 52].

Hat ein einzelnes Atom die radialsymmetrische Ladungsdichte $n_0(r)$, so ist das Coulomb-Potential für die atomare Randbedingung $V_{Coul,0}(r \rightarrow \infty) = 0$

$$\begin{aligned} V_{Coul,0}(r) &= \int d^3r' \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ &= 4\pi \left(\frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 n_0(r') + \int_r^\infty dr' r' n_0(r') \right). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Ladungsdichte und das Coulomb-Potential sind für ein Kristallgitter $\{\vec{R}\}$

von Atomen

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} n_0(|\vec{r} - \vec{R}|) \quad (2.18)$$

$$V_{Coul}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V_{Coul,0}(|\vec{r} - \vec{R}|). \quad (2.19)$$

Zum Coulomb-Potential tritt das Austausch-Korrelations-Potential, in lokaler Dichte-Näherung

$$V_{xc}(\vec{r}) = -2\beta(n(\vec{r})) \left(\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (2.20)$$

und man erhält das gesamte Potential

$$V(\vec{r}) = V_{Coul}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Ladungsdichte und Potential sollen innerhalb von Kugeln um jedes Atom nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden.

$$n(\vec{r}) = \sum_{lm} n_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.22)$$

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.23)$$

In diese Entwicklung geht das Potential nach Gl. (2.18) ein. Entwickelt man ebenso Coulomb- sowie Austausch-Korrelations-Potential nach Kugelflächenfunktionen

$$V_{Coul}(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{Coul,lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.24)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \sum_{lm} V_{xc,lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.25)$$

so ist

$$V_{lm}(r) = V_{Coul,lm}(r) + V_{xc,lm}(r). \quad (2.26)$$

Die Radialfunktionen sind aus Gl. (2.24) wegen der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen

$$V_{Coul,lm}(r) = \int d^2\hat{r} Y_{lm}^*(\hat{r}) V_{Coul}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

$$V_{xc,lm}(r) = \int d^2\hat{r} Y_{lm}^*(\hat{r}) V_{xc}(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Entwicklung des Coulomb-Potentials

Zunächst zum Coulomb-Potential. Mit Gl. (2.19) hat man

$$V_{Coul,lm}(r) = \sum_{\vec{R}} \int d^2\hat{r} Y_{lm}^*(\hat{r}) V_{Coul,0}(|\vec{r} - \vec{R}|). \quad (2.29)$$

Der Beitrag eines Summanden, d. h. eines Atoms im Abstand R , ist

$$V_{Coul,lm}^{\vec{R}}(r) = \int d^2\hat{r} Y_{lm}^*(\hat{r}) V_{Coul,0}(|\vec{r} - \vec{R}|). \quad (2.30)$$

Liegt das Atom auf der z-Achse, also $\vec{R} = (0, 0, R)$, so ist

$$\begin{aligned} V_{Coul,lm}^{(0,0,R)}(r) &= \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \int_{-1}^1 d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\phi P_\ell^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \\ &\quad \times V_{Coul,0}(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta)}) \\ &= 2\pi\delta_{0m} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \int_{-1}^1 dx P_\ell^{|m|}(x) V_{Coul,0}(\sqrt{r^2 + R^2 - 2rRx}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Liegt das Atom bei $\vec{R}$ außerhalb der z-Achse im gleichen Abstand R und geht $\vec{R}$ aus $(0, 0, R)$ durch die Drehung $D(\alpha\beta\gamma)$ mit den Eulerwinkeln $\alpha\beta\gamma$ hervor, so ist

$$V_{Coul,lm}^{\vec{R}}(r) = \sum_{m'} V_{Coul,lm'}^{(0,0,R)}(r) D_{mm'}^\ell(\alpha\beta\gamma). \quad (2.32)$$

Die Drehmatrizen sind zum Beispiel in Messiah, *Quantenmechanik*, angegeben [53]. Die Radialfunktionen des Coulomb-Potentials sind also

$$V_{Coul,lm}(r) = \sqrt{4\pi} V_{Coul,0}(r) \delta_{l0} \delta_{m0} + \sum_{\vec{R}} V_{Coul,l0}^{(0,0,R)}(r) D_{m0}^\ell(\alpha\beta\gamma) \quad (2.33)$$

mit den Drehmatrizen und Integralen der Form (2.31). Auf die gleiche Weise wird die Entwicklung der gesamten Ladungsdichte Gl. (2.18) berechnet.

Entwicklung des Austausch-Korrelations-Potentials

Da der Zusammenhang von $V_{xc}(\vec{r})$ und $n(\vec{r})$ nicht linear ist, kann die Entwicklung des Austausch-Korrelations-Potentials nicht durch Anwendung von Gl. (2.20) auf jede einzelne Radialfunktion $n_{lm}(r)$ berechnet werden. Vielmehr ist für jedes r für bestimmte Punkte auf der Kugeloberfläche der Wert $V_{xc}(\vec{r})$ nach Gl. (2.20) mit Hilfe von Gl. (2.23) zu berechnen.

Diese Punkte, d. h. die Winkel θ, ϕ , wurden so gewählt, daß die Integrale in Gl. (2.28) mit minimaler Anzahl von Punkten approximiert werden können. In der

ϕ -Abhängigkeit ist dies eine Fourier-Analyse und in der θ -Abhängigkeit eine Gauss-Quadratur für Legendre-Polynome (siehe z. B. [54]). Das Integral (2.28) wird dann in der Form

$$\int d^2\hat{r} Y_{lm}^*(\theta, \phi) V_{xc}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n w_i \frac{2\pi}{n} \sum_j Y_{lm}^*(\theta_i \phi_j) V_{xc}(r, \theta_i, \phi_j) \quad (2.34)$$

berechnet. Exakt für $\ell \leq 4$ ist die Methode bei acht in gleichem Abstand liegenden Punkten $\phi_j = 2\pi \frac{j-1}{8}$ für die Entwicklung in ϕ und fünf speziellen Punkten θ_i (Nullstellen der Legendre-Polynome) für die Entwicklung in θ mit den speziellen Gewichten w_i nach Referenz [55].

2.2.4 Die Oberflächenpotentialbarriere

Im Bereich der Kristalloberfläche steigt das Potential wegen der verschwindenden Ladungsdichte vom mittleren Wert $-V_0$ zwischen den Atomen zum Wert null (definitionsgemäß) hin an. Über die laterale Ortsabhängigkeit wird im allgemeinen gemittelt (siehe aber [39]) und man erhält eine Potentialbarriere $V(z)$, die bei der Berechnung der Elektronenstreuung an der Oberfläche als zusätzliche streuende Schicht berücksichtigt wird. In dieser Arbeit wurden vier Arten von Oberflächenpotentialbarrieren verwendet.

- Eine einfache Potentialstufe mit Berechnung der Beugung der Elektronenwelle, aber ohne deren Reflexion.

$$V(z) = -V_0 \Theta(-z) \quad (2.35)$$

- Ein klassisches elektrostatisches Bildladungspotential [51] mit der Spiegelebene bei $z = z_0$, das im konstanten Wert des inneren Potentials endet (Energieeinheit: Hartree)

$$V(z) = \begin{cases} \frac{1}{4(z-z_0)} & z < 0 \\ -V_0 & z > 0 \end{cases} \quad (2.36)$$

mit $z_0 = 1/4V_0$.

- Ein Potential, das in größerer Entfernung vom Kristall asymptotisch gegen das Bildladungspotential läuft, in Kristallnähe jedoch sättigt und glatt in das innere Potential übergeht und Austausch und Korrelation mit den Kristallelektronen berücksichtigt, mit der Form [56, 57, 58]

$$V(z) = \begin{cases} \frac{1}{4(z-z_0)} (1 - e^{\lambda(z-z_0)}) & z < z_0 \\ -\frac{V_0}{Ae^{-B(z-z_0)} + 1} & z > z_0 \end{cases} \quad (2.37)$$

mit $B = 2V_0/A$ und $A = -1 + 4V_0/\lambda$. Die Werte für die Parameter z_0 und λ werden bei der jeweiligen Anwendung angegeben.

- Ein in Richtung z senkrecht zur Kristalloberfläche tabelliertes Potential $V(z)$ aus der Überlagerung von atomaren Ladungsdichten, wie es zum Beispiel für Wolfram untersucht wurde [39].

Der Imaginärteil des Potentials geht außerhalb des Kristalls gegen null und im Inneren gegen den in Abschnitt 2.2.2 angegebenen Wert $V_i(\epsilon)$. Der Übergang zwischen diesen wird durch eine Gaussfunktion

$$V_i^{barr}(z, \epsilon) = \begin{cases} V_i(\epsilon)e^{-\alpha z^2} & z < 0 \\ V_i(\epsilon) & z > 0 \end{cases} \quad (2.38)$$

beschrieben [45, 57].

2.3 Streuung von Elektronen an Festkörperoberflächen

Auf der Grundlage der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse für die Elektronentheorie wird nun die Anwendung auf die Beugung langsamer spinpolarisierter Elektronenstrahlen (*Spin-polarized low-energy electron diffraction* – SPLEED) an Festkörperoberflächen mit Gitter-Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche beschrieben.

In der Schicht-KKR-Theorie [7, 8, 9] wird der halbunendliche Kristall in einzelne Schichten aufgeteilt. Jede Schicht besteht aus Wigner-Seitz-Zellen um jedes Atom, die durch Verschiebung entsprechend der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche die ganze Schicht ausfüllen. Für jede Zelle kann man Kugeln definieren, die die Zellenwände gerade berühren (*Muffin-tin*-Kugeln) oder die das gleiche Volumen wie die Zelle haben (Wigner-Seitz-Kugeln).

Zunächst berechnet man die t -Matrix für die Streuung von Kugelwellen für jede vorkommende nichtäquivalente Zelle. In der *Muffin-tin*-Näherung ersetzt man hierbei das Potential in der Zelle durch den kugelsymmetrischen Teil in der *Muffin-tin*-Kugel. In dieser Arbeit werden die nicht-kugelsymmetrischen Teile des Potentials innerhalb der *Muffin-tin*- oder der Wigner-Seitz-Kugel berücksichtigt. Die größeren Wigner-Seitz-Kugeln haben den Vorteil, daß sie einen Teil des Potentials zwischen den Atomen einbeziehen, der bei den *Muffin-tin*-Kugeln unberücksichtigt bleibt.

Darüber macht man den Fehler, daß durch die sich teilweise überlappenden Kugeln Teile des Potentials doppelt gezählt werden.

Aus den t -Matrizen setzt man für jeden Schichttyp eine Streumatrix für die Streuung von ebenen Wellen an dieser Schicht zusammen. Aufgrund der Translationssymmetrie kann der Wellenvektor parallel zur Oberfläche nur um reziproke Gittervektoren geändert werden. Zusammen mit der Energieerhaltung für die Elektronenbeugung (elastische Elektronenstreuung) sind damit die Wellenvektoren der gebeugten Strahlen festgelegt. Diese Vereinfachung ermöglicht erst die Ausarbeitung der Theorie. Schließlich werden die Schicht-Streumatrizen zur Reflexionsmatrix des halbinendlichen Kristalls zusammengesetzt.

2.3.1 Lösung der Dirac-Gleichung für ein magnetisches nichtsphärisches Kristallatom

Das Ziel ist die Berechnung der t -Matrix für die Streuung von Kugelwellen an einem einzelnen Kristallatom, die in die Berechnung der Vielfachstreuung zwischen den Atomen eingeht. In der Dirac-Gleichung (vgl. S. 8)

$$\underline{H} \underline{\Psi} = \epsilon \underline{\Psi} \quad (2.39)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\underline{H} = c \underline{\vec{\alpha}} \cdot \underline{\vec{p}} + \beta c^2 + V(\vec{r}) + \beta \underline{\sigma}_z B(\vec{r}) \quad (2.40)$$

habe das lokale Magnetfeld die Richtung $\vec{e}_z$. Effektives Potential und Magnetfeld sind komplexe Größen mit einer Entwicklung der Winkelabhängigkeit nach Kugelflächenfunktionen um den Ort des Atomkerns

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l''m''} Y_{l''}^{m''}(\hat{r}) V_{l''m''}(r) & r < R \\ 0 & r > R \end{cases} \quad (2.41)$$

und

$$B(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l''m''} Y_{l''}^{m''}(\hat{r}) B_{l''m''}(r) & r < R \\ 0 & r > R \end{cases} \quad (2.42)$$

mit dem *Muffin-tin*-Radius oder dem Wigner-Seitz-Radius R .

Jede Lösung kann in der Form

$$\underline{\Psi} = \sum_{\kappa\mu} \frac{1}{r} \begin{pmatrix} f_{\kappa}^{\mu}(r) & \chi_{\kappa}^{\mu} \\ ig_{\kappa}^{\mu}(r) & \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

geschrieben werden [59]. Es sind $f_\kappa^\mu(r)$ und $g_\kappa^\mu(r)$ Radialfunktionen mit den relativistischen Quantenzahlen κ und μ und χ_κ^μ die Spin-Winkel-Funktionen, gegeben durch

$$\chi_\kappa^\mu = \sum_\sigma C(\ell \frac{1}{2} j \mu - \sigma \sigma) Y_{\ell}^{\mu-\sigma} \chi^\sigma \quad (2.44)$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(\ell \frac{1}{2} j \mu - \sigma \sigma)$, den Kugelflächenfunktionen Y_ℓ^m und den Einheits-Zweierspinoren χ^σ .

Aufgrund der Lokalisierung des Potentials erhält man für $r > R$ als Lösungen Wellen für freie Elektronen. Ein vollständiger Satz solcher Lösungen ist

$$\underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(\pm)} = \begin{pmatrix} h_\ell^{(\pm)}(kr) & \chi_\kappa^\mu \\ ic_\kappa & h_{\bar{\ell}}^{(\pm)}(kr) & \chi_{-\kappa}^\mu \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

mit den sphärischen Hankel-Funktionen $h_\ell^{(+)}$ und $h_\ell^{(-)}$ für auslaufende und einlaufende Kugelwellen. Dabei ist $c_\kappa = s_\kappa \frac{ck}{\epsilon + c^2}$ mit der relativistischen Energie $\epsilon = \epsilon_{kin} + c^2$ und dem Impuls k gemäß $\epsilon^2 = c^2 k^2 + c^4$. Weiter ist $\bar{\ell} = \ell - s_\kappa$ und $s_\kappa = \kappa / |\kappa|$. Stehende (ungestreute) Wellen werden durch die sphärische Besselfunktion

$$\underset{\sim}{J}_{\kappa\mu} = \frac{1}{2} (\underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(+)} + \underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(-)}) \quad (2.46)$$

beschrieben.

Die allgemeine Lösung außerhalb des Atoms ist eine Linearkombination

$$\underset{\sim}{\Psi} = \sum_{\kappa\mu} A_{\kappa\mu} \underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(-)} + B_{\kappa\mu} \underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(+)} \quad (2.47)$$

Die t -Matrix wird definiert, indem man den ungestreuten Anteil abspaltet

$$\underset{\sim}{\Psi} = \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} 2A_{\kappa'\mu'} (\delta_{\kappa'\kappa} \delta_{\mu'\mu} \underset{\sim}{J}_{\kappa\mu} + t_{\kappa'\mu'\kappa\mu} \underset{\sim}{H}_{\kappa\mu}^{(+)}). \quad (2.48)$$

Dies ergibt die Beziehung zwischen den auslaufenden und einlaufenden Amplituden

$$B_{\kappa\mu} = \sum_{\kappa'\mu'} (2t_{\kappa'\mu'\kappa\mu} + \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}) A_{\kappa'\mu'}. \quad (2.49)$$

Innerhalb des Atoms muß die Lösung $\underset{\sim}{\Psi}$ numerisch berechnet werden. Hierzu wird der Ansatz Gl. 2.43 in die Dirac-Gleichung eingesetzt. Man erhält ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem für die Radialfunktionen f_κ^μ und g_κ^μ :

$$E \begin{pmatrix} \sum_{\kappa\mu} \frac{1}{r} f_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} \\ \sum_{\kappa\mu} \frac{1}{r} i g_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{-\kappa}^{\mu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\kappa\mu} \left(\frac{\hbar c}{i} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\sigma} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i\hbar c}{r^2} \vec{r} \vec{\sigma} (\kappa - 1) \right) \frac{1}{r} i g_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{-\kappa}^{\mu} \\ \sum_{\kappa\mu} \left(\frac{\hbar c}{i} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\sigma} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{i\hbar c}{r^2} \vec{r} \vec{\sigma} (-\kappa - 1) \right) \frac{1}{r} f_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

$$\begin{pmatrix} + (c^2 + V(\vec{r})) \frac{1}{r} f_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} + B(\vec{r}) \underline{\sigma}_z \frac{1}{r} f_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} \\ + (-c^2 + V(\vec{r})) \frac{1}{r} i g_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{-\kappa}^{\mu} - B(\vec{r}) \underline{\sigma}_z \frac{1}{r} i g_{\kappa}^{\mu} \underline{\chi}_{-\kappa}^{\mu} \end{pmatrix}$$

Nutzt man $\frac{\vec{r}}{r} \vec{\sigma} \underline{\chi}_{\kappa}^{\mu} = -\underline{\chi}_{-\kappa}^{\mu}$ und

$$\int d^2 \hat{r} (\underline{\chi}_{\kappa}^{\mu})^{\dagger} \underline{\chi}_{\kappa'}^{\mu'} = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}, \quad (2.51)$$

so erhält man nach Anwendung von

$$\int d^2 \hat{r} \begin{pmatrix} (\underline{\chi}_{\kappa'}^{\mu'})^{\dagger} & 0 \\ 0 & (\underline{\chi}_{-\kappa'}^{\mu'})^{\dagger} \end{pmatrix}$$

auf Gl. (2.50) die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} g_{\kappa}^{\mu} &= \frac{\kappa}{r} g_{\kappa}^{\mu} + \frac{c^2 - E}{c} f_{\kappa}^{\mu} + \frac{1}{c} \sum_{\kappa'\mu'} f_{\kappa'}^{\mu'} (W_{V\kappa'\mu'}^{\kappa\mu} + W_{B\kappa'\mu'}^{\kappa\mu}) \\ \frac{\partial}{\partial r} f_{\kappa}^{\mu} &= -\frac{\kappa}{r} f_{\kappa}^{\mu} + \frac{c^2 + E}{c} g_{\kappa}^{\mu} - \frac{1}{c} \sum_{\kappa'\mu'} g_{\kappa'}^{\mu'} (W_{V-\kappa'\mu'}^{-\kappa\mu} - W_{B-\kappa'\mu'}^{-\kappa\mu}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

mit den Kopplungsmatrizen

$$W_{V\kappa'\mu'}^{\kappa\mu} = \int d^2 \hat{r} (\underline{\chi}_{\kappa}^{\mu})^{\dagger} V(\vec{r}) \underline{\chi}_{\kappa'}^{\mu'} \quad (2.53)$$

und

$$W_{B\kappa'\mu'}^{\kappa\mu} = \int d^2 \hat{r} (\underline{\chi}_{\kappa}^{\mu})^{\dagger} B(\vec{r}) \underline{\sigma}_z \underline{\chi}_{\kappa'}^{\mu'} \quad (2.54)$$

Das gekoppelte Radialgleichungssystem besitzt eine Anzahl von linear unabhängigen Lösungen, die gleich der Anzahl der gekoppelten Gleichungen ist und die durch Randbedingungen unterschieden werden können. Für jede Randbedingung i erhält man also zwei Lösungsvektoren $(f_{\kappa}^{(i)}(r))$ und $(g_{\kappa}^{(i)}(r))$, die insgesamt ein Fundamentalsystem von Lösungen bilden, nach dem die allgemeine Lösung innerhalb des Atoms entwickelt werden kann. Die Lösungsvektoren werden durch numerische Integration mit einem Prädiktor-Korrektor-Verfahren ausgehend vom Ursprung $r = 0$

bis zum Radius R der Kristallatomkugel berechnet. Die Anfangswerte gewinnt man durch einen Potenzreihenansatz bei Vernachlässigung der Potentialterme bis auf den dominierenden $-Z/r$ -Term des Coulombpotentials in der Nähe des Atomkerns. Hierbei kann für jedes i jeweils ein f_κ^μ und g_κ^μ ungleich null gewählt werden.

Bei $r = R$ setzt man diese Entwicklung der allgemeinen Lösung außerhalb des Atoms Gl. (2.48) gleich und erhält

$$\sum_i a_i \sum_{\kappa\mu} \frac{1}{R} \begin{pmatrix} f_\kappa^{\mu(i)}(R) & \chi_\kappa^\mu \\ ig_\kappa^{\mu(i)}(R) & \chi_{-\kappa}^\mu \end{pmatrix} = \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} A_{\kappa'\mu'} (\delta_{\kappa'\kappa} \delta_{\mu'\mu} \underline{J}_{\kappa\mu} + t_{\kappa'\mu'\kappa\mu} \underline{H}_{\kappa\mu}^{(+)}). \quad (2.55)$$

Definiert man die Vektoren

$$\begin{aligned} \underline{F}^{(i)} &= (\dots f_\kappa^{\mu(i)} \dots)^T & \underline{G}^{(i)} &= (\dots g_\kappa^{\mu(i)} \dots)^T \\ \underline{a} &= (\dots a_i \dots)^T & \underline{A} &= (\dots A_{\kappa\mu} \dots)^T \end{aligned} \quad (2.56)$$

und die Matrizen

$$\begin{aligned} \underline{\underline{F}} &= (\underline{F}^{(i)}) & \underline{\underline{G}} &= (\underline{G}^{(i)}) \\ \underline{\underline{t}} &= (t_{\kappa\mu\kappa'\mu'}) & \\ \underline{\underline{J}} &= (j_l \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}) & \underline{\underline{H}}^{(+)} &= (h_l^{(+)} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}) \\ \underline{\underline{\bar{J}}} &= (c_\kappa j_l \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}) & \underline{\underline{\bar{H}}}^{(+)} &= (c_\kappa h_l^{(+)} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}) \end{aligned} \quad (2.57)$$

mit $c_\kappa = s_\kappa \frac{ck}{\epsilon + c^2}$ (vgl. nach Gl. (2.45)), so kann man Gl. (2.55) als

$$\frac{1}{R} \underline{\underline{F}} \underline{a} = (\underline{\underline{J}} + \underline{\underline{H}}^{(+)} \underline{\underline{t}}) \underline{A} \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{R} \underline{\underline{G}} \underline{a} = (\underline{\underline{\bar{J}}} + \underline{\underline{\bar{H}}}^{(+)} \underline{\underline{t}}) \underline{A} \quad (2.59)$$

schreiben und berechnet daraus die t -Matrix

$$\underline{\underline{t}} = (\underline{\underline{\bar{H}}}^{(+)} - \underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}}^{-1} \underline{\underline{H}}^{(+)})^{-1} (\underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}}^{-1} \underline{\underline{J}} - \underline{\underline{\bar{J}}}). \quad (2.60)$$

Aus der t -Matrix läßt sich die unitäre Streumatrix

$$\underline{\underline{s}} = 2\underline{\underline{t}} + 1 \quad (2.61)$$

berechnen, deren Eigenwerte verallgemeinerte Streuphasen ergeben, wie sie Rennert und Seifert untersucht haben [29].

Im Spezialfall sphärisch-symmetrischer Potentiale $V(\vec{r}) = V(r)$ und Magnetfelder $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B}(r)$ (*Muffin-tin*-Näherung), erhält man

$$W_V^{\kappa'\mu'} = V(r)\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\mu'}$$

$$W_B^{\kappa'\mu'} = B(r)\delta_{\mu\mu'}\delta_{\kappa\kappa'} \begin{cases} -\mu/(\kappa + \frac{1}{2}) & \kappa = \kappa' \\ -\sqrt{1 - (\frac{\mu}{\kappa + \frac{1}{2}})^2} & \kappa = -\kappa' - 1 \end{cases} \quad (2.62)$$

(vgl. [14]), die Kopplung wird also sehr stark reduziert. Im Fall ohne Magnetfeld sind die Gleichungen vollständig in κ, μ entkoppelt. Die Matrizen $\underline{F}$ und $\underline{G}$ und folglich die t -Matrix sind dann diagonal und man schreibt

$$t_{\kappa\mu\kappa'\mu'} = \delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\mu'} \frac{1}{2}(e^{2i\delta_\kappa} - 1) \quad (2.63)$$

mit Streuphasen δ_κ . Dies schließt an die übliche Notation der *Muffin-tin*-Näherung an [9].

2.3.2 Temperaturkorrektur der t -Matrix

Bei endlichen Temperaturen führen die Schwingungen der Atomkerne um ihre Ruhelage zu einer Störung der Interferenz der an den Atomen gestreuten Wellen zu diskreten gebeugten ebenen Wellen. Die in den Strahlen verlorene Intensität geht in einen diffusen Untergrund zwischen den Strahlen [9, 30]. Um dies zu berücksichtigen, ist eine Mittelung über den Atomort durchzuführen. Man verwendet ein Debye-Spektrum von Gitterschwingungsmoden (mit Debye-Temperatur T_D) und vernachlässigt die Korrelation der Schwingungen benachbarter Atome.

Die t -Matrix in der Entwicklung nach Spin-Winkel-Funktionen bezieht sich auf den Atomkern als Koordinatenursprung. Die Mittelung über den Atomort führt zu einer renormalisierten t -Matrix. Die Methode wird im nicht-relativistischen und unmagnetischen Fall bei Pendry [9] und im allgemeinen Fall bei Tamura *et al.* [60] beschrieben. Im Fall sphärischer Kristallatome ohne Magnetfeld und Spin-Bahn-Kopplung erhält man komplexe Streuphasen aus den reellen Streuphasen bei $T = 0$ und in kinematischer Näherung einfach einen Debye-Waller-Faktor in der Intensität in Abhängigkeit von Energie und Temperatur. Im allgemeinen Fall ist die Renormalisierung der t -Matrix numerisch sehr aufwendig. Die so gewonnene t -Matrix geht nun statt der t -Matrix bei $T = 0$ in die weitere Rechnung ein.

2.3.3 Drehung des Koordinatensystems für die t -Matrix

Die Entwicklung der t -Matrix nach Spin-Winkel-Funktionen χ_μ^σ bezieht sich auf ein vorgegebenes Koordinatensystem mit der z -Achse als Quantisierungsachse. Diese Quantisierungsachse wird bei der Berechnung der t -Matrix in Richtung des Magnetfeldes gelegt, so daß die magnetische Kopplung in der Dirac-Gleichung auf $B\sigma_z$ reduziert wird. Das für die Schichtstreuung verwendete Koordinatensystem geht jedoch von einer z -Achse aus, die senkrecht auf der Oberfläche steht und in diese hinein zeigt. Es ist deshalb eine Drehung der t -Matrix notwendig. Es seien α, β, γ die Euler-Winkel für die Drehung des atomaren in das Kristallkoordinatensystem. Ist die t -Matrix in der Ortsabhängigkeit nach Kugelflächenfunktionen und in der Spinabhängigkeit nach Zweiereinheitsspinoren χ^σ entwickelt, so beschreibt die Matrix

$$D_{mm'}^t(\alpha\beta\gamma) = e^{i\alpha m} d_{mm'}^t(\beta) e^{-i\gamma m'} \quad (2.64)$$

mit (t läuft über alle mit der Fakultät zu vereinbarenden natürlichen Zahlen)

$$\begin{aligned} d_{mm'}^t(\beta) = & \sum_t (-)^t \frac{\sqrt{(\ell+m)!(\ell-m)!(\ell+m')!(\ell-m')!}}{(\ell+m-t)!(\ell-m'-t)!t!(t-m+m')!} \\ & \times \cos^{2\ell+m-m'-2t} \frac{\beta}{2} \times \sin^{2t-m+m'} \frac{\beta}{2} \end{aligned} \quad (2.65)$$

die Drehung im Ortsraum, die unterschiedliche ℓ nicht verknüpft, und speziell die Matrix $D_{\sigma\sigma'}^{1/2}(\alpha\beta\gamma)$ die Drehung im Spinraum [61].

Vor Durchführung der Drehung ist die t -Matrix von der $\kappa\mu$ -Entwicklung in die $\ell m\sigma$ -Darstellung und anschließend wieder zurück zu überführen. Die unitäre Operation der Drehung wird also durch die Matrix

$$U_{\kappa\mu\kappa'\mu'} = \sum_{\sigma} C(\ell \frac{1}{2} j \mu - \sigma \sigma) D_{mm'}^t(\alpha\beta\gamma) D_{\sigma\sigma'}^{1/2}(\alpha\beta\gamma) C(\ell' \frac{1}{2} j' \mu' - \sigma' \sigma') \quad (2.66)$$

mit den Clebsch-Gordon-Koeffizienten $C(\ell \frac{1}{2} j \mu - \sigma \sigma)$ durchgeführt. Die Drehung der t -Matrix ist also durch

$$\bar{t} = U t U^\dagger \quad (2.67)$$

gegeben [60, 14].

2.3.4 Vielfachstreuung in einer Schicht

Die zweidimensionale Translationssymmetrie in der Schicht bewirkt, daß die Komponente des Wellenvektors $\vec{k}$ einer einfallenden ebenen Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ parallel zur Schicht

bis auf reziproke Gittervektoren $\vec{g}$ des Schichtgitters erhalten bleibt. Berücksichtigt man die Energieerhaltung, so sind die Wellenvektoren der gestreuten Wellen

$$\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} = (\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}, \pm \sqrt{k^2 - |\vec{k} + \vec{g}|^2}) \quad (2.68)$$

mit dem Impulsbetrag $c^2 k^2 = E^2 - c^4$. Auf den beiden Seiten einer Schicht kann man die Elektronenwelle also nach Gitterwellen entwickeln.

$$\Psi = \begin{cases} \sum_{\vec{g}\sigma} (u_{\vec{g}\sigma}^+ e^{i\vec{k}_{\vec{g}}^+} + v_{\vec{g}\sigma}^- e^{i\vec{k}_{\vec{g}}^-}) \chi^{\sigma} & z < 0 \\ \sum_{\vec{g}\sigma} (u_{\vec{g}\sigma}^- e^{i\vec{k}_{\vec{g}}^-} + v_{\vec{g}\sigma}^+ e^{i\vec{k}_{\vec{g}}^+}) \chi^{\sigma} & z > 0 \end{cases} \quad (2.69)$$

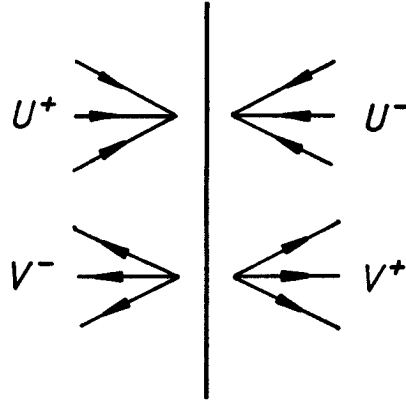


Abbildung 2.1: In eine Schicht einlaufende (oben) und auslaufende (gestreute, unten) Wellenamplituden

Es sind die Streumatrizen $M_{\vec{g}\vec{g}';\sigma\sigma'}^{\pm\pm}$ zu berechnen, die die Amplituden der Wellen auf den beiden Seiten der Schicht verknüpfen (vgl. Abb. 2.1).

$$\begin{aligned} v^+ &= M^{++}u^+ + M^{+-}u^- \\ v^- &= M^{-+}u^+ + M^{--}u^- \end{aligned} \quad (2.70)$$

Bei relativistischer Rechnung oder in magnetischen Systemen ist die Streuung spinabhängig. Die Indices σ, σ' bezeichnen den Spin der Elektronen. Die Streumatrizen hängen von der Geometrie der Schicht und dem Streuverhalten der einzelnen Atome, gegeben durch die t -Matrix, ab. Die Vielfachstreuung führt auf eine X -Matrix

$$\begin{aligned} X_{\kappa\mu\kappa'\mu'} &= \sum_{\kappa''\mu''} t_{\kappa\mu\kappa''\mu''} \sum_{\sigma} C(\ell'' \frac{1}{2} j'' \mu'' - \sigma\sigma) C(\ell' \frac{1}{2} j' \mu' - \sigma\sigma) \\ &\times \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}_{\parallel}\vec{R}} G_{\ell''\mu''-\sigma\ell'\mu'-\sigma}(-\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.71)$$

mit einer Gittersumme über die Atomorte $\{\vec{R}\}$, wobei

$$G_{lm'l''m''}(-\vec{R}) = \sum_{l'm'} 4\pi(-)^{l-l'-l''/2}(-)^{m'+m''} h_{l'}^{(+)}(kR) Y_{l'}^{-m'}(-\hat{R}) \int d^2\hat{r} Y_l^m Y_{l'}^{m'} Y_{l''}^{-m''}. \quad (2.72)$$

Die Gittersummation kann zur effektiven Berechnung teilweise in eine Summe im k -Raum überführt werden [8]. Mit dieser X -Matrix berechnet man die Streumatrix zu [14, 9]

$$M_{\vec{g}\vec{g}'\sigma\sigma'}^{ss'} = \delta_{\vec{g}\vec{g}'\sigma\sigma'}^{ss'} + \frac{8\pi^2}{kA k_{\vec{g}z} g} \sum_{\kappa\mu} i^{-l} C(l' \frac{1}{2} j_{\mu} - \sigma\sigma') Y_{l'}^{\mu-\sigma}(-\hat{k}_{\vec{g}}) \times \sum_{\kappa''\mu''} t_{\kappa\mu\kappa''\mu''} \sum_{\kappa'\mu'} i^{l'} C(l' \frac{1}{2} j'_{\mu'} - \sigma'\sigma') (Y_{l'}^{\mu'-\sigma'}(-\hat{k}_{\vec{g}'}))^* (1-X)_{\kappa'\mu'\kappa''\mu''}^{-1}. \quad (2.73)$$

Die M -Matrizen besitzen eine spezielle Symmetrie. Betrachtet man die 2×2 -Matrizen im Spin σ, σ' für gegebene $\vec{g}, \vec{g}'$, so gilt mit Magnetfeld $\vec{B}$ in einer Spiegelebene des Kristalls

$$\underline{M}^{+\pm}(B) = \underline{g}_z \underline{M}^{-\mp}(-B) \underline{g}_z. \quad (2.74)$$

Es ist deshalb nicht die explizite Berechnung aller M -Matrizen notwendig [60].

