



Institut für Festkörperforschung

***Gestufte Oberflächen und  
Quasieindimensionale Strukturen  
Photoemission an 3d Metallen auf W(110)***

*Christopher Zilkens*





***Gestufte Oberflächen und  
Quasieindimensionale Strukturen  
Photoemission an 3d Metallen auf W(110)***

*Christopher Zilkens*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3991**  
ISSN 0944-2952  
Institut für Festkörperforschung Jül-3991  
D 38 (Diss., Köln, Univ., 2002)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

# Kurzfassung

## Photoemission an Co und Cu Quantendrähten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur von Cu und Co auf vizinalen W(110) Oberflächen in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Es wurden quasieindimensionale Systeme durch Stufendekoration der vizinalen W(110) Oberflächen mit Cu und Co hergestellt.

Die vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (110)-, (100)- und (111)-Richtung wurden mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) untersucht. Durch die charakteristische Aufspaltung der LEED Spots wurde eine Terrassenbreite von elf Atomreihen pro Terrasse bestimmt. Die Bestimmung der Bandstruktur der flachen W(110) Oberfläche und der vizinalen Oberflächen hat gezeigt, daß die Stufen keinen Einfluß auf die Volumenbandstruktur bei  $k_{||}=0$  haben. Oberflächenzustände zeigen jedoch im Vergleich zu der glatten Oberfläche eine unterschiedliche Dispersion und unterschiedliche Energiepositionen. Eine Analyse der  $W\ 4f_{7/2}$ -Niveaus hat ergeben, daß es in den Spektren der vizinalen Oberflächen eine zusätzliche Komponente der Stufenkanten mit einem Surface Core Level Shift zwischen 120meV und 150meV gibt. Eine Untersuchung der Rumpfniveaus in Abhängigkeit der Schichtdicke von Cu bzw. Co hat ergeben, daß durch Co keine adsorbatbedingten Rekonstruktionen der Oberfläche auftreten, was für Cu bis zu einer Schichtdicke von 0.15 Monolagen ebenfalls gilt. Bei Cu kommt es bei einer Schichtdicke zwischen 0.15 und 0.3 Monolagen zu einer abrupten Energieverschiebung der Oberflächenkomponente, was bedeutet, daß sich hier die Oberfläche vollkommen verändert. In den Co Spektren nimmt die Intensität der Oberflächenkomponente linear mit der Schichtdicke ab, stattdessen entsteht eine Interfacestruktur, deren Intensität linear mit der Schichtdicke zunimmt. Co bzw. Cu verschieben die Komponente der Stufenkante in Richtung niedrigerer bzw. höherer Bindungsenergie, was für einen Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat in verschiedenen Richtungen spricht.

Bei Co bzw. Cu Bedeckungen von 0.1 Monolagen wurden Zustände in der Nähe der Fermikante beobachtet, die entlang der Stufenkanten eine Dispersion zeigen, während sie senkrecht dazu keine Dispersion mit  $k_{||}$  zeigen. Dieses ist ein erstes Anzeichen für die Existenz einer quasieindimensionalen Struktur (Co- bzw. Cu-Quantendraht) auf einer vizinalen W(110) Oberfläche.



# **Abstract**

## **Photoemission on Co and Cu quantum wires**

The coverage dependent electronic structure of Cu and Co on vicinal W(110) surfaces has been investigated with angle resolved photoelectron spectroscopy. To prepare the quasi-one-dimensional Cu and Co systems the method of step edge decoration of the vicinal W(110) surfaces has been used.

The vicinal surfaces with step edges in (110), (100) and (111) direction has been investigated using LEED. From the characteristic spot splitting a terrace width of 11 atom rows was determined. The band structures of the flat and the vicinal surfaces have indicated that the step edges have no bearing on the bulk band structure at  $k_{||}=0$ . But the surface band structure shows a different dispersion and different energy positions of surface states. An analysis of the W  $4f_{7/2}$  core level spectra has resulted in an additional contribution of the step edges in the spectra of the vicinal surfaces with a surface core level shift between 120 and 150meV. A Cu and Co coverage dependent investigation of the core levels shows that there is no Co induced surface reconstruction and up to 0.15 monolayer no Cu induced surface reconstruction. In the range of 0.15 and 0.3 monolayer Cu the surface peak shifts to higher binding energies. This is probably a result of a surface reconstruction of the W substrat. In the core level spectra with Co coverage the intensity of the surface peak decreases linear with Co coverage and the intensity of a new contribution, the interface structure, increases with Co coverage. With Co respectively Cu coverage the contribution of the step edge shifts to lower respectively higher binding energies. This can be attributed to a charge transfer between the adsorbat and the substrat in different directions.

For coverages of 0.1 monolayer Co respectively Cu electronic states near the fermi edge has been observed. These states show a dispersion with  $k_{||}$  along the step edges but they show no dispersion perpendicular to the step edges. This is the first evidence of a quasi-one-dimensional structure (Co respectively Cu quantum wire) on vicinal W(110) surfaces.



# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                        |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                      | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Inbetriebnahme und Charakterisierung eines Strahlrohrs für Synchrotronstrahlung</b> | <b>5</b>  |
| 2.1      | Die Synchrotronstrahlungsquelle . . . . .                                              | 5         |
| 2.2      | Synchrotronstrahlung . . . . .                                                         | 6         |
| 2.3      | Das Strahlrohr . . . . .                                                               | 10        |
| 2.4      | Bestimmung der Energieauflösung . . . . .                                              | 13        |
| 2.4.1    | Das Gasphasenexperiment . . . . .                                                      | 13        |
| 2.4.2    | Das Absorptionsspektrum von Argon . . . . .                                            | 14        |
| 2.4.3    | Das Absorptionsspektrum von Neon . . . . .                                             | 15        |
| 2.4.4    | Das Absorptionsspektrum von Stickstoff . . . . .                                       | 15        |
| 2.4.5    | Der Photonenfluß . . . . .                                                             | 17        |
| <b>3</b> | <b>Physikalische Grundlagen</b>                                                        | <b>19</b> |
| 3.1      | Valenzband Photoemission . . . . .                                                     | 19        |
| 3.2      | Core Level Photoemission . . . . .                                                     | 24        |
| 3.3      | Der Surface-Core-Level-Shift . . . . .                                                 | 25        |
| 3.3.1    | Die (Z+1)-Näherung . . . . .                                                           | 26        |
| 3.3.2    | Die Theorie des SCS . . . . .                                                          | 27        |
| <b>4</b> | <b>Experimentelles</b>                                                                 | <b>29</b> |
| 4.1      | Das Photoemissionsexperiment . . . . .                                                 | 29        |
| 4.2      | Das Elektronenspektrometer . . . . .                                                   | 30        |
| 4.3      | Probe und Probenpräparation . . . . .                                                  | 32        |
| 4.3.1    | Der Wolframkristall . . . . .                                                          | 32        |
| 4.3.2    | Der Wolframkristallhalter . . . . .                                                    | 33        |
| 4.3.3    | Präparation des Wolframkristalls . . . . .                                             | 34        |

|          |                                                                                         |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4      | Epitaktisches Wachstum . . . . .                                                        | 34         |
| 4.4.1    | Epitaxie von Metallen auf Metallen . . . . .                                            | 34         |
| 4.4.2    | Zweidimensionales Lagenwachstum . . . . .                                               | 36         |
| <b>5</b> | <b>Geometrische und elektronische Struktur der Kristalle</b>                            | <b>39</b>  |
| 5.1      | Die geometrische Struktur . . . . .                                                     | 39         |
| 5.1.1    | Niederenergetische Elektronenstreuung an einer vizinalen W(110)<br>Oberfläche . . . . . | 40         |
| 5.2      | Die elektronische Struktur der flachen und gestuften Oberflächen . . . .                | 43         |
| 5.2.1    | EDC's für verschieden Photonenenergien . . . . .                                        | 46         |
| 5.2.2    | Die Bandstruktur von W(110) . . . . .                                                   | 49         |
| 5.2.3    | Die Bandstruktur der vizinalen W(110) Oberflächen . . . . .                             | 52         |
| <b>6</b> | <b>W <math>4f_{7/2}</math>-Core Level Photoemission</b>                                 | <b>61</b>  |
| 6.1      | Einfluß der Oberfläche auf die Rumpfniveaus . . . . .                                   | 61         |
| 6.2      | Core Level Photoemission an flachen und gestuften Oberflächen . . . .                   | 63         |
| 6.3      | Core Level Photoemission an Co/W(110) und Cu/W(110) . . . . .                           | 71         |
| <b>7</b> | <b>Valenzband Photoemission</b>                                                         | <b>83</b>  |
| 7.1      | Kupfer auf W(110) . . . . .                                                             | 83         |
| 7.2      | Kobalt auf W(110) . . . . .                                                             | 85         |
| <b>8</b> | <b>Quasieindimensionale Strukturen</b>                                                  | <b>87</b>  |
| 8.1      | Eindimensionale Strukturen . . . . .                                                    | 87         |
| 8.2      | Wachstum im Submonolagenbereich . . . . .                                               | 89         |
| 8.3      | Photoemission an quasieindimensionalen Strukturen . . . . .                             | 91         |
| 8.4      | ARPES an Cu- und Co-Quantendrähten . . . . .                                            | 94         |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                  | <b>105</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                                             | <b>107</b> |

# Abbildungsverzeichnis

|      |                                                                |    |
|------|----------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | DELTA . . . . .                                                | 6  |
| 2.2  | Winkelverteilung der Intensität . . . . .                      | 7  |
| 2.3  | Vergleich spektraler Bereiche . . . . .                        | 8  |
| 2.4  | Bewegung des Elektrons im Undulator . . . . .                  | 9  |
| 2.5  | Schema des Monochromators . . . . .                            | 10 |
| 2.6  | Rowland-Kreis . . . . .                                        | 11 |
| 2.7  | Photoionisationsspektrum von Argon . . . . .                   | 14 |
| 2.8  | Photoionisationsspektrum von Neon . . . . .                    | 15 |
| 2.9  | Photoionisationsspektrum von Stickstoff . . . . .              | 16 |
| 2.10 | Photonenfluß . . . . .                                         | 17 |
| 3.1  | Definition der Parameter in der ARPES . . . . .                | 19 |
| 3.2  | Darstellung des Drei-Stufen-Modells . . . . .                  | 21 |
| 3.3  | Mittlere freie Weglänge der Elektronen . . . . .               | 23 |
| 3.4  | SCS für 5d Metalle . . . . .                                   | 28 |
| 4.1  | Photoemissionsexperiment . . . . .                             | 29 |
| 4.2  | Elektronenspektrometer . . . . .                               | 30 |
| 4.3  | Winkelverteilung der Valenzbandelektronen von W(110) . . . . . | 31 |
| 4.4  | Schema des Kristallhalters . . . . .                           | 33 |
| 4.5  | Lagenwachstum von Xe auf Pt(997) . . . . .                     | 36 |
| 5.1  | Geometrische Struktur . . . . .                                | 40 |
| 5.2  | LEED-Aufnahme . . . . .                                        | 42 |
| 5.3  | BZ und OBZ einer bcc (110) Oberfläche . . . . .                | 43 |
| 5.4  | Theoretisch berechnete Bandstruktur von Wolfram . . . . .      | 44 |
| 5.5  | Wellenfunktionen auf vizinalen Oberflächen . . . . .           | 45 |
| 5.6  | EDC's von W(110) . . . . .                                     | 46 |
| 5.7  | EDC's von W(110) bei $k_{  } = 0$ . . . . .                    | 47 |

|      |                                                                                               |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.8  | EDC's von W(110) bei $k_{\parallel} = 0.2\text{\AA}^{-1}$ . . . . .                           | 48  |
| 5.9  | Bandstruktur von W(110) . . . . .                                                             | 50  |
| 5.10 | Schnitt durch die Fermioberfläche von W(110) . . . . .                                        | 51  |
| 5.11 | Bandstruktur der vizinalen W(110) Oberfläche mit Stufenkanten in (110)-<br>Richtung . . . . . | 53  |
| 5.12 | EDC's einer sauberen W(110) Oberfläche . . . . .                                              | 54  |
| 5.13 | Dispersion von W Oberflächenzuständen . . . . .                                               | 55  |
| 5.14 | Dispersion des Au(788) Oberflächenzustands . . . . .                                          | 57  |
| 5.15 | Bandstruktur der vizinalen W(110) Oberfläche mit Stufenkanten in (111)-<br>Richtung . . . . . | 59  |
| 6.1  | Modell der vizinalen bcc (320) Oberfläche . . . . .                                           | 64  |
| 6.2  | $4f_{7/2}$ -Niveau von W(110) und W(320) . . . . .                                            | 65  |
| 6.3  | Analyse des W(320) Spektrums . . . . .                                                        | 66  |
| 6.4  | $4f_{7/2}$ -Spektren glatter und gestufter Oberflächen . . . . .                              | 67  |
| 6.5  | Analyse der W $4f_{7/2}$ -Spektren . . . . .                                                  | 69  |
| 6.6  | $4f_{7/2}$ -Spektren von 1.2ML Fe auf W(110) . . . . .                                        | 72  |
| 6.7  | $4f_{7/2}$ -Spektren von Co/W(110) . . . . .                                                  | 73  |
| 6.8  | Analyse der $4f_{7/2}$ -Spektren von Co/W(110) . . . . .                                      | 75  |
| 6.9  | Intensität von Oberflächen- und Interfacepeak . . . . .                                       | 76  |
| 6.10 | $4f_{7/2}$ -Spektren von Cu/W(110) . . . . .                                                  | 78  |
| 6.11 | Analyse der $4f_{7/2}$ -Spektren von Cu/W(110) . . . . .                                      | 79  |
| 7.1  | Valenzbandspektren von Cu/W(110) . . . . .                                                    | 84  |
| 7.2  | Valenzbandspektren von Co/W(110) . . . . .                                                    | 85  |
| 8.1  | Row-by-Row Wachstum . . . . .                                                                 | 90  |
| 8.2  | STM Aufnahme einer Pt(997) Oberfläche . . . . .                                               | 92  |
| 8.3  | EDC eines Co Quantendrahts auf Pt(997) . . . . .                                              | 93  |
| 8.4  | Photoelektronenspektren von 0.6 ML Au/Ni(110) . . . . .                                       | 94  |
| 8.5  | Photoionisationsübergangswahrscheinlichkeiten . . . . .                                       | 95  |
| 8.6  | EDC's von viz. W(110) und 0.1ML Cu auf viz. W(110) . . . . .                                  | 97  |
| 8.7  | EDC's von 0.1ML Cu/W(110), entlang der Stufenkanten . . . . .                                 | 98  |
| 8.8  | EDC's von 0.1ML Cu/W(110), senkrecht zu den Stufenkanten . . . . .                            | 99  |
| 8.9  | Dispersion des Cu-induzierten Zustands . . . . .                                              | 100 |
| 8.10 | EDC's von 0.1ML Co/W(110), entlang der Stufenkanten . . . . .                                 | 101 |
| 8.11 | EDC's von 0.1ML Co/W(110), senkrecht zu den Stufenkanten . . . . .                            | 102 |

# Kapitel 1

## Einleitung

Ein noch relativ neuer Zweig in der Grundlagenforschung beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften von Nanostrukturen. Das sind komplexe Systeme mit einer Größe, die zwischen der Größe einzelner Atome und der Größe eines Festkörpers liegt. Beispiele hierfür sind Cluster, Makromoleküle, ultradünne Filme und eindimensionale Strukturen. In jüngster Zeit werden solche Systeme mit wachsendem Interesse untersucht [1]. Strukturen mit kleiner Ausdehnung oder reduzierter Dimensionalität besitzen einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften, die sich sehr von den Eigenschaften ausgedehnter dreidimensionaler Festkörper unterscheiden können [2] [3]. Das sind z.B. Transporteigenschaften wie die elektrische oder thermische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften [4] oder auch die katalytische Aktivität [5]. Eindimensionale Systeme sind auch für die Materialwissenschaft von besonderem Interesse, da sie die Möglichkeit bieten, neue Materialien mit besonderen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Nanostrukturierte Materialien und damit auch eindimensionale Strukturen sind auch aus technologischer Sicht sehr interessant. Das möglicherweise deutliche Quantenverhalten eindimensionaler Strukturen eignet sich für den Einsatz von Bauelementen mit neuartigen elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften. In unserer Informationsgesellschaft strebt man nach immer schnelleren Informationsübertragungen und nach immer größerer Informationsdichte. Da die Informationsübertragung im Grenzfall durch die Lichtgeschwindigkeit limitiert ist, gilt das Interesse besonders der Miniaturisierung der Bauelemente. Ein Ziel ist es z.B., komplexe Sensoren mit kleinster Dimension herzustellen. Das ist die treibende Kraft für den Fortschritt in der Mikroelektronik.

Eine Möglichkeit, eindimensionale metallische Strukturen (Quantendrähte) herzustellen, ist die Stufendekoration durch einen geringen Beitrag eines Metalls auf einer

vizinalen Metalloberfläche. Eine vizinale Oberfläche besteht aus einer regulären Anordnung von Stufen. Die Stufenkanten stellen einen bevorzugten Platz für die Ansiedlung von Adatomen dar, somit kann eine vizinale Oberfläche unter geeigneten Präparationsbedingungen [6] [7] als Vorlage für die Erzeugung von Quantendrähten über einen makroskopischen Oberflächenbereich dienen.

In dieser Arbeit wurden Cu- und Co-Quantendrähte durch Stufendekoration auf einer vizinalen W(110) Oberfläche präpariert. Diese Quantendrähte stellen ein einfaches Modell zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von eindimensionalen Strukturen dar. Geometrische Eigenschaften der Quantendrähte wie die Breite der Drähte und die Dichte der Drähte auf der Oberfläche können gezielt variiert werden. Mit Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), Auger Electron Spectroscopy (AES) und Thermal Energy Atom Scattering (TEAS) gibt es eine große Anzahl von Diagnosemethoden, die in situ eine Kontrollmöglichkeit über den Stand der Präparation der Quantendrähte bieten. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie erhält man eine atomar aufgelöste Information über solche Strukturen [8]. Zukünftige Einsatzmöglichkeiten in der Technologie setzen neben dem grundlegenden physikalischen Verständnis des Herstellungsprozesses solcher durch Stufendekoration erzeugten Quantendrähte auch ein mikroskopisches Verständnis der speziellen physikalischen Eigenschaften der Quantendrähte voraus. Natürlich ist es bei der Erzeugung von Quantendrähten auf einem Substrat ebenso unerlässlich, die physikalischen Eigenschaften des Substrats selbst, nämlich der vizinalen Oberfläche, und die Mechanismen der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Adsorbat, dem Quantendraht, zu untersuchen und zu verstehen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die elektronischen Eigenschaften von Cu- und Co-Quantendrähten auf verschiedenen vizinalen W(110) Oberflächen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Das setzt erst einmal eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften, der Bandstruktur, der verschiedenen Substrate voraus, damit man später in Photoelektronenspektren von Quantendrähten auf diesen Substraten zwischen Zuständen des Substrats und Zuständen der Quantendrähte unterscheiden kann. Dann ist es sinnvoll mit Core Level Photoemission die Rumpfniveaus der Substrate und den Einfluß der 3d Cu- und Co-Adsorbate auf die Rumpfniveaus zu untersuchen. Hierdurch kann man Aussagen über die Reinheit und die Struktur der Oberfläche und über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat machen. Die Herstellung von Quantendrähten auf einer vizinalen Oberfläche beeinflusst natürlich auch die Zustandsdichte an der Fermikante, z.B. durch die Entstehung neuer charakteristischer diskreter Zustände [9]. Daher ist es sinnvoll, mit winkelaufgelöster Valenzbandphotoemission die Entwicklung der elektronischen Struktur der 3d Übergangsmetalle Cu und Co auf der

---

vizinalen W(110) Oberfläche mit wachsender Schichtdicke im Submonolagenbereich zu untersuchen. Diese Untersuchungen des Substrats und der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat sollten zum Verständnis der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Quantendrähte selbst beitragen. Deshalb ist diese Arbeit wie folgt gegliedert:

Die in dieser Arbeit an das Experiment gestellten Anforderungen verlangen nach hochauflösender Synchrotronstrahlung, hohen Intensitäten und nach einer variablen Photonenenergie. Die Experimente wurden an einem neuen Undulator-Strahlrohr bei DELTA durchgeführt. Deshalb wird in Kapitel 2 der Aufbau und die Charakterisierung dieses Strahlrohrs beschrieben. Die Inbetriebnahme und die Charakterisierung des Strahlrohrs haben einen erheblichen Teil meiner Arbeit ausgemacht. In Kapitel 3 sind die für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen dargestellt. Es werden die angewandten spektroskopischen Methoden der Valenzband Photoemission und der Core Level Photoemission vorgestellt, und die theoretischen Grundlagen zum Surface Core Level Shift werden erklärt. Das Experiment selbst, das Elektronenspektrometer, Probe und Probenpräparation werden in Kapitel 4 vorgestellt. Kapitel 4 enthält zudem noch eine kurze Darstellung epitaktischen Wachstums. In Kapitel 5 wird die geometrische und elektronische Struktur der untersuchten Kristalle untersucht. Es werden die Bandstrukturen von zwei vizinalen W(110) Oberflächen und die Bandstruktur des Kristalls mit der glatten W(110) Oberfläche bestimmt und erläutert. Es ist wichtig, auch einen Vergleich der Bandstrukturen zu einer glatten Oberfläche zu haben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche hängen entscheidend von der Atomkonfiguration an der Oberfläche ab [10]; somit zeigen modifizierte Oberflächen andere Eigenschaften als glatte Oberflächen. Eine thermisch stabile vizinale Oberfläche stellt eine solch modifizierte Oberfläche dar. Einen Hinweis auf die atomspezifischen elektronischen Eigenschaften von Oberflächen gibt die Core Level Spektroskopie. Unterschiede in den Bindungsenergien der Rumpfniveaus eines Metallatoms zeigen Unterschiede der lokalen Valenzbandladungsdichte durch die Coulombwechselwirkung zwischen Rumpfniveau- und Valenzbandelektronen. Elektronen von Atomen, die sich an einer Stufenkante befinden, bewegen sich zu den tieferliegenden Terrassen, um ihre kinetische Energie zu erniedrigen. Solche strukturellen Relaxationen einer vizinalen Oberfläche beeinflussen auch die Bindungsenergien der Rumpfniveaus. Deshalb werden in Kapitel 6 mit Photoemission zunächst die Rumpfniveaus der Kristalle mit den vizinalen Oberflächen und des Kristalls mit der glatten Oberfläche untersucht. Danach wird der Einfluß des Cu- und Co-Adsorbats auf die Rumpfniveaus untersucht. Durch Untersuchungen der Veränderungen des Surface Core Level Shift durch Chemisorption

oder Adsorbate, die durch den Ladungstransfer von Adsorbat und Substrat entstehen, kann man Aussagen über die chemische Bindung und über Rekonstruktionen der Oberfläche, die oft eine Begleiterscheinung der Chemisorption sind, machen. Zusätzlich ist es möglich, durch die Core Level Photoemission Aussagen über die lokale atomare und elektronische Struktur der Zwischenschicht zwischen Adsorbat und Substrat zu machen [11]. Durch die Zwischenschicht entstehen in den Photoelektronenspektren neue Strukturen, die im Vergleich zu der Volumenkomponente Energieverschiebungen im Bereich von 100meV zeigen können. In Kapitel 7 wird die Entwicklung der elektronischen Struktur von Cu und Co auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit wachsender Schichtdicke untersucht. In Kapitel 8 wird schließlich mit winkelaufgelöster Photoemission die elektronische Struktur von Cu- und Co-Quantendrähten untersucht. Es werden winkelabhängige Spektren von metallischen Quantendrähten, die durch Stufendekoration erzeugt wurden, auf einer metallischen Oberfläche gezeigt. In Abhängigkeit von der Meßgeometrie wird die Dispersion der elektronischen eindimensionalen Zustände untersucht.

# Kapitel 2

## Inbetriebnahme und Charakterisierung eines Strahlrohrs für Synchrotronstrahlung

### 2.1 Die Synchrotronstrahlungsquelle

Synchrotronstrahlung bietet viele Anwendungsmöglichkeiten sowohl in der Festkörperforschung und der Materialforschung als auch in der Biologie, der Chemie und der Medizin. Synchrotronstrahlung wird durch relativistische Elektronen in Beschleunigern, also z.B. durch Elektronenspeicherringe erzeugt. Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation weisen im Gegensatz zu denen der 2. Generation spezielle Magnetstrukturen, wie Wiggler und Undulatoren, zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung auf, die sich z.T. auf sehr langen Geraden des Synchrotrons befinden. Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation haben Emittanzen im nm rad Bereich und damit eine viel höhere Brillianz als Synchrotronstrahlungsquellen der 2. Generation. Die Strahlgröße beträgt einige wenige zehn Mikrometer (z.B.  $30\mu\text{m}$  bei BESSY).

DELTA (*DortmunderElektronenTestspeicherringAnlage*) ist ein 1.5GeV Elektronenspeicherring. Für Experimente mit der Synchrotronstrahlung gibt es bei DELTA

- einen FEL (Free Electron Laser),
- einen supraleitenden asymmetrischen Wiggler,
- einen elektromagnetischen Undulator (U250), der durch einen anderen Betriebsmodus des FEL entsteht,

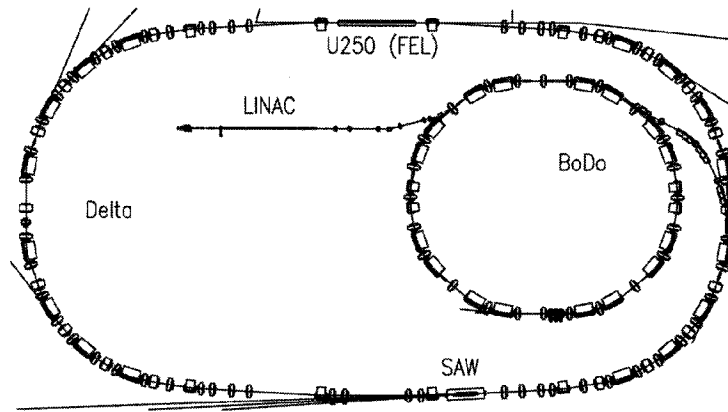


Abbildung 2.1: Elektronenspeicherringanlage DELTA [12]

- und einen Permanentmagnetundulator (U55).

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden an dem Undulator U250 durchgeführt.

Bei DELTA werden die Elektronen, die durch Glühemission in einer Elektronenkanone erzeugt werden, in einen Linearbeschleuniger (LINAC) auf eine Energie von 75MeV beschleunigt (vgl. Abbildung 2.1). Sie besitzen dann schon eine Geschwindigkeit von 99.997778 Prozent der Lichtgeschwindigkeit. Die Elektronen gelangen dann durch einen Transferkanal in das Synchrotron BoDo (*Booster Dortmund*). Hier wird die Energie der Elektronen auf maximal 1.5GeV erhöht. Die Elektronen haben dann eine Geschwindigkeit von 99.999994 Prozent der Lichtgeschwindigkeit. In BoDo werden die Elektronen auf einer Kreisbahn von 50.4m Umfang gehalten. Anschließend werden die Elektronen in den Speicherring Delta injiziert. Hier bewegen sie sich auf einer ovalen Bahn mit einem Umfang von 115.2m bei einer festen Energie. Während der Experimente für diese Arbeit wurde bis zu einer Stromstärke von 100mA injiziert, die Lebensdauer beträgt dann heute 6 Stunden, bei den ersten Experimenten dieser Arbeit war die Lebensdauer erheblich kürzer.

## 2.2 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist polarisierte elektromagnetische Strahlung, die erzeugt wird, wenn z.B. Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten durch Magnete abgelenkt werden. Bei einem Synchrotron bewegen sich die geladenen Teilchen auf einer geschlossenen Kreisbahn, die dabei abgestrahlte Leistung ist dem Strom der geladenen Teilchen

proportional.

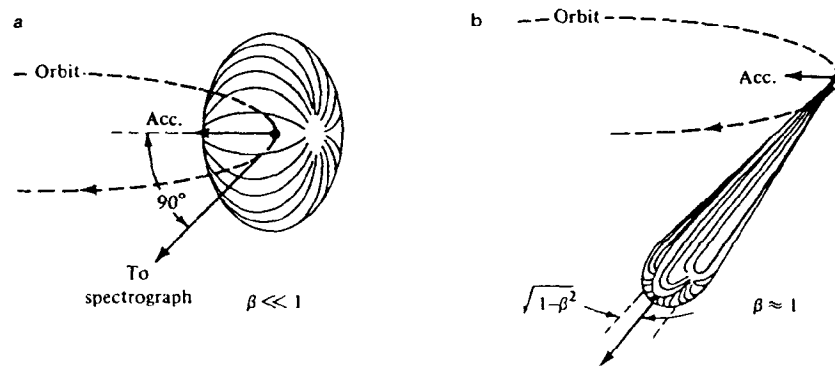


Abbildung 2.2: Winkelverteilung der Intensität der emittierten Strahlung für verschiedene Geschwindigkeiten der Elektronen [13]

Abbildung 2.2 zeigt die Winkelverteilung der Intensität der emittierten Strahlung. Für ein Elektron, das sich sehr langsam auf der Kreisbahn bewegt mit  $\beta = \frac{v}{c}$ , ist die Winkelverteilung wie bei einem klassischen Dipol. Im Falle eines Elektrons mit relativistischer Geschwindigkeit liegt die Form des Dipols in der augenblicklichen Richtung der Bewegung des Elektrons. Synchrotronstrahlung deckt den spektralen Bereich zwischen dem Infraroten über VUV<sup>1</sup> bis zum Röntgenbereich ab(vgl. Abbildung 2.3).

Synchrotronstrahlung wird zur Untersuchung von Atomen, Molekülen, Festkörpern und biologischen Materialien mittels Photoemission oder Röntgenstreuung und Röntgenmikroskopie eingesetzt. Die wichtigsten Eigenschaften von Synchrotronstrahlung sind:

- intensives kontinuierliches Spektrum vom Infraroten ( $<1\text{eV}$ ) bis in den harten Röntgenbereich ( $>10000\text{eV}$ ) (vgl. Abb. 2.3),
- starke Kollimation in die augenblickliche Richtung des Fluges (ca. 1mrad) (vgl. Abb. 2.2),
- lineare Polarisation in der Ebene des Orbits,
- elliptische Polarisation oberhalb und unterhalb der Ebene des Orbits.

<sup>1</sup>Vacuum-Ultra-Violett

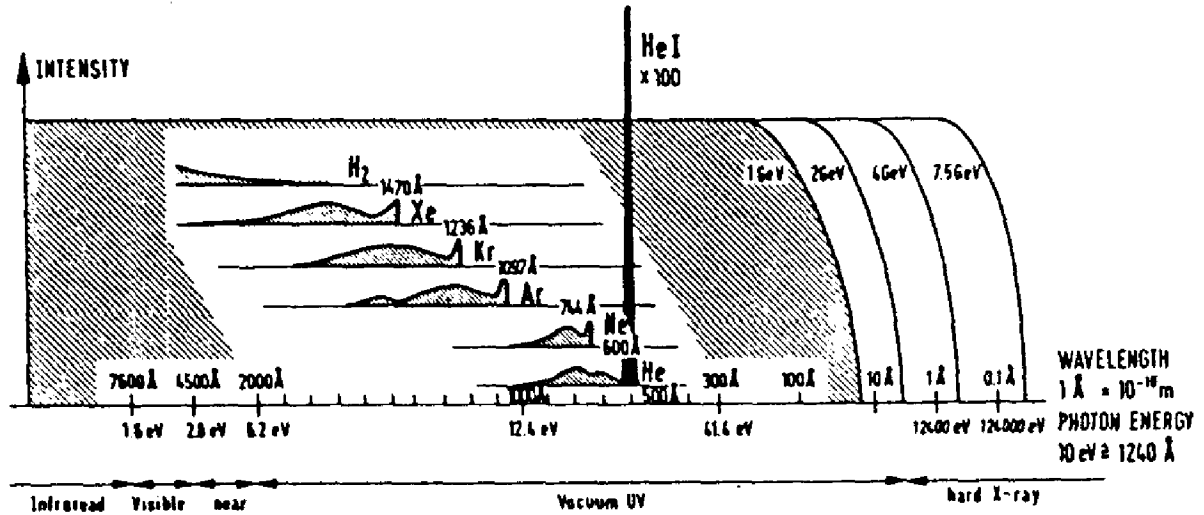


Abbildung 2.3: Vergleich der spektralen Bereiche eines Synchrotrons mit Gasentladungsquellen [13]

Weitere Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind zusammengefaßt in dem Handbook on Synchrotron Radiation [14] [15] [16] [17].

Im Vergleich zu anderen Quellen decken im VUV Gas-Entladungslampen nicht einen so großen spektralen Bereich ab. Weiterhin sind die Peak-Intensitäten um ca. eine Größenordnung kleiner als bei Synchrotronstrahlung. Allerdings kann man z.B. mit einer He-Quelle ohne einen Monochromator (natürliche Linienbreite  $< 20$  meV) bis zu  $5 \cdot 10^{11}$  Photonen  $\text{sec}^{-1}$  erhalten. Dies kann Synchrotronstrahlung durch einen Ablenkmagneten mit einem Monochromator um zwei Größenordnungen übertreffen. Eine neuere VUV Photonenquelle von Scienta (Scienta VUV 5000), eine Gasentladungsstrahlungsquelle, in der durch den ECR-Mechanismus (Electron Cyclotron Resonance) ein He Plasma erzeugt wird, liefert sogar einen VUV Fluß von über  $10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{sr,sec}}$ . Diese Quelle emittiert drei Wellenlängen,  $304 \text{ Å}$  (41eV),  $537 \text{ Å}$  (23eV) und  $584 \text{ Å}$  (21eV).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Intensität der Synchrotronstrahlung zu erhöhen. Eine Möglichkeit, dieses zu realisieren, ist ein Wiggler. Ein Wiggler ist eine lineare Anordnung von Dipolenmagneten mit wechselnder Feldrichtung. Durchläuft ein Elektronenstrahl eine solche Anordnung, so erfährt er viele kleine Ablenkungen. Die Intensität erhöht sich proportional zur Anzahl der magnetischen Dipole. Ein Undulator ist eine weitere Möglichkeit, die Intensität der Synchrotronstrahlung zu erhöhen.

Ein Undulator ist ebenfalls eine periodische elektromagnetische Struktur, die die Elektronen zu transversalen Oszillationen in einer Ebene (ebener Undulator) zwingt. Im Gegensatz zu einem Wiggler ist hier der Ablenkwinkel des Elektronenstrahls kleiner oder gleich dem natürlichen Emissionswinkel der Synchrotronstrahlung, der durch  $\frac{1}{\gamma}$  gegeben ist <sup>2</sup>. Interferenzeffekte der Undulatorstrahlung sorgen dafür, daß eine Wellenlänge oder wenige Wellenlängen konstruktiv miteinander interferieren. Bei DELTA liegt diese Wellenlänge im Undulator U250 im VUV-Bereich. In einem unendlich langen Undulator löschen sich alle anderen Wellenlängen aus. Die Möglichkeit, Strahlung in einem periodischen magnetischen Feld zu erzeugen, wurde erstmals 1947 von Ginzburg ausgedrückt. Erste experimentelle Beobachtungen von Undulatorstrahlung wurden 1951 von Motz gemacht. Seitdem wurden viele theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Undulatorstrahlung durchgeführt. Die Bewegung eines Elektrons in einem Undulator mit der Wellenlänge  $\lambda_0$  ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

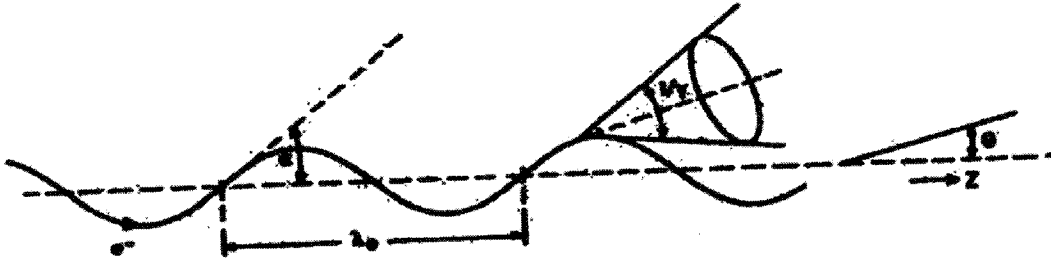


Abbildung 2.4: Bewegung eines Elektrons in einem planaren Undulator. Ein horizontales periodisches magnetisches Feld der Periode  $\lambda_0$  zwingt die Elektronen zu einer Oszillation mit derselben Periode [14]

Wenn man die Weg- und Zeitunterschiede des Elektrons und der emittierten Photonen betrachtet, erhält man für die Wellenlänge der konstruktiv interferierenden emittierten Strahlung (1. Undulator-Harmonische):

$$\lambda = \left(\frac{\lambda_0}{2\gamma^2}\right)\left(1 + \frac{1}{2}K^2 + \gamma^2\theta^2\right). \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\theta$  der Beobachtungswinkel und  $K$  der sogenannte Ablenkparameter, der gegeben ist durch  $K = \frac{eB_0\lambda_0}{2\pi m_0 c} = \alpha\gamma_E$ .  $\alpha$  ist der maximale Ablenkwinkel und  $\gamma_E$  ist der

<sup>2</sup>Es gilt  $\gamma = \frac{E_e}{E_0} \approx \frac{1.5\text{GeV}}{512\text{keV}} \approx 3000$

Quotient aus der Teilchenenergie und der Ruheenergie der Elektronen.

## 2.3 Das Strahlrohr

Der FEL bei DELTA, der bei einer Teilchenenergie von 0.5GeV Licht im sichtbaren Bereich erzeugt, dient auch als Undulator für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung im VUV- und weichen Röntgenbereich bei einer Energie von 1.5GeV. Der Undulator besitzt 16 Perioden mit einer Periodenlänge von 250mm. Das Undulator-Strahlrohr U250 ist für einen Photonenenergiebereich von 10 bis 400eV gebaut, das entspricht einer Wellenlänge von 123nm bis 3nm. Dieses Strahlrohr eignet sich besonders gut für Untersuchungen mit Spin- und Winkelaufgelöster Photoemission, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie an Festkörpern, dünnen (magnetischen) Schichten, Clustern von Metallatomen und Halbleiter-Grenzflächen. Der Monochromator ist ein Plangitter-monochromator, es gibt keinen Eintrittsspalt, die Quelle selbst wird auf den Austrittsspalt abgebildet. Die Position des Austrittsspalts ist also fest. Die Quellgröße beträgt etwa  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ , sie wirkt also nicht limitierend auf die Auflösung. In Abbildung 2.5 ist das Strahlrohr schematisch dargestellt.

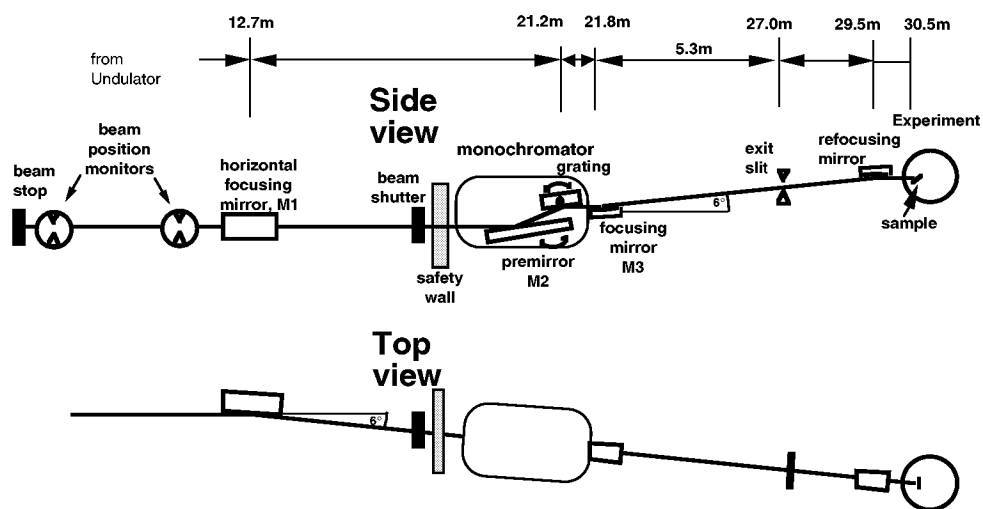


Abbildung 2.5: Schema der Anordnung der optischen Elemente des Plangitter-Monochromators [18]

Innerhalb der Strahlenschutzmauer des Speicherrings befindet sich eine erste Spiegelkammer (HFM, M1). Sie enthält einen sphärischen Spiegel, der den Strahl horizontal fokussiert. Das Prinzip eines sphärischen Spiegels ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

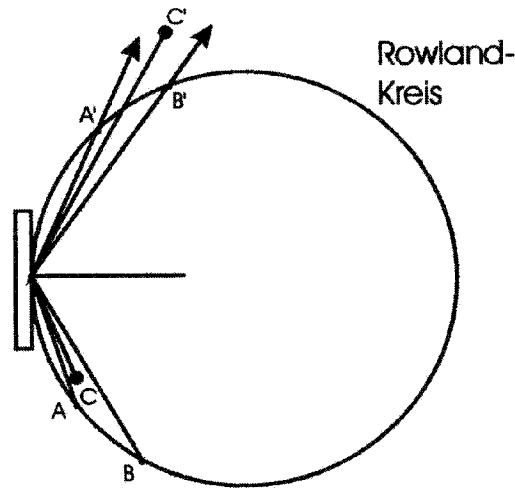


Abbildung 2.6: Darstellung des Funktionsprinzips des horizontal fokussierenden sphärischen Spiegels

Ein Punkt (A oder B) wird auf einen gegenüberliegenden Punkt (A', B') eines Kreises mit dem Radius  $\frac{R}{2}$  (Rowland Kreis) abgebildet. R ist der Krümmungsradius des sphärischen Spiegels. Im Prinzip ist es auch möglich, einen Punkt, der z.B. vor dem Rowland-Kreis liegt, abzubilden (C, siehe Abb. 2.6). Der Bildpunkt C' liegt dann weiter entfernt. Hierbei entsteht jedoch ein Abbildungsfehler (Coma). Im Falle der Abbildung der Quelle (12.7m, vgl. Abb. 2.5) auf die Probe (17.8m) durch den HFM ist die Abweichung vom Rowland-Fall (Bildweite=Gegenstandsweite) klein genug, um das Coma vernachlässigen zu können (siehe Abb. 2.5). Mit einem Motor kann der Spiegel nun so rotiert werden, daß der horizontale Fokus des Strahls an der Position liegt, an der sich das Experiment befindet. Zusätzlich dient dieser Spiegel zur Absorption der Strahlungsleistung. Es wurde ein Einfallswinkel von  $3^\circ$  gewählt, das führt zu einer Reflektivität von 65% bei einer Photonenenergie von 300eV.

Der Monochromator enthält drei optische Elemente. Einen beweglichen ebenen Spiegel und zwei bewegliche ebene Gitter mit 300 bzw. 1200 Linien pro Millimeter, die das Synchrotronlicht in die verschiedenen Energien aufspalten. Die Photonen verschiedener Energie der weißen Synchrotronstrahlung werden vom Gitter in verschiedene Richtungen aufgespalten. Die Strahlung einer, vom Gitterwinkel abhängigen, Photonenenergie wird vom nun folgenden M3-Spiegel (vgl. Abb. 2.5) auf den Austrittsspalt fokussiert. Dazu verwendet man idealerweise einen Ellipsoid, um einen Punkt auf einen Punkt abzubilden, der hier verwendete M3-Spiegel ist allerdings ein sphärischer Spie-

gel. Der Abstand zwischen der virtuellen Quelle und dem Monochromator kann durch die Wahl flacherer oder steilerer M2- (vgl. Abb. 2.5) und Gitter-Einfallswinkel variiert werden. Bei dem 1200er Gitter ist der Abstand zwischen 0. und 1. Ordnung größer als bei dem 300er Gitter. Deshalb wählt man das 1200er Gitter für höhere Photonenenergien, und wenn man höhere Ordnungen der Beugung in den Spektren unterdrücken möchte. Für eine Veränderung der Photonenenergie werden in diesem Monochromator der Spiegel und das Gitter gleichzeitig so gefahren, daß der Wert der sogenannten “Fix-Focus Konstante”  $c_{ff}$ <sup>3</sup> unverändert bleibt. Das bedeutet, daß der Abstand zwischen virtueller Quelle und Monochromator bei allen Photonenenergien gleich bleibt. Damit bleibt der Fokus unverändert, und der Austrittsspalt liegt für alle Photonenenergien an derselben Position. Der Wert von  $c_{ff}$  kann variiert werden, was die Position des Fokus verändert. Der Austrittsspalt kann dann mit einem Motor an die neue Position des Fokus gefahren werden. Wählt man einen hohen Wert für  $c_{ff}$ , erscheint die virtuelle Quelle kleiner, weil sie weiter weg liegt. Dadurch kann man die Auflösung des Monochromators in den Fällen erhöhen, wo sie durch die Quellgröße begrenzt ist. Bei einem größeren  $c_{ff}$ -Wert fällt das Licht streifender ein, man hat also eine höhere Effizienz. Allerdings hat man bei großen  $c_{ff}$ -Werten geringere Intensitäten als bei kleinen  $c_{ff}$ -Werten, bei denen die virtuelle Quelle größer erscheint, weil sie näher am Monochromator liegt, was die Auflösung verschlechtert. Allerdings fällt bei kleinerem  $c_{ff}$  das Licht steiler auf das Gitter, was eine bessere Unterdrückung der höheren Ordnung bedeutet. Eine ausführliche Beschreibung dieses Prinzips findet man in [171]. Es können  $c_{ff}$ -Werte zwischen 1.4 und 10 gewählt werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Wert von  $c_{ff} = 2.25$  gewählt.

Hinter dem Monochromator befindet sich, wie schon erwähnt, eine weitere Spiegelkammer M3. Dieser Spiegel sorgt dafür, daß parallele Strahlen, also Strahlen mit gleicher Photonenenergie, auf denselben Punkt des Austrittsspalts fokussiert werden. Der Strahl fällt unter einem Winkel von  $3^\circ$  auf diesen Spiegel, weil man bei einem streifenden Einfall eine hohe Reflexivität hat. Ein elliptischer Spiegel ist ein Spiegel mit einer asphärischen Oberfläche. Er würde eine perfekte Fokussierung auch außerhalb des Rowland Kreises liefern. Der hier verwendete Spiegel ist allerdings wegen der besseren Herstellungsqualität ein sphärischer Spiegel. Hier unterliegt die Abbildung eines fernen Objekts Bildfehlern, insbesondere der sphärischen Aberration. Der sphärische Spiegel liefert nur in der Mitte des Spiegels eine perfekte Fokussierung auf einen Punkt des Spaltes. Deshalb können mit zwei vertikal verstellbaren Blenden zwischen dem Monochromator und der Spiegelkammer die beiden äußeren Ränder des Spiegels

---

<sup>3</sup> $c_{ff} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$ ,  $\alpha, \beta$ : Einfallswinkel und Ausfallswinkel am Gitter

so abgeschirmt werden, daß der Strahl nur auf die Mitte des Spiegels trifft. Dies wird in Fällen gemacht, in denen höchste Auflösung benötigt wird.

Der refokussierende Spiegel bildet vertikal die nach dem Spalt divergierende Strahlung auf die zu untersuchende Probe ab.

## 2.4 Bestimmung der Energieauflösung

Die erreichbare Energieauflösung  $\Delta E$  ist durch mehrere Faktoren begrenzt. Das sind die Fehler der optischen Elemente, die endliche Größe der Quelle, die durch die vertikale Dimension des gespeicherten Elektronenstrahls im Verhältnis zur Distanz zwischen Quelle und Gitter gegeben ist, die Abbildungsfehler (sphär. Aberration, Coma), die Justierfehler, die endliche Zahl der getroffenen Gitterlinien und die endliche Größe des Austrittsspalts.

### 2.4.1 Das Gasphasenexperiment

Um die Auflösung des Monochromators zu bestimmen, wurde ein Absorptionsexperiment an Gasen durchgeführt. Zur Bestimmung der Auflösung und zur Energiekalibrierung bieten sich besonders Gase an, da bei vielen Gasen die natürliche Linienbreite und die exakte Energieposition der Absorptionslinie bekannt sind [19]. Außerdem haben freie Atome bzw. Moleküle sehr scharfe Absorptionslinien, da hier anders als im Festkörper keine Phononen zur Linienverbreiterung beitragen. Im idealen Fall ist die natürliche Linienbreite  $\Gamma$  kleiner als der Wert der Monochromatorauflösung. Die Linienbreiten im weichen Röntgenbereich liegen zwischen 100 und 300 meV und nur im Fall von Rydberg- oder Doppelanregungen noch weniger. Das entspricht heutzutage auch der Auflösung der Monochromatoren. Deshalb ist es nicht leicht, die Monochromatorauflösung zu bestimmen, die oft nur einen geringen Beitrag zur gesamten experimentellen Linienbreite liefert.

Bei den Absorptionmessungen werden Innerschalenelektronen von Gasen durch die Photonen angeregt. Die Absorption des Röntgenlichts ist sehr gering, d.h. vor und hinter dem Gas ist kaum ein Unterschied in der Intensität des Lichts zu erkennen. Daher wurde mit einem Channeltron die Anzahl der Ionen gemessen, die durch die Photonen entsteht. Die Anzahl der Ionen ist ein Maß für die Absorption. Mit dem Gasphasenexperiment wurden unter anderem die Gase Argon, Neon und Stickstoff bei einem Gasdruck von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  untersucht. Das Gas wurde über eine Injektionsnadel in die Kammer eingelassen. Eine differentielle Pumpstufe verhinderte, daß das Gas aus

der Kammer in das Strahlrohr gelangte.

## 2.4.2 Das Absorptionsspektrum von Argon

In Abbildung 2.7 ist ein Photoionisationsspektrum nahe der Argon  $L_{2,3}$ -Absorptionskante dargestellt. Hier werden 2p Elektronen in Rydberg-Zustände vor der Ionisierungsschwelle angeregt.

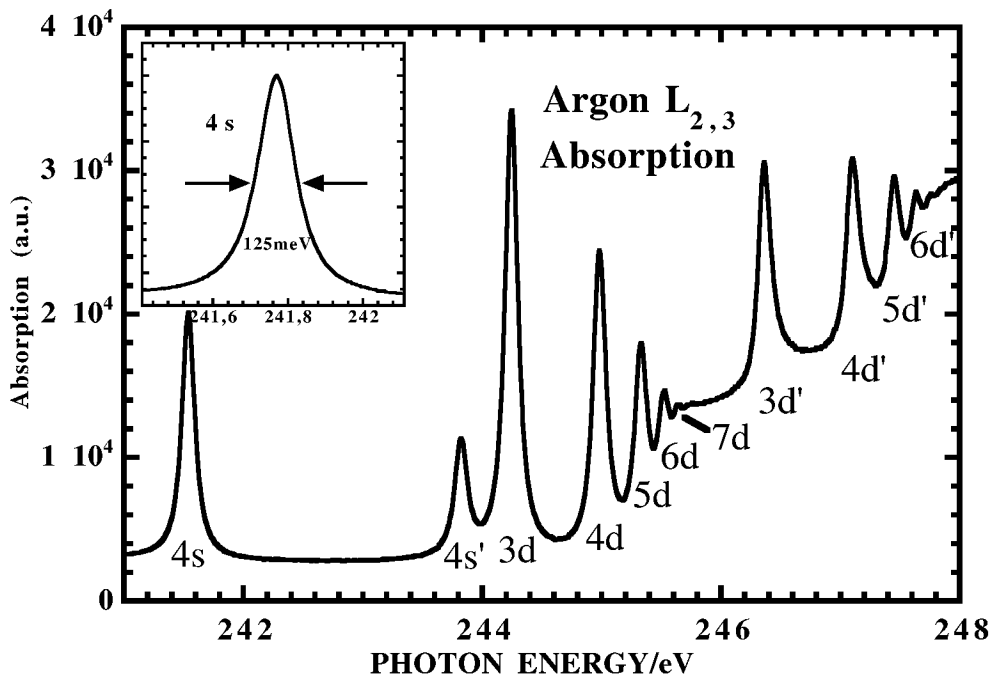


Abbildung 2.7: Photoionisationsspektrum von Argon an der Argon  $L_{2,3}$ -Absorptionskante

Man erkennt alle bekannten Peaks der  $2p \rightarrow 4s$  und  $2p \rightarrow nd$  Anregungen. Die 2p Rydberg-Serie ist bis  $n=7$  aufgelöst. Man sieht zwei Sätze von Linien, die der  $L_2$ - und der  $L_3$ -Kante entsprechen. Der  $2p_{3/2} \rightarrow 4s$  Übergang bei einer Energie von 244.39 eV [19] wird oft für die Bestimmung der Auflösung von Monochromatoren, die im weichen Röntgenbereich arbeiten, untersucht [20] [21]. Dieser Peak besitzt eine schmale natürliche Linienbreite von  $117 \pm 6 \text{ meV}$  [22]. Bei dem  $2p_{3/2} \rightarrow 4s$  Peak aus Abbildung 2.7 wurde eine Halbwertsbreite von 125 meV bestimmt. Das gibt nach Abzug der Lebensdauerverbreiterung eine Energieauflösung  $\frac{E}{\Delta E}$  von ungefähr 10000 bei einer Photonenenergie von 240 eV. Damit erfüllt das Strahlrohr die Spezifikationen.