2.3.5 Reflexionsmatrix des halbunendlichen Kristalls

Die im vorangehenden Abschnitt berechneten Streumatrizen M verknüpfen die Amplituden von Wellen auf beiden Seiten der streuenden Schicht. Die Kombination von Schichten wird durch die Einführung der Transfermatrix Q übersichtlicher. Diese verknüpft die Amplituden auf einer Seite einer Schicht i mit denen auf der entsprechenden Seite der nächsten Schicht $i+1$ (vgl. Abb. 2.2).

$$\begin{bmatrix} a_{i+1}^+ \\ a_{i+1}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1 & Q_2 \\ Q_3 & Q_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_i^+ \\ a_i^- \end{bmatrix} = Q \begin{bmatrix} a_i^+ \\ a_i^- \end{bmatrix}. \quad (2.75)$$

Die Beziehungen zwischen den Amplituden sind

$$\begin{aligned} a_i^+ &= u_i^+ & a_i^- &= v_i^- \\ P^-(-\vec{d}) a_{i+1}^- &= u_i^- & P^+(-\vec{d}) a_{i+1}^+ &= v_i^+ \end{aligned} \quad (2.76)$$

mit der diagonalen Matrix aus den Phasenfaktoren (den Propagatoren freier Elektronen)

$$P_{\vec{g}\vec{g}'}^{\pm}(\vec{d}) = e^{i\vec{k}_{\vec{g}}^{\pm} \cdot \vec{d}} \delta_{\vec{g}\vec{g}'}. \quad (2.77)$$

Die Abbildungen 2.1 und 2.2 verdeutlichen diese Zusammenhänge. Kombination

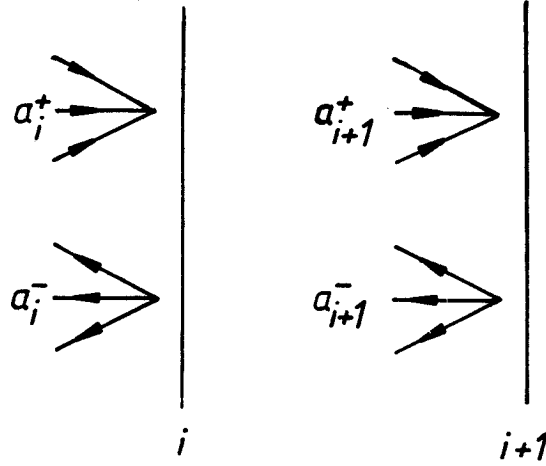


Abbildung 2.2: Wellenamplituden an benachbarten Schichten

der Gleichungen (2.70), (2.75) und (2.76) ergibt

$$Q = \begin{bmatrix} P^+(\vec{d})(M^{++} - M^{+-}(M^{--})^{-1}M^{-+}) & P^+(\vec{d})M^{+-}(M^{--})^{-1} \\ -P^-(\vec{d})(M^{--})^{-1}M^{-+} & P^-(\vec{d})(M^{--})^{-1} \end{bmatrix}. \quad (2.78)$$

Die Diagonalisierung der Transfermatrix ergibt als Eigenfunktionen die Blochwellen und die Bandstruktur, denn nach dem Bloch-Theorem ist für Blochwellen

$$\begin{bmatrix} a_{i+1}^+ \\ a_{i+1}^- \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a_i^+ \\ a_i^- \end{bmatrix} \quad (2.79)$$

mit den Eigenwerten $\lambda = e^{i\vec{k}\vec{d}}$, die somit die Eigenwerte von Q sind [9, 13]. Diejenigen λ mit Betrag eins ergeben die Wellenvektoren $\vec{k}$ der reellen Bandstruktur. Die Matrix X aus den Eigenvektoren transformiert von der Basis der Gitterwellen in die der Blochwellen

$$\begin{bmatrix} a_i^+ \\ a_i^- \end{bmatrix} = X \begin{bmatrix} s \\ t \end{bmatrix} \quad (2.80)$$

$$X^\dagger Q X = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & \dots \\ \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.81)$$

Ein LEED-Zustand enthält keine Blochwellen, deren Amplitude in den Kristall hinein exponentiell anwächst, das sind solche mit $|\lambda| > 1$. Sortiert man also die Blochwellen so, daß diejenigen mit $|\lambda| > 1$ zuerst erscheinen, so ist bei der Entwicklung eines LEED-Zustands an der Oberfläche eines Kristalls $s = 0$, also

$$\begin{bmatrix} a_1^+ \\ a_1^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_1 & X_2 \\ X_3 & X_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ t \end{bmatrix}. \quad (2.82)$$

Die Elimination von t ergibt die Reflexionsmatrix R_B des halbumendlichen Kristalls

$$a_i^- = X_4 X_2^{-1} a_i^+ = R_B a_i^+. \quad (2.83)$$

Addiert man eine Schicht mit Transfermatrix Q (der Abstand $\vec{d}$ geht in die Phasenfaktoren $P^\pm(\vec{d})$ ein) zum halbumendlichen Kristall mit Reflexionsmatrix R_B , so erhält man aus einer Kombination von Gl. (2.75) und (2.83) als Gesamtreflexionsmatrix

$$R = (R_B Q_2 - Q_4)^{-1} (Q_3 - R_B Q_1). \quad (2.84)$$

Dieser Vorgang läßt sich beliebig wiederholen. Insbesondere wird auf diese Weise die Oberflächenbarriere über ihre Transfermatrix dem Kristall hinzugefügt.

2.3.6 Streuung an der Oberflächenbarriere

Die Streuung an der Oberflächenpotentialbarriere wird wie die Streuung an einer Schicht durch Streumatrizen ausgedrückt. Für ein nur von z abhängiges Potential $V(z)$ ist der Wellenvektor $\vec{k}_\parallel + \vec{g}$ bei der Streuung erhalten, die Streumatrix also diagonal. Die Wellen $e^{i\vec{k}_\parallel^\pm \vec{r}_\parallel}$ mit $\vec{k}_\parallel^\pm = (\vec{k}_\parallel + \vec{g}, \pm \sqrt{2(\epsilon + V_0)})$ innerhalb des Kristalls wird in eine Welle $e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{g})\vec{r}_\parallel} f_\vec{g}^\pm(z)$ gestreut. Durch diesen Ansatz gewinnt man Gleichungen für $f_\vec{g}^\pm(z)$. Diese Gleichungen werden für das gegebene Potential numerisch integriert. Für Potentialbarrieren mit Bildladungsasymptotik

$$V(z) \longrightarrow \frac{1}{4(z - z_0)} \text{ für } z \rightarrow -\infty \quad (2.85)$$

ist die Verwendung der korrekten Randbedingung unumgänglich. Diese ist für dieses langreichweitige Potential die konfluente hypergeometrische Funktion (Whittaker-Funktion) [45, 62], die asymptotisch für große negative z gegen ebene Wellen geht. Mit der auf diese Weise berechneten Streumatrix wird die Oberflächenbarriere bei der Berechnung der Reflexionsmatrix des halbumendlichen Kristalls wie eine zusätzliche Schicht behandelt.

2.3.7 Intensität und Spinasymmetrien der reflektierten Elektronen

Ein einfallender Elektronenstrahl mit Wellenvektor $\vec{k} = (\vec{k}_\parallel, k_z)$ und Spin-Polarisation $\vec{P}_0$ wird im Spin-Raum durch die Dichtematrix

$$\underline{\rho}_0 = \frac{1}{2}(1 + \underline{\vec{g}} \vec{P}_0) \quad (2.86)$$

beschrieben. Die in den Strahl mit Parallelkomponente des Wellenvektors $\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}$ gestreuten Amplituden werden mit den Streumatrizen $R_{\vec{g}\vec{0}\sigma\sigma'}$ aus dem vorstehenden Abschnitt berechnet. Dies sind im Spinraum 2×2 -Matrizen für jeden reflektierten Strahl $\vec{g}$. Die Dichtematrix des gestreuten Elektronenstrahls ist dann

$$\underline{\rho} = \underline{R}_{\vec{g}\vec{0}} \frac{1}{2} (1 + \vec{g} \cdot \vec{P}_0) \underline{R}_{\vec{g}\vec{0}}^\dagger \quad (2.87)$$

Zerlegt man

$$\underline{R}_{\vec{g}\vec{0}} = F + \vec{G} \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.88)$$

so ist der Erwartungswert des Stroms in den Strahlen [13, 59]

$$I_{\vec{g}}(\vec{P}_0) = |F|^2 + |G|^2 + i\vec{P}_0 \cdot (\vec{G}^* \times \vec{G}) + (F^* \vec{G} + F \vec{G}^*) \cdot \vec{P}_0 \quad (2.89)$$

Kehrt man die Polarisation $\vec{P}_0$ des einfallenden Elektronenstrahls um, so kann man die Spin-Asymmetrie

$$A_{\vec{g}} = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-} \quad (2.90)$$

mit $I^\pm = I_{\vec{g}}(\pm \vec{P}_0)$ bestimmen. Es ist

$$A_{\vec{g}} = \vec{P}_0 \cdot \frac{2 \operatorname{Re} F \vec{G}^* + i \vec{G}^* \times \vec{G}}{|F|^2 + |G|^2} \quad (2.91)$$

Diese Asymmetrie resultiert aus der in der Dirac-Gleichung enthaltenen Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen. Für magnetische Systeme muß die Wechselwirkung mit der Magnetisierung berücksichtigt werden. Man hat zusätzlich die Möglichkeit, die Magnetisierung (das effektive Magnetfeld B) umzukehren, und erhält so eine weitere Asymmetrie. Die Rechnungen der vorstehenden Abschnitte sind dann für beide Magnetfeldrichtungen durchzuführen und man erhält vier Intensitäten

$$I_\mu^\sigma = I_{\vec{g}}(\sigma \vec{P}_0, \mu \vec{B}) \quad (2.92)$$

mit $\mu, \sigma = \pm 1$. Hieraus bestimmt man neben der Gesamtintensität

$$I = I_+^+ + I_+^- + I_-^+ + I_-^- \quad (2.93)$$

die Asymmetrien [13, 30]

$$A_{so} = (I_+^+ - I_+^- + I_-^+ - I_-^-)/I \quad (2.94)$$

$$A_{ex} = (I_+^+ - I_+^- - I_-^+ + I_-^-)/I \quad (2.95)$$

$$A_u = (I_+^+ + I_+^- - I_-^+ - I_-^-)/I \quad (2.96)$$

Für nichtmagnetische Systeme ist A_{so} die oben angegebene Spin-Bahn-Asymmetrie. Sie entsteht durch Addition der Intensitäten, die sich durch die Richtung des Magnetfeldes unterscheiden. Der Effekt des Magnetfeldes wird also herausgemittelt und sie ist für magnetische Systeme näherungsweise ein Maß für die Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Bildet man die Differenz der Intensitäten mit antiparallelem Spin und Magnetfeld zu den Intensitäten mit parallelem Spin und Magnetfeld, so erhält man die Austauschasymmetrie A_{ex} , die also durch die Wechselwirkung von Spin und Magnetfeld hervorgerufen wird. Der Effekt der Orientierung des Spins relativ zum Kristall (und damit zum Bahnmoment) wird herausgemittelt.

Diese beiden Größen sind näherungsweise Maße für die Spin-Bahn- bzw. die Austausch-Wechselwirkung. Bestimmte Geometrien erlauben die Isolierung dieser Effekte. Bei $\theta = 0^\circ$ verschwindet A_{so} für den (00)-Strahl. Liegt $\vec{P}_0$ in der Streuebene (die Ebene aufgespannt durch Wellenvektor von einfallendem und gebeugtem Strahl) und ist diese eine Spiegelebene des Kristalls, so werden A_{ex} und A_{so} entkoppelt. Für $\vec{B} \perp \vec{P}_0$ verschwindet A_{ex} , wenn die Streuebene in einer Spiegelebene des Kristalls liegt. Die Entkopplung ist generell um so besser, je geringer die Asymmetrie für einen unpolarisiert einfallenden Elektronenstrahl A_u ist. Siehe zu diesem Themenkomplex [13, 30].

3 Die W(001)-Oberfläche

Für eine erste Untersuchung der Effekte nicht-sphärischer Potentiale in SPLEED haben wir die W(001)-Oberfläche gewählt, die bereits eingehend experimentell und im Rahmen der *Muffin-tin*-Näherung theoretisch untersucht worden ist (vgl. Tamura *et al.* [39] und dort aufgeführte Literatur).

3.1 Geometrie und Potential

Die W(001)-Oberfläche ist nicht rekonstruiert [17] (vgl. auch [63]), weist aber eine Kontraktion des Abstands der ersten beiden Lagen um ungefähr 7,5% auf [17, 39]. Das Potential wurde auf die gleiche Weise wie bei Tamura *et al.* [39], d. h. auf die in Abschnitt 2.2.3 beschriebene Weise erzeugt. Dies ermöglicht im direkten Vergleich mit den früheren Ergebnissen eine vollständige Separation des Effektes des nicht-sphärischen Potentialanteils vom Einfluß der Kontraktion und der Oberflächenbarriere. Selbstkonsistent mit vollständigem Oberflächenanteil berechnete Potentiale standen nicht zur Verfügung.¹ Es wurde die Slater-Austausch-Näherung ($\alpha = 1$) gewählt [64, 39]. Die nicht-sphärischen Potentialbeiträge zeigt Abb. 3.1 für ein Atom in der obersten Schicht. Der wesentliche Beitrag ist der Dipol-Anteil V_{10} , der Werte von -4 bis -6 eV zwischen dem *Muffin-tin*-Radius R_{mt} und dem Wigner-Seitz-Radius R_{WS} annimmt. In Atomen tiefer im Kristall verschwinden alle nicht-sphärischen Terme bis auf V_{40} , $V_{4\pm 4}$ und höhere ℓ entsprechend der kubischen Symmetrie.

Für die Temperaturkorrektur der t-Matrix wurde die Debye-Temperatur $T_D = 310$ K verwendet [65]. Der Imaginärteil des Potentials hat die Form Gl. (2.16) mit Werten $a = 0,11$ und $b = 0,83$ [39, 64]. Es wurden verschiedene Oberflächenbarrieren verwendet. Neben Modellen mit einer analytischen Funktion $V(z)$ kann man atomare Ladungsdichten überlagern und die dreidimensionale Funktion $V(\vec{r})$ im Bereich der Oberfläche nach reziproken Gittervektoren entwickeln. Man erhält dann tabellierte Funktionen $V_{\vec{g}}(z)$. Eine solche dreidimensionale, glatte Barriere wurde von Tamura und Feder erfolgreich angewendet [39]. In der vorliegenden Arbeit wurde hiervon nur der Anteil für den reziproken Gittervektor $\vec{g} = 0$ benutzt. Dies ergibt eine glatte, eindimensionale (nur z-abhängige) Barriere. In Vorarbeiten

¹Berechnungen gibt es von Jones *et al.* [56].

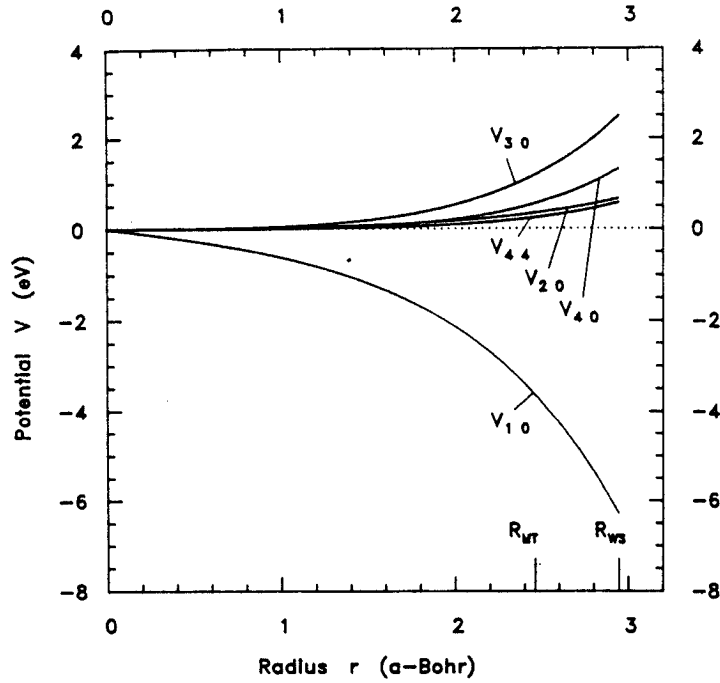


Abbildung 3.1: Komponenten $V_{lm}(r)$ der Entwicklung des Potentials eines Atoms der obersten Lage der W(100)-Oberfläche nach Kugelflächenfunktionen

wurde mit Barrieren aller in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Typen gearbeitet und verglichen. Als optimale Parameterwerte für eine Barriere nach Jones *et al.* [56] ergaben sich $\lambda = 1.18$ und $z_0 = -2.8$.

3.2 SPLEED-Resultate für $\theta = 0^\circ$ und $17,5^\circ$

Abb. 3.2 zeigt den Einfluß der nicht-sphärischen Potentialbeiträge auf SPLEED für den (00)-Strahl bei senkrechtem Einfall $\theta = 0^\circ$ und bei $\theta = 17,5^\circ$ im Vergleich mit dem Experiment und mit den Effekten der eindimensionalen Oberflächenbarriere und einer Reduktion des Abstands der beiden obersten Schichten um 7,5%.

Für senkrechten Einfall (linke Seite von Abb. 3.2) beobachtet man vier bereits beschriebene Effekte der Oberflächenbarriere [64, 39]. Nahe $E = 0$ nimmt die Reflektivität zu, das Minimum zwischen den Maxima bei 4 und 8 eV wird vertieft, bei 11 eV erscheint eine Schulter und man erhält die Rydberg-Resonanzen unterhalb der Energie, bei der der (10)-Strahl im Vakuum erscheint (Abb. 3.2b). Die Kontraktion um 7,5% bewirkt zusätzlich eine Verkleinerung des Maximums bei 4 eV und verstärkt die Schulter bei 11 eV (Abb. 3.2c).

Die nicht-sphärischen Potentialanteile bewirken unterhalb von 10 eV eine generelle Absenkung der Intensität (durchgezogene Linien in Abb. 3.2a-c) um ungefähr

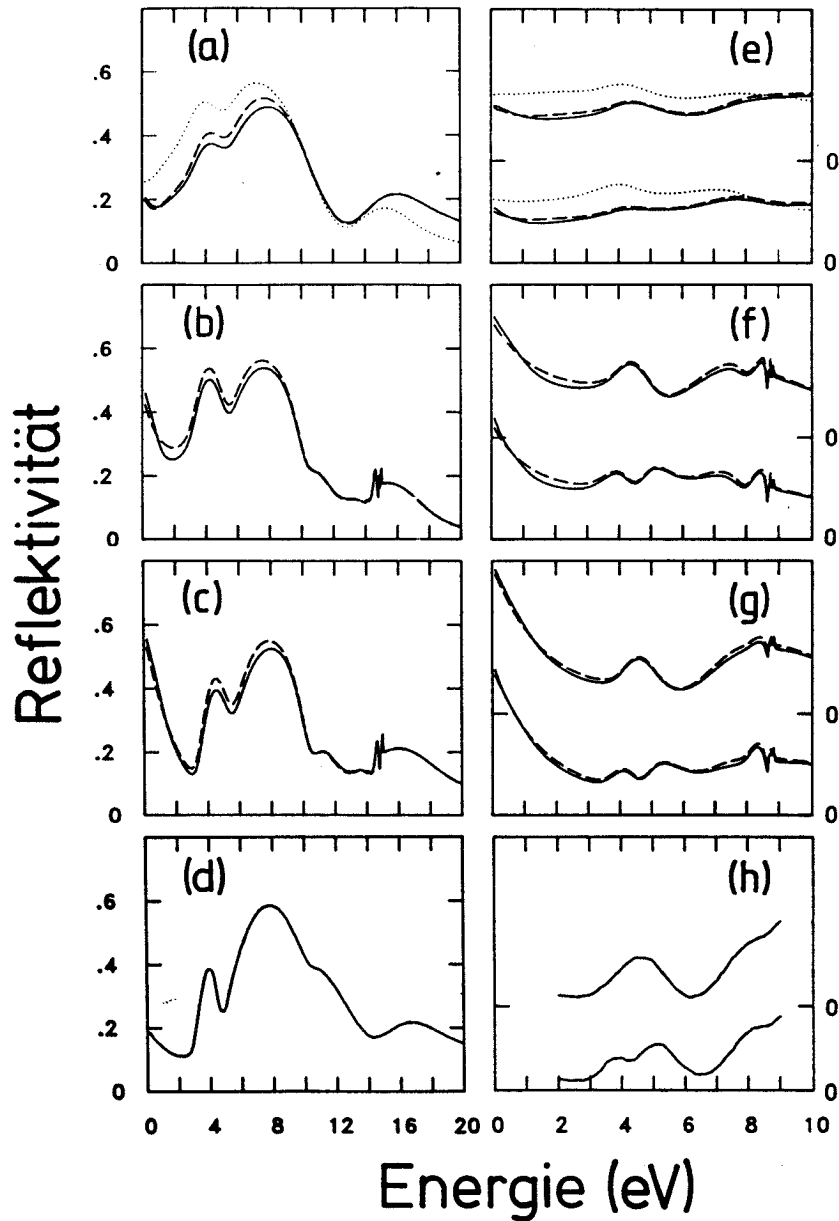


Abbildung 3.2: SPLEED Intensität des (00)-Strahls von W(001) bei $\theta = 0^\circ$ (Teilbild (a) - (d)) und $\theta = 17,5^\circ$ (Teilbild (e) - (h), Spin $+1/2$ und Spin $-1/2$ in unterer bzw. oberer Kurve in jedem Teilbild). Durchweg sind theoretische Ergebnisse für sphärisches ((--)) und (···)) und nicht-sphärisches (—) Kristallpotential gezeigt. Die oberen Bilder (a) und (e) geben Ergebnisse für eine nicht-reflektierende Stufenbarriere und eine Kontraktion der obersten Schichten $\delta_{12} = 0$ (···) und $-7,5\%$ ((--)) und (—), (b) und (f) für eine eindimensionale glatte Oberflächenbarriere und $\delta_{12} = 0$, und (c) und (d) für die gleiche Barriere und $\delta_{12} = -7,5\%$ wieder. Experimentelle Spektren (d) aus [64] und (h) aus [66].

5%. Das Maximum bei 4 eV ist relativ stärker betroffen als das bei 8 eV. Dies führt zu einer leichten Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 3.2d).

Bei $\theta = 17,5^\circ$ ist der (00)-Strahl aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung polarisiert. Die obere bzw. untere Kurve in Abb. 3.2(e)-(h) zeigt jeweils die Intensität² in den beiden Spin-Richtungen. Die Oberflächenbarriere führt zur Ausprägung eines Maximums bei 5 eV für Spin $+1/2$ und zweier Maxima oberhalb und unterhalb davon für Spin $-1/2$. Nicht-sphärische Potentialbeiträge führen außerhalb dieses Bereichs zu einer Intensitätsverminderung von ungefähr 5%. Die Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 3.2h) wird dadurch nicht merkbar verbessert.

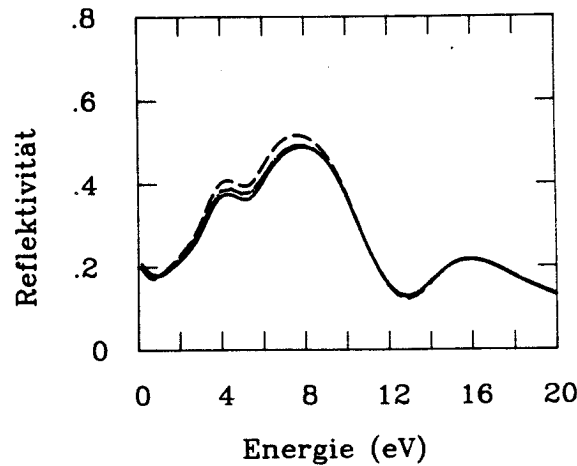


Abbildung 3.3: Reflektivität $W(001)$ bei Berücksichtigung der Potentialbeiträge (---) $\ell = 0$ (*Muffin-tin*-Näherung), (- · -) bis $\ell = 1$ und (—) bis $\ell = 4$.

Verwendet man nur den nicht-sphärischen Anteil ($\ell = 1$), der den Anstieg des Potentials zum Vakuum beschreibt, so erhält man bereits die wesentliche Änderung gegenüber dem Spektrum in *Muffin-tin*-Näherung. Der kubische Teil $\ell = 4$ bringt eine kleine weitere Änderung. Dies zeigt Abb. 3.3 für $\theta = 0^\circ$.

Die t-Matrix des Kristallatoms sollte für nicht überlappende Kugeln berechnet werden, d. h. bis zum *Muffin-tin*-Radius R_{mt} . Dabei wird jedoch der große Teil des interstitiellen Potentials unberücksichtigt gelassen. Führt man die Anpassung gemäß Gl. (2.55) am Wigner-Seitz-Radius R_{WS} durch, so macht man den Fehler, Potential im Bereich der Überlappung der Kugeln doppelt zu zählen, berücksichtigt aber einen wichtigen Teil des interstitiellen Bereichs. In diesem Bereich sind die nicht-sphärischen Anteile am größten (vgl. Abb. 3.1). Bei Bandstrukturrechnungen

²Herlt *et al.* [64] haben die Reflektivität (Verhältnis reflektierter zu einfallender Intensität) und McRae *et al.* [66] Intensitäten in willkürlichen Einheiten gemessen.

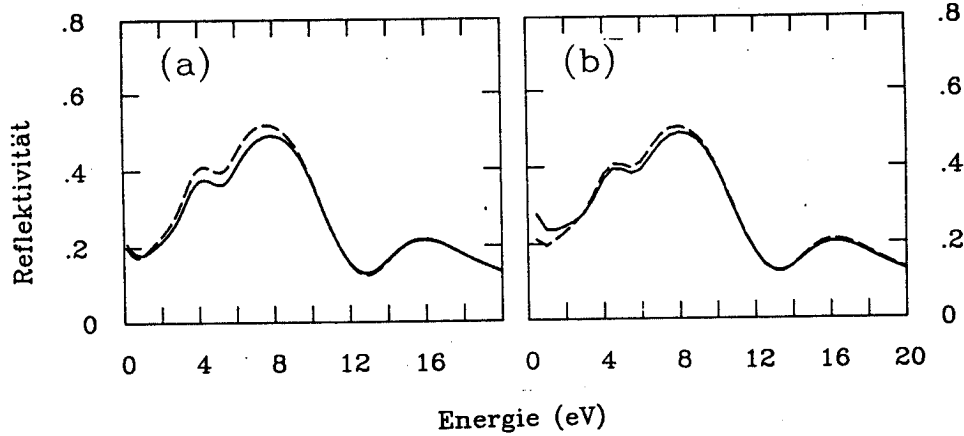


Abbildung 3.4: Reflektivität $W(001)$ im (00) -Strahl bei $\theta = 0^\circ$ für die Anpassung der Wellenfunktionen bei (a) R_{WS} und (b) R_{mt} , in *Muffin-tin*-Näherung (—) und mit nichtsphärischem Potential bis $\ell = 4$ (—).

mit der LMTO-Methode hat sich diese sogenannte *Atomic spheres approximation* (ASA) der ursprünglichen *Muffin-tin*-Näherung überlegen erwiesen [67]. Die bisher gezeigten Bilder zeigen Ergebnisse für den zweiten Fall. Abb. 3.4 zeigt, daß der Unterschied nicht sehr groß ist und die Auswirkungen auf die Spektren in beiden Fällen die gleiche Tendenz aufweisen.

3.3 SPLEED-Feinstruktur für $\theta = 48^\circ$

Die Amplitude von Strahlen mit Wellenvektor $(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}, k_z)$, deren Energie bezogen auf das Vakuum kleiner ist als $\frac{1}{2}(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g})^2$, haben im Vakuum exponentiell abnehmende Amplituden und können daher nicht beobachtet werden. Für Energien wenige Elektronenvolt unterhalb dieser Schwelle beobachtet man Oszillationen in den Amplituden der ins Vakuum austretenden Strahlen. Diese Oszillationen werden durch die Interferenz des im Kristall eingeschlossenen, einmal von der Barriere reflektierten und schließlich wieder am Kristall reflektierten Strahls mit den direkt ins Vakuum austretenden Strahlen erzeugt [57]. Wesentlich sind also die Reflexion und Transmission der Barriere und die Reflexion des Kristalls ohne Barriere. Diese Oszillationen hängen stark von der Form der Oberflächenpotentialbarriere ab. Die Analyse dieser Feinstruktur in LEED-Spektren wurde deshalb zur Untersuchung von Oberflächenbarrieren herangezogen.

Die Feinstruktur für Energien unterhalb der Schwelle für den $(\bar{1}0)$ -Strahl bei $W(001)$ wurde für $\theta = 48^\circ$ von Adnot und Carette [68] experimentell untersucht.

Die Berechnung der Feinstruktur für diese und andere Streugeometrien führten Jones und Jennings zu ihrem Barrierepotentialmodell mit den optimierten Parametern $\lambda = 0,8$ und $z_0 = -3,2$ in älteren [69] und $\lambda = 0,9$ und $z_0 = -2,9$ in neueren [70, 57] Untersuchungen. Aufgrund dynamischer Effekte weichen diese Parameter deutlich von denen ab, die man durch Anpassung an das Oberflächenpotential einer selbstkonsistenten Grundzustands-FLAPW-Rechnung erhält [69, 70, 58].

Über die Reflexionsmatrix des Kristalls ohne Barriere gehen die nichtsphärischen Korrekturen zum Potential in den Kristallatomen in die LEED-Feinstruktur ein. Im Rahmen dieser Arbeit interessiert nun der Einfluß dieser Potentialanteile. Abb. 3.5a zeigt das experimentelle Ergebnis von Adnot und Carette ([68], entnommen [69]). Darunter sind theoretische Ergebnisse für (b) die von Tamura und Feder [39] verwendete Barriere und (c) die Barriere von Jones und Jennings [58] gezeigt. Der Übergang von der gestrichelten zur strichpunktierten Linie zeigt jeweils den Einfluß des nichtsphärischen Potentials und der Übergang von der strichpunktierten zur durchgezogenen Linie den zusätzlichen Effekt der Relaxation im Abstand der obersten beiden Lagen. Beide Effekte verbessern für beide Barrieren die Übereinstimmung Experiment – Theorie durch Verstärkung des Maximums bei $4,6 \text{ eV}$. Der Effekt des nichtsphärischen Potentials liegt in der gleichen Größenordnung wie derjenige der Relaxation.

In (c) wurden Parameter gewählt, die leicht von den Literaturwerten [69, 70] abweichen. Die Übereinstimmung des Maximums bei $4,6 \text{ eV}$ ist nicht mehr zufriedenstellend. Diese Empfindlichkeit gegen die Form der Barriere zeigt, daß die von Tamura und Feder verwendete Methode, die Barriere durch Überlagerung von atomaren Ladungsdichten mit speziell konstruiertem Austausch- und Korrelationspotential und Bildladungsasymptotik zu berechnen [39], auch für die vorliegende Streugeometrie zu sehr guten Ergebnissen für die LEED-Feinstruktur führt.

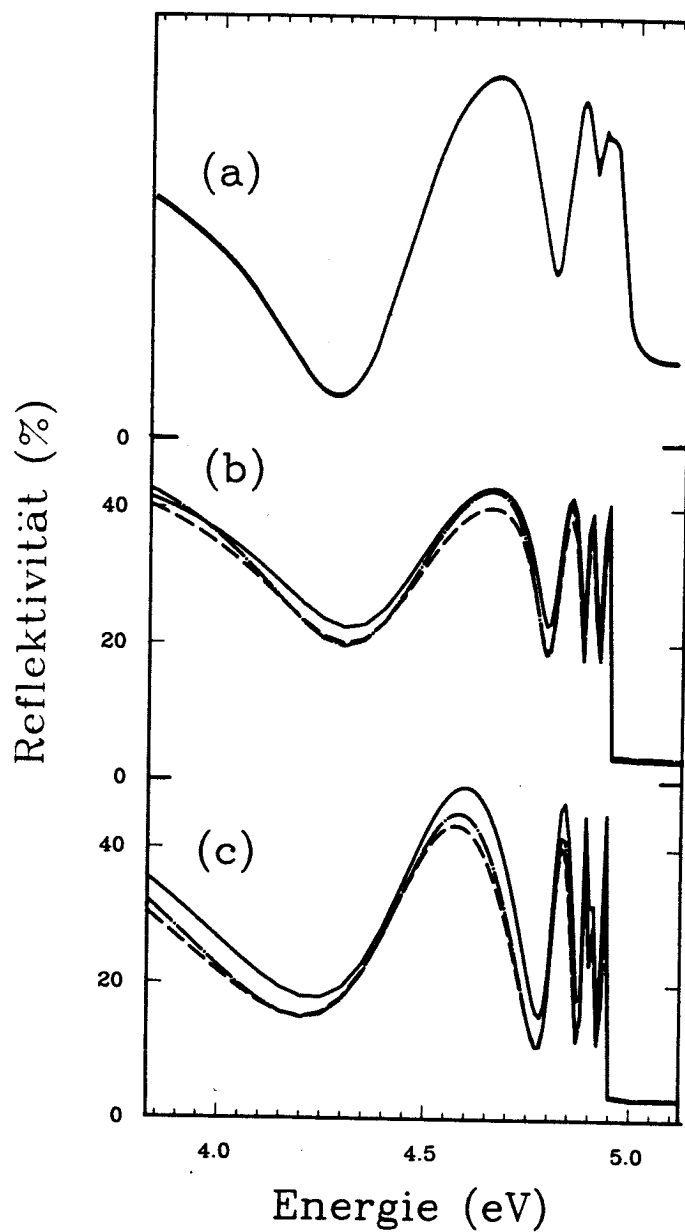


Abbildung 3.5: Reflektivität W(001) im (00)-Strahl bei $\theta = 48^\circ$: Experiment (a) und Theorie mit Oberflächenbarriere (b) aus [39] und (c) nach [56] mit $z_0 = 3,2$ und $\lambda = 0,9$. *Muffin-tin*-Näherung ohne Relaxation ($-\cdot-$), nichtsphärisches Kristallpotential ohne ($--$) und mit ($—$) Relaxation $\Delta d_{12} = -7,5\%$.

4 Die Pb(110)-Oberfläche

4.1 Geometrie und Potential

Die Berechnung des Kristallpotentials aus atomaren Ladungsdichten wurde in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Hier sollen nur die in die Berechnung eingehenden Parameter angegeben werden. Blei hat kubisch flächenzentrierte (fcc) Gitterstruktur. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur ist $4,95\text{\AA}$, das sind $9,36a_0$ (atomare Einheit: Bohr-Radien) [71]. Der Muffin-tin-Radius ist dann $3,308a_0$ und der Wigner-Seitz-

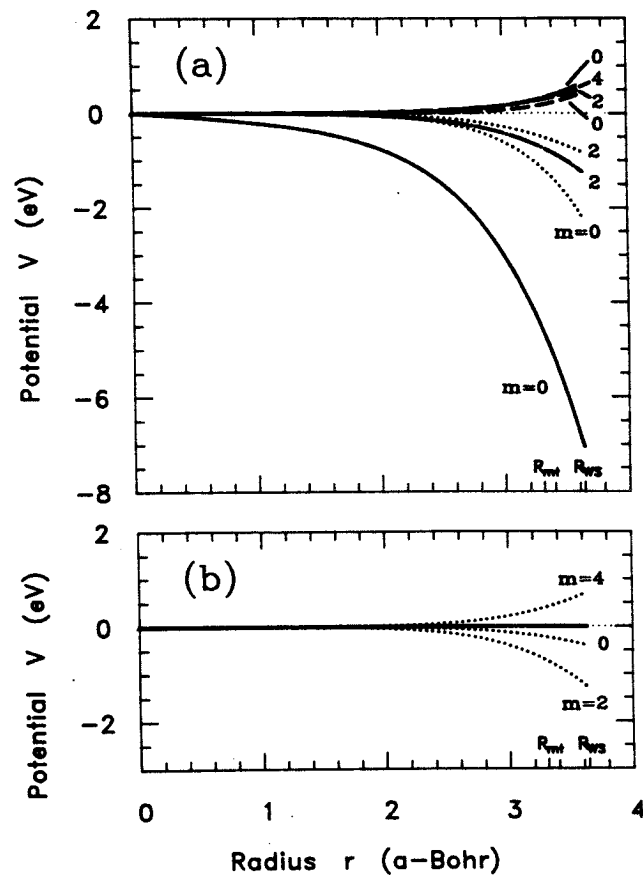


Abbildung 4.1: Komponenten $V_{lm}(r)$ der Entwicklung des Potentials eines Atoms (a) der (110)-Oberflächenschicht, (b) des Volumens nach Kugelflächenfunktionen (z-Achse antiparallel $[110]$), $\ell = 1$ (—), $\ell = 2$ (---), $\ell = 3$ (---) und $\ell = 4$ (···).

Radius $3,656a_0$. Der Berechnung der atomaren Ladungsdichte wurde die elektronische Konfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ zugrunde gelegt und Austausch-Korrelation nach Hedin und Lundqvist [18] verwendet.

Die Ladungsdichten und Coulomb-Potentiale eines Atoms und seiner zwölf nächsten Nachbarn wurden überlagert. Aus der nach Kugelflächenfunktionen entwickelten ($\ell \leq 4$) Ladungsdichte des Kristallatoms wurde das Austausch-Korrelations-Potential nach Hedin und Lundqvist [18] oder energieabhängig nach Slater, Wilson und Wood [41] berechnet. Abbildung 4.1 zeigt die Entwicklungsterme $V_{lm}(r)$ für ein Atom im Inneren des Kristalls (m3m-Symmetrie) und in der obersten Schicht (4m-Symmetrie) bei Berücksichtigung der weiter unten angegebenen Relaxation (z-Achse antiparallel [110]-Richtung). Als Nullpunkt der Energieskala im Kristall (*Muffin-tin*-Null) und mittleres Potential im Bereich zwischen den Atomen wurde auch in den Oberflächenschichten der Wert des sphärisch gemittelten Potentials am Wigner-Seitz-Radius eines Kristallatoms genommen. Für die Atompotentiale wurde jeweils die Einzelstreu-*t*-Matrix berechnet und für die SPLEED-Rechnungen eine Temperaturkorrektur mit der Debye-Temperatur $T_D = 88\text{K}$ [65] vorgenommen.

Abbildung 4.2 zeigt die mit dem Volumenpotential berechnete Bandstruktur im Bereich um die Fermi-Energie in [100]-, [110]- und [111]-Richtung. Die Ergebnisse von Papaconstantopoulos *et al.* [72] (nicht-relativistisch, selbstkonsistent) und McFeely *et al.* [73] (semi-empirisch, mit Spin-Bahn-Wechselwirkung) werden sehr gut reproduziert. Gute Übereinstimmung besteht auch mit neueren experimentellen Daten [74].