### 2.4.3 Das Absorptionsspektrum von Neon

Für die Bestimmung der Auflösung des Monochromators bei geringeren Photonenenergien mit geeigneten Anregungen von Innerschalenelektronen mit schmalen Linienbreiten, werden Übergänge von Neon 2s Elektronen in np Rydberg-Zustände betrachtet [23] [24]. Ein Spektrum dieser Serie ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

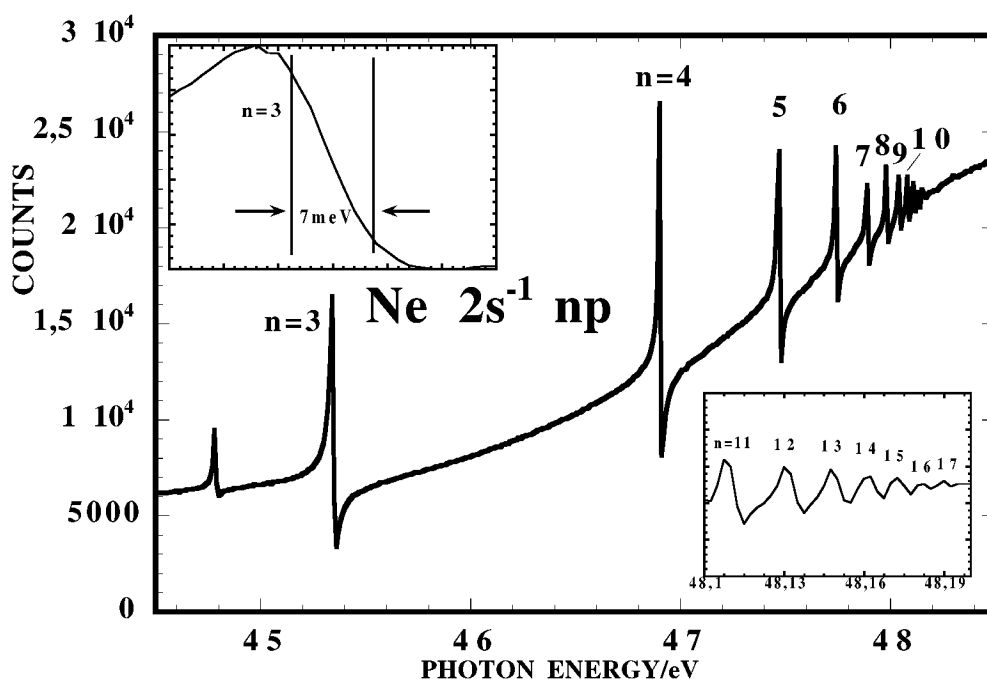


Abbildung 2.8: Photoionisationsspektrum von Neon

Es sind Rydbergzustände bis  $n=17$  aufgelöst. Für den niedrigsten Zustand  $2s \rightarrow 3p$  wurde eine Steigung von weniger als 7 meV und damit eine Auflösung von mindestens 6500 bei einer Photonenenergie von 45.6 eV bestimmt.

### 2.4.4 Das Absorptionsspektrum von Stickstoff

Anregungen von K-Schalen von Elementen mit niedriger Ordnungszahl wie Stickstoff sind ebenfalls interessant für die Bestimmung der Auflösung von Monochromatoren, die im weichen Röntgenbereich arbeiten. In  $N_2$  Gasmolekülen wurden die stärksten Photoabsorptionsübergänge für die  $1s \rightarrow \pi^*$  Resonanz beobachtet. Der  $N1s^{-1}\pi^*$  Zustand von  $N_2$  ist aufgespalten in verschiedene Vibrations-Niveaus [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31]. Die Abstände der einzelnen Vibrations-Niveaus betragen 235 meV [23]. Ein solches

Spektrum ist in Abbildung 2.9 für Speicherring-Stromstärken von 10 und 35mA dargestellt. Die Punkte zeigen die Meßdaten, die dünnen Linien die Fits (Voigt-Funktionen) der einzelnen Vibrations-Niveaus und die dicke Linie die Summe der Fits. Der Kalibrierungsfehler des Monochromators ist in Abb. 2.9 nicht korrigiert.

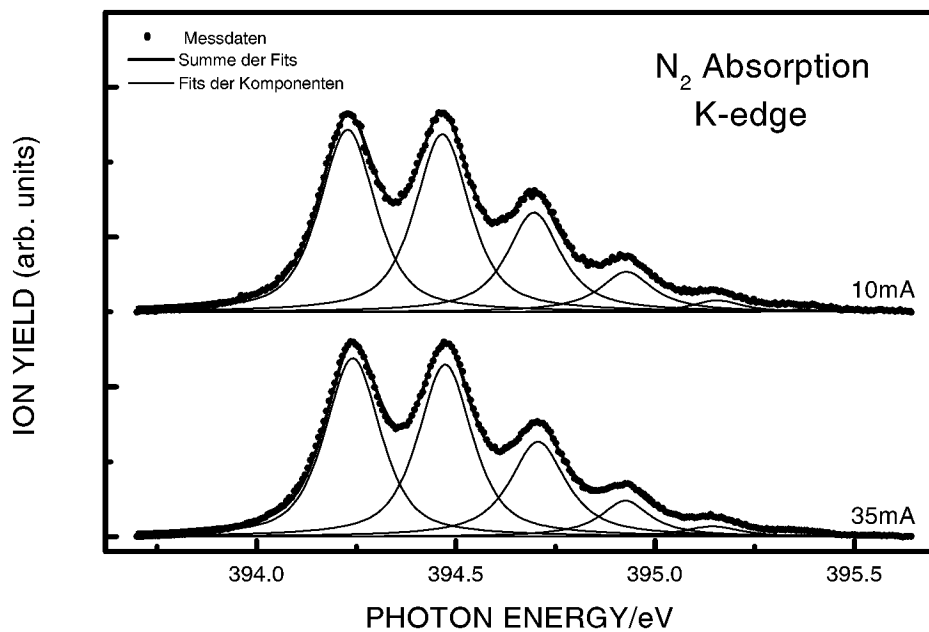


Abbildung 2.9: Photoionisationsspektrum von Stickstoff für zwei verschiedene Speicherring-Stromstärken

Chen und Sette [32] haben ein Kriterium für die Bestimmung der Auflösung eines Monochromators vorgeschlagen. Man bildet das Verhältnis der Intensitäten des 1. Tals zum 3. Peak. Ein Verhältnis von ungefähr 0.85 bei Chen und Sette [32] entspricht einer Auflösung von 36meV bei einer Energie von 401eV. In dem Spektrum aus Abbildung 2.9 erhält man einen Wert von 0.90 für beide Speicherringstromstärken. Einen genauen Wert für die Auflösung erhält man aus den Fits in Abb. 2.9. Die Halbwertsbreite der Vibrations-Niveaus beträgt jeweils 167meV. Damit erhält man für die Energieauflösung einen Wert von 60meV bei einer Energie von etwa 400eV. Das entspricht einem  $\frac{E}{\Delta E}$ -Wert von etwa 6700. Man muß allerdings berücksichtigen, daß zum Zeitpunkt der Meßung DELTA noch in einem vorläufigen Zustand war, und daß der Monochromator eigentlich für einen Energiebereich bis 300eV optimiert ist.

### 2.4.5 Der Photonenfluß

Eine systematische Messung des Flusses im gesamten Energiebereich ist bislang schwierig, da für jeden Meßpunkt eine Undulator-Harmonische auf die jeweilige Photonenenergie gelegt und daher das Magnetfeld geändert werden muß. Solche Messungen sind vorgesehen, wenn der Undulator synchron mit dem Monochromator mitverfahren werden kann, was zur Zeit vorbereitet wird.

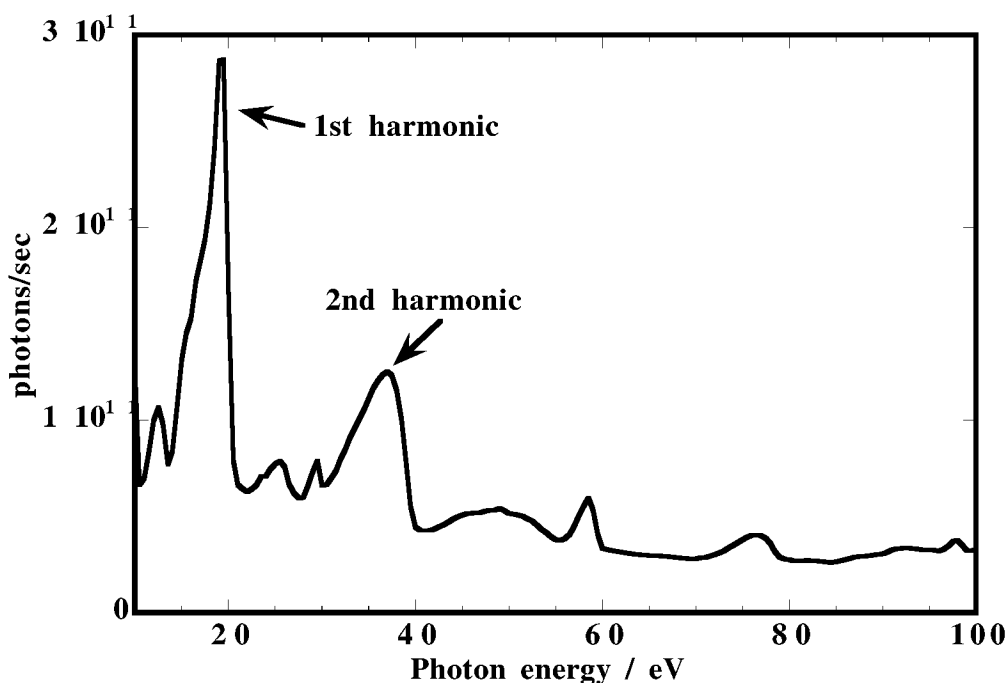


Abbildung 2.10: Variation des Undulator-Flusses in Abhängigkeit von der Photonenenergie ( $k=2.0$ )

Ziel ist es, den Photonenfluß in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu messen. Dazu mißt man den Elektronenstrom einer sauberen Goldprobe. Da die gesamte Elektronenausbeute von Gold als Funktion der Photonenenergie bekannt ist, läßt sich hieraus der Fluß berechnen. In Abbildung 2.10 ist ein Spektrum des Strahlrohrs gezeigt, das die Variation des Undulator-Flusses mit der Photonenenergie, gewonnen als totale Ausbeute von Gold, zeigt. Zu erkennen sind die Undulator-Harmonischen, die an den erwarteten Energiepositionen liegen. Dies kann als Kriterium dienen, ob das Strahlrohr richtig auf den Zentralstrahl ausgerichtet ist: Außerhalb der zentralen Undulator-„Keule“ sind die Harmonischen rotverschoben.



# Kapitel 3

## Physikalische Grundlagen

### 3.1 Valenzband Photoemission

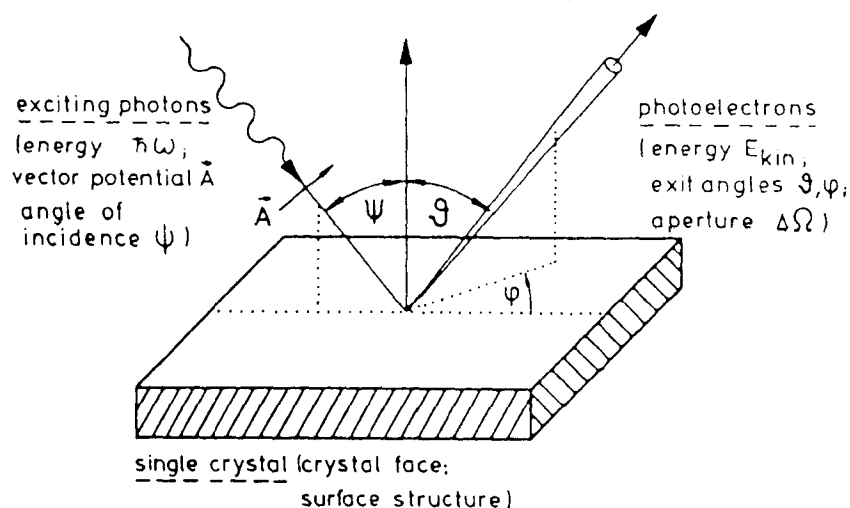


Abbildung 3.1: Definition der Parameter in der winkelaufgelösten Photoemission,  $\hbar\omega$ : Energie des einfallenden Lichtes,  $\vec{A}$ : Vektorpotential des Lichtes,  $\psi$ : Winkel zwischen einfallendem Licht und der Oberflächennormalen,  $\theta$  und  $\phi$ : Polar- und Azimuthwinkel der detektierten Elektronen [33]

In diesem Kapitel wird eine Einführung in die Technik der Photoemission gegeben. Photoelektronenspektroskopie ist eine wichtige Methode, um die elektronische Struktur von Innerschalenniveaus, Valenzbändern und die Dispersion der Energiebänder von Festkörpern, Oberflächen und eindimensionalen Strukturen zu studieren.

Der Photoeffekt wurde zuerst von Hertz [34] beobachtet. Thompson [35] und Lenard [36] zeigten in Experimenten, daß die Beobachtung von Hertz mit der Emission von Elektronen zu erklären ist. Einstein [37] lieferte 1905 die Theorie zu diesem lichtelektrischen Effekt. Dabei geht man von der Quantennatur des Lichtes aus. Licht besteht aus Teilchen, den Photonen.

Beim Photoemissionsprozeß wird ein Photon zum Beispiel von einem Festkörper absorbiert. Ist die Energie des Photons hinreichend groß, so kann ein Elektron, auf welches die gesamte Energie des Photons übertragen wird, in unbesetzte Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden und den Festkörper verlassen. Der Impuls des Photons ist im Vergleich zu dem des Elektrons vernachlässigbar gering. Die Intensität der emittierten Elektronen ist abhängig von der Intensität des einfallenden Lichtes, also von der Intensität der Photonen. Für die kinetische Energie des emittierten Elektrons gilt

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Vac}. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $h\nu$  die Energie des Photons,  $E_B$  die Bindungsenergie des Elektrons relativ zum Fermi-niveau. Die Energie des Photons muß also mindestens so groß wie die Summe von Bindungsenergie und Austrittsarbeit in das Vakuum sein.

Indem man nun mit einem Detektor die kinetischen Energien der emittierten Elektronen mißt, kann man so auf die Bindungsenergien der Elektronen, d.h. auf die elektronische Struktur im Festkörper schließen. In der winkelaufgelösten Photoemission (ARPES) <sup>1</sup> werden die Elektronen, die durch monochromatisches Licht der Frequenz  $\nu$  photoemittiert werden, in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie und ihres Emissionswinkels  $\theta$  gemessen. Aus dem Emissionswinkel kann auf den Impuls des Elektrons im Festkörper zurückgeschlossen werden und damit auf die Bandstruktur.

Der Prozeß der Photoemission wird oft mit dem sogenannten Drei-Stufen-Modell [38] beschrieben.

Die einzelnen Schritte dieses Modells sind (vgl. Abb. 3.2):

- Anregung des Elektrons im Festkörper,
- Transport zur Oberfläche,
- Verlassen des Festkörpers durch die Oberfläche.

---

<sup>1</sup>Angle-Resolved-Photo-Electron-Spectroscopy

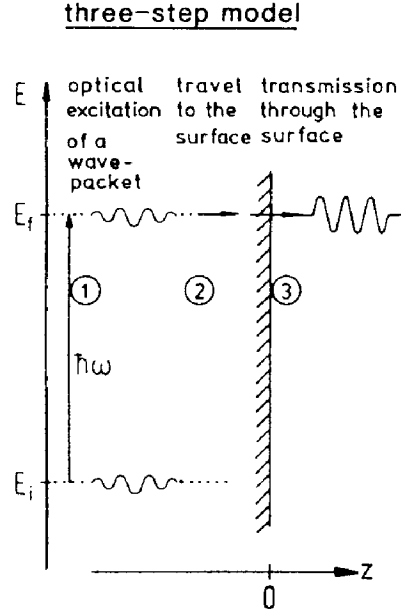


Abbildung 3.2: Darstellung des Drei-Stufen-Modells [33]

Da der Photoemissionsprozeß ein Quanteneffekt ist, wird dieser Effekt durch die Quantenmechanik beschrieben. Das bedeutet, daß die Anregung des Elektrons durch die Absorption eines Photons mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung beschrieben werden kann. Das System wird aus dem Anfangszustand  $|k_i\rangle$  in den energetisch höheren Endzustand  $|k_f\rangle$  angeregt. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch Fermi's Goldene Regel beschrieben.

$$w = |\langle k_f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | k_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.2)$$

Hierbei ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotential des einfallenden Lichtes und  $\mathbf{P}$  der Wellenvektor der Elektronen. Die  $\delta$ -Funktion garantiert die Energieerhaltung. Im UV-Bereich ist der Impuls des Photons im Vergleich zu dem Impuls des Elektrons vernachlässigbar gering und wird im allgemeinen vernachlässigt<sup>2</sup>. Der Impuls des Elektrons ändert sich also nur modulo eines reziproken Gittervektors

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G}. \quad (3.3)$$

In einem idealen Kristall findet also der Übergang im reduzierten Zonenschema

<sup>2</sup>Ein Photon mit einer Energie von 70eV hat einen Impuls von  $q \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

senkrecht statt, wobei  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  die Blochvektoren der Anfangs- und Endzustände bezeichnen. Hierbei handelt es sich um einen direkten Übergang. Für dieses Matrixelement gibt es nun bestimmte Symmetrie-Auswahlregeln. Die elektronischen Zustände dürfen also nur bestimmte Symmetrien besitzen, wodurch die Anzahl der erlaubten Übergänge begrenzt wird. Nur voll symmetrische elektronische Endzustände, also Zustände, die invariant gegenüber Symmetrieoperationen sind, besitzen am Ort des Detektors eine endliche Amplitude, sind somit detektierbar. Das gleiche gilt für das Matrixelement. Eine stetige Funktion wie obiges Matrixelement besitzt keine endliche Amplitude am Ort des Detektors, wenn sie bei einer Symmetrieoperation ihr Vorzeichen wechselt. Das bedeutet, daß das Produkt aus Anfangszustand und Dipoloperator  $\mathbf{A} * \mathbf{P}$  symmetrisch sein muß. Hieraus erhält man die möglichen Anfangszustände. Auswahlregeln für solche Dipol-Übergänge findet man in der Literatur [39].

Beim Transport an die Oberfläche, dem zweiten Schritt des Drei-Stufen-Modells, bewegt sich das angeregte Elektron durch den Festkörper an die Oberfläche. An der Oberfläche kann das Elektron an einen Vakuumzustand außerhalb des Kristalls koppeln. Dazu muß allerdings die Energie des Elektrons größer als die Austrittsarbeit aus dem Festkörper sein. Dann verläßt das Elektron den Festkörper und kann im Vakuum nachgewiesen werden. Die Energieverteilung der Elektronen kann noch durch inelastische Streuung der Elektronen beim Transport an die Oberfläche modifiziert werden. Somit ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper für die Intensität der Photoelektronen ein bestimmender Faktor. Wenn das Elektron auf seinem Weg zur Oberfläche inelastisch gestreut wird, trägt es in den Elektronenverteilungskurven zu einem Untergrund bei, da es bei der Streuung Energie verloren hat.

Der Fluß  $I(x)$  der Photoelektronen an die Oberfläche ist gegeben durch

$$I(x) = I_0(x) \exp \frac{-x}{\lambda}. \quad (3.4)$$

Dabei ist  $x$  die Tiefe unter der Oberfläche in Richtung der Ausbreitung der Elektronen,  $\lambda$  ist die mittlere freie Weglänge. Diese ist eine Funktion nur der Energie der Elektronen (vgl. Abbildung 3.3).

Im Bereich zwischen 30 und 100eV kinetischer Energie der Photoelektronen liegt die mittlere freie Weglänge für alle Materialien unter  $10 \text{ \AA}$ . Die Photoelektronenspektroskopie ist also ein oberflächenempfindlicher Prozeß. Bei sehr geringen kinetischen Energien hat man natürlich in Halbleitern und Isolatoren wegen der Bandlücke keine Elektron-Elektron-Streuung mehr.

Wenn das photoangeregte Elektron den Festkörper verläßt und in das Vakuum gelangt, muß es an der Oberfläche eine Potentialbarriere überwinden. Deshalb bleibt

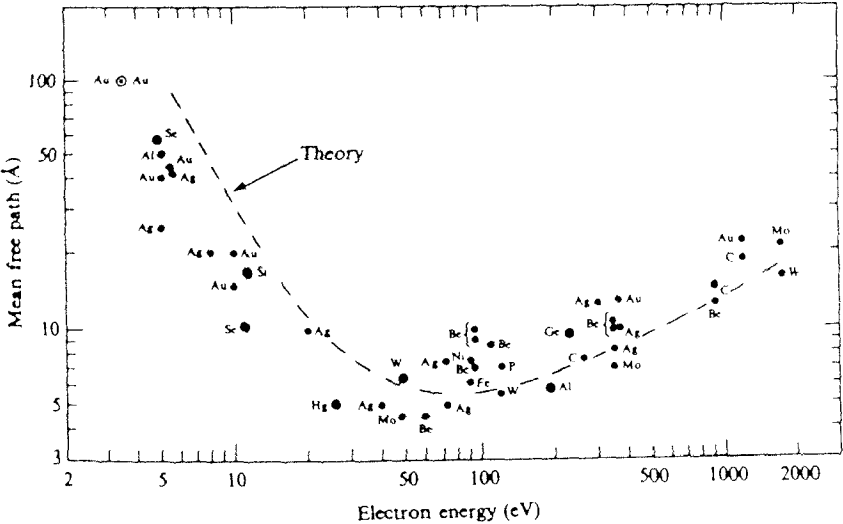


Abbildung 3.3: Mittlere freie Weglänge der Elektronen in verschiedenen Metallen als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen [33]

die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Oberfläche beim Austritt aus der Oberfläche nicht erhalten, denn der Energienullpunkt liegt in einem Festkörper am Boden eines Bandes. Dieser ist gegeben durch das innere Potential  $V_i$ . Außerhalb liegt der Energienullpunkt am Vakuumniveau. Faßt man den Endzustand des Elektrons im Vakuum als einen freien Elektronen-Endzustand auf, so gilt für die kinetische Energie dieses Elektrons

$$E_{kin} \propto k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2. \quad (3.5)$$

Für die kinetische Energie eines freien Elektrons in einem Kristall gilt, wenn man den Potentialsprung an der Oberfläche berücksichtigt

$$E_{kin} \propto (k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2) - \Phi + V_i. \quad (3.6)$$

$\Phi$  ist die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Festkörper. Für die Impulskomponente des Elektrons senkrecht zur Oberfläche erhält man dann

$$k_{\perp} = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E_{kin} + \Phi - V_i)} \cos \theta. \quad (3.7)$$

$\theta$  ist der Winkel, den das photoemittierte Elektron mit der Oberflächennormalen einschließt. Die Impulskomponente des photoemittierten Elektrons parallel zur Oberfläche ändert sich nur modulo eines reziproken Gittervektors, da das System periodisch zur Oberfläche ist. Für die Parallelkomponente gilt

$$k_{||} = \frac{1}{h} \sqrt{2mE_{kin}} \sin \theta. \quad (3.8)$$

Wegen der Erhaltung der Impulskomponente parallel zur Oberfläche ist die Impulskomponente parallel zur Oberfläche im Vakuum gleich der Impulskomponente parallel zur Oberfläche im Festkörper im angeregten Zustand. Wenn das zurückbleibende Loch genügend schnell abgeschirmt wird, ist diese wiederum gleich der Parallelkomponente im Grundzustand modulo eines reziproken Gittervektors, da bei einem direkten Übergang der Photonenimpuls im Vergleich zum Elektronenimpuls vernachlässigbar gering ist.

Die Gleichungen (3.3), (3.7) und (3.8) in Verbindung mit (3.1) bilden die Grundlage für den Erfolg der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Festkörpern. Die Bandstruktur innerhalb des Kristalls kann alleine durch die Messung der kinetischen Energie von Anregungsresonanzen und die Festlegung des Elektronenwellenvektors außerhalb des Kristalls durch die experimentelle Geometrie erfolgen. Auch das zunächst unbekannte innere Potential  $V_i$  kann rein experimentell durch sogenannte Triangulationsmethoden bestimmt werden [33]. Eine genaue Kenntnis des Matrixelementes in Gl. (3.2) und damit des Anfangszustandes  $|k_i\rangle$  als Lösung des Kristall-Hamiltonoperators ist nicht nötig.