Das System aus Festkörper und gebeugtem Elektronenstrahl befindet sich nicht im Grundzustand. Die Selbstenergie, die die Wechselwirkung der Elektronen im angeregten System beschreibt, wird durch ein energieabhängiges komplexes inneres Potential genähert (s. S. 9). Für die Berechnungen an Blei wurde ein konstanter Realteil von $-6,5\text{eV}$ verwendet. Für den Imaginärteil wurden mehrere Formen der Energieabhängigkeit getestet. Beste Übereinstimmung mit dem Experiment brachte der in Abb. 4.3 dargestellte Verlauf (vgl. S. 12). Er ergibt sich aus der Kurve für das homogene Elektronengas bei $r_s = 2,2a_0$ (entsprechend 4 Leitungselektronen bei Blei) nach Hedin *et al.* [43] durch leichte Reduktion und Anpassung der theoretischen Spektren an das Experiment. Für hohe Energien erhält man Werte um 4eV wie bei Li *et al.* [44].

Die Oberflächenpotentialbarriere beschreibt den Anstieg des Potentials vom mittleren Wert zwischen den Kristallatomen (inneres Potential $-V_0$) zum Vakuum. Neben dynamischen Effekten ergibt sich dieser Anstieg aus der Austrittsarbeit ($4,0\text{eV}$ für Blei [75]) und der Fermi-Energie (relativ zum *Muffin-tin*-Null). Es wurden drei Arten von Oberflächenpotentialbarrieren untersucht: die nichtreflektierende Stufe,

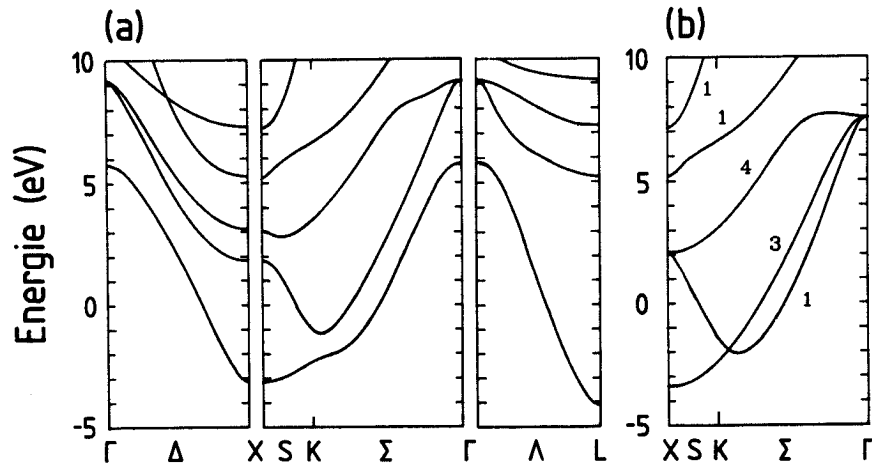


Abbildung 4.2: Bandstruktur von Blei (a) relativistisch in drei Richtungen und (b) skalar-relativistisch in $[110]$ -Richtung ($E_F = 0$).

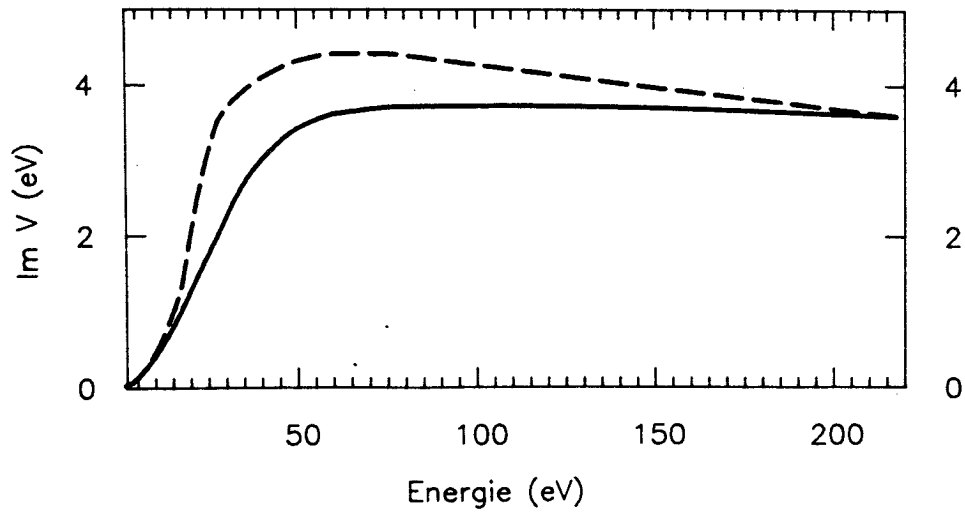


Abbildung 4.3: Energieabhängigkeit des Imaginärteils des Inneren Potentials bei Pb, (---) nach Hedin und Lundqvist [43] und angepaßt an das Experiment (—).

das abgeschnittene Bildladungspotential und die Barriere nach Jones [56] (s. Abschnitt 2.2.4). Die letztere brachte mit optimierten Parametern die besten Ergebnisse. Den Verlauf dieses Potentials zeigt Abb. 4.4.

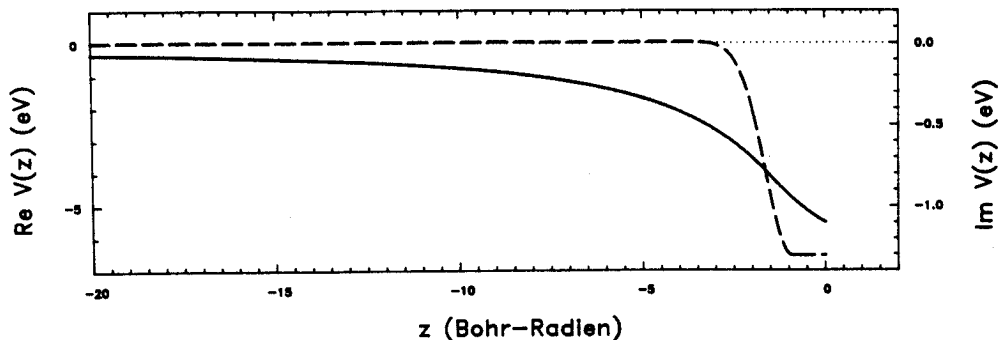


Abbildung 4.4: Real- (—) und Imaginärteil (— —) der Oberflächenbarriere nach Jones *et al.* [56] für $\lambda = 0,6$ und $z_0 = -1,5$.

Abbildung 4.5 zeigt die Orientierung des Kristalls und die der reziproken Gittervektoren und damit der gebeugten Strahlen auf der Pb(110)-Oberfläche.

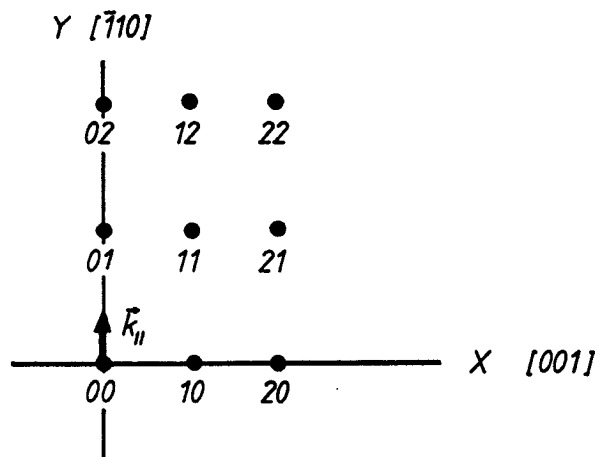


Abbildung 4.5: Reziproke Gittervektoren (Strahlen) an der der Pb(110)-Oberfläche und Orientierung des Kristalls

4.2 SPLEED-Resultate und die Relaxation von Pb(110)

In der (110)-Oberfläche von Blei weichen die Abstände der obersten Schichten d_i sehr stark vom Abstand zweier Schichten im Inneren des Kristalls ($d = 6.6153a_0$) ab. Eine ausführliche Bestimmung dieser Abstände wurde von Li *et al.* [44] kürzlich

durchgeführt. Der Intensitäts-Energie-Verlauf (I-V-Kurven) für eine Vielzahl von gebeugten Strahlen wurde mit dynamischen LEED-Rechnungen im Energiebereich 20 bis 200 eV verglichen. Optimale Übereinstimmung ergab sich bei einem Elektroneneinfallswinkel $\theta = 15^\circ$ für die Abstandsänderungen $\Delta d_{12} = -16,65\%$, $\Delta d_{23} = 6,32\%$ und $\Delta d_{34} = -3,44\%$ und für $\theta = 0^\circ$ bei $\Delta d_{12} = -16,08\%$, $\Delta d_{23} = 0,00\%$ und $\Delta d_{34} = -4,89\%$. Li *et al.* bildeten daraus Mittelwerte.

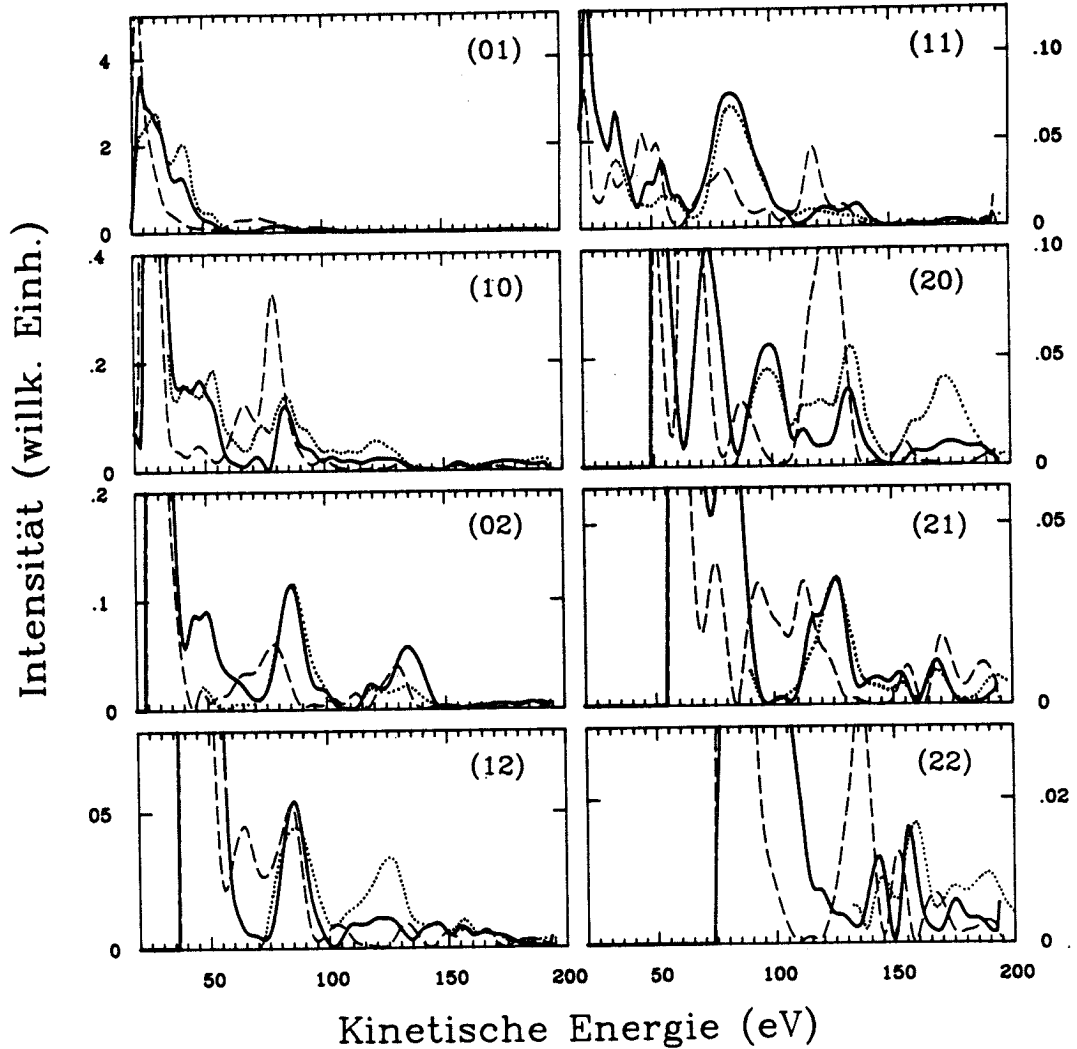


Abbildung 4.6: LEED Pb(110) $\theta = 0^\circ$, $\phi = 90^\circ$ für verschiedene Strahlen: Experiment [44] ($\cdots$), Theorie ohne ($- \cdot -$) und mit Relaxation ($—$).

Wir haben diese Ergebnisse mit relativistischen Rechnungen nachvollzogen. Streuphasen bis $\ell = 7$ und 61 reziproke Gittervektoren wurden berücksichtigt. Wie Abbildung 4.6 zeigt, ist die Übereinstimmung mit dem Experiment bei Verwendung der Relaxationsparameter von Li *et al.* gut. Ohne Relaxation sind die Abweichungen erheblich. Mit Relaxation gibt es keine Abweichungen in der energetischen Lage,

sondern nur in der relativen Intensität der Strukturen. Dabei ist zu beachten, daß die experimentellen Intensitäten nicht absolut skaliert gemessen wurden. Die theoretischen Intensitätsprofile sind deshalb für jeden Strahl mit einem Faktor versehen. Im Vergleich mit Abbildung 2 aus [44] sieht man, daß die dort gezeigten theoretischen Ergebnisse ähnlich gut sind, obwohl ihnen nichtrelativistische Streuphasen zugrunde liegen.

Real- und Imaginärteil des inneren Potentials betrugen bei Li *et al.* konstant $-(6 + 4i) \text{ eV}$. Bei unseren Rechnungen war $V_{0r} = -6,5 \text{ eV}$ und V_{0i} energieabhängig mit Werten $V_{0i} \approx 1,2 \text{ eV}$ bei $E = 20 \text{ eV}$ und $V_{0i} \approx 3,7 \text{ eV}$ bei $E = 200 \text{ eV}$ (vgl. Abb. 4.3). Wir verwendeten Streuphasen mit Temperaturkorrektur für $T = 134 \text{ K}$.

Schlechte Übereinstimmung von Theorie und Experiment fanden Li *et al.* für den (00)-Strahl bei $\theta = 15^\circ$ (s. Abbildung 3 in [44]). Experimentell erhielten sie eine breite Struktur zwischen 35 und 70 eV mit drei ausgeprägten Maxima bei 40, 52 und 62 eV, die Theorie weicht sehr stark davon ab.

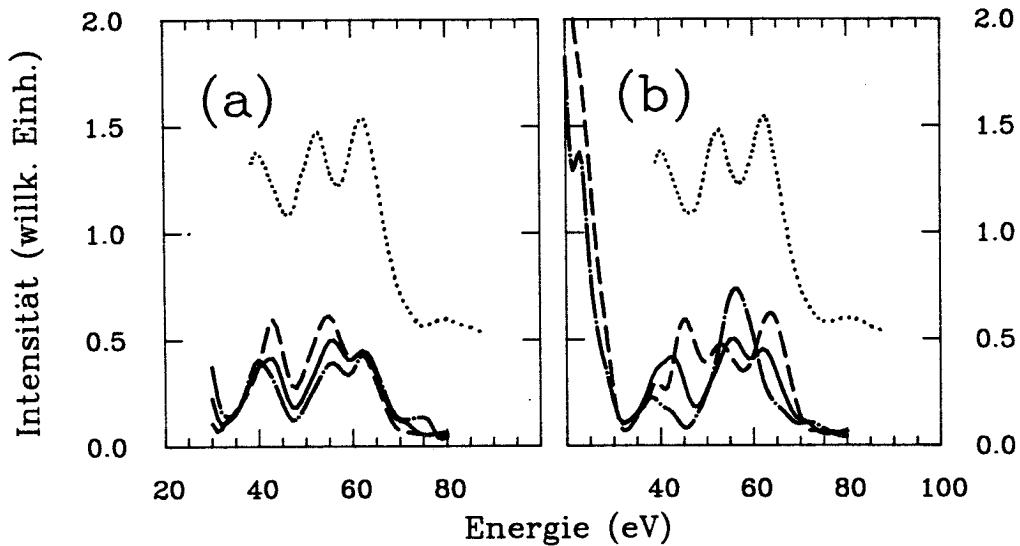


Abbildung 4.7: SPLEED Pb(110), (00)-Strahl: Experiment [44] ($\cdots$). Theorie (a) Variation der Relaxationsparameter $\Delta d_{12} = -16,65\%$ (—), -14% (---), -19% (- · -); (b) Variation von θ : 15° (—), 13° (---) und 17° (- · -).

Unsere Rechnungen (mit den gleichen Relaxationsparametern) zeigt Abb. 4.7. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut. In der Struktur zwischen 35 und 70 eV sind die drei Maxima vorhanden. Ihre energetische Position und Intensität hängt vom Maß der Relaxation ab, wie Abb. 4.7a zeigt. Auch das schwache Maximum oberhalb der breiten Struktur ist vorhanden, wenn auch leicht verschoben: Experiment 80 eV, Theorie 75 eV.

Einen großen Einfluß hat der Einfallswinkel θ (Abb. 4.7b). Immer jedoch erhalten wir eine breite Struktur zwischen 35 und 70 eV. Die drei Maxima des Experiments werden für einen Winkel nahe 15° am besten wiedergegeben. Li *et al.* variierten in ihrer Untersuchung auch den Winkel und die starke Abweichung von Experiment und ihrer Rechnung ist deshalb erstaunlich.

Die beschriebenen Untersuchungen auf der Grundlage der Ergebnisse von Li *et al.* [44] bilden den Ausgangspunkt bezüglich der geometrischen Anordnung der Atome in der Oberfläche für die weiteren Untersuchungen. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten von Li *et al.* mit unseren Rechnungen ergibt eine gute Grundlage für die Untersuchung von SPLEED bei sehr niedrigen Energien.

4.3 SPLEED bei sehr niedrigen Energien

Im Rahmen der Untersuchungen des Schmelzens der Oberfläche von Blei führten Dürr *et al.* [76] Messungen von Strom und Asymmetrie des (00)-Strahls bei Raumtemperatur $T = 300\text{K}$ im Energiebereich 5–50 eV bei verschiedenen Einfallswinkeln durch. Unterhalb von 15 eV nimmt die Transmission der Elektronenoptik sehr stark ab, so daß Aussagen über die Intensität hier nicht verläßlich sind. Die Asymmetrie der transmittierten Elektronen bleibt jedoch erhalten.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die Spin-Asymmetrie der gebeugten Elektronenstrahlen eine wesentliche Informationsquelle ist. Da die Asymmetrie im wesentlichen ein Effekt der Vielfachstreuung ist [13], wird deren Bedeutung für spinpolarisiertes LEED demonstriert.

4.3.1 Bandstruktur und Reflektivität

Zunächst soll am Beispiel senkrechten Elektroneneinfalls die Entstehung der Strukturen in einem Intensitäts-Energie-Diagramm erläutert werden. Abb. 4.8a zeigt die relativistisch gerechnete Bandstruktur für Blei in [110]-Richtung. Die Energieskala bezieht sich auf das innere Potential. Alle Bänder hybridisieren aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung und haben die (Doppelgruppen-) Symmetrie Σ_5 . Her ausmitteln der Spin-Bahn-Aufspaltung gemäß

$$\delta_l = \frac{1}{2}(\delta_l^+ + \delta_l^-), \quad (4.1)$$

was eine skalar-relativistische Rechnung imitiert [77], erlaubt die nichtrelativistische Symmetriecharakterisierung der Bänder. Abb. 4.8b zeigt nur diejenigen mit Σ_1 -Symmetrie. Das Kristallpotential koppelt nur Zustände gleicher Symmetrie.

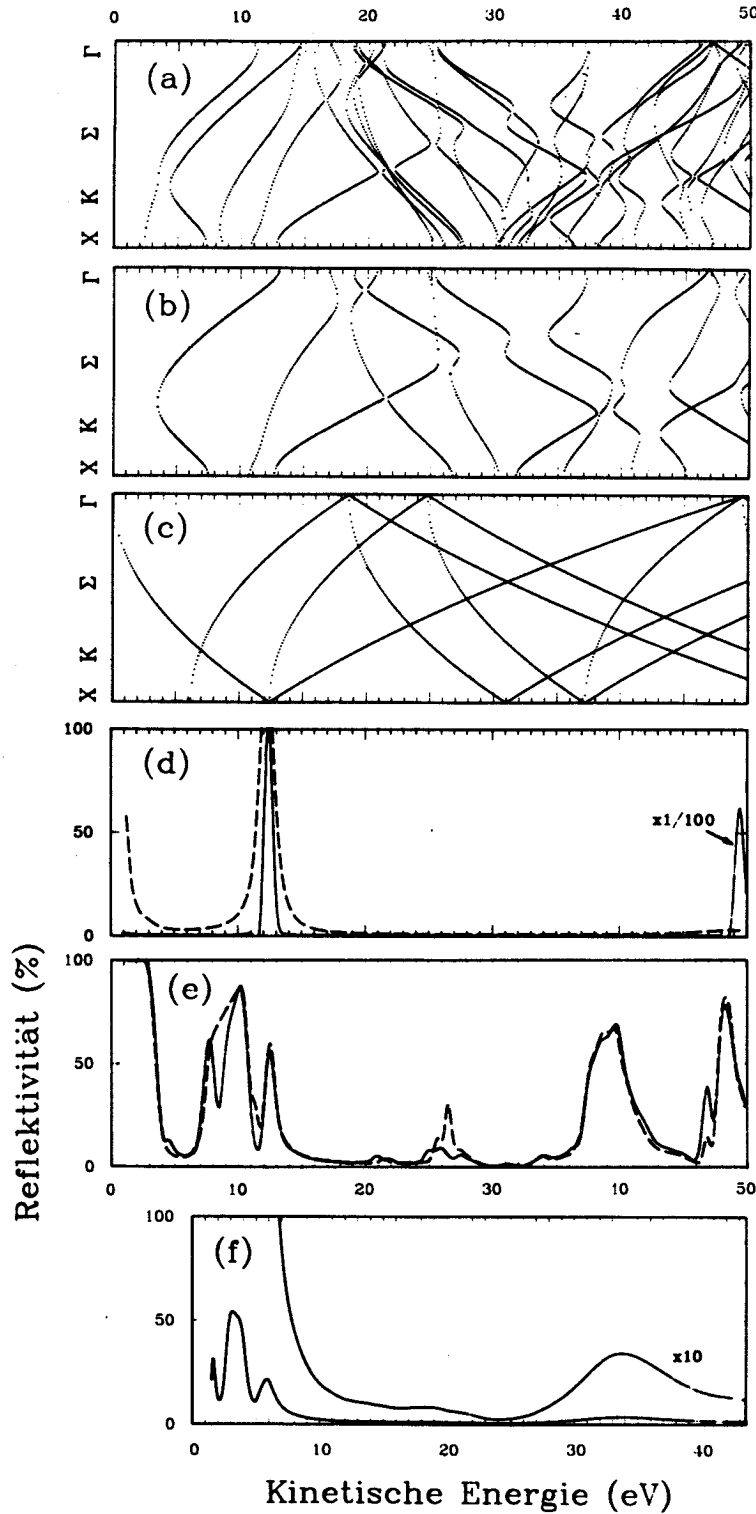


Abbildung 4.8: Bandstruktur Pb(110): (a) voll-, (b) skalar-relativistisch, (c) freie Elektronen (b,c nur Σ_1 -Symmetrie). Reflektivität $\theta = 0^\circ$ (00)-Strahl: (d) kinematische Näherung mit $V_{0i} = 0,001 \text{ eV}$ (---) ($\times 1/100$) und $V_{0i}(\epsilon)$ (vgl. Abb. 4.3) (—), (e) dynamisch relativistisch (—) und skalar-relativistisch (---) bei $V_{0r} = 0, V_{0i} = 0,001 \text{ eV}$ und (f) dynamisch und relativistisch mit $V_{0i}(\epsilon)$. (a)-(e) Energieskala bzgl. inneres Potential, (f) bzgl. Vakuum.

Eine aus dem Vakuum senkrecht auf den Kristall einfallende ebene Welle hat Σ_1 -Symmetrie und koppelt deshalb nur an Σ_1 -Zustände des Kristalls. Nur diese tragen also zum LEED bei. Mit Spin-Bahn-Wechselwirkung hybridisieren diese Zustände mit denen anderer Symmetrie. Hierdurch wird das LEED-Spektrum abhängig von der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung modifiziert.

Die Stärke der Ankopplung hängt darüber hinaus von der Ähnlichkeit der Kristallwelle mit der freien Elektronenwelle ab. Die nur in Richtung senkrecht zur Oberfläche geklappten Parabeln der Bandstruktur freier Elektronen sind der einlaufenden Elektronenwelle am ähnlichsten und koppeln am stärksten an diese an. Solche Bänder tragen einen großen Anteil des Stroms in den Kristall hinein, die Reflektivität ist gering. Abb. 4.8c zeigt die Bandstruktur freier Elektronen für die fcc [110]-Richtung mit Blei-Gitterkonstante. Das Band mit stärkster Ankopplung ist das bei $E = 0$ beginnende.

Die stärkste Reflexion tritt nun dort auf, wo der Wellenvektor gleich einem reziproken Gittervektor ist. Dann kann dieser reziproke Gittervektor die Rückstreuung der Elektronenwelle bewirken. Dies ist in den kritischen Punkte bei 12,5 eV und 49,5 eV der Fall. Abb. 4.8d (—) (skaliert mit 1/100) zeigt die Reflektivität des halbbunendlichen Kristalls in kinematischer Näherung. An den entsprechenden Stellen erhält man die kinematischen Maxima (Bragg-Peaks). Ein energieabhängiger endlicher Imaginärteil des Potentials führt zu einer starken Dämpfung dieser Maxima (— —).

Vergleicht man die Bandstruktur freier Elektronen mit der Blei-Bandstruktur, so erwartet man starke Änderungen in der Reflektivität durch

- Abweichungen von der Freien-Elektronen-Parabelform
- Hybridisierung mit Bändern der gleichen (Σ_1 -) Symmetrie
- Hybridisierung mit anderen Bändern aufgrund Spin-Bahn-Kopplung.

Diese Effekte können anhand Bild e beobachtet werden, das die Reflektivität relativistisch (—) und in skalar-relativistischer Näherung (— —) zeigt. Es sind dies

- Die Ausbildung einer Bandlücke unterhalb von 3,5 eV. Dies führt zur Reflektivität eins im (00)-Strahl, da bei dieser niedrigen Energie neben dem (00)-Strahl auch keine anderen gebeugten Strahlen existieren, die Strom aufnehmen können.
- Eine Aufspaltung des freielektronenartigen Bandes am X-Punkt zwischen 7,5 und 12,5 eV führt zu einem großen Reflektivitätsmaximum. Zusätzliche Struk-

tur ergibt das Σ_1 -Band, das mit den beiden freielektronenartigen Bändern hybridisiert (Minimum bei $11,5\text{ eV}$). Der Anstieg der Reflektivität im Maximum von $7,5$ bis $11,5\text{ eV}$ ist auf die Mischung der beiden Σ_1 -Bänder zur Bildung der Zustände in der Lücke zurückzuführen. Der freielektronenartige Anteil nimmt mit zunehmender Energie ab und damit die Reflektivität zu.

- Die Spin-Bahn-Kopplung ((—) im Vergleich mit (— —), Bild e) bewirkt eine zusätzliche Hybridisierung der Σ_1 -Bänder in dieser Bandlücke am X-Punkt mit dem Σ_4 -Band (Bild a, vgl. Abb. 4.2), das bei $8,5\text{ eV}$ in den X-Punkt einmündet. So gibt es dort ein zusätzliches Reflektivitätsminimum bei Rechnung mit Spin-Bahn-Kopplung.
- Das bei $12,5\text{ eV}$ beginnende freielektronenartige Band wird durch Hybridisierung mit entgegenlaufenden Σ_1 -Bändern mehrmals unterbrochen. Die erzeugten Lücken in diesem Band bewirken die kleinen Maxima in der Reflektivität.
- Dieses Band endet bereits bei 37 eV im Γ -Punkt. Die Bandlücke bis 47 eV führt zu einem starken Maximum der Reflektivität, die gegen 47 eV abnimmt, da hier ein weiteres Σ_1 -Band gegen den Γ -Punkt läuft, das die Funktion der freien Elektronenparabel übernimmt.
- Die anschließende Hybridisierungslücke zwischen $47,5$ und 49 eV führt zu einem starken Maximum der Reflektivität.

Auf diese Weise läßt sich die Reflektivität des halbumendlichen Kristalls aus der Bandstruktur deuten. Der kinematische Peak bei $12,5\text{ eV}$ bleibt im wesentlichen erhalten, wird aber stark verbreitert. Der nächste Peak bei $49,5\text{ eV}$ wird aufgelöst in die Reflektivitätsmaxima in den Bandlücken bei 40 und 49 eV .

Abb. 4.8f zeigt, was aus dieser Reflektivität wird, wenn ein realistisches inneres Potential verwendet wird ($V_{0r} = 6,5\text{ eV}$ und $V_{0i}(\epsilon)$ s. S. 39). Das energieabhängige Imaginärpotential bewirkt eine mit der Energie stark zunehmende Dämpfung. Die Energieskala ist nun nicht mehr auf das *Muffin-tin*-Null, sondern auf das Vakuum bezogen.

4.3.2 Vergleich mit dem Experiment

Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen experimentelle Ergebnisse (+++) von Dürr *et al.* [76] und unsere Rechnungen für Einfallswinkel $\theta = 14^\circ$ und 24° . Oben ist jeweils die Intensität und unten die Asymmetrie gezeichnet.

Für die Rechnungen wurde das bereits beschriebene innere Potential (s. S. 39) verwendet. Die Relaxation der obersten drei Schichten ist wie in Abschnitt 4.2 angegeben. Für die Temperaturkorrektur der Streuphasen wurde $T = 300K$, $\Theta_D = 88K$ und eine Atommasse von $m_{Pb} = 207,19$ verwendet [65]. Die ersten drei der in Abschnitt 2.2.4 angegebenen Barrieretypen wurden getestet. Optimale Übereinstimmung Theorie-Experiment für beide Winkel über den gesamten Energiebereich brachte die Barriere nach Jones *et al.* [56] mit Parameterwerten $\lambda = 0,6$ und $z_0 = -1,5a_0$, die zusätzlich um 22% des Schichtabstands ($= 0,72a_0$) näher zum Kristall verschoben wurde (s. Abb. 4.4).

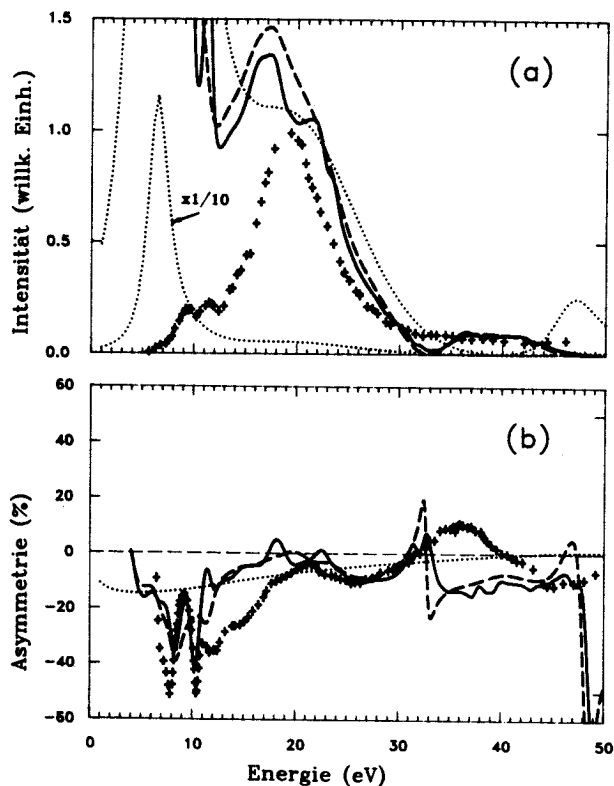


Abbildung 4.9: LEED-Intensität (a) und Asymmetrie (b) bei $\theta = 14^\circ$ und $\phi = -57,5^\circ$. Experiment [76] (+++) und Theorie: kinematische Näherung ($\cdots$), dynamisch ohne ($- -$) und mit ($-$) reflektierender Oberflächenbarriere.

Die experimentellen Intensitätsspektren gleichen sich und weisen im wesentlichen ein Maximum bei 20 eV auf. Zu beachten ist, daß die Intensität unterhalb 15 eV nicht verläßlich gemessen werden konnte (vgl. S. 43). Die experimentelle Auflösung beträgt ca. $0,5\text{ eV}$.

Die Asymmetrieprofile sind wesentlich interessanter. Um 10 eV sieht man deutliche Oszillationen der Asymmetrie, die negativer Grundpolarisation überlagert sind.

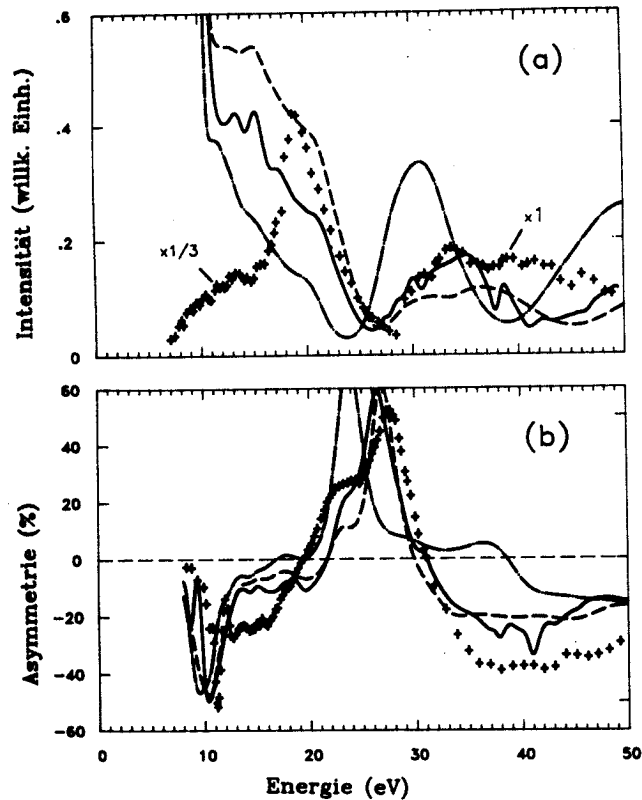


Abbildung 4.10: LEED-Intensität (a) und Asymmetrie (b) bei $\theta = 24^\circ$ und $\phi = -57,5^\circ$. Experiment [76] (+++) und Theorie: ohne (-...-) und mit Relaxation, diese ohne (- -) und mit (-) reflektierender Oberflächenbarriere.

Bei $\theta = 14^\circ$ erhält man ein Maximum der Asymmetrie um 37 eV, ansonsten ist die Asymmetrie negativ mit Werten um 10%. Bei $\theta = 24^\circ$ gibt es ein breites Maximum der Asymmetrie mit Doppelstruktur zwischen 20 und 30 eV. Für höhere Energien wird die Asymmetrie negativ mit Werten bis zu 40%.

Zur Anknüpfung an den vorhergehenden Abschnitt sind in Abb. 4.9 die Ergebnisse in kinematischer Näherung ($\cdots$) und in Abb. 4.10 bei dynamischer Rechnung aber ohne Relaxation der Oberfläche ($- \cdot -$) eingezeichnet. In Abb. 4.9 erkennt man in kinematischer Näherung die beiden Bragg-Peaks bei 6 und (wegen des großen Imaginärteils des Potentials viel schwächer) bei 47 eV. Zusätzlich entsteht durch die Relaxation die Schulter bei 20 eV. In Abb. 4.10 ($- \cdot -$) sieht man, daß die Schulter bei 20 eV ohne Relaxation fehlt. Man findet man die Strukturen aus Abb. 4.8f wieder: Der Bragg-Peak unterhalb 10 eV und das Maximum oberhalb von 30 eV.

Die kinematische Näherung bringt in der Intensität mit der Schulter bei 20 eV, die durch die Relaxation entsteht, schon Ähnlichkeit mit dem Experiment (Abb. 4.9). Die Asymmetrie kann jedoch überhaupt nicht die experimentellen Ergebnisse

beschreiben. In kinematischer Näherung ist die Asymmetrie gleich der bei Einzelsatomstreuung [13] und weist sehr wenig Struktur auf. Dieses Ergebnis wurde bereits in [76] verwendet, um die Bedeutung der Vielfachstreuung für die Asymmetrie gebeugter Elektronenstrahlen zu belegen.

Neben Experiment und kinematischer Näherung zeigt Abb. 4.9 die dynamische Rechnung mit nicht-reflektierender Stufenoberflächenbarriere (— —) und mit reflektierender stetiger Barriere (—). Der Effekt der dynamischen Rechnung ist eine Verstärkung der Schulter bei 20 eV zu einem eigenständigen Maximum. Dies entspricht dem experimentellen Ergebnis.

In der Asymmetrie bewirkt die Vielfachstreuung wesentliche Veränderungen. Der Verlauf in Abhängigkeit von der Energie entspricht nun dem Experiment bis auf Verschiebungen um ca. 2 – 4 eV. Einem Minimum bei 10 eV folgt ein Anstieg mit einem Maximum bei 19 eV, dem nach einem leichten Rückgang ein spitzes Maximum bei 33 eV folgt. Dieses Maximum gehört zu einem Minimum der Intensität. In einem solchen Minimum erwartet man hohe Asymmetrie, verursacht durch einen absolut gesehen kleinen Überschuß von Elektronen einer Spinrichtung. Im Experiment ist dieses Minimum der Intensität nicht ausgeprägt. Es kommt zu einem wesentlich breiteren Maximum in der Asymmetrie, das in der Energie verschoben ist. Darüber geht die Asymmetrie auf ca. -10% zurück. Die Spitze in der Asymmetrie bei 48 eV fällt wahrscheinlich durch die energetische Verschiebung nicht mehr in den experimentell untersuchten Bereich.

Die Reflexion an der Oberflächenbarriere führt zu den bereits bei Wolfram untersuchten Interferenzerscheinungen unterhalb der Energie des Erscheinens eines neuen Strahls im Vakuum (d. h. im LEED-Bild) [57]. (Man beachte, daß bei der Stufenbarriere keine Reflexion berücksichtigt wird.) Die Oszillationen in der Intensität und Asymmetrie sind von unterschiedlicher Stärke, auffällig stark sind diejenigen unterhalb von 11,5 eV. Hier tritt der ($\bar{1}1$)-Strahl ins Vakuum, der fast genau in der Streuebene liegt.

In der Asymmetrie wirkt sich diese Oszillation sehr stark im Energiebereich 8 bis 11,5 eV aus und führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Intensitätsminimum bei 33 eV wird aufgefüllt und dadurch verschwindet die Spitze in der Asymmetrie, eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung Experiment-Theorie.

In Abbildung 4.10 für den Einfallswinkel $\theta = 24^\circ$ ist der Ausgangspunkt die Rechnung ohne Relaxation (— · —). Übereinstimmung mit dem Experiment besteht in der Asymmetrie insoweit, als es ein Maximum positiver Asymmetrie im Bereich 20 – 30 eV und darunter und darüber negative Asymmetrie gibt. In der Intensität gibt es keine Übereinstimmung.

Wie bei $\theta = 14^\circ$ führt die Relaxation zu einer deutlichen Verbesserung. Die Intensität bei 20 eV wird stärker, wenn sich auch kein selbständiges Maximum herausbildet. Die beiden Maxima bei 32 und 50 eV werden abgeschwächt. In der Asymmetrie sieht man eine deutliche Verbesserung. Der Verlauf in Experiment (+++) und Theorie (--) stimmen gut überein. Es entsteht die Doppelstruktur zwischen 20 und 30 eV.

Die Verwendung der reflektierenden Oberflächenbarriere verbessert die Übereinstimmung dieser Doppelstruktur. Weiter erzeugt die Barriere die Oszillationen, am stärksten wieder um 10 eV. Der ($\bar{1}1$)-Strahl erscheint bei diesem Einfallswinkel bei 9,5 eV im Vakuum und erzeugt in der Theorie unterhalb dieser Energie wieder die stärkste Oszillation. Im Experiment wird die stärkste Oszillation bei 11 – 12 eV beobachtet. Diese Diskrepanz kann verschiedene Ursachen haben.

- Die Energieskalen von Experiment und Theorie waren gegeneinander verschoben. Die kinetische Energie der Elektronen muß im Experiment aus der Beschleunigungsspannung und den Austrittsarbeiten von Probe und Kathode bestimmt werden. Ein Fehler in dieser Korrektur ist möglich. Die gute Übereinstimmung der anderen Strukturen würde dann jedoch verschlechtert. Dies macht auch einen Fehler in der Konstruktion des elektronischen Potentials, z. B. eine Verschiebung der Bänder Theorie gegen Experiment aufgrund einer unzureichenden Näherung für die Selbstenergie, unwahrscheinlich.
- Der Einfallswinkel im Experiment war kleiner als die angegebenen 24° . Dies würde zwar die Oszillation in die richtige Richtung verschieben, doch würde man erst bei $\theta = 14^\circ$ die Oszillation an der richtigen Stelle erhalten. Der Unterschied des gesamten Spektrums zu dem bei diesem Winkel ist so groß, daß dies auszuschließen ist.
- Die beobachtete Oszillation stammt vom bei 12 eV austretenden (10)-Strahl. In der Theorie ist diese Oszillation schwach zu sehen. Die zum ($\bar{1}1$)-Strahl gehörende Oszillation unterhalb 9,5 eV fällt zum Teil aus dem experimentell aufgenommenen Bereich heraus und würde deshalb unsichtbar bleiben.

Eine genaue Untersuchung dieser Oszillationen könnte analog zur Arbeit an Wolfram genaueren Aufschluß über den Potentialverlauf in der Oberfläche liefern. Messungen für verschiedene Winkel sollten das Wandern des mit einem Intensitätsminimum verbundenen Asymmetriemaximums mit Doppelstruktur von 33 eV ($\theta = 14^\circ$) nach 27 eV ($\theta = 24^\circ$) deutlich werden lassen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man bei Berücksichtigung von Relaxation und Oberflächenbarriere für die Asymmetrie gute und für die Intensität mäßige

Übereinstimmung von Theorie und Experiment erhält. Insbesondere demonstrieren diese Ergebnisse die Bedeutung der Asymmetrie bei schweren Elementen auch ohne Magnetismus und die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Vielfachstreuung in der Berechnung spinpolarisierter Elektronenbeugung.

4.4 Der Effekt nichtsphärischer Potentiale

Das besondere Interesse bei der Untersuchung von Blei galt der Bedeutung von nichtsphärischen Potentialbeiträgen für SPLEED. Die relativ offene und niedrigsymmetrische Pb(110)-Oberfläche läßt größere Abweichungen von der sphärischen Form als W(100) erwarten.

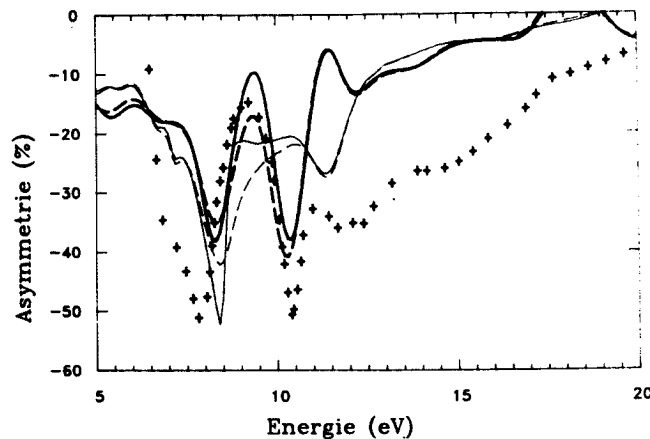


Abbildung 4.11: Ausschnitt aus Abb. 4.9: LEED-Asymmetrie bei $\theta = 14^\circ$ und $\phi = -57,5^\circ$. Experiment [76] (+++) und Theorie: dynamisch ohne (---) und mit (—) nicht-sphärischen Potentialbeiträgen, jeweils fette und schwache Linien mit bzw. ohne reflektierender Oberflächenbarriere.

Der Vergleich der Potentialbeiträge zu Oberflächenatomen in Wolfram (Abb. 3.1) und Blei (Abb. 4.1) zeigt die aufgrund der geringeren Symmetrie der (110)-Oberfläche zusätzlich auftretenden Beiträge $|m| = 2$. Jedoch ist die Größe der Radialfunktionen geringer. Dies liegt am größeren Abstand der Blei-Atome und geringerem Überlapp der Ladungsdichten.

In Abb. 4.11 ist ein Ausschnitt des Asymmetriespektrums von Abb. 4.9 gezeigt. Hier wird die bereits dargestellte Rechnung (mit Barriere und Relaxation) dem Ergebnis bei zusätzlicher Berücksichtigung der nicht-sphärischen Potentialbeiträge bei der Berechnung der Einzelstreu-T-Matrix in der obersten Schicht gegenübergestellt.

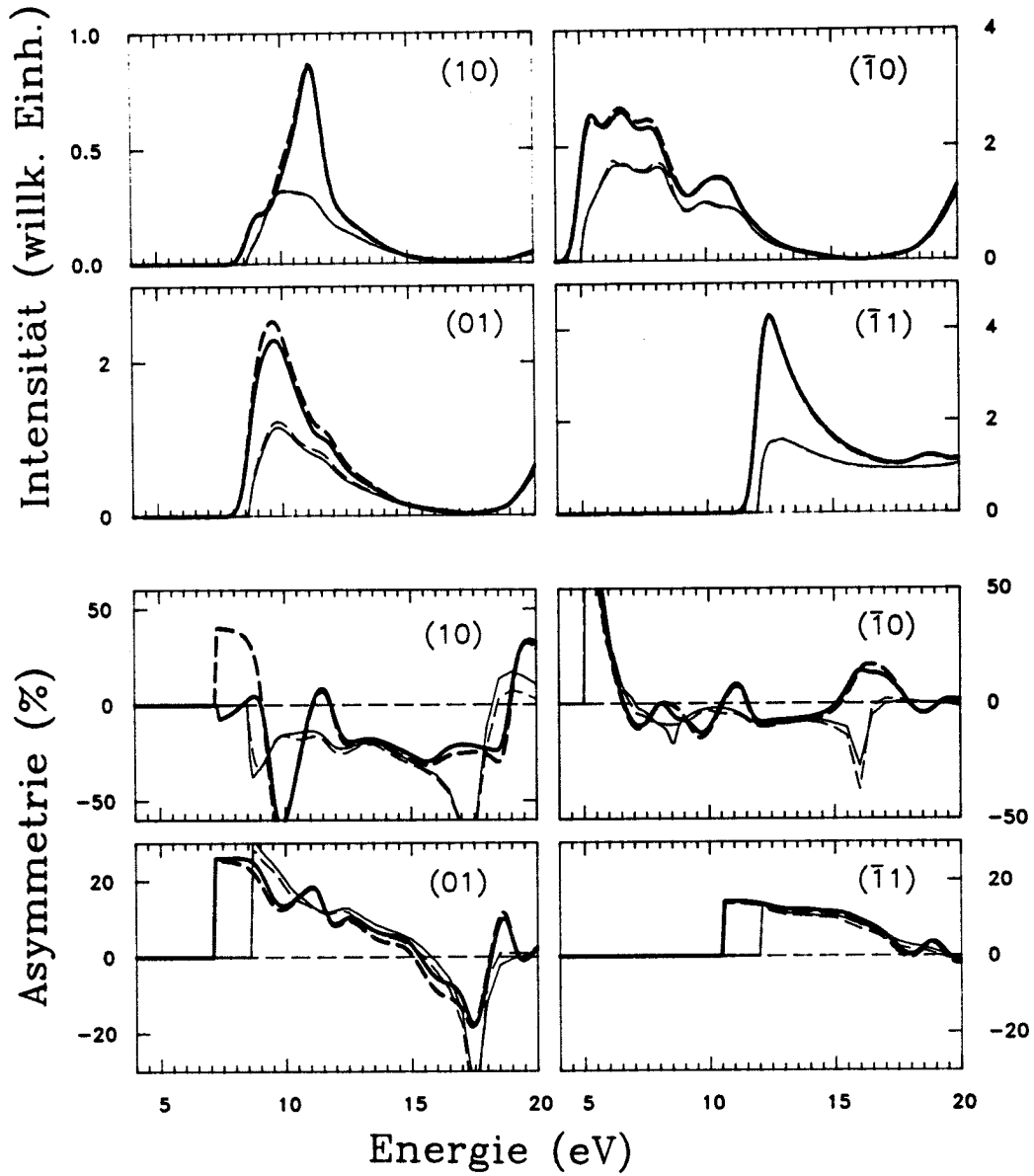


Abbildung 4.12: LEED-Intensität und Asymmetrie bei $\theta = 14^\circ$ und $\phi = -57,5^\circ$ für den (10)-, (01)-, ($\bar{1}0$)- und ($\bar{1}1$)-Strahl. Theorie: dynamisch ohne (---) und mit (—) nicht-sphärischen Potentialbeiträgen, jeweils fette und schwache Linien mit bzw. ohne reflektierender Oberflächenbarriere.

Rechnungen mit Barriere sind fett und ohne Barriere dünn liniert. In beiden Fällen ergeben sich Unterschiede zwischen 5 und 10 eV von bis zu einem Zehntel der Asymmetriewerte. Die Amplitude der Oszillation zwischen 8 und 11 eV wird in der Rechnung mit Barriere verstärkt. Dies bringt eine Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Untersuchung von Barriere und Relaxation hinterließ eine größere Abweichung zwischen Theorie und Experiment, als durch nichtsphärische Effekte erreicht werden kann. Deshalb kann über die Korrektheit der Behandlung mit nicht-sphärischen Potentialbeiträgen durch den Vergleich mit dem Experiment noch nichts gesagt werden.

Experimentell liegen nur Ergebnisse für den (00)-Strahl vor. Die Auswirkung nichtsphärischer Potentialbeiträge auf andere Strahlen soll zusätzlich theoretisch untersucht werden. Abb. 4.12 zeigt für vier Strahlen bei $\theta = 14^\circ$ und $\phi = -57,5^\circ$ Intensität und Asymmetrie. Durchgezogene und gestrichelte Linien unterscheiden Rechnungen mit (gefaltet mit angenommener Energieauflösung 0,3 eV) und ohne nichtsphärischen Potentialbeiträgen.

Der ($\bar{1}1$)-Strahl, der nahezu wie der (00)-Strahl in der Streuebene liegt, zeigt den geringsten Effekt. Die anderen Strahlen liegen außerhalb der Streuebene und so macht sich die Winkelabhängigkeit des Potentials stärker bemerkbar. Besonders auffällig ist der Bereich oberhalb 8,5 eV beim (10)-Strahl. Die Intensitätsschulter zeigt mit sphärischem Potential positive Asymmetrie bis ungefähr 30%, während die nichtsphärischen Korrekturen eine Reduktion auf Werte um null ergeben. Beim (01)-Strahl sind Intensität und Asymmetrie im Bereich 9 bis über 15 eV betroffen, jedoch findet hier eine gleichmäßige Skalierung ohne drastische Veränderungen statt.

Es hat sich also gezeigt, daß unter besonderen Umständen die Vielfachstreuung mit nichtsphärischen Kristallpotentialen deutliche Unterschiede zur *Muffin-tin*-Näherung ergibt. Barriere und andere theoretische Modelle sowie das Experiment müssen noch ein Stück verbessert werden, bis ein signifikanter Test der Bedeutung von nichtsphärischen Potentialbeiträgen möglich ist.

5 Die Fe(110)-Oberfläche

Ferromagnetische Materialien wie Eisen haben unterschiedliche Ladungsverteilungen für Elektronen der beiden Spinrichtungen. Die Differenz der beiden Ladungsdichten, die Spindichte, führt zum magnetischen Moment der Atome und geht neben der Summe, der gesamten Ladungsdichte, in die Berechnung der Zustände ein (vgl. Abschnitt 2.1). Mit der FLAPW-Methode wurden von verschiedenen Gruppen Ladungs- und Spindichte im Grundzustand selbstkonsistent ohne Näherung für die

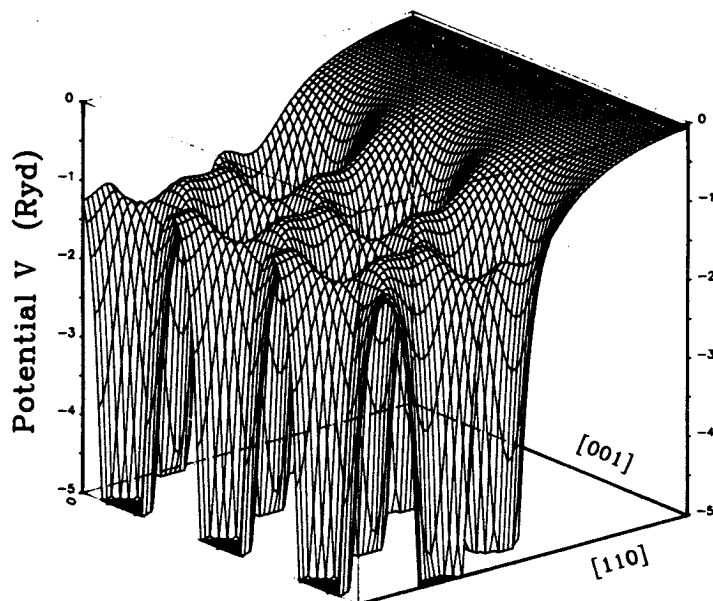


Abbildung 5.1: Potential (spingemittelt) an der Fe(110)-Oberfläche nach Daten von Noffke [78]

geometrische Form für Fe(001) [79, 80, 81] und für Fe(110) [78, 82, 83] (vgl. auch [84]) berechnet. Abb. 5.1 zeigt das Potential an der Fe(110)-Oberfläche. Ein wichtiges Ergebnis dieser Berechnungen ist eine Erhöhung des magnetischen Moments

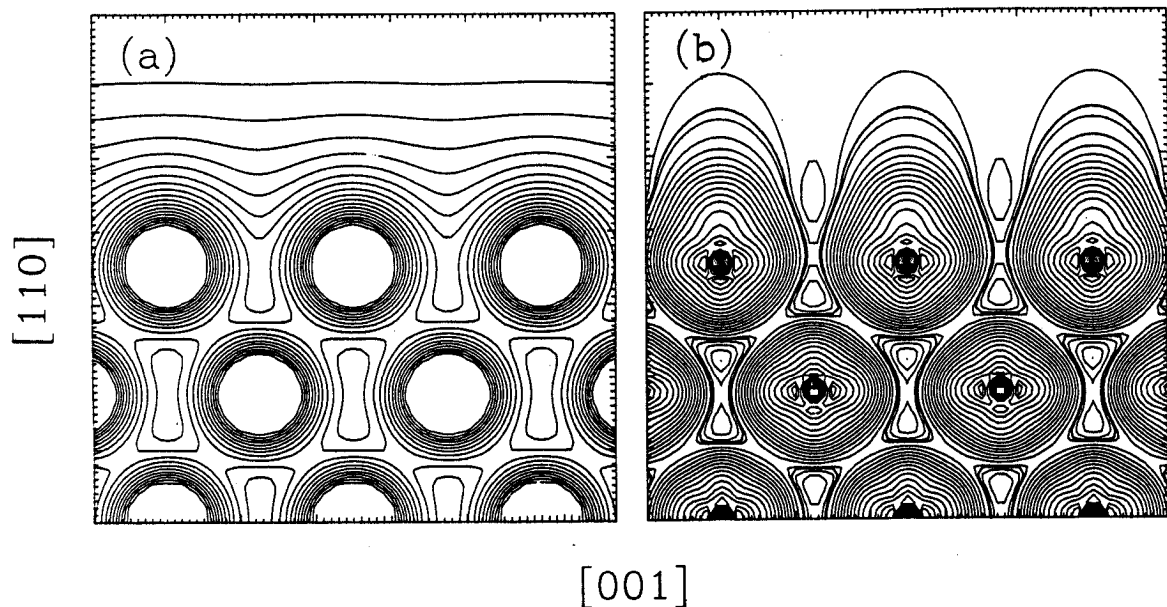


Abbildung 5.2: Konturdarstellung von (a) effektivem Potential und (b) Magnetfeld in der $(\bar{1}10)$ -Ebene an der Fe(110)-Oberfläche nach Daten von Noffke [78]

der Oberflächenatome gegenüber dem Volumenwert. Darüber hinaus zeigt die graphische Darstellung der Spindichte eine starke Abweichung von der Kugelsymmetrie um die Atomzentren, stärker als bei der Ladungsdichte (Abb. 5.2).

Die Austauschsymmetrie A_{ex} (Gl. (2.95)) bei der Beugung niederenergetischer Elektronen ist ein Maß für die Spindichte. Über den gesamten halbinendlichen Kristall mit identischen Atomlagen als Streuer skaliert sie linear mit dem effektiven Magnetfeld, der Differenz der Potentiale für Elektronen der beiden Spinrichtungen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Weicht die Magnetisierung in wenigen Lagen von Atomen an der Oberfläche des Kristalls vom Volumenwert ab, ist die Wirkung auf A_{ex} durch Vielfachstreuungseffekte stark von Energie und Winkel abhängig. Unter günstigen Bedingungen kann die Erhöhung des magnetischen Moments der Oberflächenatome durch SPLEED untersucht werden [85].

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen an Fe(110) sollen klären, wie wichtig die Berücksichtigung der Abweichung der Spindichte um jedes Kristallatom von der Kugelsymmetrie für die Berechnung der Austauschsymmetrie ist. Die Stärke der Abweichung von der Kugelsymmetrie läßt einen großen Effekt erwarten, doch beträgt die Spindichte nur ungefähr ein hundertstel der Ladungsdichte. Abb. 5.2 zeigt effektives Potential und Magnetfeld für die Fe(110)-Oberfläche nach Daten von Noffke [78], wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

Nach einer Beschreibung des Potentials und weiterer Parameter folgen Berech-

nungen von SPLEED bei $\theta = 45^\circ$, die Anschluß an Ergebnisse aus der Literatur herstellen. Dann folgt eine ausführliche Untersuchung der Winkelabhängigkeit bei $E = 62 \text{ eV}$ und 21 eV . Anschließend werden neuere experimentelle Daten bei $\theta = 15^\circ$ untersucht.

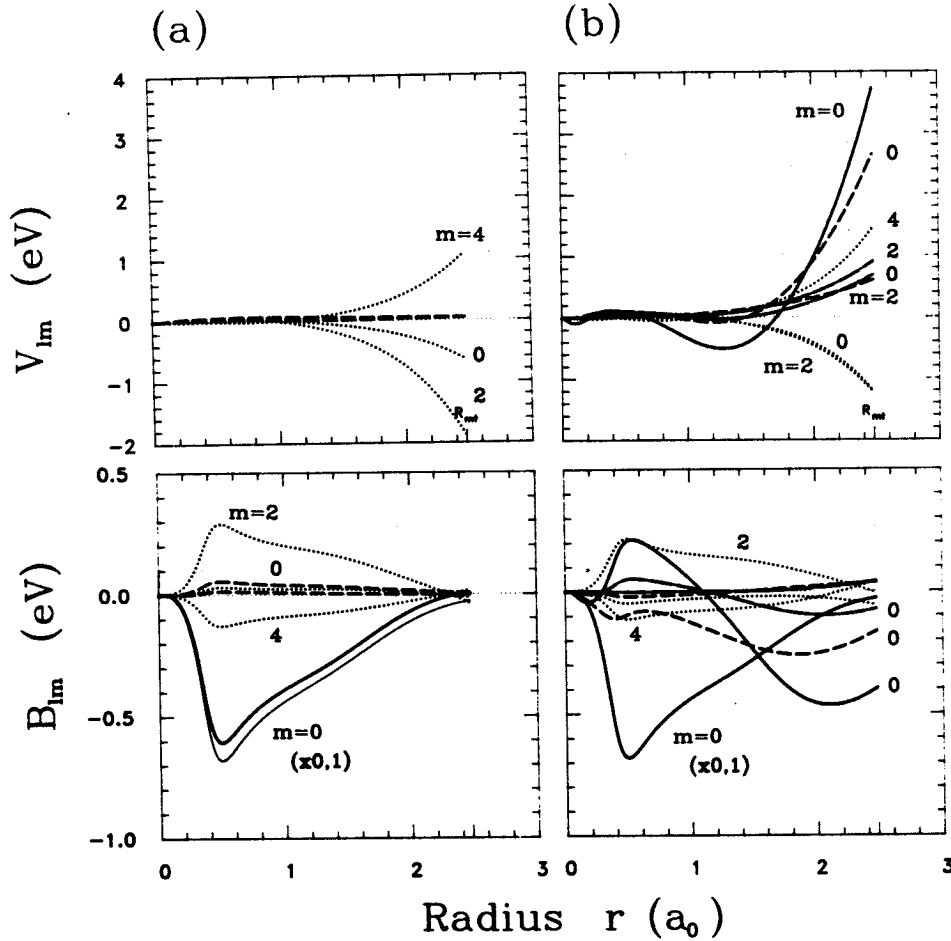


Abbildung 5.3: Komponenten $V_{lm}(r)$ der Entwicklung des Potentials und $B_{lm}(r)$ des Magnetfeldes eines Atoms (a) des Kristallinneren, (b) der (110)-Oberflächenlage nach Kugelflächenfunktionen (z-Achse parallel [110]), $\ell = 0$ und 1 (—), $\ell = 2$ (— —), $\ell = 3$ (---) und $\ell = 4$ (···), bei (a) zusätzlich B_{00} des Oberflächenatoms (dünne Linie).

5.1 Geometrie und Potential

Die Fe(110)-Oberfläche wurde wegen der Stärke der Abweichung des Potentials in den Kristallatomen der Oberflächenlage von der Kugelsymmetrie und wegen der Verfügbarkeit eines selbstkonsistent berechneten Potentials gewählt. Ferromagnetische Systeme sind wesentlich empfindlicher auf korrekte und selbstkonsistente Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen benachbarter Atome als paramagnetische Materialien. Bei Wolfram und Blei brachte die Verwendung von überlagerten atomaren Ladungsdichten bereits gute Ergebnisse.

Die Fe(110)-Oberfläche zeigt keine Rekonstruktion oder Relaxation [86]. Die Gitterkonstante wurde zu 2,87 Å gewählt. Dies entspricht dem experimentell gefundenen Wert. Selbstkonsistente Rechnungen ergeben geringere Werte, abhängig von der verwendeten Näherung für Austausch und Korrelation [87]. Für die Berechnung der Elektronenbeugung zum Vergleich mit dem Experiment ist der experimentelle Wert zu verwenden.

Für die Berechnung der Einzelstreu- t -Matrix (Abschnitt 2.3.1) wurde der Teil des in Abb. 5.2 dargestellten Potentials von Noffke [78] innerhalb sich berührender Kugeln um die Gitterplätze in einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen verwendet. Abbildung 5.3 zeigt die Radialfunktionen $V_{lm}(r) = \frac{1}{2}(V_{lm}^+ + V_{lm}^-)$ und $B_{lm}(r) = \frac{1}{2}(V_{lm}^+ - V_{lm}^-)$ (vgl. Abschn. 2.2.1). Mit der x -Achse in einer Spiegelebene ist $V_{lm} = V_{l-m}$ und $B_{lm} = B_{l-m}$.

Die Radialfunktionen für $\ell = 2$ sollten im Inneren des Kristalls aufgrund der kubischen Symmetrie verschwinden. Daß dies in Abb. 5.3(a) nicht der Fall ist, liegt daran, daß die zentrale Lage der Fünf-Lagen-FLAPW-Rechnung [78] das Kristallinnere nicht exakt darstellt. Das Nichtverschwinden des Beitrags $m = 2$ zu $\ell = 4$ liegt daran, daß die z -Achse parallel zur [110]-Richtung, der Oberflächennormalen, gelegt wurde. An der Oberfläche treten aufgrund der reduzierten Symmetrie mehr Radialfunktionen auf, insbesondere solche mit ungeradem ℓ , d. h. diejenigen mit ungerader Parität bezüglich der Spiegelung an einer Ebene durch das Atom parallel zur Oberfläche.

Noffke verwendete die Näherung von Barth und Hedius [42] für Austausch und Korrelation. Das magnetische Moment des Volumenatoms beträgt $M_b = 2,32 \mu_B$, das des Oberflächenatoms $M_1 = 2,6 \mu_B$ [78], also eine Vergrößerung mit dem Faktor 1,12. Fu und Freeman [82] berechneten mit der gleichen Methode bei neun Atomlagen Momente von $2,22 \mu_B$, bzw. $2,65 \mu_B$. Für den Volumenkristall ergaben verschiedene theoretische Verfahren ähnlich wie für die Gitterkonstante unterschiedliche Werte [87]. Die Verifikation der theoretischen Voraussage erhöhter Momente in der Oberfläche ist deshalb ein Ziel spektroskopischer Arbeiten (siehe z. B. [85])

und soll auch hier untersucht werden.

Im Bild des effektiven Magnetfeldes des Volumenatoms (Abb. 5.3(a)) ist der sphärische Anteil ($\ell = 0$) des Magnetfeldes des Oberflächenatoms eingezeichnet (dünne Linie). Die Zunahme ist nicht proportional zur Spindichte oder zur Ladungsdichte, sondern nahezu konstant. Der Beitrag des äußeren Bereichs des Atoms zur Vergrößerung des Moments ist deshalb überproportional groß. Bei der Berechnung der t -Matrix kann also nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, daß Austausch effekte durch Skalierung aus den Größen für das Volumenatom abgeleitet werden können.

Für den Realteil des inneren Potentials wurde die energieabhängige Form

$$V_r(\epsilon) = 14,5 \exp(-\epsilon/350,9) \text{ eV} \quad (5.1)$$

verwendet [46]. Für niedrige Energien bedeutet dies einen Wert von ungefähr 14 eV, wie er z. B. bei Photoemissionsrechnungen für den zeitumgekehrten LEED-Zustand verwendet wurde [88]. Für höhere Energien um 50 eV erhält man Werte um 12 eV [86, 89, 90]. Der Imaginärteil des inneren Potentials war ebenfalls energieabhängig und ist in Abb. 5.4 wiedergegeben. Für Energien oberhalb 50 eV liegt der Wert um 4 eV [89, 91]. Die Energieabhängigkeit kann durch einen Ansatz nach Gl. (2.16) mit $a = 0,85$ und $b = 1/3$ modelliert werden [46], siehe (—) in Abb. 5.4. Für Energien unterhalb 50 eV nimmt V_i stark ab [46]. Für die niederenergetische Rechnung bei $\theta = 15^\circ$ (Abschnitt 5.5 verwendeten wir die Form (—) in Abb. 5.4.

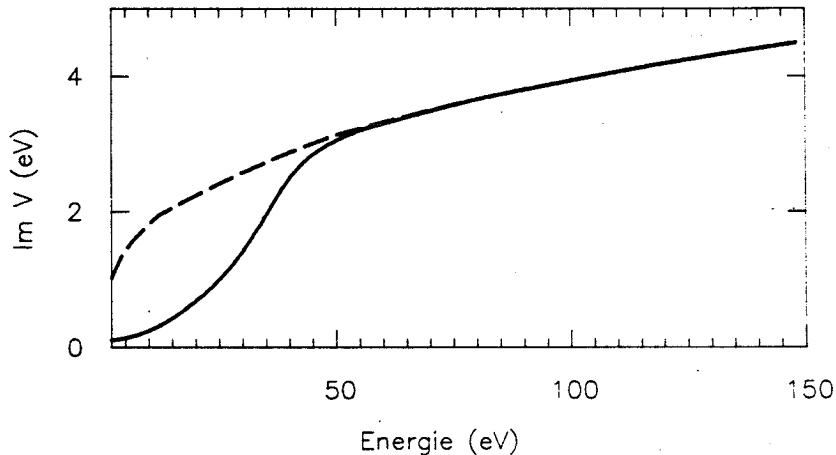


Abbildung 5.4: Energieabhängigkeit des Imaginärteils des inneren Potentials bei Fe: hochenergetische Näherung (---) und Verbesserung unterhalb 50 eV (—) (vgl. [46])

Nichtreflektierende und reflektierende Oberflächenbarrieren wurden verwendet. Als Parameter für die Barriere nach Jones *et al.* [56] wurde $z_0 = -3,1, \lambda = 0,9$ und $z_0 = -2,4, \lambda = 1,1$ verwendet. Dies sind die Werte für die W(110)-Oberfläche

bzw. die Ni,Cu-Oberflächen [57, 58], denen die Fe(110)-Oberfläche strukturell bzw. elektronisch ähnlich ist.

Abbildung 5.5 zeigt die Orientierung des Kristalls und das reziproke Gitter, d. h. die Lage der gebeugten Strahlen, für die Fe(110)-Oberfläche. Der Winkel ϕ wird von der $[\bar{1}10]$ -Richtung aus gemessen. Die z-Achse zeigt in den Kristall hinein.

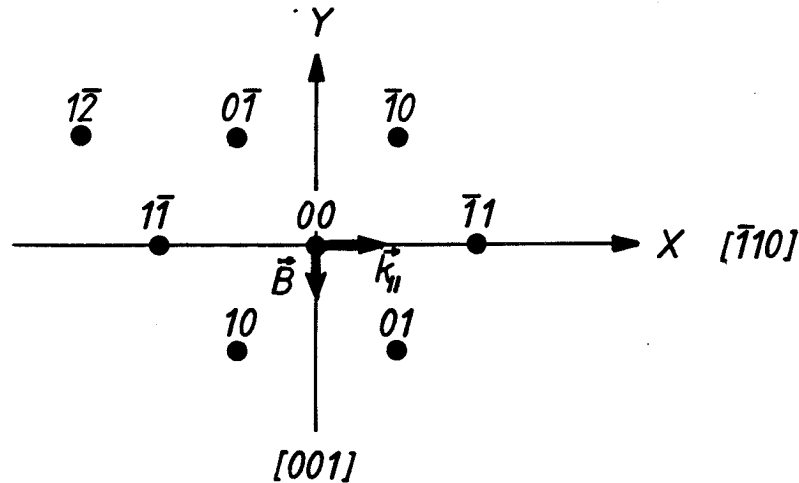


Abbildung 5.5: Reziprokes Gitter (Strahlen) für die Fe(110)-Oberfläche und Orientierung des Kristalls.

In den folgenden Abbildungen werden häufig drei Fälle miteinander verglichen:

1. Kristalloberfläche mit sphärischer Näherung für das Potential in den Kristallatomen, die Atome der Oberflächenlage haben das Volumenpotential ohne erhöhtes magnetisches Moment;
2. wie unter 1, die Atome der Oberflächenlage haben das selbstkonsistente Oberflächenpotential mit erhöhtem magnetischem Moment (2,6 statt 2,32 μ_B);
3. wie unter 2, jedoch mit nichtsphärischem Potential in den Kristallatomen.

Damit werden der Effekt der Erhöhung des magnetischen Moments und der nichtsphärischen Potentialbeiträge voneinander getrennt.

5.2 Energieabhängigkeit bei $\theta = 45^\circ$

Für den Einfallswinkel $\theta = 45^\circ$ gibt es experimentelle SPLEED-Untersuchungen von Kirschner, der in zwei Veröffentlichungen [92, 93] experimentelle Daten für den (00)-Strahl im Azimuth $\phi = 90^\circ$ ($(\bar{1}10)$ -Ebene) vorstellt. Abb. 5.6 zeigt diese ($\cdots$) zusammen mit Ergebnissen von Rechnungen mit ($—$) und ohne ($- -$) erhöhtem

magnetischen Moment der Oberfläche. Links wurde eine nichtreflektierende und rechts eine reflektierende Oberflächenbarriere verwendet.

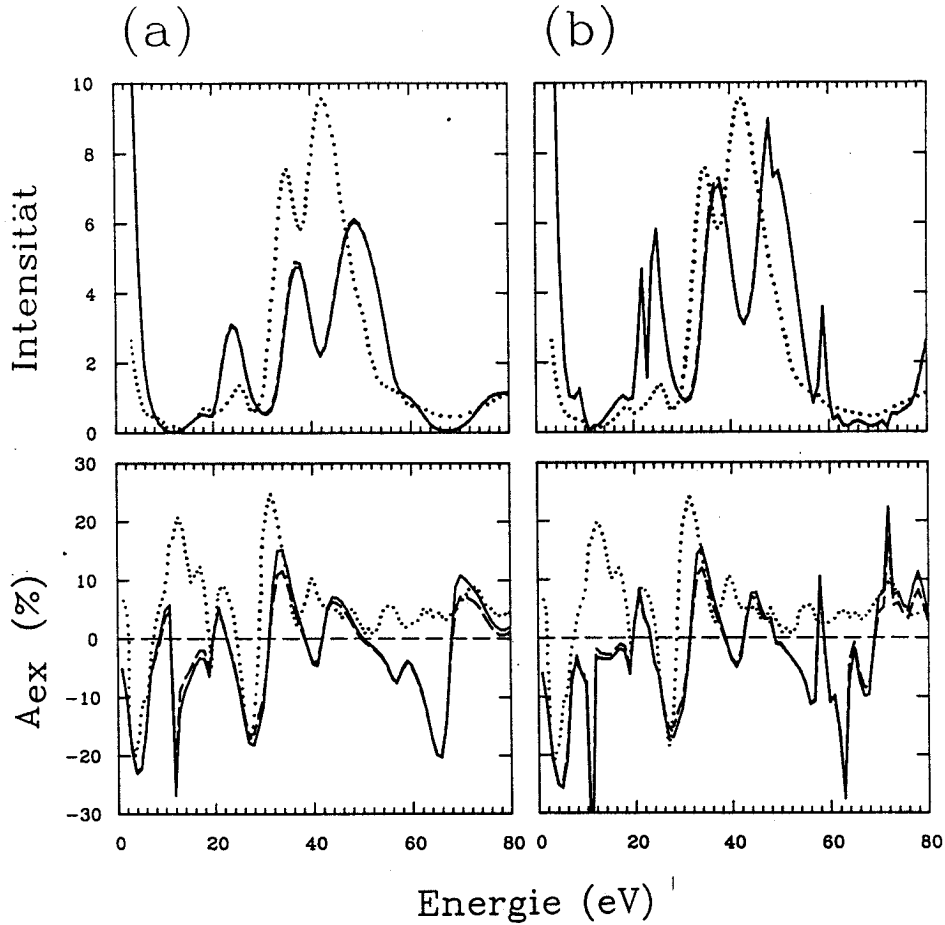


Abbildung 5.6: SPLEED: Intensität und Austauschasymmetrie Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 90^\circ$. Experiment [92] ($\cdots$) und Theorie: Ohne ($--$) und mit ($—$) erhöhtem (12%) magnetischen Moment in der Oberflächenlage, (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere.