## 3.2 Core Level Photoemission

Die Photoelektronenspektroskopie an Innerschalenniveaus hat sich zu einer weit verbreiteten Technik in der Grundlagenforschung und in der Materialwissenschaft entwickelt. Erste Untersuchungen von Innerschalenniveaus mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wurden von Robinson und Rawlinson [40] und de Broglie [41] [42] durchgeführt. Mit den Arbeiten von Siegbahn et al. [43] startete die moderne Entwicklung der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie an Innerschalenniveaus mit Röntgenstrahlung. Photoelektronen von Innerschalenniveaus besitzen relativ schmale Linienbreiten (FWHM  $\sim 1\text{eV}$ ). Solche Innerschalenniveaus findet man über einen großen Energiebereich von einigen tausend eV verteilt. Daher ist die Core Level Photoemission eine Domäne der durch Röntgenstrahlen induzierten Photoelektronenspektro-

skopie (XPS). Es gibt allerdings auch einige Innerschalenniveaus, die mit einer kleineren Photonenenergie, also auch mit Gasentladungslampen, untersucht werden können [44]. XPS ist eine oberflächenempfindliche Methode, weil nur Elektronen aus einem Oberflächenbereich von etwa  $10 - 60 \text{ \AA}$  Tiefe aus der Probe ausdringen. Daher eignet sich die Core Level Photoemission gut zur Analyse der Struktur einer Oberfläche. Beispiele hierfür sind Untersuchungen von Adsorbaten [45] oder von chemischen Reaktionen auf Oberflächen [46] [47]. Für die Materialwissenschaft ist die Core Level Photoemission wegen ihrer Elementspezifität und der Sensitivität für die chemische Umgebung von großer Bedeutung. Die Anzahl der Innerschalenniveaus und ihre Bindungsenergien sind charakteristisch für ein bestimmtes Element. Verschiebungen von Bindungsenergien von Innerschalenniveaus, die durch eine Veränderung der chemischen Umgebung des Atoms entstehen, sind die Basis für die sogenannte Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). Außerdem liefern Photoelektronenspektren von Innerschalenniveaus Informationen über die Wechselwirkung der Elektronen im Atom.

### 3.3 Der Surface-Core-Level-Shift

Die Volumenzustandsdichte eines Materials unterscheidet sich von der Oberflächenzustandsdichte desselben Materials, weil die Koordinationszahl eines Atoms, das sich an der Oberfläche eines Festkörpers befindet, kleiner ist als die Koordinationszahl eines Volumenatoms. Die Dichte der Valenzbandelektronen ist in der Oberflächenregion größer als im Volumen. Oberflächenatome haben also eine andere strukturelle Umgebung als Volumenatome. Man erwartet daher, daß sich die Bindungsenergien eines Core Levels eines Oberflächenatoms von denen eines Volumenatoms unterscheiden. Diese Energieverschiebung (Chemical Shift) der Core Levels wird hauptsächlich durch die Verteilung der Valenzelektronen bestimmt. In der Oberflächenphysik ist dieser Surface Core-Level Shift (SCS) ein Werkzeug zur Untersuchung der Oberflächenkristallographie [48] oder der Oberflächensegregation [49] [50] [51].

Diese von der chemischen Umgebung eines untersuchten Atoms verursachten Energieverschiebungen wurden zum ersten Mal 1964 von Hagström et al. [52] beobachtet. Das erste Experiment, das einen SCS in einem Photoelektronenspektrum zeigt, wurde von Citrin et al. [53] durchgeführt. Es wurde mit Photoelektronenspektroskopie das  $\text{Au } 4f_{7/2}$ -Niveau bei verschiedenen Emissionswinkeln untersucht. Es entstand mit größer werdendem Emissionswinkel, also mit steigender Oberflächensensitivität, eine von der Volumenkomponente energetisch verschobene Oberflächenzustandsdichte. Ein Experiment von Duc et al. [54] zeigte erstmals getrennte Beiträge des Volumens und

der Oberfläche des  $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus von Wolfram mit einer Energieverschiebung von 300meV zwischen Oberflächen- und Volumenkomponente. Eine ausführliche Beschreibung für die Ursache von Energieverschiebungen von Rumpfniveaus findet man bei Mårtensson und Nilsson [55]. Erste Modelle zur Beschreibung der Energieverschiebungen gingen davon aus, daß die Bindungsenergie der Rumpfniveaus direkt in Beziehung steht zu der Ladung des untersuchten Atoms und dem Potential, dem dieses Atom durch die Ladung der anderen Atome des Systems ausgesetzt ist. Diese Modelle trafen nicht für alle untersuchten Systeme zu, da Konsequenzen, die durch die Entstehung eines Innerschalenlochs entstehen, wie z.B. Relaxationsprozesse, vollkommen vernachlässigt wurden.

### 3.3.1 Die (Z+1)-Näherung

Die Bindungsenergie eines Innerschalenniveaus ist definiert als die gesamte Energiedifferenz eines ionisierten (N-1 Elektronen) Endzustands und seinem Anfangszustand (N Elektronen) [55]. In diesem Sinn kann die Energieverschiebung Innerschalenbindungsenergien zweier Systeme A und B ausgedrückt werden als die Differenz der Bindungsenergien dieser Systeme.

$$\Delta E = (E_{final,A}(N-1) - E_{initial,A}(N)) - (E_{final,B}(N-1) - E_{initial,B}(N)). \quad (3.9)$$

Für die Bestimmung der Bindungsenergien dieser Innerschalenelektronen gibt es eine Näherung, die sogenannte “equivalent-core approximation” [33]. Hierbei nimmt man an, daß die räumliche Ausdehnung von Innerschalenelektronen im Vergleich zu Elektronen des Valenzbandes klein ist und daß die Innerschalenelektronen ganz weit innerhalb der Valenzelektronen lokalisiert sind. Dann kann die Ionisation eines Rumpfniveaus gut durch die hypothetische Addition eines Protons angenähert werden. Die Bindungsenergie ( $E_B$ ) des Innerschalenelektrons erhält man über die Bestimmung von Ionisierungspotentialen des Atoms mit der Ordnungszahl Z und des Atoms mit der Ordnungszahl  $Z+1$ , dem ein Proton hinzugefügt wurde. Dieses Modell wird deshalb auch oft (Z+1)-Näherung genannt.

Mit dieser Näherung wird z.B. die Bindungsenergie eines 1s-Niveaus von Lithium wie folgt bestimmt [33]. Um Lithium einfach zu ionisieren, benötigt man eine Ionisierungsenergie von 5.39eV. Das zweite Ionisierungspotential von Lithium beträgt 75.62eV. Man erhält so  $Li^{2+}$ . Das bedeutet, daß man eine Energie von 81.01eV benötigt, um  $Li^{2+}$  zu erzeugen. Um nun die Bindungsenergie des 1s Niveaus von Lithium zu bestimmen, muß man den Energiegewinn kennen, den man erhält, wenn man ein Elektron

in die 2s-Schale von Lithium, das ein Loch in der 1s-Schale besitzt, plaziert. An dieser Stelle setzt nun die (Z+1)-Näherung an.  $Li^{2+}$  (Ordnungszahl Z) wird durch  $Be^{2+}$  (Ordnungszahl (Z+1)) angenähert. Man nähert den Energiegewinn, den man erhält, wenn man ein Elektron in die 2s-Schale von  $Li^{2+}$  plaziert, an durch die erste negative Ionisationsenergie von  $Be^+$ . Diese beträgt 18.21eV. Wenn man diesen Wert von den 81.01eV subtrahiert, erhält man durch die (Z+1)-Näherung für die Bindungsenergie des 1s Niveaus von Lithium einen Wert von 62.8eV. Der experimentell bestimmte Wert für diese Bindungsenergie beträgt 64.8eV [33]. Der Unterschied dieser beiden Werte ist ein Maß für die Genauigkeit der (Z+1)-Näherung.

Die oben schon erwähnten Verschiebungen der Bindungsenergien der Rumpfniveaus von Oberflächen- und Volumenatomen (SCS) <sup>3</sup> findet man z.B. bei Iridium [56]. Hier verschiebt sich die Komponente des Rumpfniveaus der Oberfläche in Richtung kleinerer Bindungsenergie. Daß diese Komponente der Oberfläche zuzuschreiben ist, kann durch die Adsorption von  $H_2$  verifiziert werden, wodurch der Anteil von Iridiumatomen, die sich an der Oberfläche befinden, verringert wird. Bei  $H_2$  Adsorption verringert sich die Intensität des Oberflächenpeaks, während die Intensität des Volumenpeaks unverändert bleibt.

### 3.3.2 Die Theorie des SCS

Ein thermodynamisches Modell von Johansson und Mårtensson [49] liefert mit der (Z+1)-Näherung für die Bestimmung von Bindungsenergien in Metallen eine quantitative Analyse des SCS. Die Energieverschiebung eines Rumpfniveaus zwischen einem freien Atom und einem Atom im metallischen Zustand ( $E_{C,E_F}^B(Z)^{atom-metal}$ ) <sup>4</sup> ist danach

$$E_{C,E_F}^B(Z)^{atom-metal} = I(Z+1) + E_{coh}^B(Z+1) - E_{coh}^B(Z) + E^B(Z+1, Z), \quad (3.10)$$

wobei  $E_{coh}^B$  die kohäsive Energie ist und  $E^B(Z+1, Z)$  die Lösungswärme des Metalls mit der Ordnungszahl (Z+1) in das Metall mit der Ordnungszahl Z ist. Der Index B steht für das Volumen (Bulk), und  $I(Z+1)$  ist die Ionisierungsenergie des Ions mit der Ordnungszahl Z+1.

Ähnlich erhält man für die Bindungsenergie eines Atoms an der Metalloberfläche

<sup>3</sup>Der SCS ist definiert als  $\Delta E = E_B(Surface) - E_B(Bulk)$

<sup>4</sup>C=Core (Rumpfniveau), die Bindungsenergien der Rumpfniveaus vom freien Atom und vom Atom im metallischen Zustand sind bezogen auf die Fermienergie  $E_F$

$$E_{C,E_F}^S(Z)^{atom-metal} = I(Z+1) + E_{coh}^S(Z+1) - E_{coh}^S(Z) + E^S(Z+1, Z). \quad (3.11)$$

Hierbei steht der Index S für die Oberfläche (Surface).

Johansson und Mårtensson erhalten dann mit der Annahme  $E_{coh}^S \approx 0.8E_{coh}^B$  für den SCS

$$\Delta^{SB} \approx 0.2[E_{coh}^B(Z+1) - E_{coh}^B(Z)] + [E^S(Z+1, Z) - E^B(Z+1, Z)]. \quad (3.12)$$

Hier kann der zweite Term vernachlässigt werden, da die Lösungswärme nur ein kleiner Bruchteil der kohäsiven Energie ist. Man erhält also

$$\Delta^{SB} \approx 0.2[E_{coh}^B(Z+1) - E_{coh}^B(Z)]. \quad (3.13)$$

In diesem Modell ergibt sich also die Größe des SCS durch die Differenz zweier kohäsiver Energien.

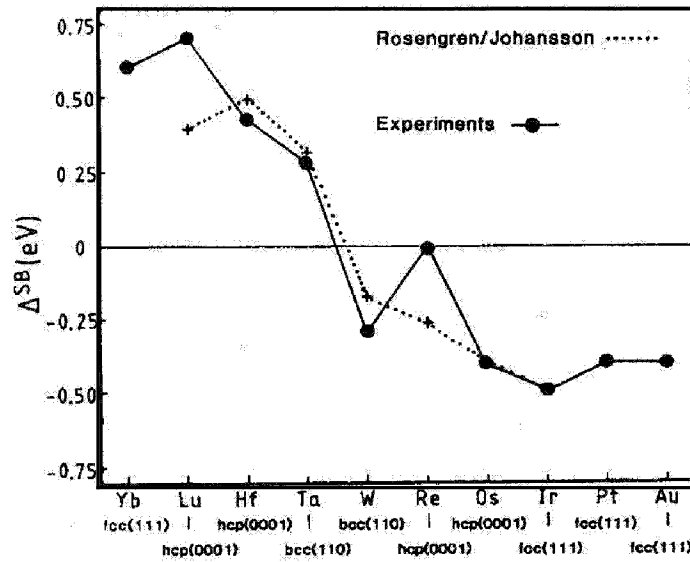


Abbildung 3.4: SCS für 5d Metalle [57]

Die Werte für den SCS von 5d Übergangsmetallen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei positiver Bindungsenergie bedeutet ein negativer SCS, wie bei Wolfram, daß die Oberflächenkomponente eine kleinere Bindungsenergie besitzt als die Volumenkomponente.

# Kapitel 4

## Experimentelles

### 4.1 Das Photoemissionsexperiment

Die Messungen wurden am Elektronenspeicherring DELTA in Dortmund an dem Undulator U250 durchgeführt. Das Photoemissionsexperiment (Abb. 4.1) besteht aus einer Photoemissionskammer, in der die Messung stattfindet, einer Präparationskammer, in der die untersuchten Wolframkristalle für die Messungen vorbereitet werden und dem Elektronenspektrometer, das in Kapitel 4.2 beschrieben wird.

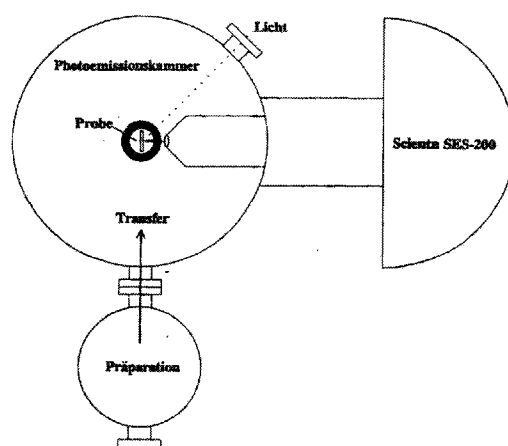


Abbildung 4.1: Photoemissionsexperiment mit Meßkammer, Präparationskammer und Elektronenspektrometer [172].

In der Präparationskammer befindet sich ein LEED-System <sup>1</sup> zur Analyse der Ober-

---

<sup>1</sup>Low-Electron-Energy-Diffraction

fläche der Kristalle. Die Probe wird mit einer Transferstange aus der Präparationskammer in die darunterliegende Photoemissionskammer vor das Elektronenspektrometer gefahren. Der Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  in beiden Kammern wird durch den Einsatz von Ionengetterpumpen und einer Titansublimationspumpe erreicht. In der Photoemissionskammer befinden sich zwei Elektronenstoßverdampfer für Kupfer und Kobalt. Ihnen gegenüber befindet sich ein Schwingquarz zur Schichtdickenmessung. Bei der Präparation von Cu- bzw. Co-Schichten steigt der Druck in der Kammer auf  $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  an. Der Probenmanipulator kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.

## 4.2 Das Elektronenspektrometer

Das hochauflösende Elektronenspektrometer SES-200 von Scienta Instruments besteht aus einem hemisphärischen Energieanalysator und einem elektrostatischen Linsensystem (vgl. Abb. 4.2).

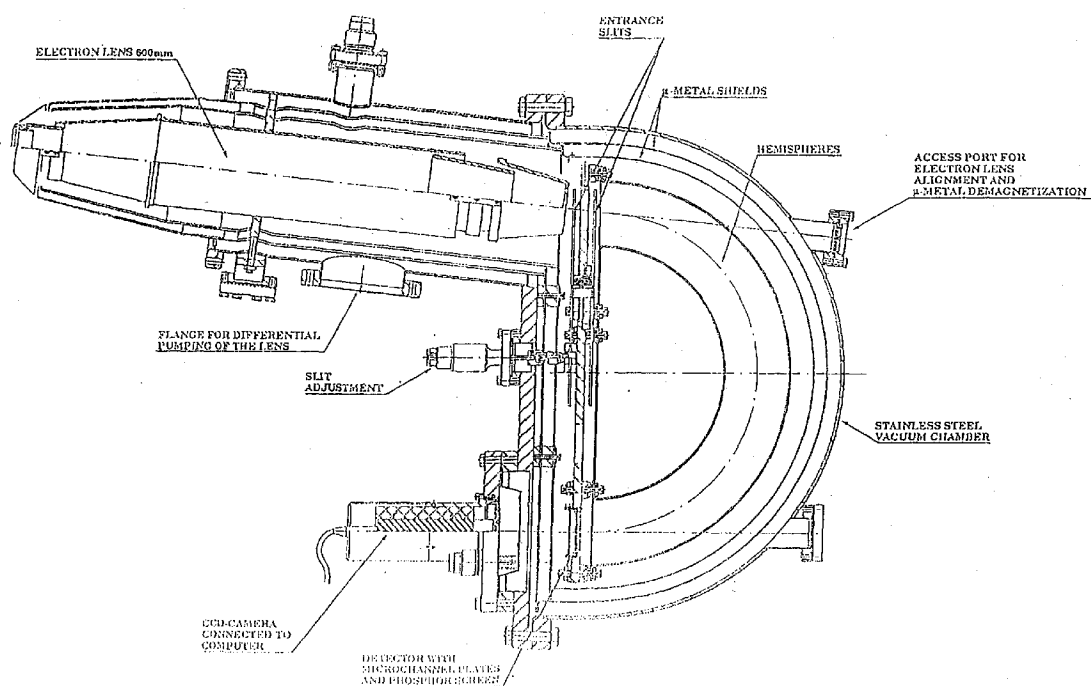


Abbildung 4.2: Elektronenspektrometer SES-200 [58]

Das Linsensystem verzögert die kinetische Energie der Elektronen, bevor sie in den Analysator gelangen, auf eine Energie, die sogenannte Passenergie  $E_P$ . Die Linse bil-

det einen Punkt der zu untersuchenden Probe auf den Eintrittsspalt des Analysators ab. Das Linsensystem kann in zwei verschiedenen Betriebsarten arbeiten. Im ortsaufgelösten oder im winkelaufgelösten Modus. Im ortsaufgelösten Modus befinden sich Elektronen auf dem gleichen Punkt der Eintrittsspaltebene des Analysators, die von demselben Punkt der Probe emittiert wurden. Der Detektor liefert dann ein energie- und ortsaufgelöstes Bild. Wenn das Linsensystem im winkelaufgelösten Modus arbeitet, werden Elektronen, die unter verschiedenen Winkeln von der untersuchten Probe emittiert werden, auf verschiedene Punkte des Detektors fokussiert. Der Detektor liefert dann ein zweidimensionales Bild: Die Winkelverteilung der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie. Die Winkelauflösung ist besser als  $0.2^\circ$  in dem zentralen Bereich von  $\pm 4^\circ$  des Detektors. In UPS Untersuchungen des  $Xe5p_{3/2}$  Spektrums in der Gasphase wurde eine Energieauflösung des Spektrometers, die besser als 2.7meV ist, bei einer Passenergie von 2eV bestimmt. In Abbildung 4.3 ist ein solches zweidimensionales Bild dargestellt. Es zeigt die Winkelverteilung der Photoelektronen des Valenzbandes eines Wolframkristalls mit einer (110) Oberfläche in Abhängigkeit von der kinetischen Energie bei einer Photonenenergie von 56eV.

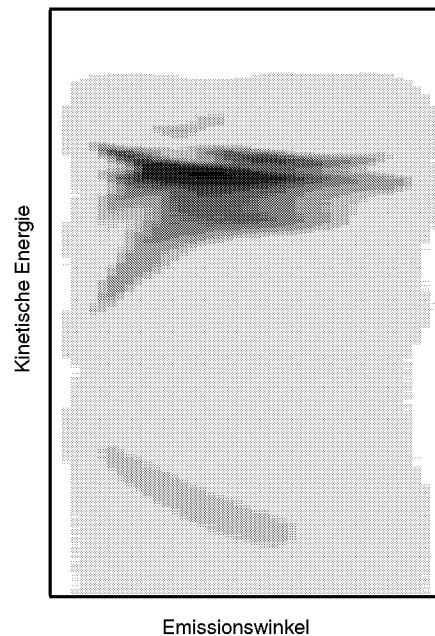


Abbildung 4.3: Winkelverteilung der Valenzbandelektronen von W(110) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen. Die Photonenenergie beträgt 56eV.

Der Analysator besteht aus zwei elektrostatischen Hemisphären, deren mittlerer Radius  $r_0 = 200\text{mm}$  beträgt. Am Anfang des Analysators befindet sich eine Herzog-Platte, welche den Einfluß der Randfelder der beiden Hemisphären auf die Elektronen ausgleicht. Im Analysator wird der Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt abgebildet. Man kann verschiedene Eintrittsspalte des Analysators wählen. Die Breite des Spaltes beeinflusst sowohl die Intensität als auch die Auflösung. Höhere Auflösung wird durch engere Spalte erreicht, was allerdings die Zählrate der Elektronen, also die Intensität reduziert. In dem hemisphärischen Analysator findet eine Energiedispersion der Elektronen statt. So gelangen Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie, die im Bereich der Passenergie  $E_P$  liegt, an eine bestimmte Stelle des Detektors, die durch ein Detektorfenster als Austrittsspalt definiert werden kann. Die Passenergie ist definiert durch die Differenz der Spannungen zwischen äußerer und innerer Hemisphäre. Das bedeutet, daß Elektronen mit höherer oder niedrigerer kinetischer Energie als  $E_P$  auf eine andere Stelle des Detektors treffen. Mit Hilfe des zweidimensionalen Detektionssystems können dann Elektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie detektiert werden. Die Größe der Dispersion hängt von der Passenergie ab. Es gilt

$$D = \frac{2r_0}{E_P} = \frac{400\text{mm}}{E_P(\text{eV})}, \quad (4.1)$$

$r_0$  ist der mittlere Radius des Analysators.

Weitere Informationen zum Elektronenspektrometer SES-200 findet man in [58], [59] und [60].

Im Detektor wird durch zwei Multi-Channel-Plates die Intensität der Elektronen erhöht. Die Elektronen gelangen dann auf einen Phosphorschirm und lösen dort Lichtblitze aus, die mit einer Kamera aufgenommen werden. Die daraus resultierende Information wird im Computer als elektrisches Signal zur Bestimmung der kinetischen Energien der Elektronen verarbeitet.

## 4.3 Probe und Probenpräparation

### 4.3.1 Der Wolframkristall

Das Übergangsmetall Wolfram wurde 1783 von Fausto und Juan J. de Elhuyar in Spanien entdeckt. Wolfram besitzt den höchsten Schmelzpunkt (3700K) von allen Metallen und verdampft erst ab einer Temperatur von 5960K bei Normaldruck. Ein Wolframeinkristall besitzt eine kubisch körperzentrierte Kristallstruktur (bcc) mit einer Gitterkonstante von  $3.16\text{\AA}$ .

Wolfram geht kaum Legierungen mit 3d Übergangsmetallen ein. Daher wird Wolfram oft als Substrat für Kobalt oder Kupfer verwendet. Auf einer W(110) Oberfläche lassen sich sehr gut fcc- (Cu) und hcp- (Co) Filme stabilisieren.

### 4.3.2 Der Wolframkristallhalter

An den Kristallhalter werden extreme Temperaturanforderungen gestellt. Bei der Reinigung der Wolframkristalle ist der Kristallhalter Temperaturen von über 2000K ausgesetzt. Daher besteht der Kristallhalter aus einer Wolframplatte.

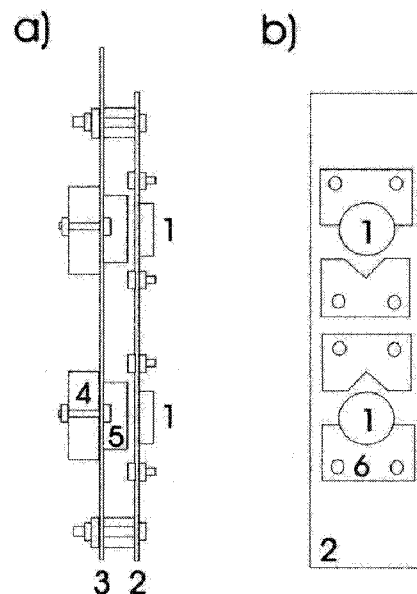


Abbildung 4.4: Schema des Kristallhalters. a): Seitenansicht, b): Vorderansicht

Abbildung 4.4 zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Kristallhalter. Rechts ist der eigentliche Kristallhalter (2) von vorne gezeigt. Auf diesem Halter kann man zwei Kristalle (1) befestigen. Die Kristalle haben einen Durchmesser von 11mm und sind etwa 2mm dick. Seitlich um den Kristall herum befindet sich eine Nut. In diese Nut können die dünnen Wolframplättchen (6) hineingeschoben werden und so den Kristall auf dem Kristallhalter befestigen. Auf der linken Seite der Abbildung ist der gesamte Probenhalter von der Seite dargestellt. (2) ist wieder der eigentliche Probenhalter von

der rechten Seite der Abbildung. Der Kristallprobenhalter ist durch Keramikplättchen elektrisch isoliert an der Tantalplatte (3) befestigt. An dieser Tantalplatte befinden sich zwei aus 0.2mm Durchmesser Wolframdraht bestehende Glühwendeln (4), die sich direkt gegenüber den Kristallen befinden. Die zur Probenheizung benötigte Temperatur von über 2000K wird durch eine Elektronenstoßheizung erreicht. Dazu wird zwischen der Probe und der Glühwendel ein Potential von ca. 1200V erzeugt. Durch die Glühemission der Elektronen (220mA) wird der Kristall in kürzester Zeit auf die benötigte Temperatur erhitzt. Der Kristall ist für die Elektronenstoßheizung elektrisch isoliert aufgehängt. Zwischen der Tantalplatte (3) und dem eigentlichen Probenhalter (2) befinden sich jeweils um die Glühwendel herum zwei Abschirmungen (5) die dafür sorgen, daß während der Elektronenstoßheizung die Elektronen genau auf die Probe fokussiert werden, da die Spannung von +1200V auf dem gesamten Kristallhalter (2) anliegt.

### 4.3.3 Präparation des Wolframkristalls

Um einen sauberen Wolframkristall zu erhalten, wird der Kristall zunächst 24 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre von  $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bei einer Temperatur von 1400K geglüht. Dabei segregiert der sich im Volumen des Wolfram befindliche Restkohlenstoff an die Oberfläche und kann dann nach Oxidation desorbiert werden. Bei einer höheren Temperatur kommt es zu einer unerwünschten Lösung von Kohlenstoff in Wolfram. Abschließend wird der Sauerstoff an der Wolframoberfläche durch ein kurzes Erhitzen ("Flashen") der Probe auf 2100K entfernt. Die erfolgreiche Reinigung der Wolframkristalle konnte durch LEED-Aufnahmen und Core-Level Spektroskopie der  $4f_{7/2}$ -Niveaus von Wolfram nachgewiesen werden. Die Wolfram Oberfläche reagiert empfindlich auf den Wasserstoffpartialdruck im Restgas. Das machte sich durch eine Abnahme der Intensität des Oberflächenpeaks im Spektrum des  $4f_{7/2}$ -Niveaus nach ca. einer  $\frac{3}{4}$  Stunde bemerkbar. Der Wasserstoff konnte durch ein leichtes Erhitzen der Probe auf 600K desorbiert werden. Bei dieser Temperatur wird die Oberfläche des Wolframkristalls nicht durch segregierenden Kohlenstoff verunreinigt.

## 4.4 Epitaktisches Wachstum

### 4.4.1 Epitaxie von Metallen auf Metallen

Epitaktisches Wachstum bezeichnet das orientierte Kristallwachstum auf einem Substrat. Voraussetzung dafür ist, daß das Substrat selbst einkristallin ist. Die Art des

Wachstums eines Elements auf einem Substrat kann mit Hilfe eines thermodynamischen Kontinuummodells [61] aus den freien Grenzflächenenergien bestimmt werden. Epitaktisches Wachstum eines Elements auf einem Substrat führt zu einer Änderung der Oberflächenenergie. Es gilt

$$\Delta\sigma = \sigma_{El} + \sigma_{Gr} - \sigma_{Sub}. \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $\Delta\sigma$  die Änderung der Oberflächenenergie und  $\sigma_{El}$ ,  $\sigma_{Gr}$  und  $\sigma_{Sub}$  die Oberflächenenergien des Elements, das auf dem Substrat aufwächst, der Grenzfläche und des Substrats.  $\sigma_{Gr}$  enthält die Verzerrungsenergie des aufwachsenden Elements und die Bindung an das Substrat. Wenn  $\Delta\sigma \leq 0$  ist, wächst das Element lagenweise auf. Dabei muß für jede neu gebildete Atomlage  $\Delta\sigma \leq 0$  gelten. Das verlangt eine geringe Verzerrungsenergie des aufwachsenden Elements. Dieses Wachstum nennt man auch Frank van der Merwe Wachstum. Es ist aber auch möglich, daß dieses Wachstum nur bis zu einer kritischen Bedeckung vorherrscht. Ab dieser kritischen Bedeckung könnte dann wegen der größer werdenden Verzerrungsenergie  $\Delta\sigma > 0$  gelten. Das würde bedeuten, daß dann dreidimensionales Wachstum einsetzt. Dieses Wachstum nennt man Stranski-Krastanov Wachstum. Wenn  $\Delta\sigma > 0$  ist, gibt es das sogenannte Inselwachstum, das auch Volmer-Weber Wachstum genannt wird.

Wolfram besitzt eine sehr große Oberflächenenergie ( $\sigma_W = 2.9 \frac{J}{m^2}$ ) [62]. Wolfram eignet sich daher sehr gut als Substrat für ein lagenweises Wachstum von Kobalt, das eine kleine Oberflächenenergie von  $\sigma_{Co} = 2.0 \frac{J}{m^2}$  [63] besitzt. Außerdem weisen W(110) Oberflächen wegen der hohen Koordination der Oberflächenatome den Vorteil atomarer Glattheit auf, was unerwünschte Rekonstruktionen des Substrats verhindert. Dieses Lagenwachstum wurde in verschiedenen AES- und RHEED-Experimenten nachgewiesen [64] [65] [66].

Kobalt durchläuft auf dem Wolframsubstrat in Abhängigkeit der Co Schichtdicke wegen der großen Gitterfehlانpassung entlang der Wolfram [001]-Richtung von über 20 Prozent [62] verschiedene Gitterüberstrukturen [67]. In dem für diese Arbeit interessanten Bereich von 0 bis 0.5 Monolagen wächst Kobalt pseudomorph auf [62]. Im Bereich zwischen 0.7 und 4 Monolagen erkennt man im LEED Experiment eine 8-fache bzw. 7.2-fache Überstruktur. Im Bereich zwischen 4 und 10 Monolagen entsteht eine leicht verzerrte Co hexagonale Struktur, die ab 10 Monolagen zur hexagonalen Kristallstruktur von Co relaxiert [62].

### 4.4.2 Zweidimensionales Lagenwachstum

Die am weitesten verbreitete Technik, um zweidimensionales Lagenwachstum zu betrachten, sind Beugungstechniken [68] [69] [70] [71]. Intensitätsoszillationen in RHEED- und TEAS-Experimenten liefern eindeutige Beweise für das Lagenwachstum. Die ersten RHEED-Experimente wurden an Halbleitern durchgeführt, später wurden auch deutliche Oszillationen beim Wachstum von Metall auf Metallsubstraten gesehen [69] [72] [73]. Mit TEAS wurde das Wachstum im zweidimensionalen Modus von Xenon-Filmen auf einer Pt(997) Oberfläche untersucht [74]. Hier entspricht jedes Intensitätsmaximum einer Xenonlage [69] [70] [75] (vgl. Abb. 4.5).

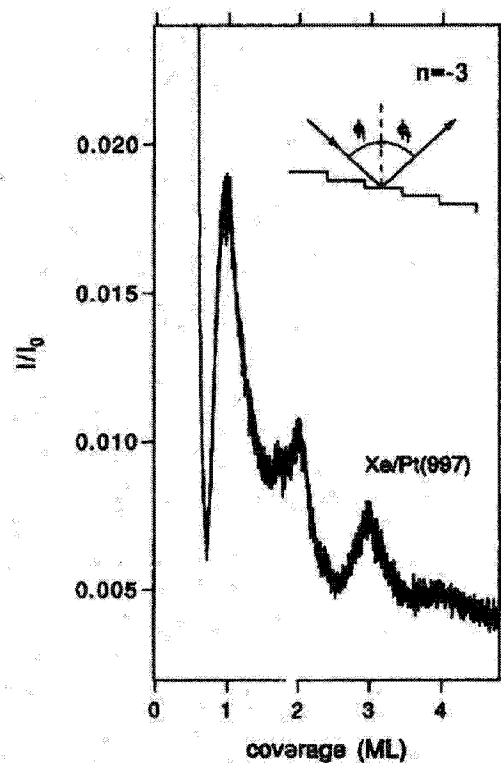


Abbildung 4.5: Gestreute He Intensität in einem TEAS-Experiment als Funktion der Xe Bedeckung auf einer Pt(997) Oberfläche [7].

Bei einem idealen zweidimensionalen Lagenwachstum wird mit dem Start einer neuen Lage erst begonnen, wenn die vorherige Lage vollständig gebildet ist. Wenn eine

Lage komplett gebildet ist, besitzt die Oberfläche ein Minimum in der Stufendichte. Das bedeutet, daß die Oberfläche optimal reflektiert, und man erhält ein Maximum der spekularen Intensität. Wenn eine neue Lage zur Hälfte gebildet ist, besitzt die Oberfläche ein Maximum an Defekten wie Stufenkanten. Das zeigt sich an einem Minimum in der Reflektivität.



# Kapitel 5

## Geometrische und elektronische Struktur der Kristalle

### 5.1 Die geometrische Struktur

Kristalle mit einer vizinalen Oberfläche besitzen eine Oberfläche, die leicht (um wenige Grad) schräg gegen eine niedrig indizierte, stabile Flächenorientierung geschnitten ist. Dadurch kommt es zu einer Ausbildung periodischer Abfolgen niedrig indizierter Terrassen und Stufen, wobei die Stufen monoatomar sein können.

In dieser Arbeit wurden ein Wolframkristall mit einer glatten (110) Oberfläche und drei Wolframkristalle mit vizinalen Oberflächen untersucht. In Abbildung 5.1 (a) ist die geometrische Struktur eines dieser Kristalle mit einer vizinalen Oberfläche dargestellt. In diesem Fall wurde der Kristall mit der glatten (110) Oberfläche unter einem Winkel von  $6^\circ$  geschnitten. Es sollen dann Terrassen entstehen, die 11 Atome breit sind, und von Stufen monoatomarer Höhe getrennt sind. Die Breite einer Terrasse ist abhängig von der Größe des Winkels unter dem der Kristall mit der glatten Oberfläche geschnitten wird. Jede einzelne Terrasse besitzt (110) Orientierung, also die gleiche Orientierung wie der ebenfalls untersuchte Wolframkristall mit der glatten (110) Oberfläche. Bei dem gestuften Kristall aus Abbildung 5.1 (a) liegen die Stufen in (100) Richtung. Die beiden anderen Wolframkristalle mit den vizinalen Oberflächen wurden unter Winkeln von  $7^\circ$  bzw.  $4^\circ$  geschnitten. Ihre Stufen liegen in (110)- bzw. (111)- Richtung. Auch hier bestehen die Terrassen aus jeweils 11 Atomreihen. In Abbildung 5.1 (b) ist eine Aufsicht auf die vizinalen Wolframkristalle gezeigt. Es sind alle drei vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (100)-, (110)- und (111)-Richtung dargestellt. Die weißen Kreise stellen die Atome eines Teils der unteren Terrasse dar,

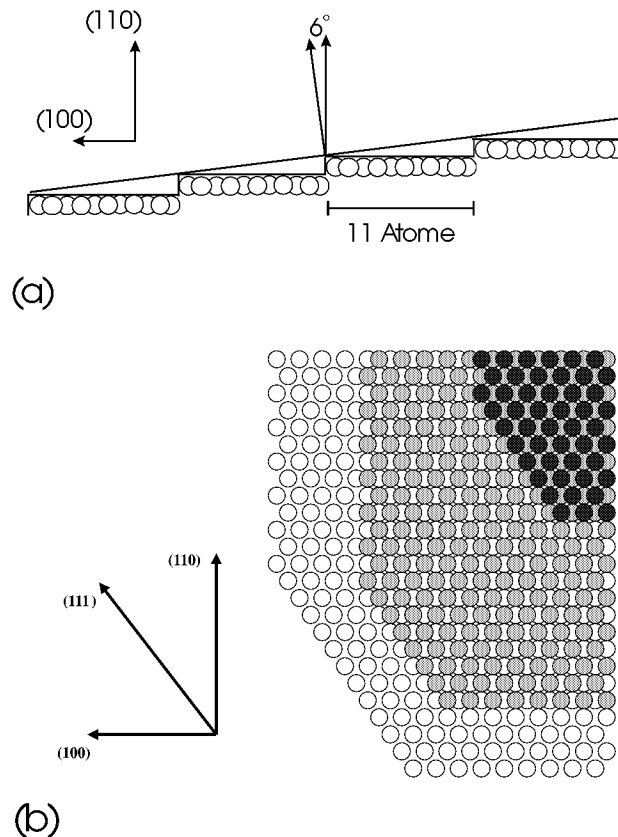


Abbildung 5.1: (a): Geometrische Struktur einer vizinalen W(110) Oberfläche. Die Stufenkanten liegen in (100)-Richtung. Der Winkel zwischen der makroskopischen Oberfläche und der Normalen der (110) Terrassen beträgt  $6^\circ$ . (b): Aufsicht auf die vizinalen Kristalle mit den Stufenkanten in (100)-, (110)- und (111)-Richtung. Eine Terrasse besteht jeweils aus 11 Atomreihen, die Terrassen sind farblich voneinander unterschieden.

die grauen Kreise stellen die mittlere Terrasse dar, und die schwarzen Kreise stellen einen Teil der oberen Terrasse dar. An der mittleren Terrasse (graue Kreise) sieht man, daß in allen drei Richtungen die Terrasse jeweils 11 Atomreihen breit ist.

### 5.1.1 Niederenergetische Elektronenstreuung an einer vizinalen W(110) Oberfläche

LEED ist die am häufigsten angewandte Methode zur strukturellen Untersuchung periodischer Kristalloberflächen. LEED dient zur Bestimmung der langreichweitigen Ordnung von periodischen Oberflächenstrukturen. Die Entdeckung von Interferenzeffekten

von an Kristallen gestreuten Elektronen steht in Beziehung zur Entwicklung der Quantenmechanik. L. de Broglie [76] postulierte 1924 die Wellennatur von Materie. Er setzte den Fluß von Teilchen in Beziehung zu einer Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (5.1)$$

Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Masse und  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens. Eine erste Veröffentlichung von Beugungsexperimenten von Elektronen erschien 1927 mit dem Titel “Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel” von Davisson und Germer [77].

Ein Elektronenstrahl fällt senkrecht zur Oberfläche auf die zu untersuchende Probe. Die elastisch gestreuten Elektronen zeigen dann auf einem fluoreszierenden Schirm ein Beugungsmuster. Elastisch gestreute Elektronen sind für das Studium von Oberflächen geeignet, da sie bei einer Energie von etwa 100eV weniger als  $\frac{1}{10}$  Nanometer in die Probe eindringen und so das Beugungsmuster nur durch Atome, die sich an der Oberfläche befinden, bestimmt ist [78]. Wenn der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche einfällt, spiegelt das Beugungsmuster direkt die Symmetrie des reziproken Raums wieder und eine Analyse des Musters liefert die Größe und Form der Einheitszelle im realen Raum. Sehr scharfe Spots auf dem fluoreszierenden Schirm zeigen einen sehr hohen Grad der langreichweitigen Ordnung der Oberfläche an [79].

Eine LEED-Aufnahme eines Kristalls mit einer vizinalen Oberfläche zeigt eine charakteristische Aufspaltung der Spots bei bestimmten LEED-Energien [80]. Man kann die Breite der Terrasse und die Höhe der Stufen einer vizinalen Oberfläche aus der LEED-Aufnahme bestimmen [81]. Dazu muß man die Größe der Aufspaltung des Spots und die Energie, bei der die aufgespaltenen Spots die gleiche Intensität besitzen, bestimmen. Für den 0. Ordnung Spot und eine kleine Aufspaltung des Spots gilt für den Aufspaltungswinkel  $\phi$

$$\phi = \frac{1}{k} * \frac{2\pi}{T} =: \frac{t}{k}; \quad (5.2)$$

hierbei ist  $T$  die Breite der Terrasse und  $k$  der Impuls der Elektronen. Es wurde ein reziproker Vektor  $t := \frac{2\pi}{T}$  definiert, der in Beziehung zu der Periodizität der Stufen steht. Die Terrassenbreite  $T$  kann aus dem Verhältnis des Abstands zweier regulärer Spots  $nt=g$  zur Aufspaltung des Spots bestimmt werden. Es gilt dann

$$T = n * \frac{2\pi}{g} = n * a. \quad (5.3)$$

Hier ist  $a$  ein Abstand im realen Raum, und  $g$  ist ein reziproker Gittervektor. Die Terrassenbreite wird also in Einheiten eines Gitterabstands bestimmt. Die LEED-Energie, bei der die aufgespaltenen Spots die gleiche Intensität besitzen, hängt mit der Phasenbedingung  $2d = s\lambda$  zusammen. Hierbei ist  $d$  die Höhe der Stufen und  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen. Für ganzzahlige Werte von  $s$  sind die von verschiedenen Terrassen zurückgestreuten Elektronen “in Phase”, und es ist keine Aufspaltung zu sehen. Es gilt dann für den Wert der LEED-Energie bei einer Aufspaltung des 0. Ordnung Spots mit gleichen Intensitäten (halbzahliger Wert für  $s$ ) mit  $\lambda = \frac{2d}{s}$  und  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}}$  ( $\lambda$  ist die Wellenlänge der Elektronen in Angström)

$$E_{LEED} = \frac{150s^2}{4d^2}. \quad (5.4)$$

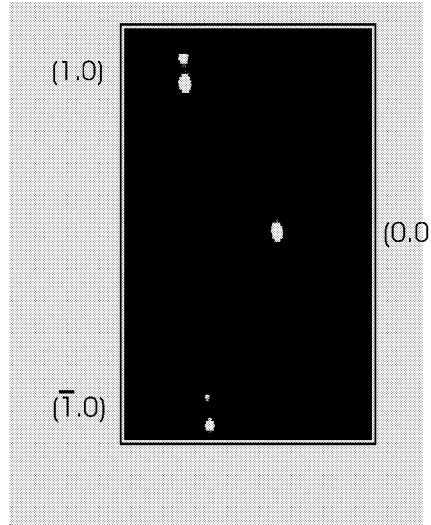


Abbildung 5.2: LEED-Aufnahme einer vizinalen W(110) Oberfläche mit Stufenkanten in (110)-Richtung. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt 147eV

In Abbildung 5.2 ist eine LEED-Aufnahme einer vizinalen W(110) Oberfläche mit Stufenkanten in (110)-Richtung dargestellt. Die LEED-Energie beträgt 147eV. Die Abbildung zeigt den aufgespaltenen (1.0)-Spot, den aufgespaltenen ( $\bar{1}.0$ )-Spot und den (0.0)-Spot. Bei einer LEED-Energie von  $155 \pm 5\text{eV}$  besaß der aufgespaltene (0.0)-Spot dieselbe Intensität in beiden Spots. Mit  $s=4.5$  wurde eine Stufenhöhe von  $d = 2.21 \pm 0.04\text{\AA}$  bestimmt. Der erwartete Wert für die Höhe einer einatomigen Stufe einer nicht relaxierten W(110)-Oberfläche beträgt  $\frac{a_0}{\sqrt{2}} = 2.235\text{\AA}$ . Für die Terrassenbreite

wurde dann mit  $n=11$  und  $g = \frac{4\pi}{a_0}$  ein Wert von  $17.38\text{\AA}$  bestimmt. Somit besteht eine Terrasse aus 11 Atomreihen. Mit Hilfe der LEED-Aufnahmen und obigen Berechnungen wurde also gezeigt, daß die hier verwendeten Kristalle mit den vizinalen Oberflächen aus Terrassen bestehen, die durch monoatomare Stufen getrennt sind.

## 5.2 Die elektronische Struktur der flachen und gestuften Oberflächen

Die elektronischen Eigenschaften von Wolfram sind schon vielfach untersucht worden. Verschiedene Oberflächen von Wolfram wurden mit den verschiedensten Methoden wie Ultravioletter Valenzband Photoemission [82] [83] [84] [85], Inverser Photoemission [86] [87] [88], Sekundärelektronenemission [83] [89], XPS [90] [91] und Oberflächen-Core-Level-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung [92] [93] [94] untersucht.

Wolfram besitzt eine bcc-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von  $3.16\text{\AA}$ .

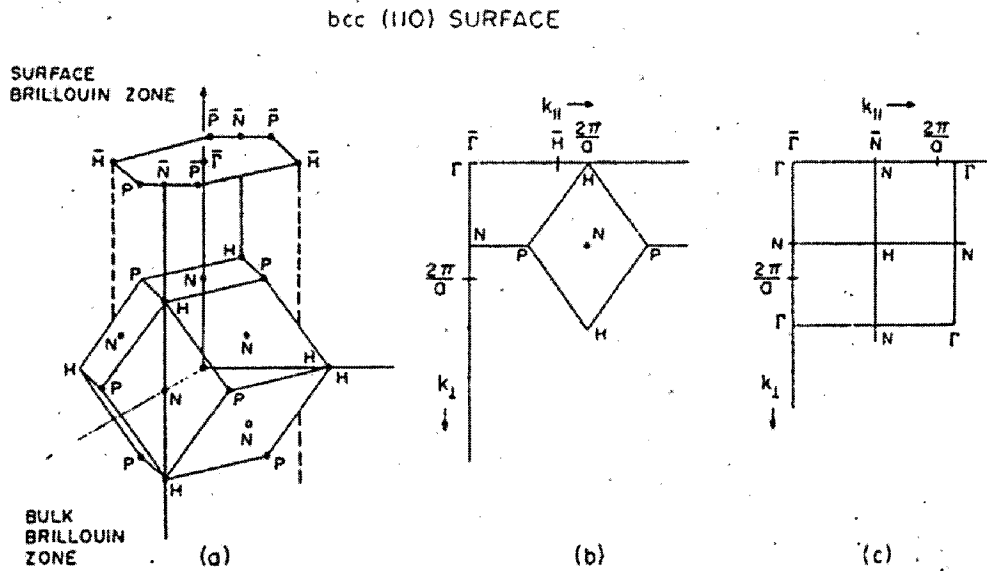


Abbildung 5.3: (a): BZ und OBZ einer (110) Oberfläche eines bcc-Kristalls, (b) und (c) zeigen einen Schnitt durch die BZ, (b) entlang der Richtung  $\bar{\Gamma} \bar{H}$  der OBZ und (c) entlang der Richtung  $\bar{\Gamma} \bar{N}$  der OBZ [95].

In Abbildung 5.3 ist die Brioullinzone (BZ) und die (110) Oberflächenbrioullinzone (OBZ) eines bcc-Gitters dargestellt. In Abbildung 5.4 ist die skalar relativistisch mit

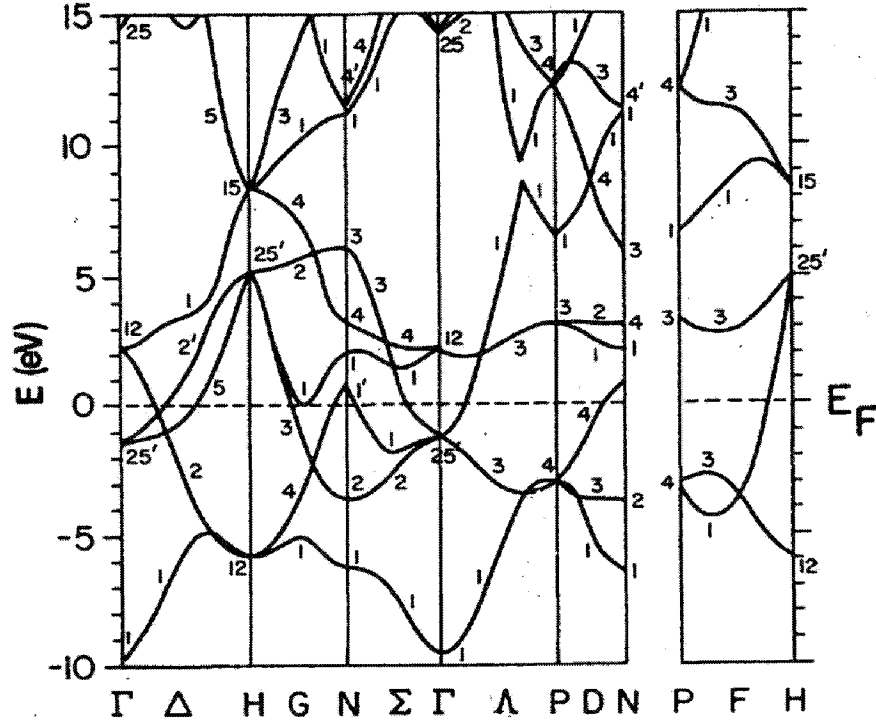


Abbildung 5.4: Theoretisch berechnete Bandstruktur von Wolfram [97]

der LAPW-Methode berechnete Bandstruktur von Wolfram dargestellt.

Eine Interpretation von winkelaufgelösten Photoelektronenspektren von W(110) ist nicht trivial [96], da die Energieverteilungskurven eine Superposition verschiedener Beiträge sind. Das sind direkte Übergänge von Volumenzuständen, Emission von zweidimensionalen Oberflächenzuständen und Oberflächenresonanzen.

Wann man bei den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen von Terrassen auf einer (110) Oberfläche und wann man z.B. von einer (610) Oberfläche reden muß, ist nicht ganz eindeutig. Mit Hilfe der Kohärenzlänge der Elektronen gäbe es eine Möglichkeit, dieses zu erklären. Wenn die Breite der Terasse im Vergleich zu der Kohärenzlänge groß ist, dann bemerkt die Wellenfunktion eines Elektrons, welches in der Mitte der Terasse platziert ist, die Stufenkanten nicht, und man müßte dann von Terrassen auf einer Oberfläche sprechen. Wenn hingegen die Terrassenbreite kleiner als die Kohärenzlänge ist, wird die Wellenfunktion durch die Stufen beeinflusst, und man müßte dann z.B. von einer (610) Oberfläche sprechen. Die Wellenfunktion einer vizinalen Oberfläche wird durch zwei Periodizitäten bestimmt (vgl. Abb. 5.5): Einmal durch das Übergitter der Stufen (Abb. 5.5a) und zum anderen durch die atomare Korrugation der Terrassen

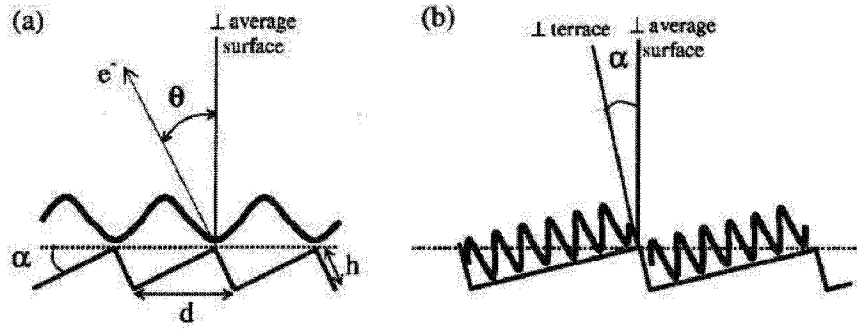


Abbildung 5.5: Darstellung zweier Modelle für die Wellenfunktion auf einer vizinalen Oberfläche [98]

(Abb. 5.5b). Ortega et al. [98] bestimmten durch Untersuchungen des Cu Oberflächenzustands mit winkelaufgelöster Photoemission an einer vizinalen Cu(111) Oberfläche eine charakteristische Breite der Terrassen von acht Atomreihen bzw. 17 Ångström, bei der die Beschreibung der Oberflächenwellenfunktion von einer durch die Stufen bestimmten zu einer durch die Terrassenkorrugation bestimmten Beschreibung wechselt. Diese Breite ist allerdings kleiner als die Kohärenzlänge der Elektronen auf einer flachen Terrasse (ca. 30 Å [99] [100]). Also könne man hier nicht mit der Kohärenzlänge der Elektronen argumentieren. Diese charakteristische Breite entspräche aber ungefähr einem minimalen Wellenvektor  $G_{min.}$ , der zu einer Kopplung zwischen einem Oberflächenzustand und einem Volumenzustand führt. Eine kleine Terrassenbreite, also ein kleiner Abstand im realen Raum, entspricht einem großen Gittervektor  $G$  im reziproken Raum. In diesem Fall kann ein Oberflächenzustand auf der Terrasse, der in der Bandlücke der Volumenbandstruktur liegt, vom Bandminimum bei  $k_{||} = 0$  an einen Volumenzustand am Rand der Bandlücke über den Gittervektor  $G$  koppeln. Das bedeutet, daß bei einer solch kleinen Terrassenbreite (kleiner als 17 Å) die Stufen für die Oberflächenwellenfunktion dominant sind. Bei einer Terrassenbreite, die größer als 17 Å ist, kann ein Oberflächenzustand nicht an den Volumenzustand koppeln, und die Terrasse selbst dominiert die Oberflächenwellenfunktion.