Neben dem Bragg-Maximum bei $E = 0$, dessen Flanke bei $E = 4 \text{ eV}$ ein Minimum von A_{ex} hervorruft, gibt es im wesentlichen drei Maxima der Intensität, die alle in der Rechnung reproduziert werden. Jedes Maximum und die dazwischen liegenden Minima sind mit einem Nulldurchgang von A_{ex} verbunden. Diese Strukturen werden im Experiment wie in der Theorie übereinstimmend beobachtet.

Große Abweichungen gibt es dort, wo die Intensität sehr gering ist (um 15 eV und zwischen 60 und 70 eV). Ansonsten besteht eine Diskrepanz in der Verschiebung der theoretischen Strukturen zu höheren Energien hin. Dies könnte vom Potential (für hohe Energien unzureichendes Grundzustandspotential) oder von experimentellen

Unzulänglichkeiten (Winkelbestimmung, Energieskala) herrühren. Diese Diskrepanz trat auch bereits bei von Kirschner veröffentlichten theoretischen Ergebnissen von Tamura und Feder auf [92]. Die erhöhte Oberflächenmagnetisierung wirkt sich in

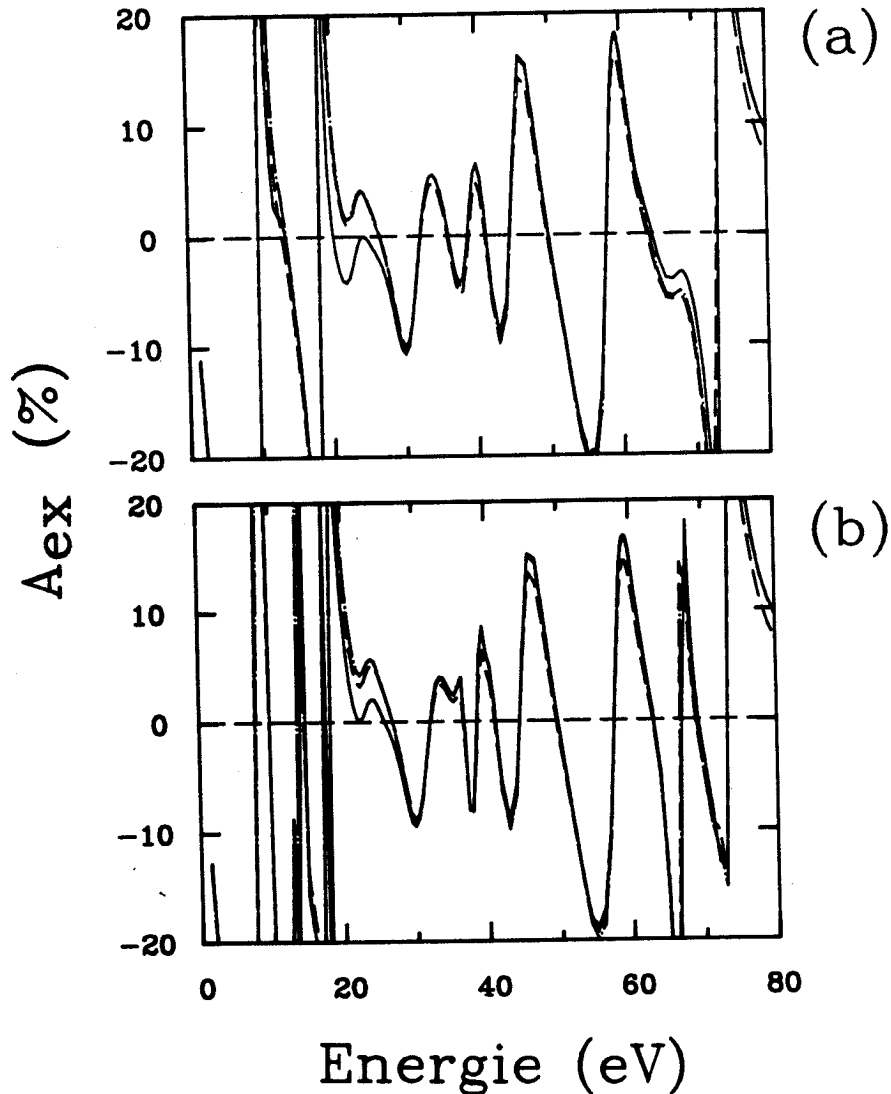


Abbildung 5.7: SPLEED A_{ex} für Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 0^\circ$. Theorie ohne (—) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung (— · —) und mit nichtsphärischem Potential (—), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere.

der Intensität kaum aus. A_{ex} zeigt einen deutlichen Effekt bei 17 und bei 70 eV (dort ist die Intensität jedoch gering) und bei 34 eV auf der Flanke eines Maximums der Intensität. Die Verstärkung des Maximums in A_{ex} durch die erhöhte Oberflächenmagnetisierung verbessert die Übereinstimmung mit dem Experiment.

Im anderen Azimuth $\phi = 0^\circ$ gibt es bereits theoretische Untersuchungen von Tamura *et al.* [91, 60]. Abb. 5.8 zeigt die Ergebnisse für Intensität, A_{so} und

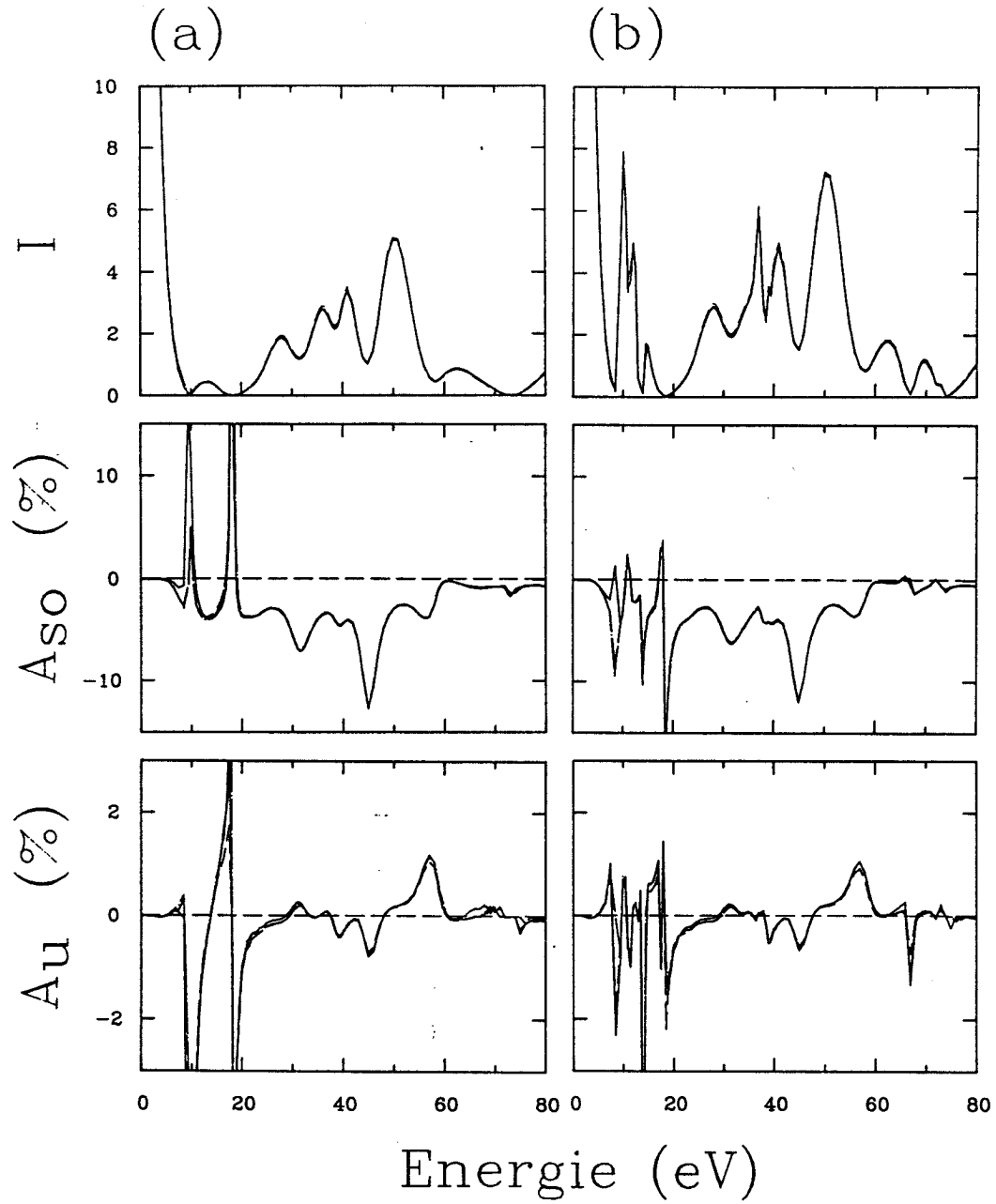


Abbildung 5.8: SPLEED Intensität, A_{so} und A_u für Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 0^\circ$. Theorie ohne (—) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung (— · —) und mit nichtsphärischem Potential (—), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere.

A_u und Abb. 5.7 für A_{ex} für diese Geometrie mit dem Potential von Noffke. Es wurden Ergebnisse für den halbierten Volumenkristall (— —), denselben mit erhöhtem Oberflächenmoment (— · —), beides in *Muffin-tin*-Näherung, und letzteres mit nichtsphärischem Potential (—) dargestellt, (a) mit nichtreflektierender und (b) mit reflektierender Barriere. Der Vergleich mit der Literatur ergibt gute Übereinstimmung.

Der Einfluß von erhöhtem Oberflächenmoment und nichtsphärischem Potential auf Intensität, $A_{\perp}$ und A_u ist sehr gering, die Kurven fallen im allgemeinen zusammen. Sichtbar wird er nur in der Austauschsymmetrie. Für das erhöhte magnetische Moment ist dies natürlich zu erwarten. Für das nichtsphärische Potential bedeutet dies, daß der wesentliche Effekt von der Abweichung der Spindichte von der Kugelsymmetrie kommt, wie es aus den Betrachtungen zu Abb. 5.2 erwartet wurde.

Der stärkste Effekt des nichtsphärischen Potentials tritt zwischen 20 und 30 eV und bei 70 eV auf. Das Maximum in A_{ex} bei 60 eV dagegen läßt erkennen, daß dort das magnetische Moment eine größere Rolle als die Form des Potentials spielt, da dort die strichpunktierte und die durchgezogene Linie fast zusammenfallen. (Dort wo strichpunktierte und gestrichelte Linie zusammenfallen und von der durchgezogenen Linie abweichen, dominiert der Effekt der Form des Potentials.) Zur Ermittlung der Erhöhung des magnetischen Moments erscheint deshalb eine Untersuchung der Winkelabhängigkeit in diesem Energiebereich sinnvoll, wie sie in der Tat von Tamura *et al.* durchgeführt wurde [85]. Diese Winkelabhängigkeit soll im nächsten Abschnitt auf die Auswirkung der Potentialform hin untersucht werden. Darauf folgend wird die Winkelabhängigkeit bei $E = 21$ eV untersucht, in einem Bereich also, wo der Einfluß der nichtsphärischen Potentialbeiträge groß ist.

5.3 Winkelabhängigkeit bei $E = 62$ eV

Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen Ergebnisse für den (00)-Strahl und die Abbildungen 5.14 und 5.15 für den (1 $\bar{1}$)-Strahl im Vergleich mit dem Experiment für eine Energie von 62 eV und $\phi = 0^\circ$. Jeweils zwei nebeneinander stehende Bilder zeigen Berechnungen ohne (links) und mit Oberflächenbarriere (rechts), wobei das rechte Bild eine Faltung mit einer Gaussverteilung für eine angenommene Winkelauflösung von 1° enthält. Dies glättet die Spitzen der durch die Barriere hervorgerufenen Oszillationen.

Alle Teilbilder enthalten neben den experimentellen Ergebnissen von Waller und Gradmann [85] drei berechnete Kurven. Die gestrichelte Linie (— —) wurde für den

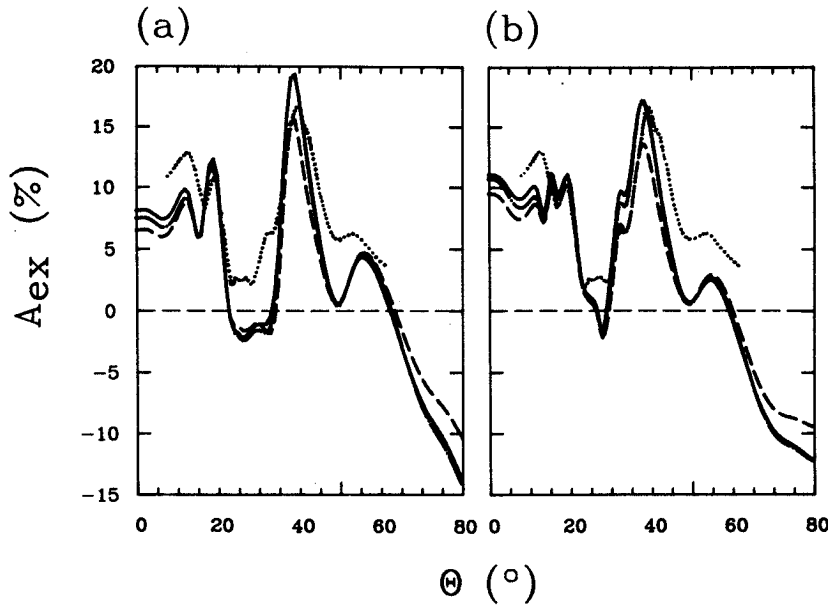


Abbildung 5.9: SPLEED A_{ex} für Fe(110) (00)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. Experiment [85] ($\cdots$) und Theorie ohne ($--$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit nichtsphärischem Potential ($—$), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere und Faltung mit einer Winkelauflösung von 1° .

halbunendlichen Kristall mit Volumenpotential in sphärischer Näherung (*Muffin-tin*-Näherung) in allen Atomlagen berechnet. Die strichpunktierte und die durchgezogene Linie enthalten den Effekt des selbstkonsistenten Potentials der obersten Lage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit den nichtsphärischen Anteilen innerhalb der *Muffin-tin*-Kugel bis $\ell = 4$ ($—$). Der Effekt von nichtsphärischem Potential und erhöhter Oberflächenmagnetisierung ist dabei nur in der Austauschsymmetrie, d. h. in den Abbildungen 5.9 und 5.14 sichtbar. In den anderen Abbildungen fallen die drei Kurven praktisch zusammen.

Wie bereits in der Literatur wird generell eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt. Die vorliegenden experimentellen Daten von Waller und Gradmann für verschiedene Energien bei Variation des Einfallswinkels θ für den (00)- und den $(1\bar{1})$ -Strahl [94, 95] sind bereits Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen.

Tamura und Feder ermittelten in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [91] ein um 30 – 40 % erhöhtes magnetisches Moment der Eisenatome in der Oberflächenlage [85]. Sie untersuchten die Winkelabhängigkeit bei $E = 62 \text{ eV}$ und stellten fest, daß das Maximum der Austauschsymmetrie bei $\theta = 38^\circ$ wesentlich von der Magnetisierung und kaum von anderen Parametern abhängt. Sie verwendeten die

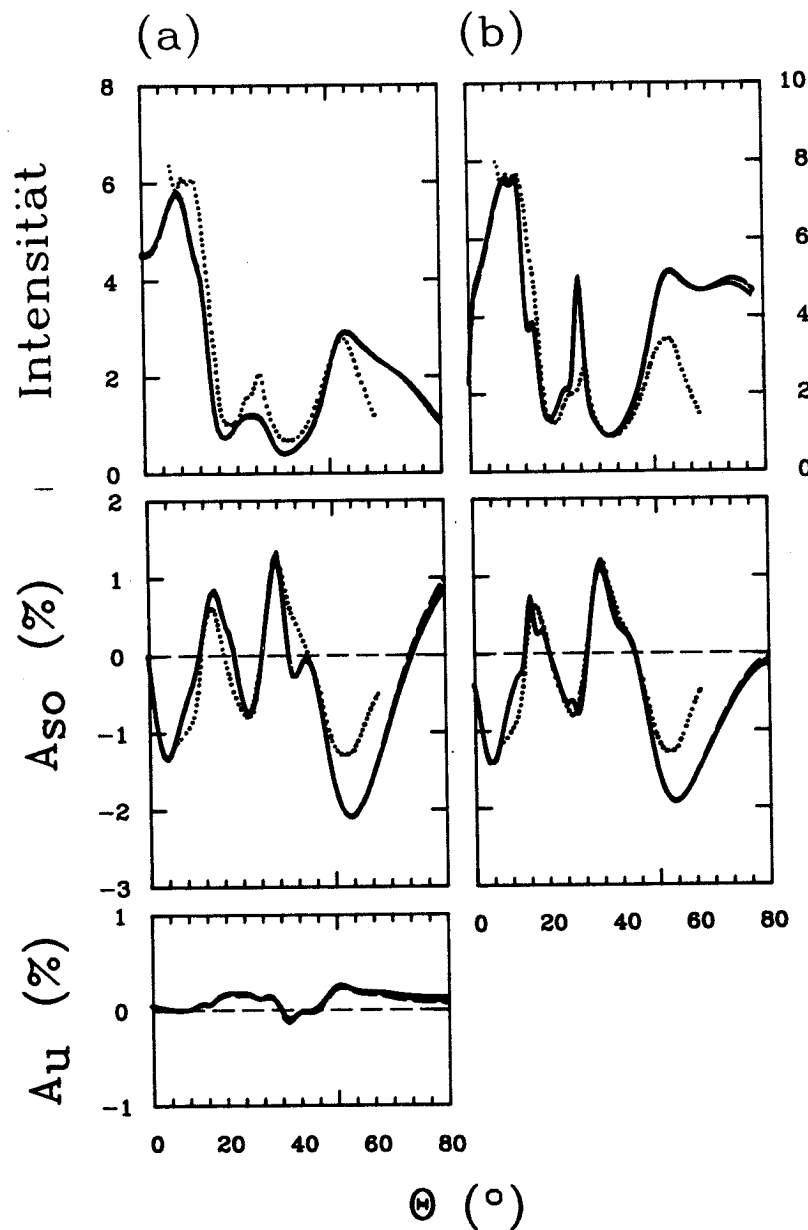


Abbildung 5.10: SPLEED Intensität, A_{so} und A_u für Fe(110) (00)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. Experiment ($\cdots$) und Theorie ohne ($--$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit nichtsphärischem Potential ($---$), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere und Faltung mit einer Winkelauflösung von 1° .

energieabhängige Näherung von Slater, Wilson und Wood [41] für den Austausch. Mit der Einbeziehung einer inelastischen Wechselwirkung der gebeugten Elektronen insbesondere mit $3p$ -Elektronen, die sich auf Majoritäts- und Minoritätselektronen unterschiedlich auswirkte und durch Imaginärteile in den Streuphasen modelliert wurde, erreichten sie gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der ermittelte Wert für das Moment ist größer, als nach den Berechnungen [82, 78] erwartet wird. Weitere Arbeit in diese Richtung scheint also notwendig.

Ormeci *et al.* [90] ging es zunächst um die Überprüfung ihres Programms im Vergleich mit Experiment [94, 95] und Theorie [85]. Ihre Ergebnisse auf der Grundlage der Potentiale von Fu und Freeman stützen deren theoretische Voraussage [82] eines um 19% erhöhten Moments in der Oberflächenlage, ohne Annahme einer spinabhängigen inelastischen Streuung. Sie beabsichtigen für die Zukunft, nichtsphärische Potentialeffekte in ihre Rechnungen einzubeziehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, vergleichende SPLEED-Berechnungen auf der Grundlage eines selbstkonsistenten Potentials für die Fe(110)-Oberfläche durchzuführen und den Einfluß nichtsphärischer Potentiale auf die Elektronenbeugung zu untersuchen. Die Spinabhängigkeit der Absorption soll dabei unberücksichtigt bleiben. Weiterhin soll die Diskrepanz der Ergebnisse von Tamura *et al.* und Ormeci *et al.* bzgl. des erhöhten Oberflächenmoments untersucht werden, indem verschiedene Spindichten und Magnetfeldverläufe innerhalb der Kristallatome verwendet werden.

Der (00)-Strahl

Für den (00)-Strahl erkennt man, daß bei $\theta = 30^\circ$ die Doppelstruktur in der Intensität (Abb. 5.10) und die Schulter in A_{ex} (Abb. 5.9) durch die Barriere hervorgerufen werden. Die Minima in A_{so} bei 40° und in A_{ex} bei 25° werden durch die Barriere aufgefüllt, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Ergebnisse für sphärisches (— · —) und nichtsphärisches (—) Kristallpotential unterscheiden sich in A_{ex} (Abb. 5.9b) unterhalb von 15° und in der Schulter bei 30° und sonst nur sehr wenig, insbesondere im Maximum bei $\theta = 38^\circ$ gar nicht. Bei der weiteren Untersuchung dieses Maximums beschränken wir uns auf die *Muffin-tin*-Näherung. Unterhalb 15° führen erhöhtes Oberflächenmoment und nichtsphärische Potentialanteile zu einer Vergrößerung von A_{ex} . Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird dadurch tendenziell verbessert.

Das Maximum in A_{ex} bei $\theta = 38^\circ$ hängt sehr stark von der Magnetisierung der obersten Atomlage ab, wie Abb. 5.9 zeigt. Tamura *et al.* [85] konzentrierten sich deshalb auf dieses Maximum und untersuchten seine Abhängigkeit vom Oberflächenmoment im Verhältnis zu anderen Teilen des A_{ex} -Spektrums, um die Erhöhung

Tabelle 5.1: Magnetische Momente untersuchter Fe-Potentiale

Ref.	Glötzel [96]	Fu&Freeman [82]	Noffke [78]
Geometrie	Volumen	9 Lagen	5 Lagen
XC	BH	BH	BH
$M_{\text{Volumen}} [\mu_B]$	2.18	2.22	2.32
$M_1 [\mu_B]$	–	2.65	2.6
$\Delta M / M_{\text{Volumen}}$	–	19.4%	12.0%

des Oberflächenmoments gegenüber dem Volumenwert durch den Vergleich von SPLEED-Experiment und Theorie zu bestimmen. Sie fanden eine Erhöhung in der obersten Lage um 30–40%, während selbstkonsistente Rechnungen der Oberfläche Werte von 19% [82] bzw. 12% [78] ergeben. Noch erstaunlicher als diese Diskrepanz ist jedoch, daß Ormeci *et al.* [90] mit SPLEED-Rechnungen auf der Grundlage des Potentials von Fu und Freeman [82] und wir (s. Abb. 5.9) auf der Grundlage des Potentials von Noffke [78] eine Übereinstimmung mit dem Experiment, die man – mit einigen Einschränkungen – ebenfalls als gut bezeichnen kann. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die magnetischen Momente der zugrunde liegenden Ladungsdichten.

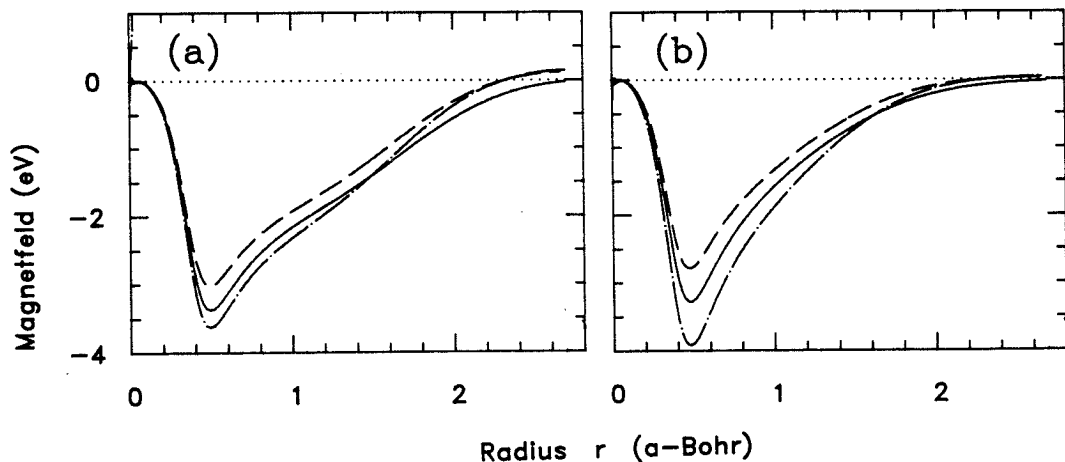


Abbildung 5.11: Magnetfeld innerhalb eines Kristallatoms, (a) Austausch und Korrelation nach v. Barth und Hedin [42] und (b) nach Slater, Wilson und Wood [41]. Volumenatom (– –), Oberflächenatom mit linear erhöhtem Moment (Faktor 1,2 (a) bzw. 1,4 (b)) (– · –) und mit proportional zur 3d- und 4s-Ladungsdichte erhöhten Moment ($M_1 = 2,60 \mu_B$ (a) und $M_1 = 2,81 \mu_B$ (b)).

Die Ladungsdichten von Fu und Freeman einerseits und Noffke andererseits wurden mit der gleichen Methode (FLAPW) berechnet. Durchweg wurde die Näherung v. Barth und Hedins (BH) [42] für Austausch und Korrelation gewählt. Sie unterscheiden sich in der Anzahl der Atomlagen: neun bei Fu und Freeman und fünf bei Noffke. Dies führt vor allem in der zentralen Schicht, die das Kristallinnere simuliert, zu unterschiedlichen magnetischen Momenten von $2,22 \mu_B$ bzw. $2,32 \mu_B$. Das Verhältnis von Oberflächenmoment zu Volumenmoment ist dadurch stark unterschiedlich. Die absoluten Werte in der Oberflächenlage sind jedoch sehr ähnlich. Das höhere Moment bei Fu und Freeman in der Oberfläche wird durch ein geringeres Moment im Volumen bei SPLEED-Rechnungen ausgeglichen, wodurch beide Potentiale zu ähnlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment führen.

Tamura *et al.* verwendeten selbstkonsistent berechnete Volumenladungsdichten mit einem magnetischem Moment von $2,18 \mu_B$ von Glötzel [96] (vgl. [88]). Potential und Magnetfeld berechneten sie mit der energieabhängigen Näherung von Slater, Wilson und Wood (SWW) [41], die sich bei der Berechnung von angeregten Einteilchenzuständen, wie sie ein SPLEED-Zustand darstellt, bewährt hat [13, 30].

Unterschiedliche theoretische Modellannahmen führen also bezüglich des magnetisierungsempfindlichen Maximums bei 38° zu ähnlich guter Übereinstimmung der SPLEED-Rechnungen mit dem Experiment. Um dies zu verstehen, haben wir den Einfluß des radialen Verlaufs der Spindichte $m(r)$ und der Näherung für Austausch und Korrelation genauer untersucht. Als Grundlage diente die selbstkonsistente Volumen-Ladungsdichte von Glötzel [96] mit einem magnetischen Moment $M = 2,18 \mu_B$, die auch die Grundlage für die Rechnungen von Tamura *et al.* bildete. Wir haben Potentiale nach v. Barth und Hedin (BH) und nach Slater, Wilson und Wood (SWW) ausgerechnet, letztere bei $E = 74 \text{ eV}$, was der kinetischen Energie 62 eV im Vakuum bei einem inneren Potential von ungefähr 12 eV entspricht. Die resultierenden Magnetfelder in der Kristallatomkugel zeigen die gestrichelten Linien (— —) in Abb. 5.11a (BH) und b (SWW).

Der Verlauf ist sehr verschieden. Während SWW nach einem Minimum bei $0,5 a_0$ eine gleichmäßige Abnahme des Betrags des Magnetfelds ergibt, zeigt BH mehrere Wendepunkte, insbesondere eine Art Bauch bei $1,4 a_0$. Rechnet man SWW bei niedriger Energie, so nähert sich der Verlauf der Kurve derjenigen nach BH. Sie läuft jedoch nicht genau gegen diese, sondern erreicht bei $E = E_F$ die nicht spinpolarisierte Näherung von Kohn und Sham [35] (KS), die unterhalb der Kurve für BH verläuft, also einen stärkeren Austausch besitzt. Für niedrige Energien enthält SWW also wie KS einen zu starken Austausch. Der Näherung von BH fehlt dagegen die Abnahme des Austausches für zunehmende Energie. Die Entwicklung einer energieabhängigen Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional für

spinpolarisierte Systeme steht noch aus.

Ergebnisse der SPLEED-Rechnungen bei $E = 62 \text{ eV}$ mit diesen Potentialen in allen Atomlagen (keine erhöhte Oberflächenmagnetisierung) zeigen die gestrichelten Linien in Abb. 5.12a,b. Die Näherung für Austausch und Korrelation hat also einen wesentlichen Einfluß auf die Austausch-Asymmetrie gerade im Maximum bei $38 - 40^\circ$. Mit dem größeren Austausch bei BH erreicht man $A_{ex} = 14\%$ und für SWW $A_{ex} = 9,5\%$. Mit einem experimentellen Wert bei 17% (vgl. Abb. 5.9) erfordert SWW-Austausch eine wesentlich stärkere Erhöhung des Oberflächenmoments. Dies macht die Ergebnisse von Tamura *et al.* und Ormeci *et al.* plausibel. Es sind jedoch weitere Aspekte zu beachten.

Um den Einfluß des Spindichteverlaufs in der Oberflächenlage zu demonstrieren, zeigen wir zwei verschiedene Modelle. Tamura *et al.* skalierten die Spindichte des Volumens mit einem Faktor und verwendeten das damit berechnete Potential für die Oberflächenlage. Das gleiche Ergebnis bringt eine Skalierung des Magnetfeldes mit dem gleichen Faktor bei unveränderter Spindichte [97]. Abb. 5.11b ($-\cdot-$) zeigt das Magnetfeld für den Skalierungsfaktor 1,4 bei SWW-Austausch. Dies entspricht einer Erhöhung des magnetischen Moments des Atoms um 40% auf $3,05 \mu_B$ und stellt die obere Grenze des von Tamura *et al.* angegebenen Bereichs für das erhöhte Oberflächenmoment dar. Die Skalierung mit dem Faktor 1,2, d. h. eine Erhöhung um 20% auf $2,60 \mu_B$, ergibt bei BH-Austausch die strichpunktierte Linie ($-\cdot-$) in Abb. 5.11a.

Als zweites Modell vergrößerten wir die Spindichte proportional zur Ladungsdichte der 3d- und 4s-Elektronen im atomaren Eisen.

$$\begin{aligned}\rho_1^\pm &= \rho_{\text{Gitter}}^\pm \pm \Delta\rho \\ \Delta\rho &= a(b\rho_{3d} + (1-b)\rho_{4s})\end{aligned}\tag{5.2}$$

Die 3d- und 4s-Valenzelektronen von Eisen tragen im wesentlichen die Spinpolarisation und deshalb wird sich die Spindichte dort ändern, wo Valenzelektronen vorhanden sind. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.11a zeigt den Magnetfeldverlauf für $b = 0,5$ und Wahl des Faktors a derart, daß das magnetische Moment $2,60 \mu_B$ beträgt, d. i. eine Erhöhung um 20% . Ein genauer Vergleich mit dem Magnetfeld von Noffke, das in Abb. 5.3 wiedergegeben wird, zeigt, daß ($-$) dem Magnetfeldverlauf im Volumen- und ($-$) im Oberflächenatom von Noffke sehr nahe kommen. Berechnungen von A_{ex} mit dem Noffke-Potential (Abb. 5.9) und dem hier konstruierten Potential (Abb. 5.12a), ($-$) nur Volumenpotential und ($-$) mit Oberflächenlage mit erhöhtem Moment, ergeben denn auch nahezu gleiche Ergebnisse.

Wählt man für $b = 0,5$ SWW-Austausch und den Faktor a derart, daß das ma-

agnetische Moment $2,81 \mu_B$ (Erhöhung um 30%) beträgt, so erhält man die durchgezogene Linie in Abb. 5.11b.

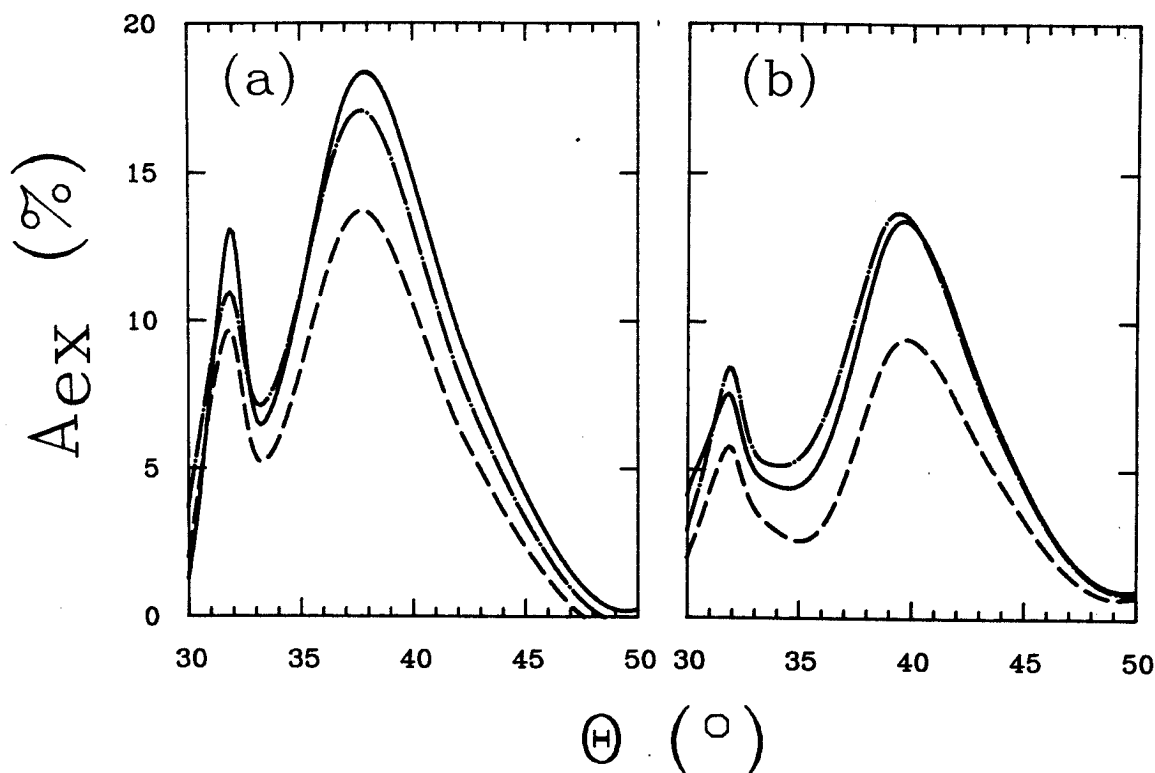


Abbildung 5.12: SPLEED A_{ex} für Fe(110) (00)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. (a) Austausch und Korrelation nach v. Barth und Hedin [42] und (b) nach Slater, Wilson und Wood [41]. Die Bezeichnung der Kurven erfolgt analog zu Abb. 5.11, d. h. (---): alle Atome mit Volumenpotential, andere Kurven: oberste Atomlage mit dem entsprechenden Potential aus Abb. 5.11.