### 5.2.1 EDC's für verschieden Photonenenergien

In Abbildung 5.6 sind für vier verschiedene Photonenenergien winkelabhängige Energieverteilungskurven des Wolframkristalls mit der glatten (110) Oberfläche dargestellt.

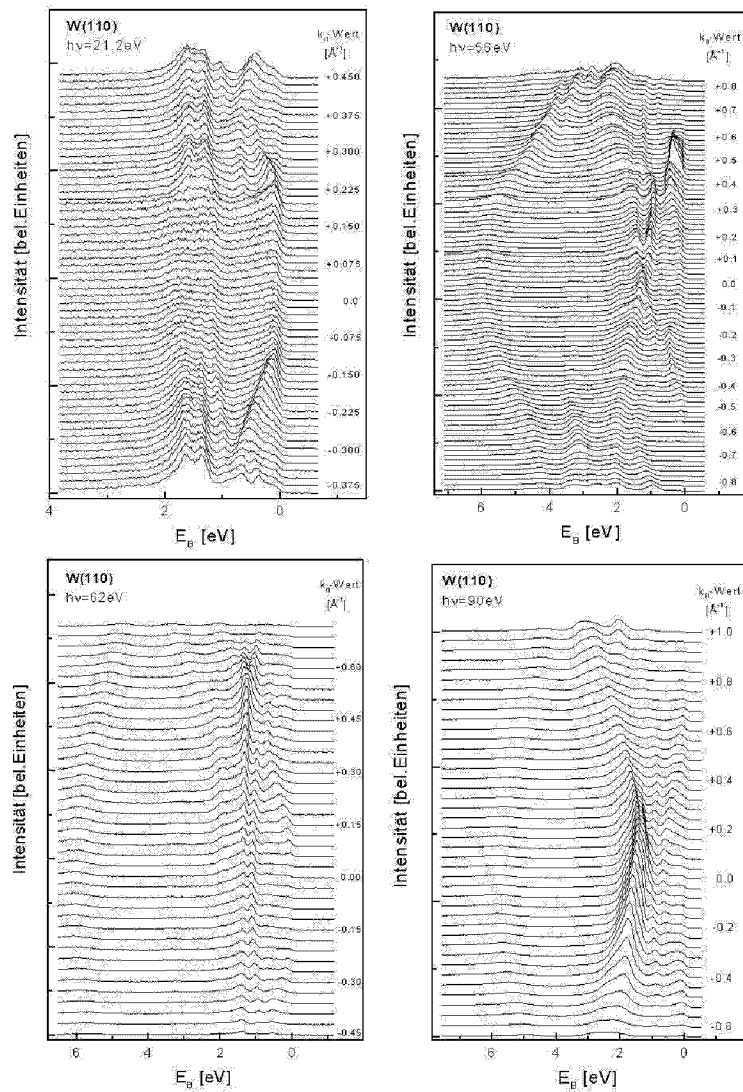


Abbildung 5.6: Winkelabhängige Energieverteilungskurven von W(110) für verschiedene Photonenenergien

Aus diesen Kurven soll bestimmt werden, bei welchen Zuständen es sich um Volumen Zustände bzw. Oberflächenzustände handelt. Danach wird für die Kristalle mit

der glatten Oberfläche und mit den vizinalen Oberflächen bei der Photonenenergie von 56eV die Dispersion der elektronischen Zustände im Einzelnen betrachtet und mit Daten aus der Literatur verglichen. In Abbildung 5.6 sind oben links Energieverteilungskurven von W(110) bei einer Photonenenergie von 21.2eV über einen  $k_{||}$ -Bereich von  $-0.390\text{\AA}^{-1}$  bis  $+0.450\text{\AA}^{-1}$  dargestellt. Die Spektren erstrecken sich über einen Energiebereich von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 3.8eV. Oben rechts sind entsprechende winkelabhängige Spektren bei einer Photonenenergie von 56eV über einen  $k_{||}$ -Bereich von  $-0.84\text{\AA}^{-1}$  bis  $+0.82\text{\AA}^{-1}$  von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 7.1eV dargestellt. Unten sind winkelabhängige Energieverteilungskurven für eine Photonenenergie von 62eV bzw. 90eV über einen  $k_{||}$ -Bereich von  $-0.45\text{\AA}^{-1}$  bis  $+0.72\text{\AA}^{-1}$  (62eV) bzw. von  $-0.64\text{\AA}^{-1}$  bis  $+1.00\text{\AA}^{-1}$  (90eV) jeweils über einen Energiebereich von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von etwa 6.5eV gezeigt. Durch einen Vergleich von Spektren mit jeweils gleichem  $k_{||}$ -Wert bei verschiedenen Photonenenergien, kann man nun bestimmen, bei welchen Zuständen es sich um Volumen- bzw. Oberflächenzustände handelt. Oberflächenzustände zeigen keine Dispersion mit  $k_{\perp}$ , also mit der Photonenenergie, Volumenzustände dispersieren aber mit der Photonenenergie.

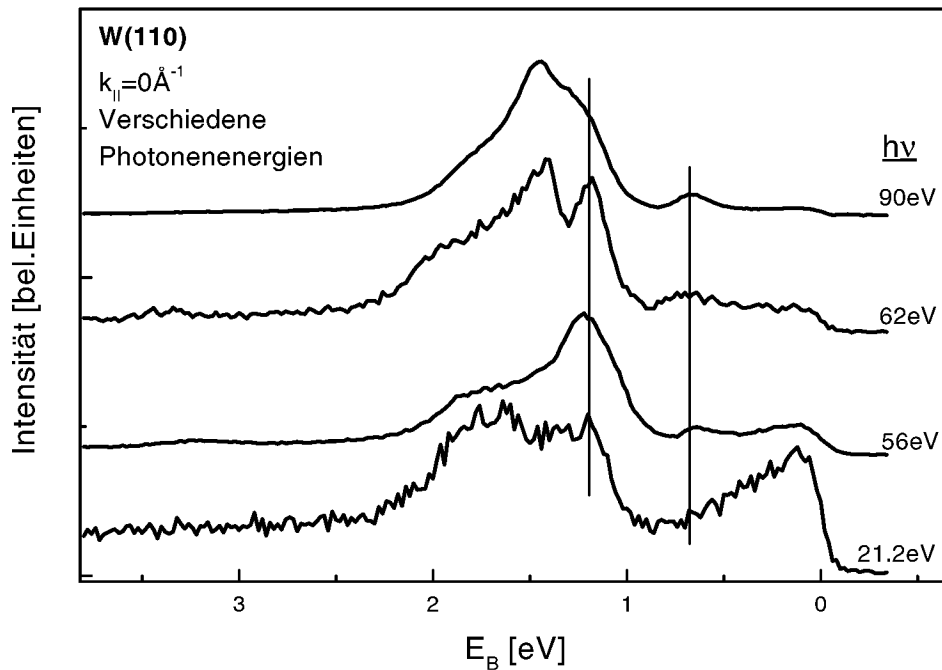


Abbildung 5.7: Normale Emissionsspektren ( $k_{||} = 0\text{\AA}^{-1}$ ) von W(110) für verschiedene Photonenenergien.

In Abbildung 5.7 sind Normale Emissionsspektren ( $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ) aus Abb. 5.6 für die Photonenenergien 21.2eV, 56eV, 62eV und 90eV des Kristalls mit der glatten W(110) Oberfläche dargestellt. Der Energiebereich erstreckt sich von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 3.8eV. Man erkennt bei allen vier Photonenenergien einen Zustand bei einer Bindungsenergie von 0.67eV. Bei den Photonenenergien von 56eV, 62eV und 90eV ist dieser Zustand sehr deutlich zu sehen, bei 21.2eV liegt dieser Zustand verdeckt unter dem grösseren Zustand, der näher an der Fermikante liegt. Dieser Zustand liegt also unabhängig von der Photonenenergie immer bei derselben Bindungsenergie. Ein weiterer Zustand bei einer Bindungsenergie von 1.20eV ist bei allen Photonenenergien zu sehen. Bei 90eV ist dieser Zustand an der rechten Schulter des Peaks, der bei etwa 1.5eV Bindungsenergie liegt, zu erkennen. Bei  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ , also in Normaler Emission, sieht man also zwei Zustände bei Bindungsenergien von 0.67eV und 1.20eV, die mit der Photonenenergie keine Dispersion zeigen, diese Zustände sind also Oberflächenzustände. In Abb. 5.7 sind keine weiteren Zustände zu sehen, die bei allen Photonenenergien bei derselben Bindungsenergie liegen. Bei den anderen Zuständen aus Abb. 5.7 handelt es sich also um Volumenbänder.

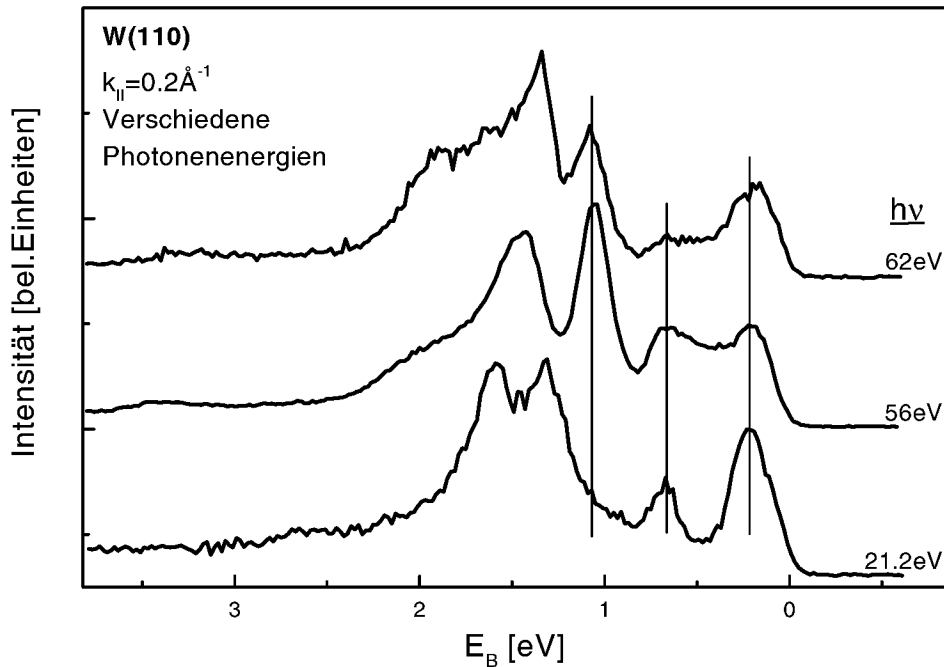


Abbildung 5.8: Energieverteilungskurven von W(110) bei  $k_{\parallel} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  für verschiedene Photonenenergien.

In Abbildung 5.8 sind Energieverteilungskurven für die Photonenenergien von 21.2eV, 56eV und 62eV bei einem  $k_{||}$ -Wert von  $0.2\text{\AA}^{-1}$  dargestellt. Der Energiebereich erstreckt sich wieder von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 3.8eV. Man sieht bei den drei Photonenenergien drei verschiedene Zustände, die mit der Photonenenergie keine Dispersion zeigen. Der erste Zustand liegt bei einer Bindungsenergie von 1.05eV. Dieser Zustand ist bei den Photonenenergien von 56eV und 62eV deutlich sichtbar, bei 21.2eV ist er an der Schulter auf der rechten Seite des Peaks, der bei einer Bindungsenergie von 1.35eV liegt, zu erkennen. Dieser Zustand entspricht dem Zustand bei  $k_{||} = 0\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 1.2eV aus Abb. 5.7, wie später gezeigt wird. Der zweite Zustand, der keine Dispersion mit der Photonenenergie zeigt, liegt bei einer Bindungsenergie von 0.64eV, er entspricht dem Zustand bei 0.67eV aus Abb. 5.7, wie ebenfalls später gezeigt wird. Der dritte Zustand bei 0.22eV zeigt auch keine Dispersion mit der Photonenenergie. Bei diesen drei Zuständen handelt es sich also um Oberflächenzustände. Die anderen Zustände dispergieren mit der Photonenenergie, sind also Volumenzustände.

### 5.2.2 Die Bandstruktur von W(110)

In Abbildung 5.9 ist die experimentell bestimmte Bandstruktur des Wolframkristalls mit der glatten (110) Oberfläche bei einer Photonenenergie von 56eV dargestellt. Die Bänder sind aus den Energiepositionen der Peaks in Abhängigkeit des  $k_{||}$ -Wertes aus den Energieverteilungskurven aus Abb. 5.6 (oben rechts) bestimmt worden. Es ist die Bindungsenergie (von der Fermikante bis 6.5eV) als Funktion des  $k_{||}$ -Wertes (von  $1.12\text{\AA}^{-1}$  bis  $-0.84\text{\AA}^{-1}$ ) dargestellt. Durch einen Vergleich mit der theoretisch berechneten Bandstruktur aus Abbildung 5.4 erkennt man, daß man sich bei einer Photonenenergie von 56eV in normaler Emission am N-Punkt der BZ befindet. Mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert bewegt man sich vom N-Punkt in Richtung des P-Punktes der BZ, vgl. auch Abb. 5.3. Der Abstand zwischen N und P beträgt  $0.99\text{\AA}^{-1}$  [95]. Der Punkt P liegt in Abb. 5.9 bei  $k_{||} = 0.99\text{\AA}^{-1}$ . Das in Abbildung 5.9 mit  $B_1$  gekennzeichnete Band ist in der theoretisch berechneten Bandstruktur (Abb. 5.4) mit 1 gekennzeichnet. In beiden Fällen liegt dieses Band am N-Punkt der BZ ( $k_{||} = 0$ ) bei einer Bindungsenergie von 6.2eV und dispergiert bis zum P-Punkt der BZ zu einer Bindungsenergie von 3eV. In der experimentell bestimmten und der theoretischen Bandstruktur erkennt man ebenfalls übereinstimmend das Band, das in Abb. 5.9 mit  $B_2$  und in der theoretischen Bandstruktur (Abb. 5.4) mit 3 gekennzeichnet ist. Es zeigt nur eine geringe Dispersion und liegt bei N bei einer Bindungsenergie von 3.4eV und bei P bei einer Bindungsenergie

gie von 3eV. Bei diesem Zustand handelt es sich, wie schon in den Abbildungen 5.7 und 5.8 deutlich wurde, um einen Volumenzustand.

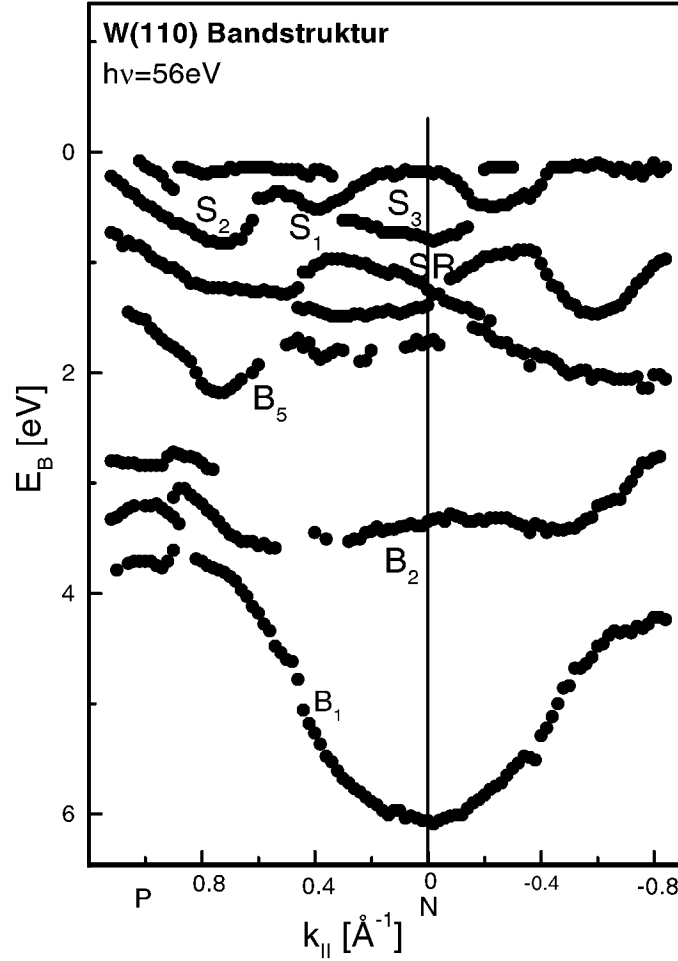


Abbildung 5.9: Experimentell bestimmte Bandstruktur von W(110) bei einer Photonenenergie von 56eV. Die Bindungsenergie ist als Funktion des Emissionswinkels  $\theta$  dargestellt. Mit  $B_n$  gekennzeichnete Bänder sind Volumenzustände (Bulk), mit  $S_n$  gekennzeichnete Bänder sind Oberflächenzustände (Surface), das mit SR gekennzeichnete Band ist eine Oberflächenresonanz (Surface Resonance).

Feydt et al. [101] haben Photoelektronenspektren von W(110) in normaler Emission in einem Photonenenergiebereich zwischen 11 und 30eV gemessen. Feydt findet in der Endzustandsbandstruktur von W(110) Übergänge, die von mehreren Hochsymmetriepunkten der BZ gleichzeitig auftreten. Bei einer Photonenenergie von 16eV sehen Feydt et al. [101] in den Photoelektronenspektren bei  $\theta = 0^\circ$  einen Zustand, der vom N-Punkt



Oberflächenzustand. Dieser Zustand wurde schon in Abb. 5.8 als Oberflächenzustand bestimmt. Er liegt bei  $k_{||} = 0.2\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.22eV, er besitzt ein Minimum in der Dispersion bei  $k_{||} = 0.4\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.5eV. Aus Abb. 5.10 erkennt man, daß ein Oberflächenzustand zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{H}$  in der Nähe von  $\bar{\Gamma}$  die Fermikante kreuzt. Dieses stimmt mit dem Zustand  $S_1$  aus Abb. 5.9 überein, der etwa bei  $0.19\text{\AA}^{-1}$  die Fermikante kreuzt. Der in Abb. 5.9 mit  $S_2$  gekennzeichnete Zustand ist ein Oberflächenzustand. Er besitzt ein Minimum in der Dispersion bei  $k_{||} = 0.74\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.8eV. In Abb. 5.9 ist nicht mehr zu erkennen, bei welchem  $k_{||}$ -Wert dieser Zustand die Fermikante kreuzt. Vermutlich handelt es sich bei diesem Zustand um den Zustand aus Abb. 5.10, der etwa bei  $\frac{3}{4}$  der Strecke zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{H}$  die Fermikante kreuzt. Der in Abb. 5.9 mit  $S_3$  gekennzeichnete Zustand ist ebenfalls ein Oberflächenzustand, der schon in den Abbildungen 5.7 und 5.8 als solcher bestimmt wurde. Er liegt bei  $k_{||} = 0\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.67eV (Abb. 5.7) und bei  $k_{||} = 0.2\text{\AA}^{-1}$  bei 0.64eV (Abb. 5.8).

Feydt et al. [101] haben Photoelektronenspektren von W(110) in normaler Emission in einem Photonenenergiebereich zwischen 11 und 30eV gemessen. Sie finden einen mit  $k_{\perp}$  nicht dispergierenden Peak bei einer Bindungsenergie von 1.2eV, der auch von Gaylord und Kevan [84] beobachtet wurde. Dieser Peak wird einer Oberflächenresonanz zugeschrieben. Bei dem in Abb. 5.9 mit SR gekennzeichneten Zustand handelt es sich um diese Oberflächenresonanz, die mit der Photonenenergie keine Dispersion zeigt, wie auch schon in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigt wurde. Diese Oberflächenresonanz liegt bei  $k_{||} = 0\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 1.2eV und dispergiert mit  $k_{||}$ . Bei  $k_{||} = 0.2\text{\AA}^{-1}$  (vgl. Abb. 5.8) liegt die Oberflächenresonanz bei einer Bindungsenergie von 1.05eV.

### 5.2.3 Die Bandstruktur der vizinalen W(110) Oberflächen

In Abbildung 5.11 ist die experimentell bestimmte Bandstruktur des Wolframkristalls mit den Stufen in (110)-Richtung bei einer Photonenenergie von 56eV dargestellt. Es ist die Bindungsenergie (von der Fermikante bis 6.7eV) als Funktion des  $k_{||}$ -Wertes (von  $+1.22\text{\AA}^{-1}$  bis  $-0.76\text{\AA}^{-1}$ ) dargestellt. Durch einen Vergleich mit der theoretisch berechneten Bandstruktur (Abb. 5.4) erkennt man, daß man sich bei dieser Kristallorientierung vom N-Punkt mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert in Richtung des H-Punktes der BZ bewegt (vgl. Abb. 5.3). Der Abstand zwischen N und H beträgt  $1.41\text{\AA}^{-1}$  [95]. Das in Abb. 5.11 mit  $B_1$  gekennzeichnete Band ist in der theoretisch berechneten Bandstruktur (vgl. die Strecke N bis H) mit 1 gekennzeichnet. In beiden Fällen liegt dieses Band

am N-Punkt der BZ ( $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei einer Bindungsenergie von 6.2eV und dispergiert bis  $k_{\parallel} = 0.74 \text{ \AA}^{-1}$  zu einer Bindungsenergie von 4.8eV und dann weiter in Richtung des H-Punktes der BZ wieder zu höheren Bindungsenergien.

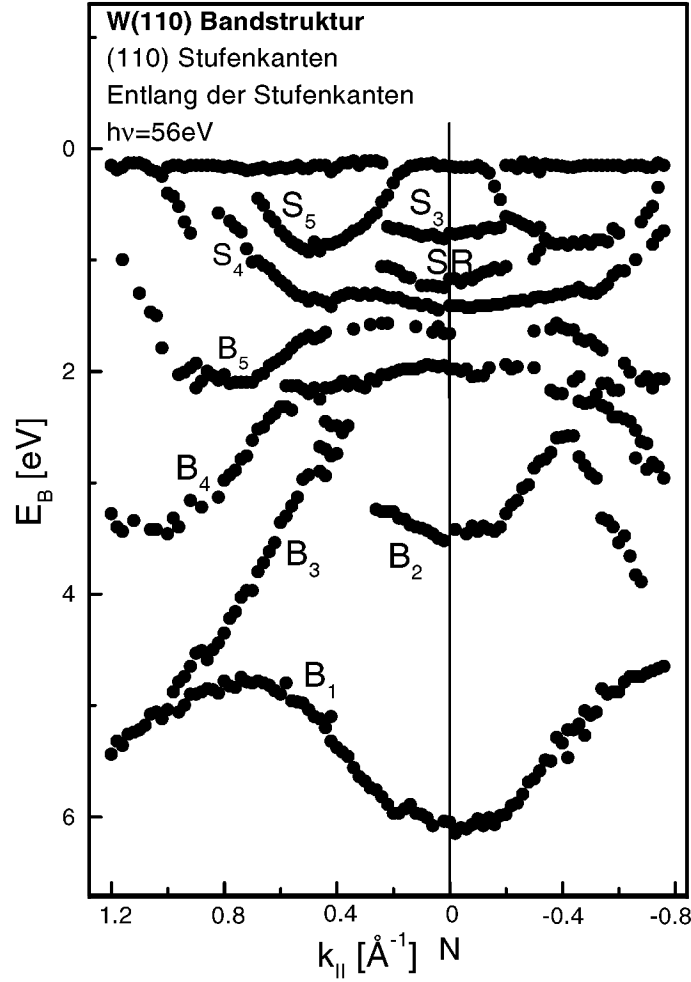


Abbildung 5.11: Experimentell bestimmte Bandstruktur des Kristalls mit der vizinalen W(110) Oberfläche und den Stufenkanten in (110)-Richtung bei einer Photonenenergie von 56eV. Es ist die Bindungsenergie als Funktion des Emissionswinkels  $\theta$  dargestellt.

In der experimentell bestimmten und in der theoretisch berechneten Bandstruktur erkennt man ebenfalls übereinstimmend das Band, das in Abb. 5.11 mit  $B_2$  und in Abb. 5.4 (vgl. die Strecke N bis H) mit 2 gekennzeichnet ist. Dieses Band liegt am N-Punkt ( $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei einer Bindungsenergie von 3.4eV und bewegt sich mit größer werdendem  $k_{\parallel}$ -Wert in Richtung der Fermikante. Das in Abb. 5.11 mit  $B_3$  gekennzeichnete Band entspricht dem Band, das in Abb. 5.4 mit 4 gekennzeichnet ist und vom

H-Punkt der BZ bei einer Bindungsenergie von etwa 5.8eV bis kurz vor dem N-Punkt der BZ zur Fermikante dispergiert.

Bei den mit  $B_4$  und  $B_5$  gekennzeichneten Bändern aus Abb. 5.11 handelt es sich ähnlich wie in Abb. 5.9 um Zustände, die vom  $\Gamma$ -Punkt der BZ stammen. Das mit  $B_4$  gekennzeichnete Band entspricht dem in Abb. 5.4 mit 2 gekennzeichnetem Band bei  $\Gamma$ . Es liegt bei  $k_{\parallel} = 1.22\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 3.3eV und dispergiert in Richtung  $k_{\parallel} = 0\text{\AA}^{-1}$  zu kleineren Bindungsenergien. Das in Abb. 5.11 mit  $B_5$  gekennzeichnete Band entspricht dem in Abb. 5.4 mit 1 und dem in Abb. 5.9 ebenfalls mit  $B_5$  gekennzeichnetem Band. Dieses Band besitzt bei  $k_{\parallel} = 0.76\text{\AA}^{-1}$  sein Minimum in der Dispersion bei einer Bindungsenergie von 2.1eV und dispergiert bis  $k_{\parallel} = 0\text{\AA}^{-1}$  zu einer Bindungsenergie von 1.7eV. Bei den in Abb. 5.11 mit  $B_1$  bis  $B_5$  gekennzeichneten Zuständen handelt es sich also um Volumenzustände.

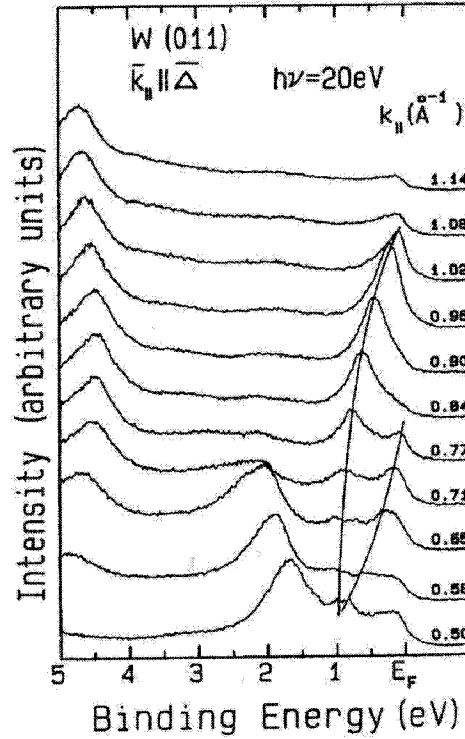


Abbildung 5.12: EDC's einer sauberen W(110) Oberfläche mit einer Variation von  $k_{\parallel}$  von  $0.50$  zu  $1.14\text{\AA}^{-1}$  entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{N}$  Linie der OBZ bei einer Photonenenergie von 20eV [102].

Abbildung 5.12 zeigt winkelabhängige Photoemissionsspektren entlang der  $\bar{\Gamma} - \bar{N}$  Linie der OBZ (vgl. auch Abb. 5.3c) einer W(110) Oberfläche bei einer Photonenenergie von 20eV von Gaylord et al. [102]. Der Emissionswinkel wird von  $k_{par} = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $1.14 \text{ \AA}^{-1}$  variiert. Die beiden mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichneten Zustände sind Oberflächenzustände, die bei  $0.84 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $1.1 \text{ \AA}^{-1}$  die Fermienergie kreuzen. Diese beiden Punkte, an denen die Zustände auf die Fermienergie treffen, definieren die Fermioberfläche entlang  $\bar{\Gamma} - \bar{N}$  der OBZ. In Abbildung 5.13 ist die theoretisch berechnete Dispersion von Oberflächenzuständen eines sieben Lagen dicken W(110) Films dargestellt. Hier kreuzen die Oberflächenzustände zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{N}$  die Fermienergie bei  $0.6$  bzw.  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$ , was in etwa mit den Werten aus den Abbildungen 5.12 und 5.10 übereinstimmt.

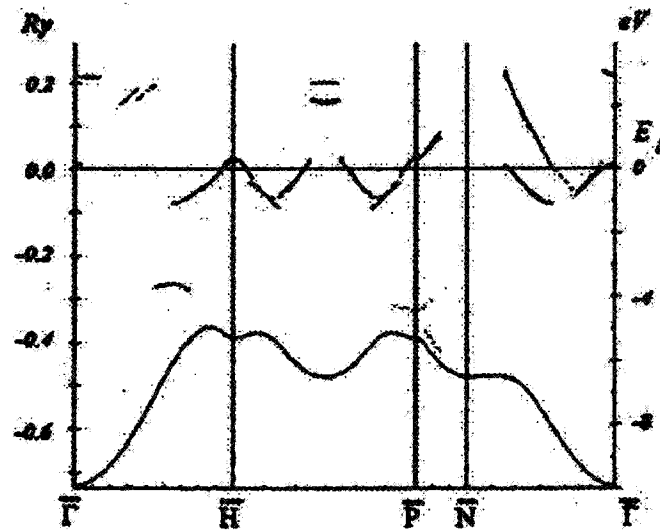


Abbildung 5.13: Darstellung der theoretisch berechneten Dispersion der Oberflächenzustände eines 7 Monolagen dicken Wolframfilms [97].

Die in Abbildung 5.11 mit  $S_4$  und  $S_5$  gekennzeichneten Bänder sind Oberflächenzustände. Hier wurde entlang der N-H Linie der BZ gemessen, das entspricht der  $\bar{\Gamma} - \bar{N}$  Linie der OBZ (vgl. Abb. 5.3c). Der Abstand zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{N}$  beträgt  $1.41 \text{ \AA}^{-1}$  [95]. Die Zustände  $S_4$  und  $S_5$  treffen auf die Fermikante bei Werten von  $0.92 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.73 \text{ \AA}^{-1}$ . Das stimmt in etwa mit den Werten von  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  aus Abbildung 5.13 überein. Der Oberflächenzustand  $S_5$  besitzt ein Minimum in der Dispersion bei  $k_{||} = 0.48 \text{ \AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.9eV. Vergleicht man die Dispersion der

experimentell bestimmten Zustände  $S_4$  und  $S_5$  mit den Zuständen aus Abbildung 5.13, sieht man eine gute Übereinstimmung. Die leichte Abweichung der  $k_{||}$ -Werte, bei denen die Oberflächenzustände die Fermikante kreuzen, ist eventuell mit der durch die Stufen verursachten strukturellen Veränderung der Oberfläche zu erklären.

Strukturen in Photoelektronenspektren, die durch Oberflächenzustände entstehen, sind durch chemische und strukturelle Veränderungen der Oberfläche stark beeinflussbar [103] [104] [105]. Die Bindungsenergie, die Dispersion mit  $k_{||}$  und die Linienform solcher Strukturen können im Vergleich zu der "perfekten" Oberfläche verändert werden. Interessant ist der Einfluß von Stufen auf Oberflächenzustände.

In Untersuchungen von R. Matzdorf und A. Goldmann [106] und M. Hengsberger et al. [107] wurde der Einfluß von Stufenkanten auf die Bandstruktur von Kupfer untersucht. Es wurde mit winkelaufgelöster Photoemission die Bandstruktur eines Cu(100) Kristalls (mit einer glatten Oberfläche) und eines Cu Kristalls mit einer (610) Oberfläche, einer Oberfläche mit regulär verteilten Stufen, untersucht. Die makroskopische Cu(610) Oberfläche, die aus Cu(100) Terrassen besteht, bildet einen Winkel von  $9.5^\circ$  zu der glatten Cu(100) Oberfläche. Die Terrassen sind ungefähr  $11\text{\AA}$  breit. Es wurden Spektren bei Emissionswinkeln miteinander verglichen, bei denen die direkten Übergänge von den gleichen Punkten des reziproken Raums im ausgedehnten Zonenschema angeregt wurden. Man findet keine zusätzlichen Peaks, die durch die Stufenkanten entstehen, und Peaks, die direkten Übergängen von Volumenzuständen zuzuschreiben sind, liegen bei Cu(100) und Cu(610) bei den gleichen Energiepositionen. Es wird also kein Einfluß der Stufenkanten auf die Volumenbandstruktur festgestellt.

Nach Matzdorf [106] und Hengsberger [107] ist jedoch die Bandstruktur von Oberflächenzuständen durch die Stufenkanten beeinflussbar. Cu(100) besitzt einen oft untersuchten Oberflächenzustand [108] [109]. Dieser Tamm Zustand existiert am  $\bar{M}$ -Punkt der OBZ. Es gibt einen entsprechenden Oberflächenzustand bei Cu(610) [106] [107]. Die Energieposition dieses Tamm Zustands ist bei dem Kristall mit der vizinalen Oberfläche um 40meV zu höheren Bindungsenergien verschoben, und das Minimum seiner Dispersion liegt bei den Kristallen bei verschiedenen Emissionswinkeln. Ähnliche Ergebnisse liefern Untersuchungen von A.Beckmann et al. [110] an einer vizinalen Cu(001) Oberfläche.

Von Sanchez et al. [111] und Ortega et al. [98] wurde der Shockley Oberflächenzustand von Cu(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ untersucht. Hier wurden ebenfalls Energieverschiebungen dieses Zustands von bis zu 100meV bei einem Kristall mit einer vizinalen Oberfläche im Vergleich zu einem Kristall mit einer glatten Oberfläche gesehen. Ortega et al. [98] fanden heraus, daß sich das Bandminimum bei einer Photonenenergie

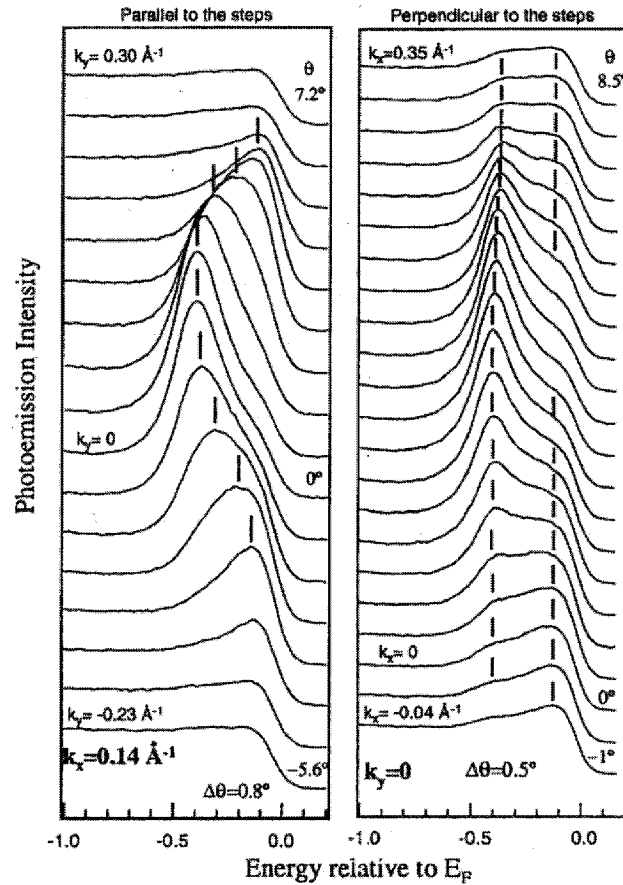


Abbildung 5.14: Dispersion des Au(788) Oberflächenzustands parallel (linke Seite) und senkrecht (rechte Seite) zu den Stufenkanten [115]

von 10eV im Vergleich zur glatten Cu(111) Oberfläche bis zu 12 Grad von  $k_{||} = 0^\circ$  verschoben kann.

Vizinale Edelmetall (111) Oberflächen haben einen Oberflächenzustand, der sehr stark an den Stufenkanten streut, wodurch er quasi eindimensionalen Charakter besitzt, da er im Bereich der Terrassen "eingeschlossen" ist [112] [113] [114]. Dieses eindimensionale Verhalten eines Zustands wurde von A.Mugaraza et al. [115] beobachtet. Es wurde eine vizinale Au(778) Oberfläche untersucht.

In Abbildung 5.14 sind Photoelektronenspektren von Au(778) nahe des Fermiveaus gezeigt. Es ist die Dispersion des Oberflächenzustands entlang der Stufenkanten (linke Seite) und senkrecht zu den Stufenkanten (rechte Seite) dargestellt. Entlang der Stufenkanten findet man ein Verhalten wie bei dem Oberflächenzustand eines flachen Au(111) Kristalls. Der Zustand dispergiert symmetrisch um  $k_{||} = 0$  und kreuzt das

Ferminiveau bei  $k_{\parallel} = \pm 0.168 \text{\AA}^{-1}$ . Senkrecht zu den Stufenkanten dispergiert der Zustand nicht über einen großen Winkelbereich. Der Oberflächenzustand aus Abbildung 5.14 hat also eindimensionalen Charakter, was auch schon in STM-Untersuchungen beobachtet wurde [112] [113]. Diese Ergebnisse zeigen, daß vizinale Oberflächen die Oberflächenbandstruktur drastisch verändern können.

Das erklärt, warum die mit  $S_4$  und  $S_5$  gekennzeichneten Oberflächenzustände aus Abbildung 5.11 sich etwas unterscheiden von den Oberflächenzuständen aus den Abbildungen 5.12, 5.10 und 5.13, bei denen es sich um Oberflächenzustände auf einer glatten W(110) Oberfläche handelt.

Der in Abb. 5.11 mit  $S_3$  gekennzeichnete Zustand ist ebenfalls ein Oberflächenzustand, der dem auch in Abb. 5.9 mit  $S_3$  gekennzeichnetem Zustand entspricht. Er liegt bei  $k_{\parallel} = 0 \text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.73eV und bei  $k_{\parallel} = 0.2 \text{\AA}^{-1}$  bei 0.67eV.

Bei dem in Abb. 5.11 mit SR gekennzeichneten Zustand handelt es sich wieder um die Oberflächenresonanz, die mit der Photonenenergie keine Dispersion zeigt. Die Oberflächenresonanz liegt bei  $k_{\parallel} = 0 \text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 1.2eV und dispergiert wie auch in Abb. 5.9 mit  $k_{\parallel}$ . Bei den in Abb. 5.11 mit  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  und SR gekennzeichneten Zuständen handelt es sich also um Oberflächenzustände bzw. um eine Oberflächenresonanz.

In Abbildung 5.15 ist die experimentell bestimmte Bandstruktur des gestuften Wolframkristalls mit den Stufen in (111) Richtung bei einer Photonenenergie von 56eV dargestellt. Es ist wieder die Bindungsenergie der Elektronen (von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 6.5eV) als Funktion des  $k_{\parallel}$ -Wertes dargestellt. Die Messungen wurden für  $k_{\parallel}$ -Werte zwischen  $+0.84 \text{\AA}^{-1}$  und  $-0.9 \text{\AA}^{-1}$  durchgeführt. Man erkennt an den mit  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  gekennzeichneten Bändern (ähnlich wie in Abb. 5.11) und dem Vergleich mit der theoretisch berechneten Bandstruktur aus Abbildung 5.4, daß hier in der Nähe der Linie N-H der BZ gemessen wurde. Die Bandstruktur ist unsymmetrisch zu  $k_{\parallel} = 0 \text{\AA}^{-1}$ , da nicht genau entlang N-H gemessen wurde, sondern zwischen N und einem Punkt, der zwischen H und P der BZ liegt.

Die mit  $B_4$  und  $B_5$  gekennzeichneten Bänder aus Abb. 5.15 stellen wieder wie in Abb. 5.11 Zustände vom  $\Gamma$ -Punkt der BZ dar. Das mit  $B_4$  gekennzeichnete Band entspricht dem in Abb. 5.4 mit 2 gekennzeichneten Band bei  $\Gamma$ . Es liegt bei  $k_{\parallel} = -0.9 \text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 3.2eV und dispergiert in Richtung  $k_{\parallel} = 0 \text{\AA}^{-1}$  zu kleineren Bindungsenergien. Das mit  $B_5$  gekennzeichnete Band entspricht dem in Abb. 5.4 mit 1 gekennzeichneten Band bei  $\Gamma$ . Dieses Band besitzt bei  $k_{\parallel} = 0.7 \text{\AA}^{-1}$  sein Minimum in der Dispersion bei einer Bindungsenergie von 2.1eV und dispergiert bis  $k_{\parallel} = 0 \text{\AA}^{-1}$  zu einer Bindungsenergie von 1.7eV. Bei den in Abb. 5.15 mit  $B_1$  bis  $B_5$

gekennzeichneten Bändern handelt es sich also um Volumenzustände.

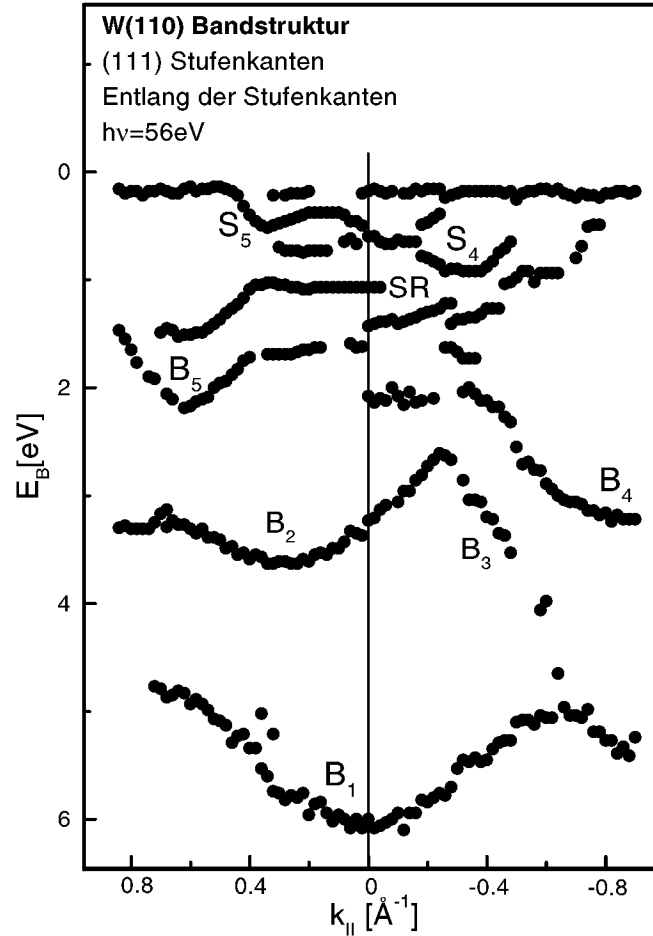


Abbildung 5.15: Experimentell bestimmte Bandstruktur des Kristalls mit der vizinalen W(110) Oberfläche und den Stufenkanten in (111)-Richtung bei einer Photonenenergie von 56 eV. Es ist die Bindungsenergie als Funktion des Emissionswinkels  $\theta$  dargestellt.

Bei den in Abb. 5.15 mit  $S_4$  und  $S_5$  gekennzeichneten Bändern handelt es sich um Oberflächenzustände, die den Oberflächenzuständen entsprechen, die in Abb. 5.11 auch mit  $S_4$  und  $S_5$  gekennzeichnet sind. Der Oberflächenzustand  $S_5$  kreuzt die Fermikante bei  $k_{||} = 0.48 \text{\AA}^{-1}$ , er besitzt ein Minimum in der Dispersion bei  $k_{||} = 0.36 \text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 0.5 eV. Das mit SR gekennzeichnete Band stellt die schon bekannte Oberflächenresonanz dar, die bei  $k_{||} = 0 \text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von 1.2 eV liegt. Bei den mit  $S_4$ ,  $S_5$  und SR gekennzeichneten Bändern aus Abb. 5.15 handelt es sich also um Oberflächenzustände bzw. um die Oberflächenresonanz.

Somit ist also über einen Vergleich der Energieverteilungskurven bei verschiede-

nen Photonenenergien zur Identifikation von Oberflächen- bzw. Volumenzuständen die Bandstruktur des Kristalls mit der glatten Oberfläche und der Kristalle mit den Stufen in (110)- und (111)-Richtung bestimmt worden. Durch einen Vergleich mit der theoretisch berechneten Bandstruktur und mit Daten von Oberflächenzuständen aus der Literatur konnten alle Zustände bei der Photonenenergie von 56eV bestimmt und entweder Volumen- oder Oberflächenzuständen zugeordnet werden.

Zusammenfassend kann man folgendes sagen. Die Volumenzustände  $B_1$  und  $B_2$  bei  $k_{||} = 0$  liegen bei dem Kristall mit der glatten Oberfläche (Abb. 5.9) und bei dem gestuften Kristall (Abb. 5.11) bei den gleichen Energiepositionen von 6.2eV und 3.4eV. Auch die Volumenzustände, die vom  $\Gamma$ -Punkt der BZ stammen, unterscheiden sich nicht bei den Kristallen mit glatter und gestufter Oberfläche. Der Zustand  $B_5$  aus den Abbildungen 5.9 und 5.11 besitzt ein Minimum in der Dispersion, das bei demselben  $k_{||}$ -Wert und bei derselben Bindungsenergie liegt. In den Volumenbandstrukturen der gestuften Kristalle aus den Abb. 5.11 und 5.15 entstehen keine neuen durch die Stufen verursachten Peaks. Allerdings bewegt man sich mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert von  $k_{||} = 0$  aus in verschiedene Richtungen. Bei dem flachen Kristall (Abb. 5.9) bewegt man sich mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert vom N-Punkt der BZ in Richtung des P-Punktes der BZ. Bei den gestuften Kristallen (Abb. 5.11 und 5.15) bewegt man sich dagegen vom N-Punkt der BZ ( $k_{||} = 0$ ) in Richtung des H-Punktes der BZ.

In der Oberflächenbandstruktur hat man natürlich bei  $k_{||} \neq 0$  unterschiedliche Oberflächenzustände bei dem flachen Kristall ( $S_1$  und  $S_2$ ) und bei den gestuften Kristallen ( $S_4$  und  $S_5$ ), da man sich mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert in verschiedene Richtungen der BZ und damit auch in verschiedene Richtungen der OBZ bewegt. Bei  $k_{||} = 0$  gibt es einen Oberflächenzustand  $S_3$  sowohl bei dem flachen Kristall als auch bei dem gestuften Kristall. Dieser Oberflächenzustand ist bei dem gestuften Kristall um 60meV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Solche durch Stufen verursachten Energieverschiebungen von Oberflächenzuständen wurden, wie schon erwähnt, schon mehrmals beobachtet [98] [106] [111]. Das zeigt, in Übereinstimmung mit der Literatur, daß eine vizinale Oberfläche die Oberflächenbandstruktur im Vergleich zu einer flachen Oberfläche verändern kann.

Bei den verschiedenen gestuften Kristallen sind bei den Oberflächenzuständen  $S_4$  und  $S_5$  Unterschiede zu erkennen. Der Zustand  $S_5$  besitzt bei beiden vizinalen Oberflächen ein Minimum, das aber bei verschiedenen  $k_{||}$ -Werten ( $0.48\text{\AA}^{-1}$  bzw.  $0.36\text{\AA}^{-1}$ ) und verschiedenen Bindungsenergien (0.9eV bzw. 0.5eV) liegt. Somit scheint auch die Richtung der Stufenkanten ((110) bzw. (111)) einen Einfluß auf die Oberflächenbandstruktur zu haben.

# Kapitel 6

## W $4f_{7/2}$ -Core Level Photoemission

### 6.1 Einfluß der Oberfläche auf die Rumpfniveaus

Untersuchungen des Surface Core Level Shifts (SCS), insbesondere die Betrachtung der Oberflächenkomponente, liefern Informationen über die Oberfläche des untersuchten Metalls. Verschiebungen der Bindungsenergien von Rumpfniveaus eines Atoms sind ein empfindlicher Hinweis auf die chemische Umgebung des Atoms. Diese Energieverschiebungen, die einige eV groß sein können, sind die Basis für die ESCA, mit der der Ladungstransfer in der Chemie untersucht wird. Somit macht sich auch der Einfluß von Adsorbaten in Photoelektronenspektren von Rumpfniveaus auf die Bindungsenergie und die Intensität der Oberflächenkomponente bemerkbar. Nicht nur Veränderungen der chemischen Umgebung, sondern auch Veränderungen der Struktur einer Oberfläche beeinflussen die Rumpfniveaus. Auch eine strukturelle Modifikation einer Oberfläche ändert die Verteilung der Valenzelektronen und sorgt so für eine Modifikation der Rumpfniveaus. Dieser Effekt ist allerdings kleiner als die Veränderung der chemischen Umgebung [116]. Das bedeutet, daß eine vizinale Oberfläche das Rumpfniveau beeinflussen sollte. Mit Hilfe der Core Level Spektroskopie kann man also folgende Eigenschaften von Oberflächen untersuchen:

- Chemische Umgebung,
- Adsorbatverteilung,
- Ladungsverteilung,
- Struktur von vizinalen Oberflächen.

Adsorbate können Core Levels sehr deutlich beeinflussen. Dieses zeigt sich z.B. in Photoelektronenspektren des 2p Rumpfniveaus eines Aluminiumfilms, den man oxidieren läßt [33]. Zuerst entsteht bei einsetzender Oxidation ein neuer Zustand, der der Chemisorption zuzuschreiben ist, der im Vergleich zum 2p-Niveau des reinen Aluminiums um 1.4eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Danach entsteht erst das 2p-Rumpfniveau von  $Al_2O_3$ , das um 2.7eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Bei der Chemisorption ändert sich auch der SCS durch den Ladungstransfer zwischen dem Adsorbat und dem Substrat, der durch den Aufbau einer chemischen Bindung entsteht. Oft wird der Prozeß der Chemisorption von Rekonstruktionen der Oberfläche begleitet. Diese Rekonstruktionen führen durch die adsorbatbedingte Veränderung der elektronischen Umgebung der Oberflächenatome ebenfalls zu einer Veränderung des SCS [117]. In solch einem Fall ist es nicht trivial, die beiden Beiträge, die den SCS beeinflussen, voneinander zu unterscheiden.

Die Intensität von Photoelektronenspektren eines Core Levels ist ein Maß für die Größe der Konzentration eines Elements in einer Probe [33] [118] bzw. für den Anteil eines Adsorbats auf einem Substrat. Das bedeutet, daß es möglich sein kann, durch Untersuchungen der Abnahme der Intensität der Oberflächenkomponente, z.B. des W  $4f_{7/2}$ -Niveaus mit zunehmender Adsorbatbedeckung, Aussagen über die prozentuale Bedeckung der Substratoberfläche machen zu können. Wenn die Intensität der reinen Oberflächenkomponente ganz auf Null zurückgegangen ist, könnte das bedeuten, daß entweder alle Oberflächenatome des Substrats nächste Nachbarn besitzen, oder daß alle Oberflächenatome des Substrats von Atomen des Adsorbats beeinflußt werden.