Abb. 5.12 zeigt die für die beiden Modelle: (---) proportional zur 3d- und 4s-Ladungsdichte und (- · -) mit einem konstanten Faktor erhöhte Spindichte berechneten A_{ex} -Profile im Bereich des Maximums bei $\theta = 38 - 40^\circ$, (a) mit BH- und (b) mit SWW-Austausch. Der unterschiedliche radiale Verlauf der Spindichte und damit des Magnetfelds beeinflussen A_{ex} ebenso stark wie die Erhöhung des magnetischen Moments, d. h. des Integrals über die Spindichte.

Für BH-Austausch ergibt bei gleichem magnetischen Moment der Oberflächentome von $2,60 \mu_B$ Modell 2 für den Spindichteverlauf eine ungefähr eineinhalbmals so große Zunahme von A_{ex} wie Modell 1. Mit SWW-Austausch erhält man nahezu gleiches A_{ex} für magnetische Momente $M_1 = 2,81 \mu_B$ (Modell 2) und $3,05 \mu_B$ (Modell 1).

Die Skalierung der Spindichte nach Modell 1, die nicht zu einem Magnetfeld-

verlauf führt, wie ihn selbstkonsistente Rechnungen für Oberflächenatome ergeben, führt also nicht zu korrekten Ergebnissen, es bleiben Unsicherheiten bei der Erhöhung des Oberflächenmoments von ungefähr 10%. Dieses Modell wurde sowohl von Ormeci *et al.* als auch von Tamura *et al.* verwendet.

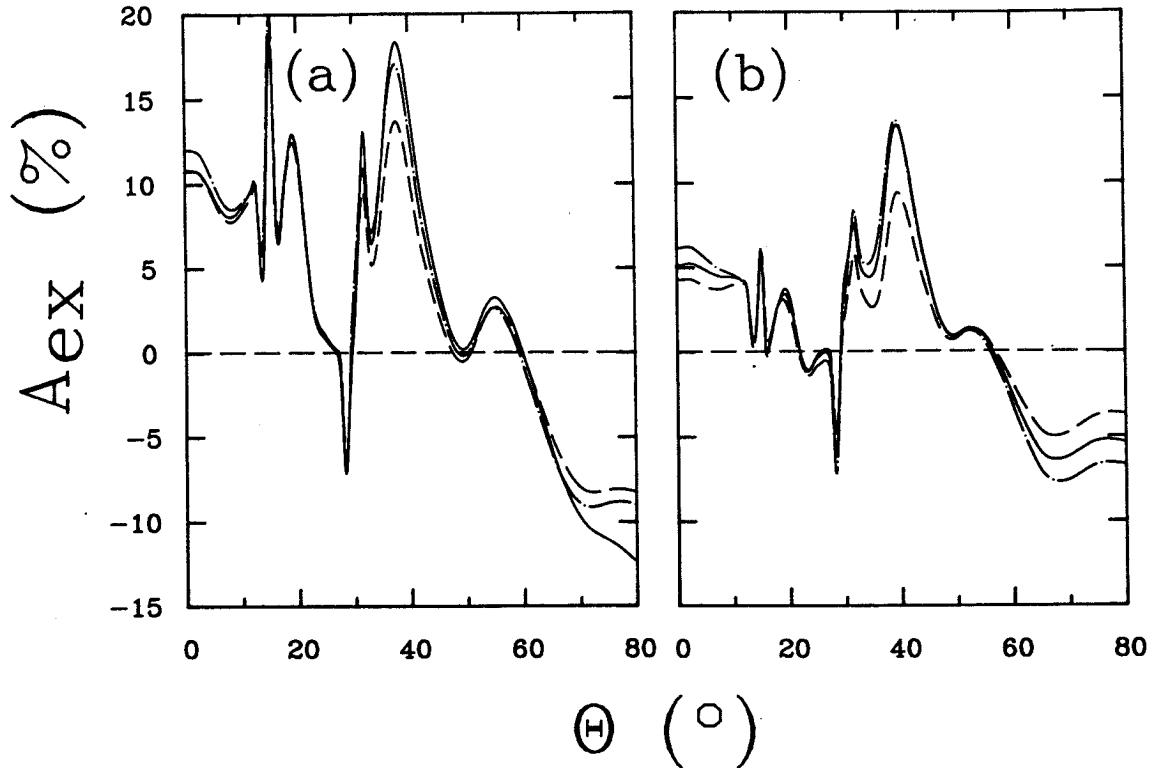


Abbildung 5.13: SPLEED A_{ex} für Fe(110) (00)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. (a) Austausch und Korrelation nach v. Barth und Hedin [42] und (b) nach Slater, Wilson und Wood [41]. Die Bezeichnung der Kurven erfolgt wie in Abb. 5.12.

Die vermeintliche Bestätigung der von Fu und Freeman berechneten Erhöhung des Oberflächenmoments um 19% durch Ormeci *et al.* ist also irreführend. Die Verwendung der korrekten Spindichte der Oberflächenatome hätte einen zu großen Wert für A_{ex} im Maximum bei $\theta = 38^\circ$ ergeben. Die Verwendung eines energieabhängigen und bei der Energie von 62 eV bereits stark reduzierten Austauschs kann die notwendige Reduktion von A_{ex} ergeben, jedoch würde damit A_{ex} über den gesamten Bereich von $\theta = 0$ bis 80° herabgesetzt, wie dies der Vergleich von Abb. 5.13a und b zeigt.

Wie Tamura *et al.* feststellten, läßt sich die so entstehende Abweichung zum Experiment durch eine konstante Verschiebung der A_{ex} -Kurve zu höheren Werten hin wesentlich vermindern. Sie erreichten diesen Effekt durch die Einführung der spinabhängigen Absorption innerhalb der Kristallatome. Die Angabe einer Erhöhung

des Oberflächenmoments um 30–40% bei Tamura *et al.* muß nach dem oben festgestellten natürlich ebenfalls revidiert werden, da der nach Modell 1 von diesen Autoren erreichte Wert für A_{ex} im Maximum mit Modell 2 bei einer um 10% geringeren Erhöhung, d. h. 20–30%, erreicht werden kann.

So wird das magnetische Moment der Atome an der Fe(110)-Oberfläche um ungefähr 20–30% erhöht sein. Eine Klärung erfordert die Berechnung von SPLEED- A_{ex} -Spektren mit energieabhängiger Austausch- und Korrelations-Näherung für spinpolarisierte Systeme auf der Grundlage einer selbstkonsistent berechneten Oberflächenladungs- und Spindichte unter Berücksichtigung von spinabhängiger Absorption in den Kristallatomen. Im Rahmen einer solchen Untersuchung kann auch eine genaue Betrachtung des Einflusses der nichtsphärischen Potentialanteile bei kleinen Winkeln unterhalb $\theta = 15^\circ$ erfolgen. Wie die radiale Ortsabhängigkeit der Spindichte dürfte auch die Winkelabhängigkeit für geeignete Streugeometrien zu deutlichen Effekten führen.

Der $(1\bar{1})$ -Strahl

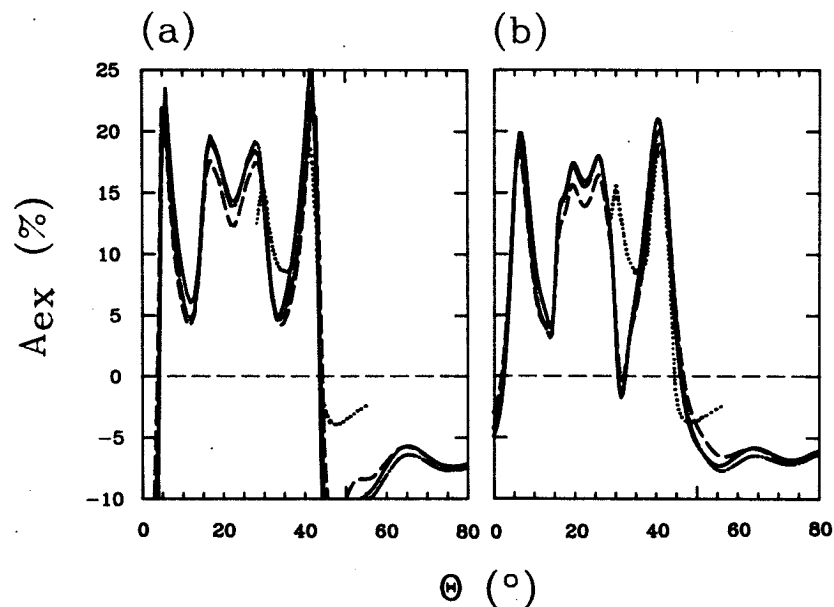


Abbildung 5.14: SPLEED A_{ex} für Fe(110) $(1\bar{1})$ -Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. Experiment ($\cdots$) und Theorie ohne ($-\cdot-$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit nichtsphärischem Potential ($-$), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere und Faltung mit einer Winkelauflösung von 1° .

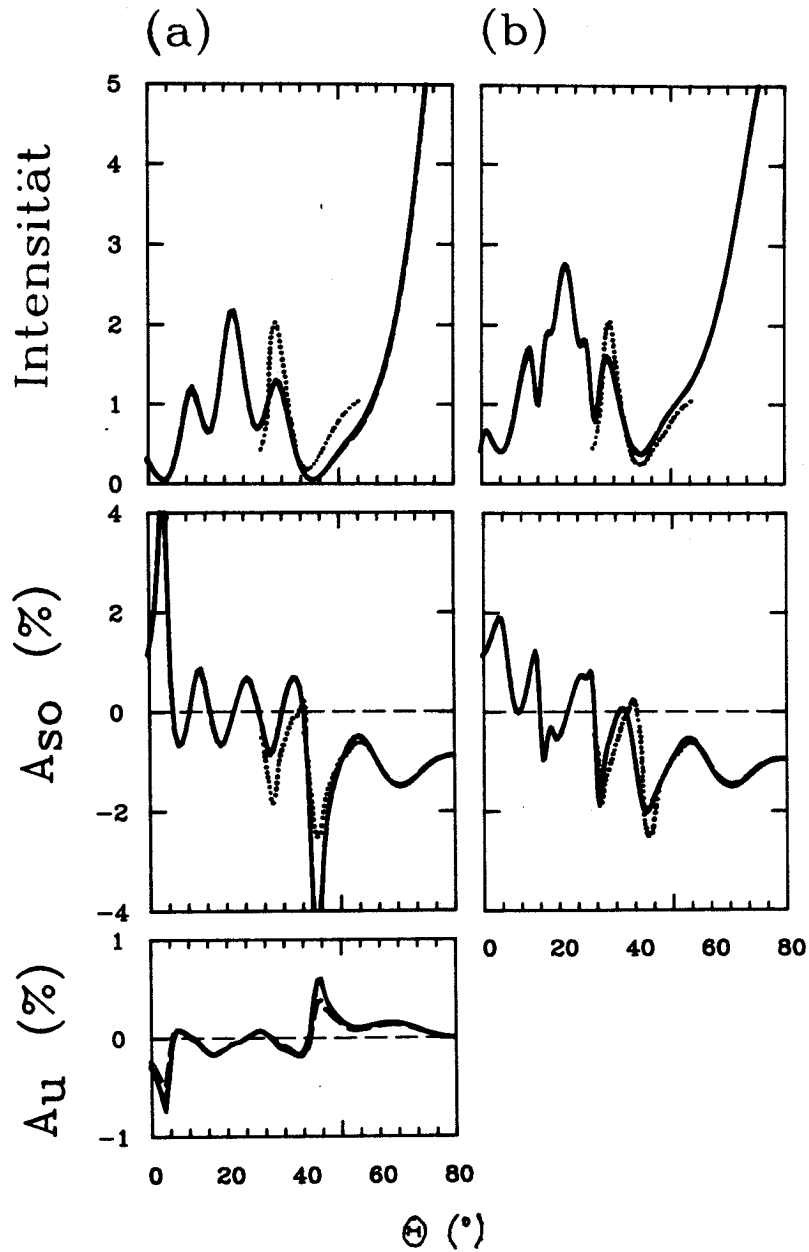


Abbildung 5.15: SPLEED Intensität, A_{so} und A_u für Fe(110) ($1\bar{1}$)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. Experiment ($\cdots$) und Theorie ohne ($--$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($- \cdot -$) und mit nichtsphärischem Potential ($---$), (a) ohne und (b) mit Oberflächenbarriere und Faltung mit einer Winkelauflösung von 1° .

Für den $(1\bar{1})$ -Strahl (Abb. 5.14, 5.15) liegen experimentelle Daten nur im Winkelbereich von 30° – 55° vor. Intensität und A_{so} werden durch die Theorie mit Oberflächenbarriere sehr gut wiedergegeben. In der Austauschsymmetrie paßt das Maximum bei 40° sehr gut. Die Spitze bei 30° jedoch fehlt. Man sieht aber, daß hier die Oberflächenbarriere starke Oszillationen hervorruft. Eine Optimierung der Barriereparameter könnte eine bessere Übereinstimmung bringen. Eine Verbesserung im Bereich des Minimums bei 50° – 55° könnte so ebenfalls erreicht werden, da hier die Barriere eine Anhebung bewirkt, die zum experimentellen Wert hinführt. In diesem Bereich ist auch, ebenso wie um 20° – 25° , der Einfluß der Oberflächenbarriere und der nichtsphärischen Potentialbeiträge groß, doch liegen keine experimentelle Daten vor.

Weitere Strahlen

Zur Ergänzung wurden noch Spektren für den $(0\bar{1})$ - und den $(1\bar{2})$ -Strahl berechnet (Abb. 5.16). Eine deutliche Abhängigkeit von Oberflächenmagnetisierung und nichtsphärischem Potential zeigt nur der $(1\bar{2})$ -Strahl zwischen 40° und 70° . Die Intensität ist in diesem Bereich vergleichbar mit der des experimentell untersuchten $(1\bar{1})$ -Strahls, einer Messung also durchaus zugänglich.

5.4 Winkelabhängigkeit bei $E = 21 \text{ eV}$

Für den Einfallswinkel $\theta = 45^\circ$ zeigt Abbildung 5.8, daß der Einfluß des nichtsphärischen Potentials zwischen 20 und 30 eV am größten ist. Es wurde deshalb für die Energie 21 eV der Einfallswinkel variiert. Die Ergebnisse der Berechnungen mit Barriere ([56], mit $\lambda = 0,9$ und $z_0 = -3,2$) zeigen die Abb. 5.17 und 5.18. Die Spin-Bahn-Asymmetrie A_{so} und die Asymmetrie eines unpolarisiert einfallenden Strahls A_u sind im Bereich fast verschwindender Intensität bei $\theta = 24^\circ$ und 53° für Eisen mit Werten bis 20% außergewöhnlich groß (Abb. 5.18). Der große Wert von A_u bedeutet eine Abhängigkeit der Spin-Bahn-Asymmetrie von der Magnetisierung [30]. Dies drückt sich in dem leichten Unterschied zwischen der gestrichelten und der strichpunktierten und durchgezogenen Linie in Abb. 5.18a bei A_{so} aus.

Oberflächenmagnetisierung und nichtsphärische Potentiale machen sich am stärksten im Bereich des flachen Maximums der Intensität zwischen 30° und 50° bemerkbar. 45° ist der bereits in der Energieabhängigkeit untersuchte Winkel. In diesem Bereich ist der Einfluß des nichtsphärischen Potentials größer als der der Magnetisierung und zeigt die umgekehrte Tendenz. Dieser Effekt ist auch bei $\theta = 60^\circ$ sichtbar. Hier wird A_{ex} durch die erhöhte Oberflächenmagnetisierung abgesenkt und

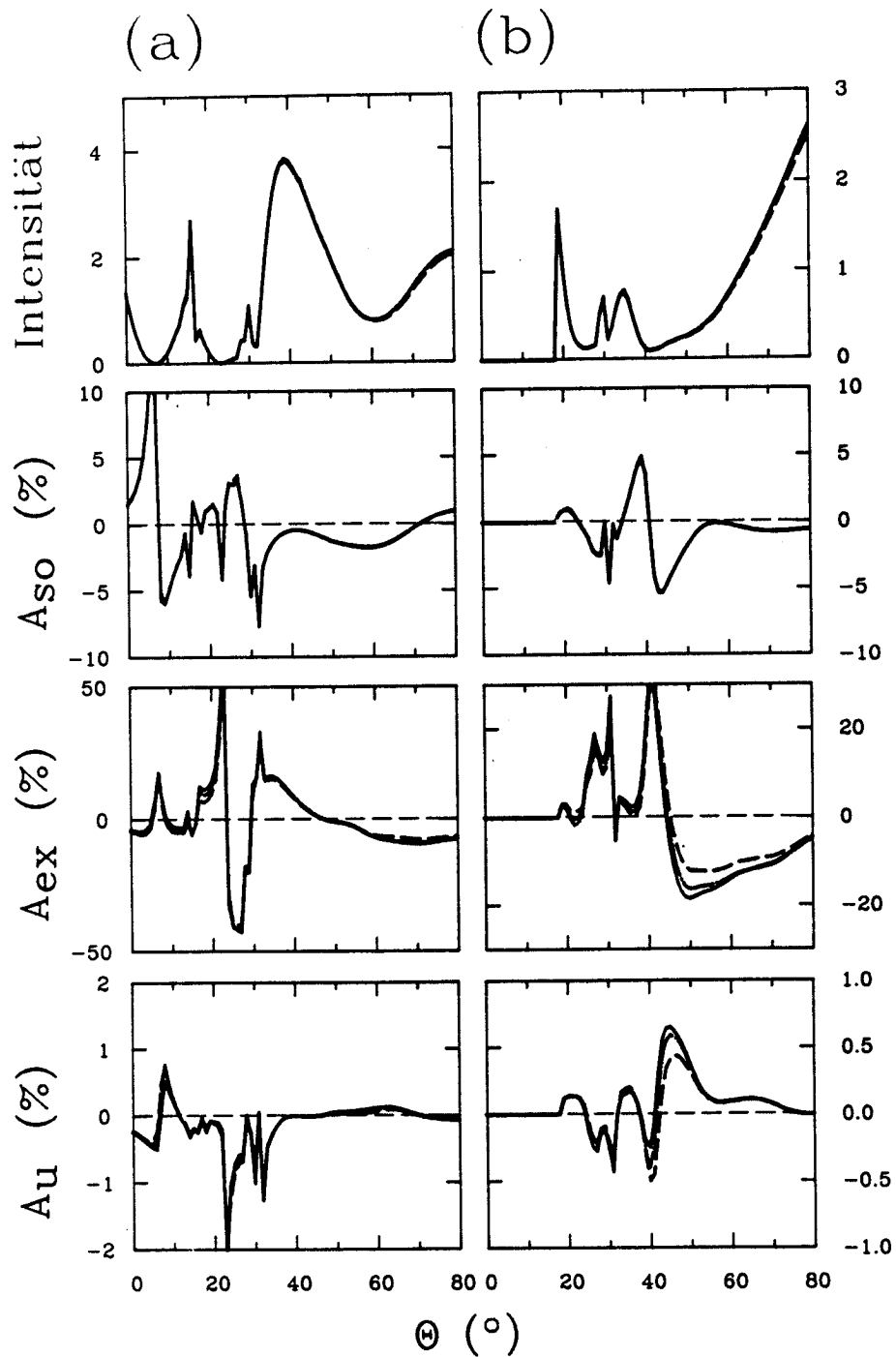


Abbildung 5.16: SPLEED für Fe(110): (a) (01)- und (b) ($\bar{1}1$)-Strahl $E = 62 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. Theorie ohne (---) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung (- · -) und mit nichtsphärischem Potential (—), mit Oberflächenbarriere.

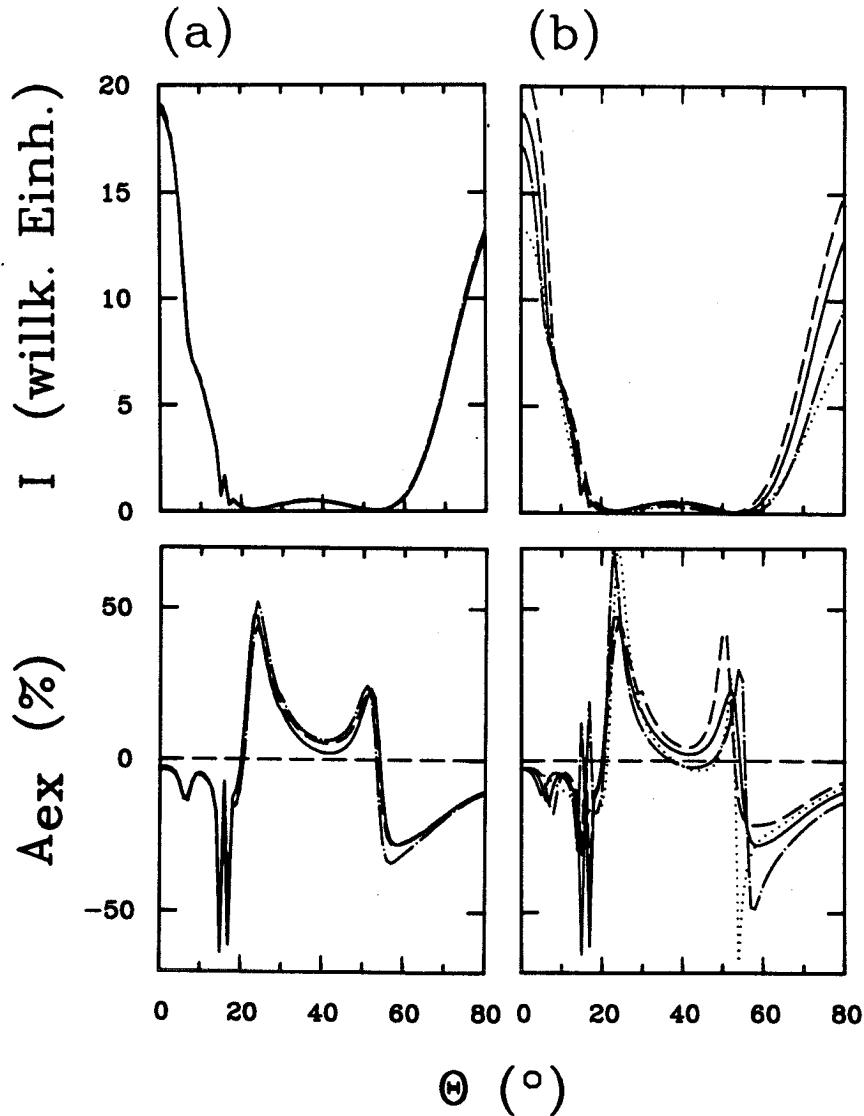


Abbildung 5.17: SPLEED für Fe(110): Intensität und A_{ex} (00)-Strahl $E = 21 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$. (a) Theorie ohne (—) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung (— · —) und mit nichtsphärischem Potential (—), mit Oberflächenbarriere. (b) Theorie mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage mit nichtsphärischem Potential für die Oberflächenbarriere aus (a) (—) und für um +10% (— · —) und um -10% (— —) eines Schichtabstands verschobene Barriere sowie ohne Barriere (···).

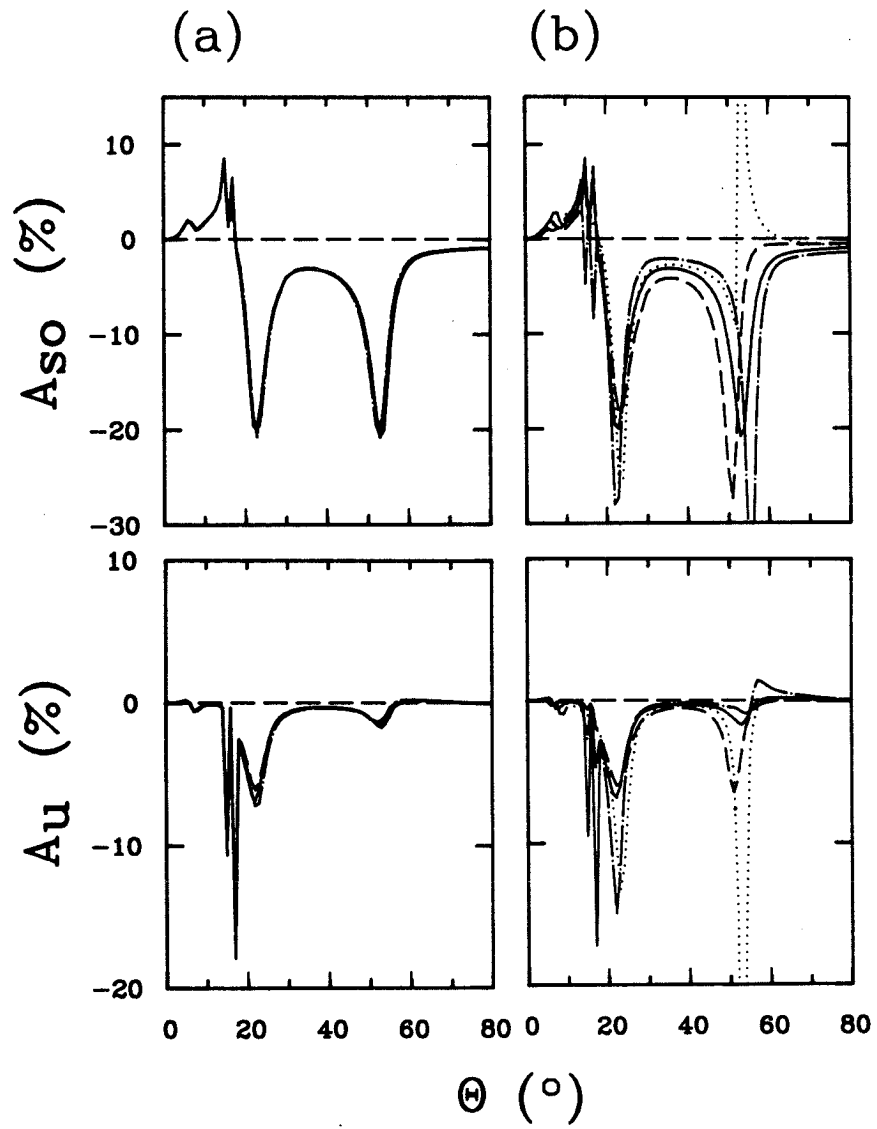


Abbildung 5.18: SPLEED für Fe(110): A_{so} und A_u (00)-Strahl $E = 21 \text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, wie Abb. 5.17.

durch die nichtsphärischen Potentiale auf den ursprünglichen Wert wieder angehoben. Der Effekt von nichtsphärischen Potentialbeiträgen und Oberflächenmagnetisierung liegen also in der gleichen Größenordnung.

Die Abbildungen 5.17b und 5.18b mit verschiedenen Barrierepositionen zeigen, daß insbesondere zwischen $\theta = 25^\circ$ und 50° der Einfluß der Barriere von ähnlicher Größenordnung wie der Einfluß des magnetischen Moments und des nichtsphärischen Potentials ist. Eine genaue Untersuchung des Einflusses der Magnetisierung und der nichtsphärischen Potentiale würde bei dieser Energie die Optimierung der Barriereparameter im Vergleich mit dem Experiment erfordern.

5.5 Energieabhängigkeit um $\theta = 15^\circ$

In jüngster Zeit haben Fahsold und Kirschner [98] für eine Serie von Einfallswinkeln zwischen 0° und 60° im Azimut $\phi = 0^\circ$ den elastisch reflektierten Strom und seine Austauschasymmetrie zwischen 0 und 55 eV bestimmt. Dazu wurde der Strom der auf den LEED-Schirm treffenden Elektronen gemessen. Ein Gegenfeld zwischen Schirm und vorgelagertem Gitter selektiert elastisch reflektierte Elektronen.

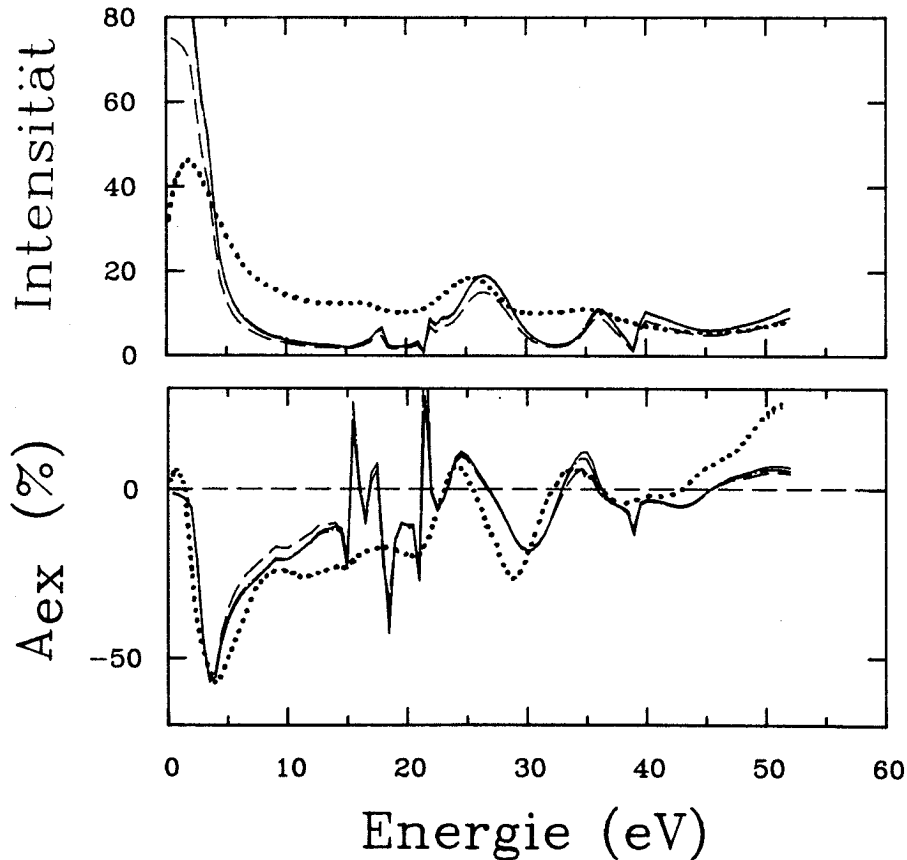


Abbildung 5.19: SPLEED Fe(110): Intensität und A_{ex} für $\theta = 15^\circ, \phi = 0^\circ$, (00)-Strahl Experiment [98] ($\cdots$) und Theorie ohne ($--$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit nichtsphärischem Potential ($—$), mit Oberflächenbarriere.

Dieser Strom enthält auch den quasiclastischen diffusen Untergrund der durch Phononen auf den Schirm gestreuten Elektronen. Die Austauschasymmetrie des gesamten reflektierten Stroms ist dadurch gegenüber der des (00)-Strahls reduziert. Diesem Umstand wurde dadurch Rechnung getragen, daß die experimentelle Asym-

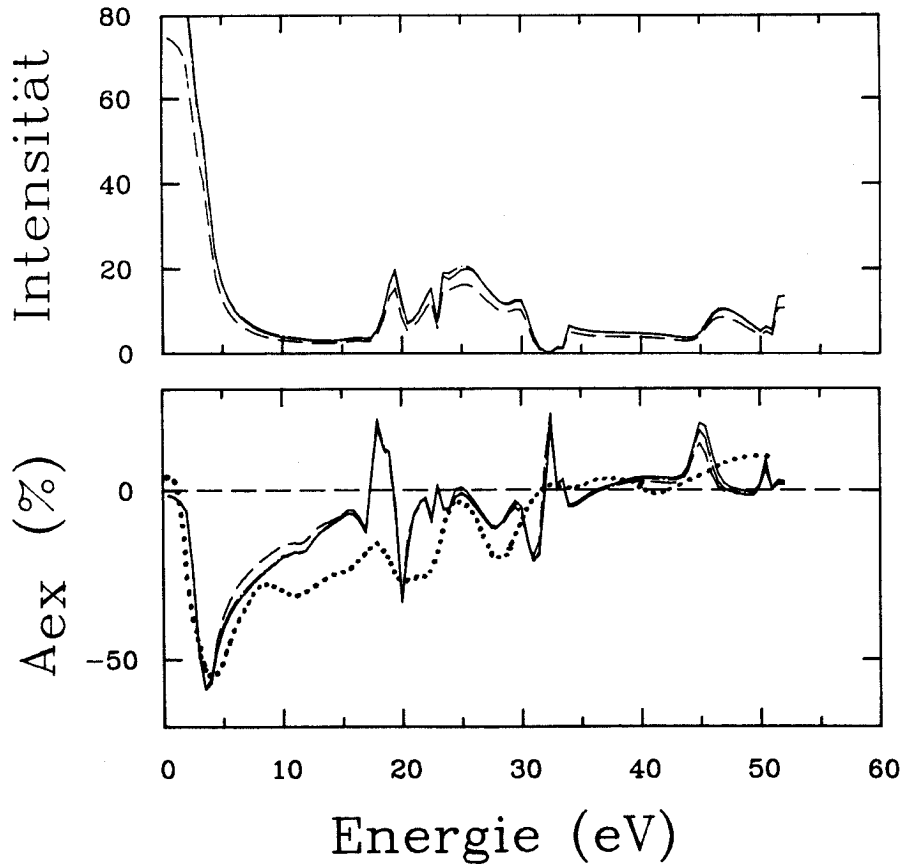


Abbildung 5.20: SPLEED Fe(110): Intensität und A_{ex} für $\theta = 9^\circ$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl Experiment [98] ($\cdots$) und Theorie ohne ($--$) und mit erhöhtem magnetischen Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung ($-\cdot-$) und mit nichtsphärischem Potential ($—$), mit Oberflächenbarriere.

metrie mit einem Faktor drei so skaliert wurde, daß das bei allen Winkeln bei 4 eV auftretende Minimum in A_{ex} in Experiment und Theorie den gleichen Wert annimmt.

Der Öffnungswinkel des LEED-Schirms von 43° bewirkt, daß nur für Einfallswinkel kleiner als ungefähr 21° der (00)-Strahl auf den Schirm trifft. Dieser ist für $\theta = 15^\circ$ unterhalb von 21 eV der einzige reflektierte Strahl. Bei 21,5 eV treten der (01)- und der ($\bar{1}0$)-Strahl, bei 23 eV der ($1\bar{1}$)- und bei 40 eV der ($\bar{1}0$)- und der (01)-Strahl ins Vakuum (vgl. Abb. 5.5). Die theoretischen Kurven zeigen die Summe der Intensitäten und entsprechend berechneten Asymmetrien dieser Strahlen, d. h. den elastisch reflektierten Strom.

Bür diese Untersuchungen bei niedrigen Energien wurde ein Imaginärpotential

ähnlich wie bei Tamura *et al.* [46] verwendet, das unterhalb von 50 eV stark reduziert ist (s. Abb. 5.4). Der Realteil des inneren Potentials nahm mit der Energie gemäß Gl. (5.1) ab.

Abbildung 5.19 zeigt das Ergebnis der Rechnung mit Barriere ([57] mit $\lambda = 1, 1$ und $z_0 = 2, 4$) im Vergleich mit dem Experiment [98]. Das erste Bragg-Maximum liegt bei 1 eV kinetische Energie im Vakuum. Auf seiner Flanke erhält man ein ausgeprägtes Minimum der Austauschsymmetrie. Oberhalb der Bandlücke um das Bragg-Maximum beginnt das Minoritätsband bei höherer Energie als das Majoritätsband. In diesem Bereich ist die Reflektivität für Minoritätselektronen also größer. Dies ergibt die negative Polarisierung der reflektierten Elektronen.

Das Maximum der Intensität bei 27 eV ist das nächste Bragg-Maximum. Wie gesagt, treten der (0 $\bar{1}$)- und der (10)-Strahl bei 21,5 eV ins Vakuum, der ($\bar{1}$ 0)- und der (01)-Strahl bei 40 eV. Diese Strahlen liegen jeweils symmetrisch zur Streuebene (siehe Abb. 5.5). Sie erzeugen die Oszillationen unterhalb der jeweiligen Energie, insbesondere das Intensitätsmaximum bei 36 eV. Der in der Streuebene liegende, bei 23 eV austretende (1 $\bar{1}$)-Strahl erzeugt nur eine schwache Feinstruktur.

Die Extrema (Maxima und Minima) in der Intensität sind begleitet von Nulldurchgängen der Austauschsymmetrie. Auf diese Weise entsteht die Wellenstruktur in A_{ex} zwischen 20 und 40 eV mit den beiden Maxima bei 25 und 35 eV und dem Minimum bei 30 eV.

Diese Struktur ist in Experiment und Theorie deutlich ausgeprägt. Abweichungen von Experiment und Theorie sind geringer als 1 eV. Dies ist eine deutliche Bestätigung der Energieabhängigkeit des inneren Potentials, wie sie in anderen Untersuchungen gefunden wurde (siehe z. B. [45, 46]). Das ausgeprägte A_{ex} -Minimum bei 4 eV stellt dabei einen festen Anhaltspunkt für den Vergleich Experiment – Theorie dar, denn dieses Minimum tritt bei dieser Energie im gesamten Winkelbereich von 0 bis 45° in Experiment [98] und Theorie auf (vgl. auch Abb. 5.6).

Die Ergebnisse für den Winkel $\theta = 9^\circ$ zeigt Abb. 5.20. Experimentelle Daten liegen nur für A_{ex} vor. Übereinstimmend in Theorie und Experiment findet man das Minimum bei 4 eV. Das Bragg-Maximum um 25 eV ist stark von durch die Oberflächenpotentialbarriere verursachter Feinstruktur durchzogen. Die Austauschsymmetrie zeigt trotzdem Minima und Maxima, wie sie bei $\theta = 15^\circ$ auftreten.

Insgesamt ist die Übereinstimmung Theorie – Experiment gut. Alle Strukturen sind vorhanden und stimmen in relativer Stärke und energetischer Lage bis auf leichte Abweichungen überein. Es soll deshalb versucht werden, den Einfluß des magnetischen Moments der Oberflächenatome und des nichtsphärischen Potentials in den Kristallatomen zu untersuchen. In Abb. 5.19 sind bereits drei entsprechende

Kurven eingezeichnet.

In der Austauschsymmetrie macht sich zwischen 4 und 15 eV nur die erhöhte Oberflächenmagnetisierung bemerkbar. Die Kurven für nichtsphärisches Potential (—) und *Muffin-tin*-Näherung (— · —) fallen zusammen, während die Kurve für die Verwendung der Volumenmagnetisierung in den Oberflächenatomen (— —) abweicht.

Das Maximum in A_{ex} bei 35 eV zeigt einen Einfluß sowohl der Magnetisierung als auch der Potentialform. Erhöhte Oberflächenmagnetisierung (von (— —) nach (— · —)) und nichtsphärisches Kristallpotential ((— · —) nach (—)) vergrößern A_{ex} um Beträge ähnlicher Stärke. Einen geringen Effekt sieht man außerdem im Bereich oberhalb von 45 eV. Die Effekte werden größer, wenn man den (00)-Strahl alleine untersucht. Man findet dann auch im Maximum bei 25 eV die Auswirkung von erhöhter Oberflächenmagnetisierung und nichtsphärischem Potential.

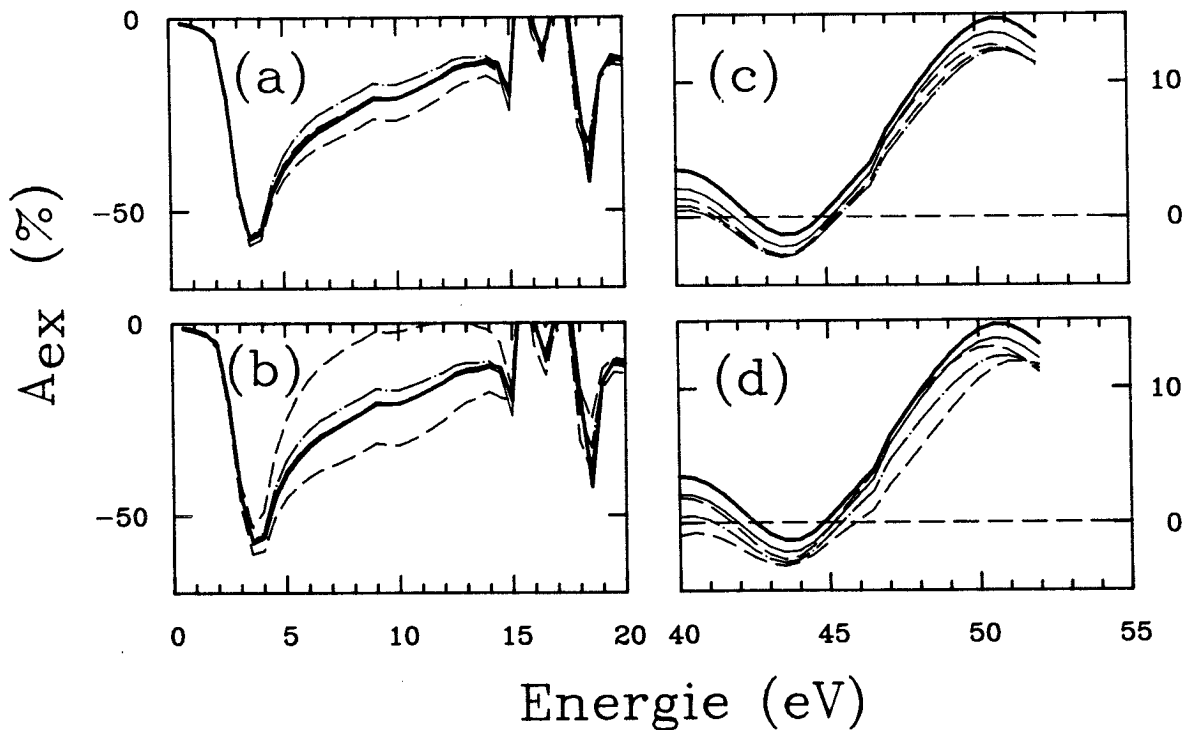


Abbildung 5.21: SPLEED Fe(110): A_{ex} für $\theta = 15^\circ$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl: (a),(b) Ausschnitt 0 – 20 eV, (c),(d) 40 – 55 eV. Drei Kurven erscheinen in jedem der Teilbilder: Rechnung mit erhöhtem Moment in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung (—, dünne Linie) und mit nichtsphärischem Potential (—, fette Linie), sowie mit Volumenmoment in der Oberfläche (— · —). Zusätzlich zeigen alle Teilbilder gestrichelte (— —) Kurven: (a),(c) um 12% bzw. 32% erhöhtes Moment in der Oberflächenlage und (b),(d) um 50% vermindertes bzw. erhöhtes Moment.

In Bildausschnitten sollen die Bereiche 0 bis 20 eV und 40 bis 55 eV genauer untersucht werden. Abb. 5.21 zeigt verschiedene theoretische Ergebnisse. In jedem Teilbild gibt die dicke durchgezogene Linie das Ergebnis mit erhöhtem Moment und nichtsphärischem Kristallpotential [78] wieder. Die dünne Linie erhält man für das gleiche Potential in sphärischer Näherung für das Potential in den Kristallatomen. Diese Linien fallen zwischen 0 und 20 eV (a,b) im wesentlichen zusammen. Die nichtsphärischen Potentialanteile haben keinen Einfluß. Im Bereich 40 – 55 eV (c,d) sind sie dagegen deutlich getrennt. Dies ist jedoch ein Bereich geringer Intensität, so daß sich im Experiment der unpolarisierte quasielastische Untergrund stark auf A_{ex} auswirkt und einen genauen Vergleich ausschließt.

Die anderen Kurven zeigen Variationen des magnetischen Moments der Atome in der Oberflächenlage in sphärischer Näherung für das Potential. Mit dem magnetischen Moment der Volumenatome in der obersten Lage erhält man die strichpunktierte Kurve. Die gestrichelten Kurven erhält man, wenn das effektive Magnetfeld in der obersten Lage (a,c) um 12% bzw. 32% erhöht und (b,d) um 50% erhöht bzw. vermindert wird.

Zwischen 0 und 20 eV ist der Einfluß des Oberflächenmoments sehr groß. Die Kurve für die Erhöhung um 12% (obere gestrichelte Kurve in (a)) fällt mit der für das selbstkonsistente Moment (—) zusammen. Dieser Bereich eignet sich sehr gut zur Bestimmung des magnetischen Moments der Atome in der Oberfläche. Dazu müsste der (00)-Strahl getrennt von den anderen Strahlen und dem quasielastischen Untergrund gemessen werden.

Im Bereich 40 bis 55 eV ist der Einfluß der Form des Potentials stärker als der des Oberflächenmoments. Teilweise ($E = 44$ eV und 52 eV) hat das magnetische Moment gar keinen Einfluß auf A_{ex} . Hier fallen die Kurven für die verschiedenen magnetischen Momente in der Oberflächenlage zusammen. Nur die Form des effektiven Potentials und Magnetfeldes spielt eine Rolle.

Dies ist einmal die Radialabhängigkeit des sphärischen Anteils $B_{00}(r)$. Abb. 5.3 zeigt, daß die Funktion $B_{00}(r)$ für ein Oberflächenatom nicht durch Skalierung der Spindichte oder des Magnetfeldes eines Volumenatoms berechnet werden kann. Eher kann von einer konstanten Verschiebung der Kurven für Oberflächen- und Volumenatom gegeneinander gesprochen werden. Dieser Unterschied in der radialen Abhängigkeit von $B_{00}(r)$ bewirkt, daß man die Austauschsymmetrie für das selbstkonsistente effektive Magnetfeld der Oberflächenatome (—) in Abb. 5.21c,d nicht erhalten kann, indem man das skalierte effektive Magnetfeld von Volumenatomen für die Oberfläche verwendet (— —).

Hinzu tritt der Effekt der Winkelabhängigkeit von $B(\vec{r})$. Berücksichtigung der nichtsphärischen Magnetfeld- und Potentialanteile führt von der dünnen zur fetten

durchgezogenen Linie in Abb. 5.21. Beide Aspekte der Ortsabhängigkeit von $B(\vec{r})$ wirken sich auf A_{ex} in gleicher Stärke aus. Ein Vergleich von Theorie und Experiment ist in diesem Energiebereich bei der geringen Intensität (vgl. Abb. 5.19) wegen des quasielastischen Untergrunds nicht möglich. Diese Beiträge zu A_{ex} können also noch nicht bewertet werden.

Diese Untersuchungen demonstrieren die Größenordnung und Bedeutung der Form (Radial- und Winkelabhängigkeit) von Potential und Magnetfeld für die Austauschasymmetrie. In Abhängigkeit von Energie und Winkel können nichtsphärische Anteile des Potentials in Kristallatomen gegenüber anderen Effekten vernachlässigbar oder durchaus vergleichbar sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Theorie der Beugung spinpolarisierter langsamer Elektronen (SPLEED) an Kristalloberflächen basierte bisher auf der *Muffin-tin*-Näherung. Hierbei ist die Form des Potentials und des Magnetfeldes genähert, in Kugeln um die Atomkerne durch den radialsymmetrischen Anteil und zwischen den Kugeln durch den konstanten mittleren Wert. In der Nähe der Kristalloberfläche weichen Potential und Magnetfeld deutlich von dieser Näherung ab.

Wir haben diese Theorie in der Weise erweitert, daß innerhalb der Kugeln Potential und Magnetfeld mit ihrer Winkelabhängigkeit – entwickelt nach Kugelflächenfunktionen – berücksichtigt werden. Die Separation von Radial- und Winkelabhängigkeit führt nun zu einem gekoppelten System von Radialgleichungen. Die t -Matrix, die in der Streutheorie die Streuung an einer atomaren Kugel beschreibt, ist dadurch nicht mehr diagonal in den Drehimpuls- und Spinquantenzahlen. Vielfachstreuung an den atomaren Kugeln und Interferenz führen dazu, daß die Änderungen in der t -Matrix sich in starker Abhängigkeit von den Streubedingungen (Energie und Impuls der Elektronen) auswirken.

Unsere Untersuchungen an W(001) und Pb(110) haben gezeigt, daß der Effekt der nichtsphärischen Potentialanteile in der Intensität und der Spin-Bahn-Asymmetrie A_{so} deutlich zu sehen ist. Die W(001)-Oberfläche wurde wegen des Vorliegens genauer experimenteller Daten und theoretischer Untersuchungen im Rahmen der *Muffin-tin*-Näherung ausgewählt, die bereits recht gute Übereinstimmung zeigten. Die Einbeziehung der nichtsphärischen Potentialanteile bringt eine geringe Verbesserung.

Bei Pb(110) zeigt sich die große Bedeutung von A_{so} . In kinematischer Näherung stimmen Intensität in Experiment und Theorie schon in wesentlichen Punkten überein. A_{so} ist in dieser Näherung jedoch gleich dem atomaren Wert. Vielfachstreuung ist also zur Beschreibung des Kristalls unverzichtbar. A_{so} ist damit ein empfindlicheres Maß für die elektronische Struktur der Festkörperoberfläche. Der Effekt der nichtsphärischen Potentialanteile ist auch bei Blei in den theoretischen Spektren sichtbar. Zum genaueren Vergleich mit dem Experiment sind jedoch Fortschritte bei der Berechnung des effektiven Potentials mit den unumgänglichen Näherungen für Austausch- und Korrelation für angeregte Zustände nötig. Auch die experimentelle Genauigkeit bei den niedrigen Energien zwischen null und 50 eV muß verbessert

werden.

In die Berechnungen für das magnetische System Fe(110) geht zusätzlich das von der lokalen Spindichte abhängige effektive Magnetfeld ein. Dieses zeigt eine ausgeprägte Abweichung von der sphärischen Symmetrie in den atomaren Kugeln. Die Untersuchungen ergeben, daß sich dies auf die Austausch-Asymmetrie A_{ex} auswirkt. Der Effekt kann die Größenordnung des Einflusses des magnetischen Moments in der Oberflächenlage, der Oberflächenbarriere und der Verschiebung von Atomlagen im Oberflächenbereich gegeneinander (Oberflächenrelaxation) erreichen, hängt aber stark von Energie und Impuls der gestreuten Elektronen ab.

Bei früheren Untersuchungen für $E = 62 \text{ eV}$ wurde ein Maximum in A_{ex} bei $\theta = 38^\circ$ zur Bestimmung des magnetischen Moments in der Oberflächenlage von Fe(110) herangezogen [85]. Wir haben hier gezeigt, daß dieses Maximum von nichtsphärischen Anteilen des effektiven Magnetfeldes in den Kristallatomen nicht beeinflußt wird, die Analyse im Rahmen der *Muffin-tin*-Näherung also Gültigkeit behält. Die einfache Skalierung des radialen Verlaufs des Magnetfeldes oder der Spindichte im Volumen mit einem Faktor zur Berechnung des Verlaufs in der Oberfläche reicht jedoch nicht aus, der radiale Verlauf der Spindichte unterscheidet sich in Volumenatom und Oberflächenatom. Darüber hinaus ist bisher keine ausreichend genaue Näherung für Austausch und Korrelation von angeregten Elektronen in magnetischen Systemen gefunden. Unsere Analyse der experimentellen Daten und von Rechnungen für unterschiedliche Potentiale ergibt eine Erhöhung des magnetischen Moments der Oberflächenatome von 20% mit einer Unsicherheit von $\pm 10\%$.

Lohnende Systeme für weitere Untersuchungen sind Adsorbate auf Metalloberflächen und Halbleiter [17, Seite 200]. Die relativ offene (nicht dicht gepackte) Struktur und die Ausbildung gerichteter Bindungen schlagen sich in starker Abweichung der Ladungsverteilung von der *Muffin-tin*-Form nieder.

Vernachlässigt wurde in dieser Arbeit die Abweichung des Potentials zwischen den Atomen vom konstanten mittleren Wert. Eine exakte Beschreibung des Potentials ist damit nicht erreicht. Die Auswirkung der fehlenden Korrekturen auf die Elektronenstreuung dürfte in der gleichen Größenordnung wie die der nichtsphärischen Potentialbeiträge in den Kugeln liegen.

Eine Erweiterung der Theorie durch Entwicklung des Potentials zwischen den Atomkugeln nach Gitterwellen (ebene Wellen mit reziproken Gittervektoren als Wellenvektor) ergibt ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen für die Elektronenstrahlen zwischen den einzelnen Atomlagen statt unabhängiger und freier Propagation. Diese Entwicklung nach ebenen Wellen muß das in der Einzelatomstreuung bereits berücksichtigte Potential in den atomaren Kugeln ausschließen, was eine sehr hohe Zahl von Wellen zur Konvergenz erfordert.

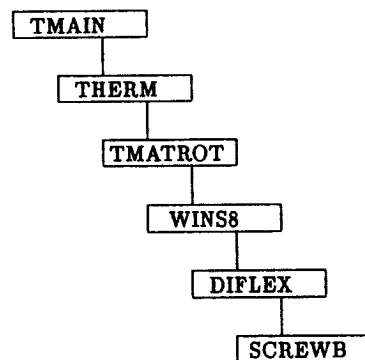
Praktikabler erscheint deshalb ein anderer Weg. Man füllt den Raum mit Wigner-Seitz-Zellen aus und berechnet die Einzelatomstreuung an jeder Zelle und dann die Vielfachstreuung zwischen den Zellen. Der interstitielle Bereich entfällt. Probleme bereitet nun die Entwicklung des auf die eckige Zelle beschränkten Potentials in der Einzelatomstreuung nach Kugelflächenfunktionen (vgl. hierzu die Einleitung). Auch diese Entwicklung konvergiert schlecht. Die Entwicklungsfunktionen $V_{lm}(r)$ treten jedoch nur als Kopplung zwischen den radialen Wellenfunktionen auf, deren Drehimpulsquantenzahl mit guter Genauigkeit auf relativ niedrige Werte beschränkt werden kann. Über die Auswahlregeln für die Kopplung (Integral über drei Kugelflächenfunktionen) folgt dann, daß Potentialbeiträge nur bis zum doppelten der maximalen Drehimpulsquantenzahl der Wellenfunktionen auftreten. Das Konvergenzproblem ist dadurch entschärft [99]. Auf diese Weise wäre eine Erweiterung der Theorie der Elektronenbeugung für Potentiale ohne Einschränkung der Form möglich.

In dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß die Erweiterung der Theorie der Beugung spinpolarisierter Elektronen (SPLEED) auf Potentiale ohne Einschränkung der geometrischen Form bei zunehmender Genauigkeit von Experiment und der Beschreibung der effektiven Wechselwirkung angeregter Elektronen sinnvoll und notwendig ist.

A Beschreibung der Programme

Die wichtigsten in der Arbeit verwendeten Programme werden in diesem Anhang beschrieben. Dies sind die Programme zur Berechnung der Einzelstreu- t -Matrix TMAIN, zur Temperaturkorrektur der t -Matrix THERM, für die Drehung der t -Matrix TMATROT, zur Berechnung der Streuung an einer Atomlage WINS8, für die Berechnung der Streuung an der Oberflächenbarriere DIFLEX und zur Berechnung der Kristall-Reflexionsmatrix und der LEED-Intensität und -Asymmetrie SCREWB (vgl. Bild A.1).

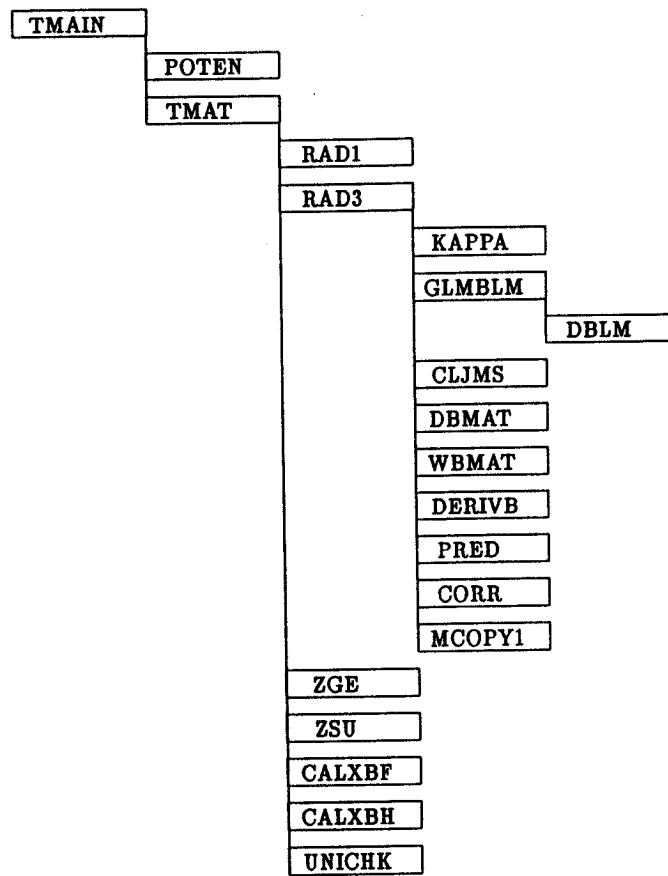
Abbildung A.1: Programme für die SPLEED-Berechnung



A.1 Das Programm TMAIN

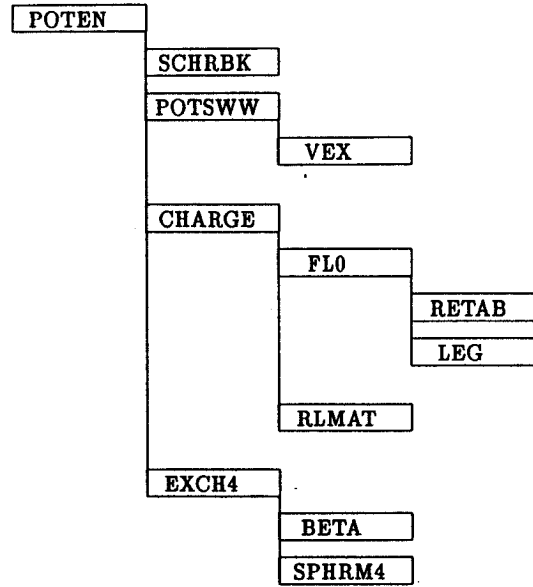
Das Programm TMAIN berechnet für eine Reihe vorgegebener Energien die t -Matrix für die Streuung von Kugelwellen an einem einzelnen Kristallatom. Bild A.2 stellt schematisch die Gliederung von TMAIN in Unterprogramme dar. Nachdem die Steuerparameter eingelesen wurden, berechnet oder liest die Routine POTEN das Potential innerhalb einer Kugel vom Radius RMT. Für diese Potential, entwickelt nach Kugelflächenfunktionen und auf radialen Stützstellen mit exponentiell zunehmendem Abstand (vgl. Gl. (A.5)) tabelliert, werden numerisch die Lösungen des gekoppelten Radialgleichungssystems (2.52) in RAD1 und RAD3 berechnet. Dabei wird eine Transformation von der Variablen r auf die äquidistante Variable i aus Gl. (A.5) durchgeführt. Auf dem Rand der Kugel werden dann die Lösungen für freie Elektronen berechnet. Die Anpassung ergibt die t -Matrix.

Abbildung A.2: TMAIN mit Unterprogrammen



Die Unterprogramme von POTEN zeigt Bild A.3. SCHRBK liest und schreibt Text für die Identifizierung. Wie das Potential gelesen oder berechnet werden soll, bestimmt im wesentlichen der Parameter IPOT (s. u.). POTSWW mit der Funktion VEX berechnet das energieabhängige Potential nach Slater, Wilson und Wood [41]. CHARGE überlagert atomare Ladungsdichten und Coulomb-Potentiale wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Das Integral in Gl. (2.31) berechnet FL0. Dafür werden die Legendre-Polynome in LEG rekursiv berechnet [51]. RETAB dient der Tabellierung des Potentials bzw. der Ladungsdichte auf den für die Integration benötigten Stützstellen. Die Drehmatrizen [53] berechnet die Routine RLMAT. Für die überlagerte Ladungsdichte berechnet EXCH4 das Austausch-Korrelations-Potential und entwickelt es nach Kugelflächenfunktionen. Das Verfahren ist in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Um vernünftige Ergebnisse in der Nähe des Ursprungs zu erhalten, wo der Term für $\ell = 0$ dominiert, ist dieser zunächst zu berechnen und vom Gesamtpotential abzuziehen, bevor das Restpotential in Terme mit größerem ℓ entwickelt wird. Die Kugelflächenfunktionen werden in SPHRM4 berechnet, das dem

Abbildung A.3: POTEN mit Unterprogrammen



LEED-Programm von Pendry [9] entnommen wurde. BETA berechnet den Vorfaktor der Hedin-Lundqvist-Näherung [18]) und VEX das Austausch-Potential nach Slater, Wilson und Wood [41]. Weitere Informationen liefert die Beschreibung des Parameters IPOT (s. u.).

Nachdem das Potential bereitgestellt ist, wird in TMAT die t -Matrix berechnet. Zunächst führt das Programm RAD1 eine Potenzreihenentwicklung der Wellenfunktionen für die ersten radialen Stützstellen in der Nähe des Atomzentrums durch [14]. Hier werden alle Terme bis auf das Coulomb-Potential der Kernladung $-Z/r$ im Potential vernachlässigt.

In RAD3 wird das System der gekoppelten Radialgleichungen bis zum Rand der Kristallatomkugel integriert. Zuerst sind für die innersten Stützstellen aus den Funktionswerten die Ableitungen $\frac{\partial}{\partial i} f_{\kappa}^{\mu}$ und $\frac{\partial}{\partial i} g_{\kappa}^{\mu}$ (beachte Substitution von r durch i) als rechte Seite von Gl. (2.52) zu berechnen. Damit Vektoren möglichst lang werden, wird für $\kappa\mu$ ein Superindex IKM eingeführt, der Zusammenhang in der Routine KAPPA berechnet.

Die Routine WBMAT berechnet die Kopplungsmatrizen $W_V(r)$ und $W_B(r)$ aus Gl. (2.53,2.54). Setzt man die Entwicklungen (2.41,2.42) und die Spin-Winkel-Funktionen (2.44) ein, so erhält man z. B.

$$W_{V_{\kappa'\mu'}}^{\kappa\mu}(r) = \sum_{l''m''} V_{l''m''}(r) D_{\kappa'\mu' l''m''}^{\kappa\mu} \quad (\text{A.1})$$

mit

$$D_{\kappa'\mu'\ell''m''}^{\kappa\mu} = \sum_{\sigma} C(\ell \frac{1}{2} j \mu - \sigma \sigma) C(\ell' \frac{1}{2} j' \mu' - \sigma \sigma) G_{\ell'\mu' - \sigma \ell''m''}^{\ell\mu - \sigma} \quad (\text{A.2})$$

und den Gaunt-Koeffizienten

$$G_{\ell'm'\ell''m''}^{\ell m} = \int d^2 \hat{r} (Y_{\ell}^m)^* Y_{\ell'}^{m'} Y_{\ell''}^{m''}. \quad (\text{A.3})$$

Die Gaunt-Koeffizienten berechnet die Routine GLMBLM mit der Funktion DBLM [9] und die Clebsch-Gordon-Koeffizienten die Routine CLJMS. DBMAT berechnet hieraus die Matrix $D_{\kappa'\mu'\ell''m''}^{\kappa\mu}$. Von dieser Matrix werden nur die von null verschiedenen Elemente als Vektor abgespeichert. Indexvektoren zeigen von den Elementen dieses Vektors auf die zugehörigen Indices $\kappa\mu$, $\kappa'\mu'$ und $\ell''m''$.

Die Integration schreitet nun von Stützstelle zu Stützstelle fort, indem PRED die Funktionswerte schätzt, WBMAT die Kopplungsmatrizen und DERIVB die Ableitungen für diese Stützstelle aus den geschätzten Funktionswerten berechnet und CORR die Korrektur der Funktionswerte durchführt. Schließlich werden die Ableitungen für die korrigierten Funktionswerte von DERIVB berechnet. Verwendet wurden Prädiktoren und Korrektoren mit vier und sieben rückwärtigen Stützstellen.

$$\begin{aligned} f_4 &= f_3 + \frac{h}{24}(55f'_3 - 59f'_2 + 37f'_1 - 9f'_0) \\ f_4 &= f_3 + \frac{h}{720}(251f'_4 + 646f'_3 - 264f'_2 + 106f'_1 - 19f'_0) \\ f_7 &= f_6 + \frac{h}{60480}(198721f'_6 - 447288f'_5 + 705549f'_4 \\ &\quad - 688256f'_3 + 407139f'_2 - 134472f'_1 + 19087f'_0) \\ f_7 &= f_6 + \frac{h}{120960}(36799f'_7 + 139849f'_6 - 121797f'_5 + 123133f'_4 \\ &\quad - 88547f'_3 + 41499f'_2 - 11351f'_1 + 1375f'_0) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Die Koeffizienten wurden mit der Algebra-Sprache REDUCE [100] so bestimmt, daß die Potenzreihen bis zur maximal möglichen Ordnung entsprechend der Anzahl der zu bestimmenden Koeffizienten exakt dargestellt werden. Die Verwendung von sieben rückwärtigen Punkten brachte bei der Berechnung der Zustände für freie Elektronen eine Verbesserung gegenüber vier Punkten.

Schließlich liegen die Funktionswerte am Rand der Kristallatomkugel, d. h. die Matrizen $\underline{F}$ und $\underline{G}$ aus Gl. (2.57) vor. Die Routinen CALXBF und CALXBH berechnen die Bessel- und Hankelfunktionen für die Lösungen freier Elektronen und ZGE und ZSU führen die notwendigen Matrixinversionen durch [9, 12]. Die t -Matrix wird in der Datei fort.10 abgespeichert. Die aus der t -Matrix berechnete Streumatrix $s = 2t + 1$ wird noch auf Unitarität geprüft (Routine UNICHK). Im Fall eines *Muffin-tin*-Potentials werden die Streuphasen (vgl. Gl. (2.63)) berechnet und ebenfalls abgespeichert (Datei fort.11). Es ist auch vorgesehen, die Streumatrix

zu diagonalisieren und verallgemeinerte Streuphasen zu berechnen (vgl. [29]). Die Diagonalisierung erfolgt mit der Routine E2CCG aus der IMSL-Bibliothek [101].

Die Parameter und Ladungsdichten oder Potentiale werden in verschiedenen Dateien bereitgestellt. Welche der Daten benutzt werden, hängt im wesentlichen vom Parameter IPOT ab, der weiter unten erklärt wird. Die Dateien sind im einzelnen:

Datei	Inhalt
fort.5	Steuerparameter
fort.12	Potential, <i>Muffin-tin</i> -Form, ggf. für zwei Spinrichtungen
fort.13	Potential in ℓm -Entwicklung, für Majoritätsspin
fort.33	dto., für Majoritätsspin
fort.30	Geometriedaten für Mattheiss-Konstruktion
fort.31	atomare Ladungsdichte
fort.32	atomares Coulomb-Potential
fort.14	Werte für VSHIFT, siehe Erklärung des Parameters ISHIFT

Die Ausgabe von Daten und Ergebnissen erfolgt in vier Dateien

fort.6	allgemeine Datenausgabe
fort.10	t -Matrix auf Energiestützstellen
fort.11	Streuphasen (für <i>Muffin-tin</i> -Potential)
fort.20	Testausgabe von Zwischenergebnissen

Es folgt nun eine Beschreibung der Parameter in Datei fort.5. Die erste Zeile enthält das Feld IP. Die einzelnen Elemente steuern den Umfang der Ausgabe der verschiedenen Routinen. Die nächste Zeile enthält die Parameter LV, LMAX und NMT. LV ist das maximale ℓ in der Entwicklung des Potentials nach Kugelflächenfunktionen und LMAX dasjenige in der Darstellung der Wellenfunktionen und der t -Matrix. Insbesondere bedeutet LV=0 eine Rechnung in *Muffin-tin*-Näherung. Ist NMT ungleich null, so wird die Anpassung der Wellenfunktionen für die Berechnung der t -Matrix bei der radialen Stützstelle NMT statt an dem mit dem Potential eingelesenen Wert RMT vorgenommen.

In der dritten Zeile ist VSHIFT der Wert (in eV), um den das Potential in Abhängigkeit vom Parameter ISHIFT (s. u.) verschoben werden soll. EF und ALPHA sind Parameter für die Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials V_{xc} . Eine Erklärung erfolgt im Zusammenhang mit dem Parameter IPOT. Die vierte Zahl in dieser Zeile FACMAG bewirkt bei Rechnung mit spinaufgespaltenem Potential

die Umpolung des Magnetfelds (FACMAG= ± 1) oder generell eine Skalierung des effektiven Magnetfelds.

Die nächste Zeile enthält eine Reihe von ganzzahligen Parametern. Für IW größer null wird zu Testzwecken nach der Integration der Radialgleichungen vom Ursprung zum Radius RMT eine Integration nach innen zurück zum Ursprung durchgeführt. Die t -Matrix wird dann nicht berechnet. NP ist die Anzahl der von Prädiktor und Korrektor benötigten rückwärtigen radialen Stützstellen und NS die Anzahl der durch Potenzreihenentwicklung am Ursprung berechneten Stützstellen ($NS \geq NP$). Die Potenzreihenentwicklung geht bis zur Ordnung NI. NC ist die Anzahl der Iterationen des Korrektors. NC=1, d. h. die Abfolge PRED, DERIVB, CORR, DERIVB an jeder Stützstelle reicht für eine Genauigkeit von sechs Dezimalen aus.

Der folgende Parameter IPOT steuert die Eingabe oder Berechnung des Potentials. Dies erfolgt in Routine POTEN. Generell ist das Potential in Hartree-Einheiten angegeben und auf radialen Stützstellen tabelliert, deren Abstand exponentiell zunimmt:

$$r(i) = B \exp^{A(i-1)}, i = 1 \dots NMT. \quad (A.5)$$

Die Parameter A, B und NMT sowie RMT= $r(NMT)$ werden zusammen mit dem Potential oder der Ladungsdichte eingelesen. Das Potential kann in *Muffin-tin*-Form oder in einer Entwicklung nach (ℓm) vorliegen. Im ersten Fall wird $V(r)$ aus der Datei fort.12 und im zweiten die Komponenten $V_{\ell m}(r)$, d. h. insbesondere $V_{00}(r) = \sqrt{4\pi}V(r)$ aus der Datei fort.13 gelesen.

In (ℓm)-Entwicklung kann das Potential paramagnetisch (IPOT=0) oder ferromagnetisch (IPOT=20) gegeben sein, ebenso in *Muffin-tin*-Näherung: paramagnetisch (IPOT=1 bis 4) und ferromagnetisch (IPOT=21). Aus dem spinaufgelösten Potential $V_{\ell m}^{\pm}(r)$, das dann aus den Dateien fort.13 und fort.33 oder in *Muffin-tin*-Näherung aus der Datei fort.12 gelesen wird, werden das mittlere Potential und das Magnetfeld gemäß Gl. (2.15) gebildet, die in die Dirac-Gleichung eingehen.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, das Potential aus Ladungsdichte und Coulomb-Potential zu berechnen. Für IPOT=5 wird die Näherung von Slater, Wilson und Wood [41] (energieabhängig) und für IPOT=6 die X_{α} -Näherung (ALPHA>0) oder die Näherung von Hedin und Lundqvist [18] (ALPHA<0) für Austausch und Korrelation verwendet. Während diese Optionen auf die *Muffin-tin*-Näherung beschränkt sind, wird für IPOT=10 aus atomaren Ladungsdichten (Datei fort.31) und Coulomb-Potentialen (fort.32) nach der Mattheiss-Methode [50] ein Potential berechnet. Für EF>0 wird Austausch und Korrelation nach Slater, Wilson und Wood, sonst für ALPHA>0 die X_{α} -Näherung und für ALPHA<0 nach Hedin und Lundqvist verwendet. Die Geometriedaten für die Umgebung des Atoms

enthält die Datei fort.30, die weiter unten behandelt wird.

Der letzte Parameter in der vierten Zeile von fort.5 ist ISHIFT. Für ISHIFT=1 wird das Potential so verschoben, daß $V(\text{RMT}) = 0$, d. h. ein stetiger Übergang vom Kristallatom zum *Muffin-tin*-Null vorliegt. Dieser Wert wird zusätzlich in die Datei fort.14 geschrieben. Für ISHIFT=2 wird das Potential um den Wert von VSHIFT (in eV) verschoben. Für ISHIFT=3 liest das Programm innerhalb der Energieschleife den Wert VSHIFT aus der Datei fort.14. Damit ist auch bei energieabhängigen Potentialen eine gleiche Verschiebung zweier verschiedenartiger Potentiale möglich.

Die Parameter für die Energieschleife EVMIN, EVSTEP und EVMAX folgen in der nächsten Zeile. Die t -Matrix wird beginnend bei der Energie EVMIN (in eV) in Schritten von EVSTEP bis zur Energie EVMAX berechnet. Steht in der nächsten Zeile an Stelle von EVSTEP eine Zahl verschieden von null, so wird die Energieschleife entsprechend den in dieser Zeile enthaltenen Parameterwerten fortgesetzt.

Die Datei fort.30 enthält die Geometriedaten für die Mattheiss-Konstruktion. Nach einem Text zur Identifizierung folgt in der zweiten Zeile IP zur Steuerung des Umfangs der Ausgabe. In der dritten Zeile ist LV das maximale ℓ in der Drehimpulsentwicklung des Potentials. NSHELL ist die Anzahl von Schalen von Nachbaratomen mit unterschiedlichem Abstand zum Zentralatom. ISKIP gibt an, ob Zentralatom und Nachbaratome (ISKIP=0), nur das Zentralatom (1) oder nur die Nachbaratome (2) berücksichtigt werden sollen. Es folgt NINTE, die minimale Anzahl von Stützstellen für die Integration in Gl. (2.31), die über das entsprechend verdichtete exponentielle radiale Stützstellengitter des Atoms bei $\vec{R}$ durchgeführt wird. ALATT schließlich ist die Gitterkonstante als Einheit für die folgenden Entfernungsangaben.

Die vierte Zeile enthält lediglich IN, die FORTRAN-Dateinummer für die Eingabe der atomaren Ladungsdichte des Zentralatoms. Das atomare Coulomb-Potential wird von der Datei mit der um eins erhöhten Nummer gelesen. Nun folgen NSHELL Gruppen von Zeilen. In jeder Gruppe enthält die erste Zeile die Dateinummer für die Ladungsdichte der Atome in dieser Nachbarschale, die Anzahl der Atome NATOM und den Abstand vom Zentralatom RDIST in Einheiten von ALATT. Das Coulomb-Potential muß wieder in der Datei mit der um eins größeren Nummer abgespeichert sein. Weitere NATOM Zeilen enthalten die drei Raumkomponenten der Ortsvektoren zu den Atomen. Die z -Achse ist die Quantisierungachse für die Drehimpulsentwicklung des Potentials. Die Länge dieser Vektoren spielt keine Rolle, der Abstand der Nachbaratome ergibt sich aus $\text{ALATT} \times \text{RDIST}$.

In die Datei fort.10 werden die t -Matrizen unformatiert geschrieben. Der erste Satz enthält nur die Anzahl der Energiestützstellen NE. Der zweite Satz enthält die Energiewerte der Stützstellen in eV. Jeder weitere Satz enthält die t -Matrix für eine

Tabelle A.1: Leistungsdaten von TMAIN

Element	Pb	Pb	Pb	Fe	Fe
LMAX	7	7	7	5	5
LV	0	4	4	4	0
IPOT	10	10	10	20	21
CPU-Zeit/Energie [s]	12	48	47	16	4
MFLOPS	43,6	25,25	25,95	20,02	34,75
ø Vektorlänge	49,35	55,38	55,81	35,82	34,98

Daten zur Leistung des Programms TMAIN auf dem Rechner Cray X-MP des Forschungszentrums Jülich sind in Tabelle A.1 zusammengestellt. Maßgeblich sind die Parameter LV und LMAX, die die Größe der Matrizen und damit auch die durchschnittliche Vektorlänge bestimmen. Raten von 20 – 45 Millionen Fließkommaoperationen pro Sekunde (MFLOPS) und mittlere Vektorlängen von 35 – 55 sind akzeptable Werte. Bei der Optimierung mußte ein Kompromiß zwischen maximaler Schnelligkeit und der Elimination unnötiger Operationen (Multiplikation mit null) und Speicherbesetzung aufgrund der dünnen Besetzung der Kopplungsmatrizen gefunden werden. Vor der Erweiterung des Programms um das Magnetfeld wurden bessere Werte erzielt, die mittlere Vektorlänge lag nahe bei der maximalen Zahl $2(LMAX + 1)^2$ (z. B. 98 für LMAX=7), die erreicht werden kann, wenn die inneren Schleifen immer über den Superindex $IKM \equiv (\kappa\mu)$ laufen. Dabei waren auch die MegaFLOP-Raten höher. Nach der Erweiterung wurde jedoch keine erneute Optimierung des Programms durchgeführt.

Die Zeiten von 4 – 50 Sekunden pro Energiewert sind recht lang. Sie schließen die Verwendung des Programms innerhalb eines Zyklus zur selbstkonsistenten Berechnung von Ladungsdichten aus. Für solche Zwecke ist durch weitere Optimierung alleine keine ausreichende Zeitverkürzung zu erreichen. Die Verwendung geeigneter Näherungen wird notwendig wie etwa der Verzicht auf die Berücksichtigung der nichtsphärischen Korrekturen innerhalb der Kristallatome bis auf die äußeren Stützstellen oder die Einbeziehung solcher Korrekturen durch Störungsrechnung [99].

Der Hauptteil der Rechenzeit wird von der Routine DERIVB benötigt. Bei LV=0 sind es gut 40% und bei LV=4 sogar über 80%. Dazu kommen 5% für die Routinen PRED und CORR, so daß die numerische Integration des Radialgleichungssystems den wesentlichen Teil der Zeit verbraucht. Die Potenzreihenentwicklung in RAD1 braucht weniger als 0.1%, die Berechnung des Potentials in POTEN 3% (LV=4) bzw.

13% (LV=0). Die Matrixinversionen durch ZGE und ZSU benötigen in diesen beiden Fällen 2% bzw. 9%.

A.2 Die Programme THERM und TMATROT

Das Programm THERM zur Temperaturkorrektur der t -Matrix soll im einzelnen nicht beschrieben werden. Es wurde bis auf Optimierung bzgl. der Vektorisierung und bis auf die Eingabe- und Ausgabeformate unverändert von E. Tamura übernommen. Die Steuerparameter in Datei fort.5 sind in der ersten Zeile IP (Ausgabeumfang), IMGROT und IL2CP (1 für volle t -Matrix und 0 für *Muffin-tin*-Näherung) und ICLEB (0 oder 1 für verschiedene Routinen zur Berechnung der Clebsch-Gordon-Koeffizienten). In der zweiten Zeile stehen die Temperatur und die Debye-Temperatur in Kelvin und die atomare Masse. Die Optimierung der Vektorisierung brachte einen Zeitgewinn auf 1/7 und eine Erhöhung der MegaFLOP-Rate auf 51 MFLOPS (vorher 4) bei LMAX=5 und 72 MFLOPS (vorher 8) bei LMAX=7.

Die Rotation der t -Matrix von einem Koordinatensystem mit z -Achse in Richtung des Magnetfelds in eines mit einer in den Kristall hinein zeigenden z -Achse führt das Programm TMATROT aus. Eingegeben werden in der zweiten Zeile von fort.5 die Euler-Winkel ALPHA,BETA,GAMMA für die Rotation der t -Matrix in der Art, daß die inverse Drehung die Drehung beschreibt, welche die Koordinatensysteme ineinander überführt. In der ersten Zeile stehen IP und ITEST.

A.3 Berechnung der Schichtstreumatrizen: WINS8

Das Programm WINS8 ist eine adaptierte Version der Erweiterung WINSM mit Magnetfeld [60] des Programms WIN zur Berechnung der Matrizen für die Streuung von ebenen Wellen an einem zweidimensionalen Gitter von Atomen von R. Feder [97]. Die Adaption betrifft im wesentlichen das Einlesen der t -Matrix in dem Format, wie es das Programm TMAIN vorgibt, und die Interpolation der t -Matrix für Energien zwischen den dort vorgegebenen Stützstellen. Diese Interpolation erfolgt quadratisch unter Verwendung der drei nächstliegenden Energiestützstellen. Als ausreichend hat sich ein Stützstellenabstand von 0,2 bis 0,5 eV im Bereich der Fe-3d-Bänder und von 2 bis 5 eV bei höherer Energie erwiesen. Diese Interpolation erfordert ungefähr 0,2% der Rechenzeit des Programms. Das Programm wurde im Rahmen dieser Arbeit in zentralen Teilen nicht verändert und erreicht lediglich z. B. bei LMAX=5 und NBEAM=19 bis 40 zwölf Millionen Fließkommaoperationen pro Sekunde und braucht damit gut eine Sekunde pro Energiepunkt.

Das Programm WINS8 benötigt in der Datei fort.13 die t -Matrizen aus TMAIN, THERM oder TMATROT und in fort.5 Steuerdaten. In fort.5 enthält die erste Zeile Parameter für die Steuerung des Umfangs der Druckausgabe. Die zweite Zeile enthält die Gitterkonstante ALATT in Angstrom, einen Parameter ISTR ohne Bedeutung und IDEG, die Zähligkeit der Drehachse senkrecht zur Schicht, schließlich ATOM und STRCT als Identifizierungstext. Die dritte Zeile enthält die Länge von zwei primitiven Schichtgittervektoren A und B in Einheiten der Gitterkonstanten und den Sinus des Winkels zwischen ihnen BETA. Dieses Koordinatensystem ist so zu legen, daß der zweite der Vektoren in Richtung der y -Achse zeigt, so daß der erste der beiden vom Programm berechneten reziproken Gittervektoren senkrecht dazu in x -Richtung zeigt. Es folgen die drei Komponenten x, y, z des Vektors D von dieser Atomlage zur nächsten in Einheiten der Gitterkonstanten. Dieser Vektor wird von WINS8 nicht benötigt und lediglich an die folgenden Programme DIFLEX und SCREWB weitergegeben.

Die letzte Zahl dieser Zeile ist XEAN und IEVAN ist die erste Zahl in der nächsten Zeile. Für IEVAN=1 werden keine, für IEVAN=2 alle reziproken Gittervektoren unter den durch IG1, IG2 und NBEAM angegebenen verwendet, für IEVAN=3 die innerhalb eines Kreises vom Radius XEAN (in Einheiten von $2\pi/\text{ALATT}$) um $k_{\parallel}$ befindlichen. Es folgt IXMAT, das bestimmt, ob die einfache Gittersumme (1) oder die Methode von Kambe [7, 8] (2) bei der Berechnung der X -Matrix verwendet werden soll. Nach einem weiteren Ausgabeparameter IP und einem nicht mehr benötigten Parameter ICOMB kommt IBARR, das mit dem Wert eins die Ausgabe der von DIFLEX benötigten Daten auf die Datei fort.17 bewirkt. NMAXS ist die Anzahl der einzulesenden und maximal zu verwendenden Strahlen. Abhängig von IEVAN wird dann die aktuelle Strahlanzahl im Programm berechnet und an die folgenden Programme weitergegeben. N1MAX ist für den Test der Gittersumme in der Routine XMAT. IPBEAM und IPROP steuern die Testdatenausgabe. IGAM=1 bewirkt die Speicherung der Streumatrizen in der von SCREWB benötigten Form. Die folgenden Parameter IVI, AVI und BVI steuern die Berechnung des Imaginärteils des inneren Potentials V_i . Für IVI=0 und 2 wird durch unterschiedliche Interpolationsverfahren aus der weiter unten einzulesenden Tabelle für EE2 und VOPT V_i energieabhängig berechnet. Für IVI=1 erfolgt die Berechnung nach der Formel

$$V_i(E) = \text{AVI}(E - \text{WORKFU})^{\text{BVI}}. \quad (\text{A.6})$$

Der Parameter NSEL wird nicht mehr verwendet, IG1S und IG2S ermöglichen die Verschiebung der Strahlen, WORKFU wurde bereits erläutert. IFIL ist die Dateinummer zur Ausgabe der Streumatrizen, normalerweise 12. Bei Ausnutzung der

Symmetrie der Streumatrizen bei Streuung in einer Spiegelebene ist IAUXM=1.

Es folgen mehrere Zeilen mit je neun Paaren von ganzen Zahlen, die die Komponenten der Strahlen in Einheiten der reziproken Gittervektoren angeben. Drei weitere Zeilen enthalten die Parameter für die Energie- θ - oder ϕ -Schleife. Es werden jeweils erster und letzter Wert und die Schrittweite angegeben. Die Relation der Energieskala des tabellierten inneren Potentials VOPT (s. u.) zu der des Kristalls steuern WORK und ESHFT in der nächsten Zeile. Darauf folgt VSELF. Ein positives VSELF ist der Realteil des inneren Potentials. Ist VSELF negativ, so wird der Realteil des inneren Potentials gemäß

$$V_r(E) = -VSELF \exp(-E/350) \quad (A.7)$$

berechnet. VPHASE bewirkt eine Verschiebung der Energieskala der t -Matrizen. Nun folgen mehrere Zeilen mit einer Tabelle aus je einem Energiewert EE1 und fünf Werten für das Feld VOPT, von denen der zweite für IVI=0 oder 2 zur Berechnung des Imaginärteils des inneren Potentials verwendet wird (s. o.). Abgeschlossen wird diese Tabelle mit dem Wert null für EE1. Die letzte Zeile in fort.5 enthält den maximalen Drehimpuls LDEL (=LMAX), IREL (=1 für relativistische und 3 für skalarrelativistische Rechnung), den nicht mehr benötigten Parameter ITERM und nach LMAX1 (=2 LDEL + 1) den ebenfalls nicht mehr benötigten Parameter ECON.

A.4 Streuung an der Oberflächenbarriere: DIF-LEX

Dieses Programm wurde von E. Tamura übernommen. Die Art der Barriere und die numerische Behandlung wird durch die Eingabedaten in der Datei fort.5 bestimmt. Daten über den Kristall und die Elektronenwellen enthält die Datei fort.17, die das Programm WINS8 erzeugt. Die Transfermatrix wird in die Datei fort.18 geschrieben. Nach dem Ausgabeparameter IP in Zeile eins von fort.5 folgen in der nächsten Zeile IASYM (0 Berechnung ohne und 1 Berechnung mit Berücksichtigung der speziellen Lösungen für die Bildladungsasymptotik des Barrierepotentials) und IVR und IVI, die verschiedene analytische Barriereformen in Real- und Imaginärteil des Programms auswählen. Es folgt EEVA (in eV), das zur Verbesserung der numerischen Stabilität in der Vielfachstreuung zwischen Barriere und Kristall dient. Für Strahlen mit exponentiell abnehmender Amplitude im Vakuum (nicht propagierend) wird für

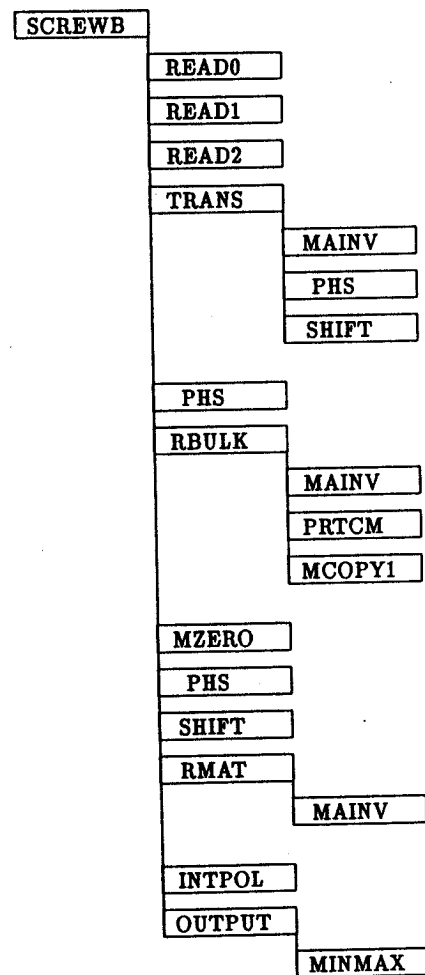
$$E - |\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}|^2 < EEVA (< 0) \quad (A.8)$$

die Reflektivität gleich eins und die Transmission ins Vakuum gleich null gesetzt. In der dritten Zeile steht eine Reihe von Parametern, deren Bedeutung von IVR und IVI abhängt. Die fünfte Zeile enthält XMMAX und XPMAX, Start- und Endwert der numerischen Integration (vom Vakuum aus mit negativem Zahlenwert, in atomaren Einheiten), sowie XEVA, den Startwert für die Integration im Vakuum nicht propagierender Strahlen. XMP wird für eine Kontrollintegration benötigt. XSTEP schließlich ist die Schrittweite für die Integration von XMMAX bis XPMAX.

A.5 Das Programm SCREWB

Die Berechnung der Intensitäten und Spinasymmetrien der LEED-Strahlen aus den Streumatrizen der einzelnen Atomlagen und der Oberflächenbarriere erfolgt in SCREWB. Die Unterprogramme zeigt Abb. A.4. Nach dem Einlesen der Daten aus fort.5 in READ0 sowie der atomlagenspezifischen Daten und Streumatrizen aus fort.12 für die volumenartige Lage, fort.13 für die erste Überlage usw. der einen Magnetfeldrichtung und aus fort.32 bzw. fort.33 für die andere Magnetfeldrichtung in READ1 und READ2 wird für jeden Atomlagentyp in TRANS die Transfermatrix ausgerechnet. Dabei wird die Symmetrie mittels Gleichung (2.74) ausgenutzt. Die Matrixinversion in MAINV wird mit der Routine L2NCG aus der IMSL-Bibliothek [101] durchgeführt. Die Phasenfaktoren $\exp(i \vec{k}_g^\pm \vec{d})$ werden von PHS berechnet und von SHIFT an der Transfermatrix angebracht. RBULK berechnet durch Diagonalisieren der Transfermatrix der Volumenlage die Reflexionsmatrix des halbbunendlichen Kristalls und die Blochwellen und Energiebänder. Die Diagonalisierung wird mit der Routine E2CCG aus IMSL durchgeführt. Für jede Blochwelle wird die Energie und k_z in der Datei fort.21 abgespeichert. Die anderen Wellenvektorkomponenten k_x und k_y ergeben sich aus der Energie und den Einfallswinkeln θ und ϕ . Die Kombination der Reflexionsmatrix des Substrats mit der Transfermatrix einer Überlage oder der Oberflächenbarriere wird in RMAT ausgeführt. Die Verschiebung der Lage wird durch Multiplikation der Transfermatrix mit Phasenfaktoren in PHS und SHIFT durchgeführt. Aus der Reflexionsmatrix werden in INTPOL Intensität und Polarisation oder Spinasymmetrie der reflektierten Strahlen berechnet. Nach Abschluß aller Berechnungen erfolgt die Ausgabe der Ergebnisse in OUTPUT auf die Datei fort.7. Hierzu wird zunächst für jeden Strahl in MINMAX das Maximum der Intensität gesucht und die Intensität des Strahls auf dieses Maximum normiert. Diese maximalen Intensitäten werden in einer zweiten Zeile nach dem Identifizierungstext ausgegeben. Dann folgen Paare von Zeilen. In der ersten Zeile stehen Energie, θ und ϕ und die normierten Intensitäten der ersten neun Strahlen. In der

Abbildung A.4: SCREWB und Unterprogramme



zweiten Zeile des Paares steht die Spinpolarisation (für einen unpolarisierten einfallenden Strahl) oder die Spinasymmetrie (für einen polarisierten einfallenden Strahl) dieser neun Strahlen.

Die Datei fort.5 mit den Steuerparametern enthält in der ersten Zeile einen Text zur Identifizierung. In der zweiten Zeile steht das Feld IP zur Steuerung des Umfangs der Ausgabe der einzelnen Routinen. Der Parameter IPOL in der dritten Zeile gibt mit den drei Komponenten von POL0 die Richtung und Stärke der Spinpolarisation des einfallenden Elektronenstrahls an. Für IPOL=1 ist POL0 der Vektor der Primärpolarisation, für IPOL=2 oder 3 wird dieser Vektor mit dem Betrag der ersten Komponente von POL0 so berechnet, daß er senkrecht auf der Ebene aus Oberflächennormalen und Einfallrichtung steht (IPOL=2) oder in Richtung des einfallenden Elektronenstrahls zeigt (IPOL=3).

In der nächsten Zeile gibt NTYP die Anzahl der verschiedenen Typen von Atom-

lagen an. Für jeden Typ werden die Streumatrizen aus den Dateien fort.12, fort.13 usw. und gegebenenfalls für die andere Magnetfeldrichtung aus fort.32, fort.33 usw. gelesen und daraus die Transfermatrix berechnet. NLAY gibt die Anzahl der Lagen über dem Substrat aus volumenartigen Lagen, dargestellt durch die Volumenreflexionsmatrix aus RBULK, an. Bei NLAY=0 wird nur für einen halbinendlichen abgeschnittenen Kristall ohne Überlage gerechnet. Die Anzahl der Barrieretypen gibt NBART an. Jeder Typ erfordert eine Eingabedatei fort.22, fort.23 usw. mit der Transfermatrix der Barriere. Für IHALF=0 werden alle Elektronenwellenamplituden auf die Atomlagenmitte und für IHALF=1 auf die Mitte zwischen je zwei Atomlagen bezogen. IDIR erlaubt bei Rechnung ohne Spin-Bahn-Kopplung in bestimmten Symmetrierichtungen die automatische Klassifizierung der Energiebänder in RBULK nach ihrer Symmetrie. Die letzte Zahl der vierten Zeile IMAG ist 0 bei nichtmagnetischer und 1 bei magnetischer Rechnung. Im ersten Fall werden die Dateien fort.32 usw. nicht benötigt.

Für jeden der NBART Barrieretypen werden nun zwei Zeilen eingelesen. Die erste enthält die Anzahl der Positionen der Barriere NDISB und die folgende die Positionsänderungen gegenüber dem Abstand zweier volumenartiger Atomlagen in Prozent DDISB. Nun folgen für jede der NLAY Überlagen zwei Zeilen mit dem Lagentyp LAYTYP (0 ist die volumenartige Lage) und der Anzahl der Positionen der Lage NDIS in der ersten Zeile und den Positionsänderungen DDIS in Prozent des Lagenabstands in der zweiten Zeile. Die maximale Anzahl von Atomlagentypen, Überlagen, Barrieretypen sowie der entsprechenden Positionen hängt nur von der Dimensionierung der Felder ab, in denen die Daten gespeichert sind.

Ein Lauf des Programms für eine Folge von Energien mit von 19 auf 40 zunehmender Anzahl von Strahlen braucht im Mittel vier Sekunden pro Energie bei zwei Lagentypen, also einer Überlage, und einem Barrieretyp. 46% der Rechenzeit werden von TRANS und 30% von RBULK gebraucht. Die Rechnerleistung beträgt 46 Millionen Fließkommaoperationen pro Sekunde. Die mittlere Vektorlänge ist 43. Die Berechnung der Schichtstreuung für zwei Lagen und zwei Magnetfeldrichtungen, einer Oberflächenbarriere und SPLEED-Intensitäten für die beiden Magnetfeldrichtungen erfordert insgesamt 12,6 Sekunden pro Energiepunkt, ein Spektrum von 100 Energiepunkten also 1260 Sekunden auf der Cray X-MP.

Literaturverzeichnis

- [1] R. O. Jones und O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61** (1989), 689.
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev. **51** (1937), 846.
- [3] J. Korringa, Physica **13** (1947), 392.
- [4] W. Kohn und N. Rostoker, Phys. Rev. **94** (1954), 1111.
- [5] O. K. Anderson, Phys. Rev. B **12** (1975), 3060.
- [6] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, und A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon Press, New York, 1978.
- [7] K. Kambe, Z. Naturforschg. **22 a** (1967), 322.
- [8] K. Kambe, Z. Naturforschg. **22 a** (1967), 422.
- [9] J. B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press, London, 1974.
- [10] J. B. Pendry, Surf. Science **57** (1976), 679.
- [11] J. F. L. Hopkinson, J. B. Pendry, und D. J. Titterton, Comp. Phys. Commun. **19** (1980), 69.
- [12] F. Maca und M. Scheffler, Comp. Phys. Commun. **38** (1985), 403.
- [13] R. Feder, J. Phys. C **14** (1981), 2049.
- [14] B. Ackermann. *Relativistische Theorie der Photoemission und Streuung langsamer Elektronen von ferromagnetischen Oberflächen*. Dissertation, Universität-GH-Duisburg, 1985.
- [15] B. Ginatempo, P. J. Durham, B. L. Gyorffy, und W. M. Temmerman, Phys. Rev. Lett. **54** (1985), 1581.
- [16] J. Braun, G. Thörner, und G. Borstel, phys. stat. sol. (b) **130** (1985), 643.

- [17] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, und C. M. Chan. *Low-energy electron diffraction*. Springer, Berlin, 1986.
- [18] L. Hedin und B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4 (1971), 2064.
- [19] J. F. Annett und J. E. Inglesfield, J. Phys.: Condens. Matter 1 (1989), 3645.
- [20] O. Jepsen, J. Madsen, und O. K. Anderson, Phys. Rev. B 18 (1978), 605.
- [21] H. Krakauer, M. Posternak, und A. J. Freeman, Phys. Rev. B 19 (1979), 1706.
- [22] J. Molenaar, J. Phys. C 21 (1988), 1455.
- [23] J. S. Faulkner, Phys. Rev. B 38 (1988), 1686.
- [24] A. Gonis, X.-G. Zhang, und D. M. Nicholson, Phys. Rev. B 38 (1988), 3564.
- [25] R. Zeller, Phys. Rev. B 38 (1988), 5993.
- [26] R. K. Nesbet, Phys. Rev. B 41 (1990), 4948.
- [27] A. Gonis, R. Zeller, P. H. Dederichs, J. S. Faulkner, B. L. Gyorffy, D. M. Nicholson, G. M. Stocks, L. T. Wille, und X.-G. Zhang, Phys. Rev. B 41 (1990), 10224.
- [28] E. Badralexu und A. J. Freeman, Phys. Rev. B 41 (1990), 10226.
- [29] P. Rennert und F. Seifert, phys. stat. sol. (b) 144 (1987), 617.
- [30] R. Feder, Hrsg. *Polarized Electrons in Surface Physics*. World Scientific, Singapore, 1985.
- [31] M. V. Ramana und A. K. Rajagopal, Adv. Chem. Phys. 54 (1983), 231.
- [32] S. Lundqvist und N. H. March, Hrsg. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum Press, New York, 1983.
- [33] H. Eschrig, G. Seifert, und P. Ziesche, Solid St. Commun. 56 (1985), 777.
- [34] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1967.
- [35] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965), A1133.
- [36] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964), B864.

- [37] L. J. Sham und W. Kohn, Phys. Rev. **145** (1966), 561.
- [38] J. C. Slater, Phys. Rev. **81** (1951), 385.
- [39] E. Tamura und R. Feder, Solid St. Commun. **58** (1986), 729.
- [40] J. W. Krewer und R. Feder, Solid St. Commun. **69** (1989), 87.
- [41] J. C. Slater, T. M. Wilson, und J. H. Wood, Phys. Rev. **179** (1969), 28.
- [42] U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C **5** (1972), 1629.
- [43] L. Hedin, B. I. Lundqvist, und S. Lundqvist, J. Res. Natl. Bur. Stand. **74A** (1970), 417.
- [44] Y. S. Li, J. Quinn, F. Jona, und P. M. Marcus, Phys. Rev. B **40** (1989), 8239.
- [45] E. G. McRae und C. W. Caldwell, Surf. Sci. **57** (1976), 77.
- [46] E. Tamura, R. Feder, J. Krewer, R. E. Kirby, E. Kisker, E. L. Garvin, und F. K. King, Solid St. Commun. **55** (1985), 543.
- [47] B. Drittler, M. Weinert, R. Zeller, und P. H. Dederichs, Phys. Rev. B **39** (1989), 930.
- [48] D. Liberman, J. T. Waber, und D. T. Cromer, Phys. Rev. **137** (1965), A27.
- [49] D. A. Liberman, D. T. Cromer, und J. T. Waber, Comp. Phys. Commun. **2** (1971), 107.
- [50] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **133** (1964), A1399.
- [51] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. J. Wiley & Sons, New York, 1975.
- [52] M. Weinert, J. Math. Phys. **22** (1981), 2433.
- [53] A. Messiah. *Quantenmechanik*, Band 2. W. de Gruyter, Berlin, 1979.
- [54] R. W. Hamming. *Numerical methods for scientist and engineers*. McGraw-Hill, New York, 1973.
- [55] M. Abramowitz und I. A. Stegun, Hrsg. *Handbook of mathematical functions*. Dover, New York, 1965.
- [56] R. O. Jones, P. J. Jennings, und O. Jepsen, Phys. Rev. B **29** (1984), 6474.

- [57] R. O. Jones und P. J. Jennings, *Surf. Sci. Rep.* **9** (1988), 165.
- [58] R. O. Jones, P. J. Jennings, und M. Weinert, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 6113.
- [59] E. M. Rose. *Relativistische Elektronentheorie*. 2 Bände. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1971.
- [60] E. Tamura, B. Ackermann, und R. Feder, *J. Phys. C* **17** (1984), 5455.
- [61] C. J. Bradley und A. P. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids*. Clarendon, Oxford, 1972.
- [62] E. Tamura. 1988. private Mitteilung.
- [63] M. S. Altman, P. J. Estrup, und I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 5211.
- [64] H. J. Herlt, R. Feder, G. Meister, und E. Bauer, *Solid St. Commun.* **38** (1981), 973.
- [65] J. de Launay. *Solid State Physics*. Volume 2, Academic Press, New York, 1956. Zitiert nach N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Wilson, New York, 1976.
- [66] E. G. McRae, D. T. Pierce, G. C. Wang, und R. J. Celotta, *Phys. Rev. B* **24** (1981), 4230.
- [67] O. Gunnarsson, O. Jepsen, und O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 7144.
- [68] A. Adnot und J. D. Carette, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977), 1084.
- [69] P. J. Jennings und R. O. Jones, *Applications of Surface Science* **22/23** (1985), 35.
- [70] P. J. Jennings, R. O. Jones, und M. Weinert, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 6113.
- [71] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, New York, 1958.
- [72] D. A. Papaconstantopoulos, A. D. Zdetsis, und E. N. Economou, *Solid St. Commun.* **27** (1978), 1189.
- [73] F. R. McFeely, L. Ley, S. P. Kowalczyk, und D. A. Shirley, *Solid St. Commun.* **17** (1975), 1415.

- [74] G. Jezequel und I. Pollini, Phys. Rev. B 41 (1990), 1327.
- [75] V. S. Fomenko. *Handbook of Thermionic Properties*. Plenum Press Data Division, New York, 1966. Zitiert nach N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Wilson, New York, 1976.
- [76] W. Dürr, D. Pescia, J. W. Krewer, und W. Gudat, Solid St. Commun. 73 (1990), 119.
- [77] R. Feder und W. Moritz, Surf. Science 77 (1978), 505.
- [78] J. Noffke. 1990. private Mitteilung.
- [79] S. Ohnishi, A. J. Freeman, und M. Weinert, Phys. Rev. B 28 (1983), 6741.
- [80] S. R. Chubb und W. E. Pickett, Phys. Rev. B 38 (1988), 10227.
- [81] S. Bluegel. 1989. private Mitteilung.
- [82] C. L. Fu und A. J. Freeman, J. of Magn. and Magn. Mater. 69 (1987), L1.
- [83] J. Redinger, C. L. Fu, A. J. Freeman, U. König, und P. Weinberger, Phys. Rev. B 38 (1988), 5203.
- [84] S. C. Hong, A. J. Freeman, und C. L. Fu, Phys. Rev. B 38 (1988), 12156.
- [85] E. Tamura, R. Feder, G. Waller, und U. Gradmann, phys. stat. sol. (b) 157 (1990), 627.
- [86] H. D. Shih, F. Jona, U. Bardi, und P. M. Marcus, J. Phys. C 13 (1980), 3801.
- [87] K. B. Hathaway, H. J. F. Jansen, und A. J. Freeman, Phys. Rev. B 31 (1985), 7603.
- [88] R. Feder und A. Rodriguez, Solid St. Commun. 50 (1984), 1033.
- [89] R. Feder und G. Gafner, Surf. Science 57 (1976), 45.
- [90] A. Ormeci, B. M. Hall, und D. L. Mills. University of California, Irvine, Technical Rep. No. 90-14, 1990.
- [91] E. Tamura und R. Feder, Solid St. Commun. 44 (1982), 1101.
- [92] J. Kirschner, Surf. Science 138 (1984), 191.
- [93] J. Kirschner, Phys. Rev. B 30 (1984), 415.

- [94] G. Waller und U. Gradmann, Phys. Rev. B 26 (1982), 6330.
- [95] G. Waller. Dissertation, Universität Clausthal, 1986.
- [96] D. Glötzel. private Mitteilung.
- [97] R. Feder und H. Pleyer, Surf. Science 117 (1982), 285.
- [98] G. Fahsold und J. Kirschner. 1990. private Mitteilung.
- [99] B. Drittlér. 1989. private Mitteilung.
- [100] A. C. Hearn, Hrsg. *REDUCE user's manual*. The Rand Corporation, Santa Monica, Calif., 1984.
- [101] *User's manual, Math/Library, IMSL, Version 1.0*. IMSL Customer Relations, Houston, Tex., 1987.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schichtstreuung und Wellenamplituden	24
2.2	Wellenamplituden an benachbarten Schichten	26
3.1	Potential W(001) Oberflächenatom	31
3.2	SPLEED W(001): $\theta = 0^\circ$ und $17,5^\circ$, (00)-Strahl	32
3.3	SPLEED W(001): $\theta = 0^\circ$, (00)-Strahl, verschiedene Potentialentwicklungen	33
3.4	SPLEED W(001): $\theta = 0^\circ$, (00)-Strahl, <i>Muffin-tin</i> - und Wigner-Seitz-Kugel	34
3.5	SPLEED W(001): $\theta = 48^\circ$, (00)-Strahl, Feinstruktur	36
4.1	Potential Pb	37
4.2	Bandstruktur Pb	39
4.3	Imaginärteil des inneren Potentials Pb	39
4.4	Oberflächenbarriere Pb	40
4.5	Anordnung der Strahlen an der Pb(110)-Oberfläche	40
4.6	SPLEED Pb(110): $\theta = 0^\circ$, verschiedene Strahlen, 20–200 eV	41
4.7	SPLEED Pb(110): $\theta = 15^\circ$, (00)-Strahl, 20–80 eV	42
4.8	Reflektivität und Bandstruktur Pb(110)	44
4.9	SPLEED Pb(110): $\theta = 14^\circ$, (00)-Strahl, 0–50 eV	47
4.10	SPLEED Pb(110): $\theta = 24^\circ$, (00)-Strahl, 0–50 eV	48
4.11	SPLEED Pb(110): $\theta = 14^\circ$, nicht-sphärische Potentialbeiträge	51
4.12	SPLEED Pb(110): $\theta = 14^\circ$, (10)–, (01)–, ($\bar{1}0$)– und ($\bar{1}1$)–Strahl	52
5.1	Potential Fe(110)-Oberfläche	54
5.2	Konturplot Potential Fe(110)-Oberfläche	55
5.3	Drehimpulsentwicklung des Potential Fe(110)	56
5.4	Imaginärteil des inneren Potentials Fe	58
5.5	Anordnung der Strahlen an der Fe(110)-Oberfläche	59
5.6	SPLEED Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 90^\circ$	60
5.7	SPLEED Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 0^\circ$	61
5.8	SPLEED Fe(110) $\theta = 45^\circ$, $\phi = 0^\circ$	62
5.9	SPLEED Fe(110) $E = 62$ eV, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	64

5.10 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	65
5.11 Magnetfeld Fe(110)-Oberfläche	67
5.12 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	70
5.13 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	71
5.14 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (1 $\bar{1}$)-Strahl	72
5.15 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (1 $\bar{1}$)-Strahl	73
5.16 SPLEED Fe(110) $E = 62\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (0 $\bar{1}$)-, (1 $\bar{2}$)-Strahl	75
5.17 SPLEED Fe(110) $E = 21\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	76
5.18 SPLEED Fe(110) $E = 21\text{ eV}$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	77
5.19 SPLEED Fe(110) $\theta = 15^\circ$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	79
5.20 SPLEED Fe(110) $\theta = 9^\circ$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl	80
5.21 SPLEED Fe(110) $\theta = 15^\circ$, $\phi = 0^\circ$, (00)-Strahl, Ausschnitte	82
 A.1 Programme für die SPLEED-Berechnung	 88
A.2 TMAIN mit Unterprogrammen	89
A.3 POTEN mit Unterprogrammen	90
A.4 SCREWB und Unterprogramme	100

Danksagung

Ohne Prof. Dr. R. Feder wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bin dankbar für all die für den Erfolg der Arbeit unentbehrlichen Diskussionen und Anregungen.

Dr. H. Gollisch, Dr. E. Tamura und Dipl.-Phys. W. Piepke sind stets diskussionsbereit gewesen. Ich konnte viel lernen.

Mit Prof. Dr. D. Pescia und Dr. W. Dürr entwickelte sich eine fruchtbare Zusammenarbeit über die Pb(110)-Oberfläche.

Dr. J. Noffke und Dr. S. Blügel danke ich für die Eisen-Potentiale, Prof. J. Kirschner und Dipl.-Phys. G. Fahsold für die neuen experimentellen Daten zur Fe(110)-Oberfläche.

Prof. Dr. P. H. Dederichs und Dipl.-Phys. B. Drittler gaben mir manch eine Anregung.

Prof. Dr. M. Campagna, Prof. Dr. W. Gudat und Prof. Dr. W. Eberhard ermöglichten mir die Arbeit am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums KFA Jülich. Für die Gastfreundschaft bin ich dankbar.

Die Kollegen in Jülich und in Duisburg haben für die Arbeit ein angenehmes Umfeld geschaffen.