Weiter ist es möglich, daß eine adsorbatinduzierte Oberflächenkomponente des Rumpfniveaus entsteht, die bei einer anderen Bindungsenergie als die reine Oberflächenkomponente liegt. Ein Adsorbatatom auf einem Substrat kann nicht nur lokal die Oberfläche verändern, sondern eventuell auch eine globale langreichweitige Veränderung, das heißt eine Rekonstruktion der Oberfläche, hervorrufen. Das könnte bedeuten, daß sich mit zunehmender Adsorbatbedeckung die adsorbatinduzierte Oberflächenkomponente zu anderen Bindungsenergien verschiebt.

Die Core Level Energieverschiebungen von Metallen, insbesondere von Wolfram, eignen sich auch dazu, Zwischenschichten zwischen zwei verschiedenen Metallen zu studieren. Es gibt verschiedene Techniken, um atomare Strukturen von Zwischenschichten zweier Festkörper zu betrachten. Das sind z.B. Elektronenmikroskopie [119], LEED [120] und Photoelektronenbeugung [121] [122]. Elektronenmikroskopie kann allerdings nur eine Zwischenschicht in Form von Atomreihen abbilden, und LEED ist weder Atom noch Zwischenschicht spezifisch. Photoelektronenbeugung dagegen ist sen-

sitiv für Zwischenschichten, man kann also direkt die lokale atomare Struktur eines Atoms einer Zwischenschicht betrachten. Mit Röntgenphotoelektronenbeugung wurden schon lokale Strukturen von Halbleiter-Isolator [123], Halbleiter-Metall [124] und Halbleiter-Halbleiter Zwischenschichten [125] untersucht.

## 6.2 Core Level Photoemission an flachen und gestuften Oberflächen

Oberflächenatome von Metallen mit gestuften Oberflächen haben an den Stufenkanten eine andere Koordinationszahl als Oberflächenatome von Metallen mit einer glatten Oberfläche. Diese Veränderung der Koordinationszahl der Elektronen durch die Stufen sollte die Bindungsenergie der Core Levels des Atoms an der Stufe beeinflussen und damit auch das gesamte Photoelektronenspektrum dieses Core Levels eines Metalls mit einer vizinalen Oberfläche. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Kristallen mit den vizinalen W(110) Oberflächen haben Volumenatome 14 nächste Nachbarn, Atome an den Stufenkanten haben 8 nächste Nachbarn, Atome auf einer Terrasse der Oberfläche besitzen 10 nächste Nachbarn und Atome an der Basis einer Stufe haben 11 nächste Nachbarn.

Das  $4f_{7/2}$ -Niveau von Iridium [126] und Platin [127] wurde mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Spektroskopie hieran ist allerdings schwierig, da die intrinsische Breite der Rumpfniveaus breiter ist als die Energieverschiebung durch den SCS. Deshalb wurden in den letzten 20 Jahren vielfach Untersuchungen an Wolfram, und speziell an gestuften Wolframoberflächen durchgeführt [128] [129] [130] [131] [132]. Wolfram eignet sich zur Untersuchung des  $4f_{7/2}$ -Niveaus besonders gut, da die Breite der Peaks ungefähr der Größe des SCS entspricht, und damit der SCS gut aufzulösen ist.

In früheren Messungen [129] [130] an vizinalen Wolframoberflächen ist man davon ausgegangen, daß man mit der Core Level Spektroskopie Oberflächenatome mit verschiedener Koordination durch die Untersuchung der Oberflächenkomponente des W  $4f_{7/2}$ -Niveaus voneinander unterscheiden kann.

Ein Atom, das sich an einer Stufe befindet, hat eine kleinere Koordinationszahl als ein Atom an einer glatten Oberfläche ohne Stufen. Daher wird für das Stufenatom ein größerer SCS erwartet, was auch bei Iridium und Platin beobachtet wurde [127] [133] [134]. Jedes Atom trägt also zu einem diskreten SCS bei [129] [130]. Diese Interpretation stimmt mit Tight-Binding Rechnungen überein [129]. Es gibt also eine Beziehung zwischen dem SCS und der Koordination der Atome.

Purcell et al. [130] untersuchten u.a. eine vizinale W(110) Oberfläche, nämlich die W(320) Oberfläche. Diese Oberfläche besteht aus (110) Terrassen, die jeweils fünf Atomreihen breit sind, und durch Stufen, die ein Atom hoch sind, getrennt sind (vgl. Abb. 6.1).

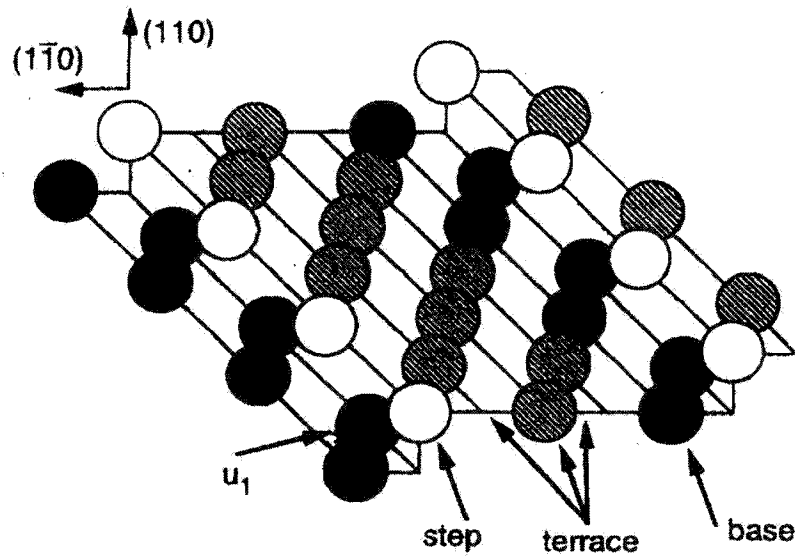


Abbildung 6.1: Modell der vizinalen bcc (320) Oberfläche [132]

Man sollte also in einem Photoelektronenspektrum des  $4f_{7/2}$ -Niveaus in der Oberflächenkomponente Anteile der Stufenatome, der Terrassenatome und der Basisatome erkennen, die alle verschiedene Koordinationszahlen besitzen. Purcell et al. [130] erhalten durch Fits ihrer Meßergebnisse für den SCS der Stufenatome einen Wert von -410meV, für die Terrassenatome -250meV und für die Basisatome 100meV. Andere Messungen [129] liefern sogar einen SCS von -580meV für die Stufenatome.

In neueren Messungen [132] wird diese Interpretation der Core Level Spektren bezweifelt. Es liege nahe, daß der Fehler in der Interpretation durch eine falsche Bestimmung der Bindungsenergie des Volumenpeaks entstanden sei. Ferner werden diese [130] und andere [129] Interpretationen von Messungen angezweifelt, weil für die Terrassenatome, die ungefähr die gleiche Koordinationszahl wie die Oberflächenatome der glatten W(110) Oberfläche besitzen, ein viel kleinerer SCS von -250meV [130] bestimmt wurde. Der SCS einer W(110) Oberfläche beträgt -320meV [11].

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse von Riffe et al. [132] der  $4f_{7/2}$ -Core Levels eines Wolframkristalls mit einer glatten (110) Oberfläche (durchgezogene Linie) und

eines gestuften Kristalls mit einer (320) Oberfläche (gepunktete Linie) für verschiedene Photonenenergien dargestellt.

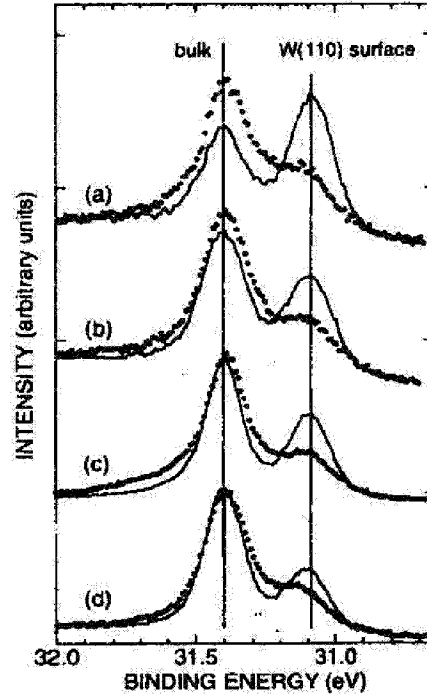


Abbildung 6.2:  $47_{7/2}$ -Niveau von W(110)(durchgezogene Linie) und W(320)(gepunktete Linie) für verschiedene Photonenenergien: (a) und (b) 60eV, aber verschiedene Meßgeometrien; (c) 90eV und (d) 65eV [132].

Das spektrale Gewicht der W(320) Oberfläche ist stärker über einen größeren Energiebereich verteilt, was zu einer Reduktion der Intensität des Oberflächenpeaks führt. Zusätzlich liegt das spektrale Gewicht der W(320) Oberfläche näher an der Bindungsenergie des Volumenpeaks als bei der glatten W(110) Oberfläche. Dadurch wird das Tal zwischen den beiden Peaks ausgefüllt. Dieses letztere Ergebnis steht in krassem Widerspruch zu den älteren Ergebnissen [129] [130], bei denen es durch den großen SCS der Stufenatome zu einer Energieverschiebung des gesamten Oberflächenpeaks weg vom Volumenpeak kommt.

Riffe et al. [132] finden heraus, daß die Spektren mit verschiedenen Fits mit zwei und drei Oberflächenkomponenten gleich gut beschrieben werden. In Abbildung 6.3 ist eine Analyse des W(320) Spektrums mit drei Komponenten dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Volumenkomponente und zwei Komponenten  $S_1$  und  $S_2$ , die der Oberfläche

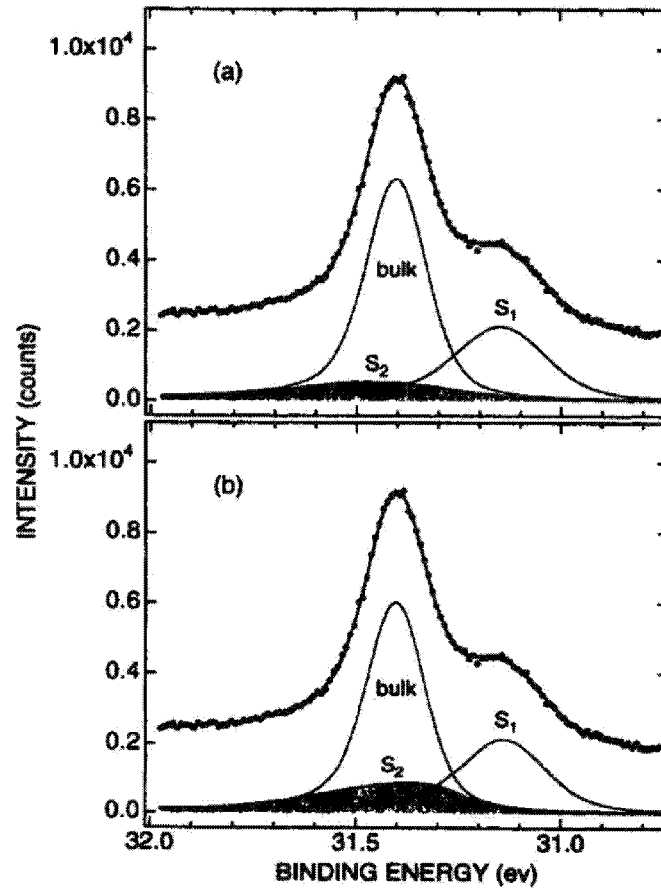


Abbildung 6.3: Analyse des W(320) Spektrums mit zwei Oberflächenkomponenten  $S_1$  und  $S_2$ . In (a) sind alle Komponenten symmetrische Gausskurven, in (b) ist  $S_2$  eine asymmetrische Gausskurve. [132]

zugeordnet werden. In Abb. 6.3a sind alle Komponenten symmetrische Gausskurven, in Abb. 6.3b ist  $S_2$  eine asymmetrische Gausskurve. Da jede Reihe der fünf Atomreihen einer Terrasse 20 Prozent zu der Intensität des Oberflächenpeaks beitragen sollte, werden den zwei (vgl. Abb. 6.3) bzw. drei Oberflächenkomponenten jeweils ein, zwei oder drei Terrassenreihen zugeordnet. Bei einem Fit mit drei Oberflächenkomponenten finden sie für die erste Oberflächenkomponente einen SCS von -310meV, was dem SCS der Oberflächenatome der glatten W(110) Oberfläche entspricht, für die zweite Komponente -200meV und für die dritte Komponente +190meV. Bei den Fits mit zwei Oberflächenkomponenten (Abb. 6.3) erhalten sie für die erste Komponente -275meV (bzw. -270meV) und für die zweite Komponente +50meV (bzw. -80meV).

In Abbildung 6.4 sind Photoelektronenspektren des  $4f_{7/2}$ -Niveaus der glatten W(110)

Oberfläche und der vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (100)-, (110)- und (111)-Richtung bei einer Photonenenergie von 90eV und einem Emissionswinkel von  $\theta = 0^\circ$  abgebildet. Das Spektrum der glatten W(110) Oberfläche ist als durchgezogene Linie dargestellt.

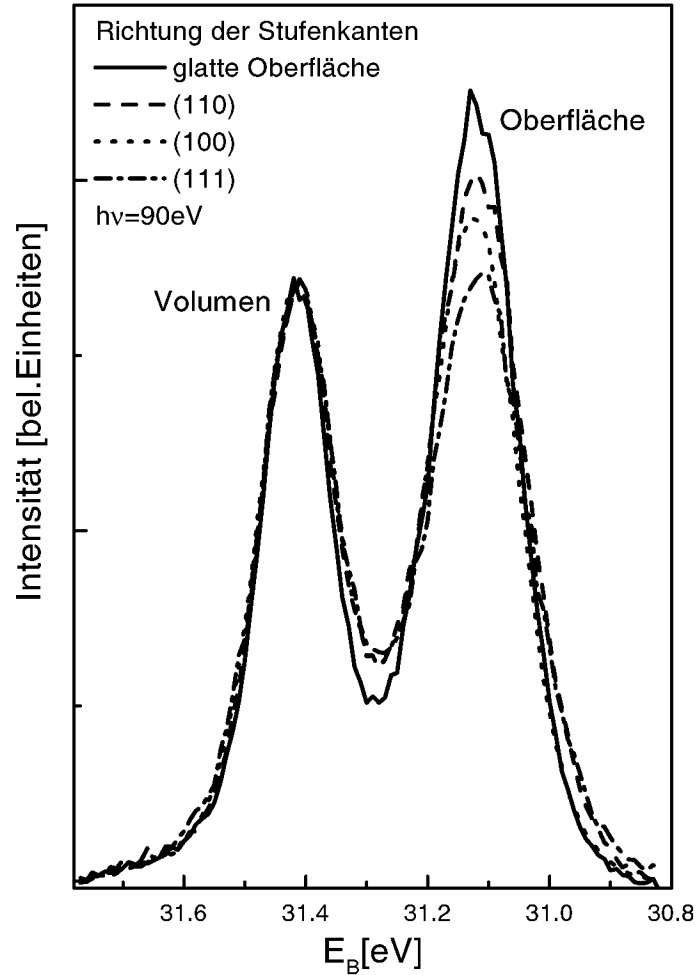


Abbildung 6.4: Photoelektronenspektren des W  $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus. Dargestellt ist das Spektrum des Kristalls mit der glatten (110) Oberfläche und der drei gestuften Kristalle mit den Stufenkanten in (110)-, (100)- und (111)-Richtung. Die Photonenenergie beträgt 90eV,  $\theta = 0$ .

Folgendes ist in diesen und allen anderen Spektren, die auch bei anderen Photonenenergien zwischen 70 und 110eV aufgenommen wurden, zu erkennen: Der Volumenpeak liegt bei einer Bindungsenergie von 31.42eV [132]. Der Oberflächenpeak liegt bei allen Kurven ebenfalls bei derselben Bindungsenergie von 31.10eV. Die Spektren sind nach

Abzug eines Untergrunds auf die Höhe des Volumenpeaks normiert. Man sieht an dem Verhältnis zwischen der Intensität des Oberflächenpeaks zu der Intensität des Volumenpeaks, daß dieses Verhältnis bei den drei Kristallen mit den vizinalen Oberflächen kleiner ist als bei dem Kristall mit der glatten  $W(110)$  Oberfläche. Bei allen drei gestuften Kristallen wird das Tal zwischen dem Volumen- und dem Oberflächenpeak der glatten  $W(110)$  Oberfläche etwas ausgefüllt.

Bei vergleichbaren Messungen [132] nahm die Intensität des Oberflächenpeaks der gestuften Oberflächen viel drastischer ab, und es kam zu einer Energieverschiebung des Oberflächenpeaks und zu einem deutlicheren Ausfüllen des Tals zwischen dem Volumen- und dem Oberflächenpeak der glatten  $W(110)$  Oberfläche. Der Grund dafür könnte die unterschiedliche Breite der Terrassen sein. Bei Riffe et al. [132] bestehen die Terrassen aus fünf Atomreihen, hier besteht eine Terrasse aus elf Atomreihen. Das bedeutet, daß hier neun oder zehn von elf Atomreihen pro Terrasse ungefähr dieselbe Koordination besitzen wie die Oberflächenatome der glatten  $W(110)$  Oberfläche und damit auch denselben SCS haben. Das erklärt, warum die Oberflächenpeaks der Kristalle mit den gestuften Oberflächen bei der gleichen Bindungsenergie liegen wie der Oberflächenpeak der glatten  $W(110)$  Oberfläche. Der Anteil an der Oberflächenkomponente des Stufenatoms und des Atoms an der Basis der Stufe ist also so gering, daß es nicht zu einer erkennbaren Energieverschiebung kommt und damit nicht zu einem deutlichen Ausfüllen des Tals und einer so deutlichen Abnahme der Intensität des Oberflächenpeaks wie bei Riffe et al. [132], wo Basis- und Stufenatom einen doppelt so großen Anteil an der Oberflächenkomponente besitzen.

Eine genauere Analyse der Photoelektronenspektren des  $4f_{7/2}$ -Niveaus der glatten  $W(110)$  Oberfläche und der vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (110)-, (100)- und (111)-Richtung ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die gepunktete Kurve stellt jeweils die gemessenen Daten dar, die durchgezogene dicke Linie die gefittete Kurve und die durchgezogenen dünnen Linien stellen die einzelnen Komponenten des Volumens und der Oberfläche dar. Die einzelnen Komponenten werden durch Voigt-funktionen, wie auch in [11], gefittet. In Abb. 6.5 a) ist die Analyse des Spektrums des Kristalls mit der glatten Oberfläche gezeigt. Der Fit enthält zwei Komponenten, die Volumenkomponente und die Oberflächenkomponente  $S_1$ . Der SCS beträgt 320meV. Die Halbwertsbreite der Volumenkomponente beträgt 140meV, die der Oberflächenkomponente 170meV. In den anderen Spektren werden nun die Halbwertsbreiten der Volumenkomponente und der Oberflächenkomponente  $S_1$  und der SCS zwischen diesen Komponenten festgehalten, die Intensität der Oberflächenkomponente wird nicht festgehalten. So kann der Einfluß der Stufen der vizinalen Oberflächen auf die Rumpf-

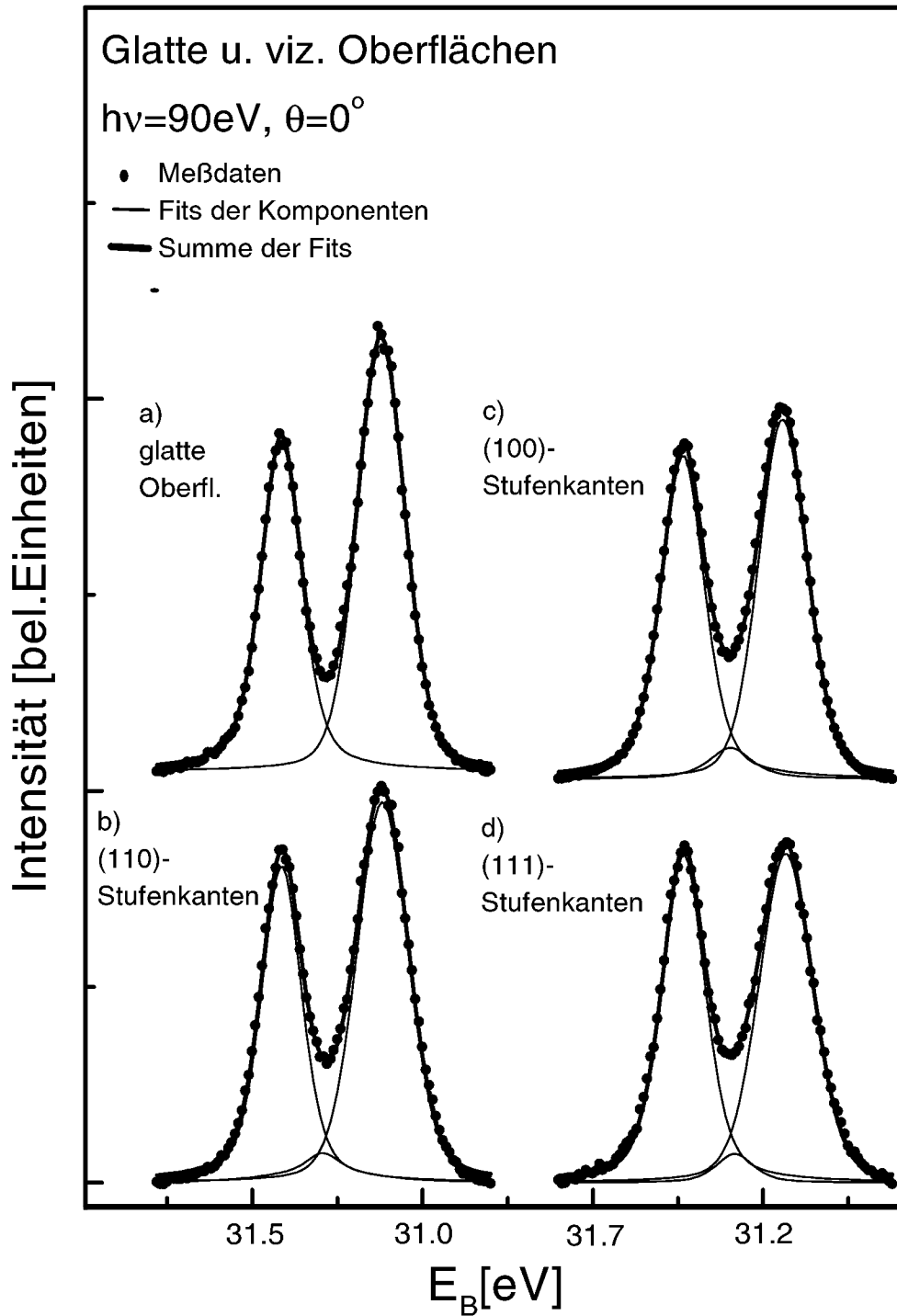


Abbildung 6.5: Fits der Photoelektronenspektren des W  $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus aus Abb. 6.4.

niveaus untersucht werden. In Abb. 6.5 b) ist die Analyse des Spektrums der vizinalen Oberfläche mit den Stufenkanten in (110)-Richtung gezeigt. Die Spektren der vizinalen Oberflächen wurden wie bei Riffe [132] mit zwei Oberflächenkomponenten gefittet. Die Oberflächenkomponente  $S_1$  liegt wieder bei einer Bindungsenergie von 31.1eV. Die 2. Oberflächenkomponente ist um 120meV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie im Vergleich zur Volumenkomponente verschoben und besitzt etwa 10% der Intensität der Oberflächenkomponente  $S_1$ . In den Abbildungen 6.5 c) und 6.5 d) sind die Analysen der Spektren der vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (100)- bzw. (111)-Richtung gezeigt. Hier ist die Oberflächenkomponente  $S_2$  um 140meV bzw. um 150meV in Richtung niedriger Bindungsenergie im Vergleich zur Volumenkomponente verschoben. In Abb. 6.5 c) besitzt  $S_2$  10% der Intensität der Oberflächenkomponente  $S_1$ , in Abb. 6.5 d) besitzt  $S_2$  knapp 10% der Intensität der Oberflächenkomponente  $S_1$ .

| Tab.1       | SCS [meV] ( $S_1$ ) | I [%] ( $S_1$ ) | SCS [meV] ( $S_2$ ) | I [%] ( $S_2$ ) |
|-------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| Abb. (6.5a) | 320                 | 100             |                     |                 |
| Abb. (6.5b) | 320                 | 91±3            | 120                 | 9±3             |
| Abb. (6.5c) | 320                 | 91±3            | 140                 | 9±3             |
| Abb. (6.5d) | 320                 | 93±3            | 150                 | 7±3             |

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Fits aus Abb. 6.5 zusammengefasst. Bei den vizinalen Oberflächen mit den Stufenkanten in (110)- und (100)-Richtung beträgt der Anteil der Intensität von  $S_2$  an der gesamten Intensität der Oberflächenkomponenten  $S_1$  und  $S_2$  jeweils 9%, bei der vizinalen Oberfläche mit den Stufenkanten in (111)-Richtung beträgt dieser Anteil 7%. Die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse durch die Fits aus Abb. 6.5 hat gezeigt, daß bei allen drei vizinalen Oberflächen zehn von elf Atomreihen (91%) einer Terrasse zu der Oberflächenkomponente  $S_1$  beitragen. Zehn von elf Atomreihen einer Terrasse sind also unverändert im Vergleich zu den Oberflächenatomen von W(110), da sie den gleichen SCS von 320meV besitzen. Nur eine von elf Atomreihen (9%), vermutlich die Atome an den Stufenkanten, besitzt eine andere elektronische Umgebung als die anderen zehn Atomreihen, was sich durch einen anderen SCS, der zwischen 120meV und 150meV liegt, bemerkbar macht.

Die Vorstellung von Purcell et al. [130], daß es bei vizinalen Wolframoberflächen eine feste Beziehung zwischen dem  $4f_{7/2}$ -Niveau und der Koordinationszahl gibt, würde nur zutreffen, wenn die Atome der vizinalen Oberflächen starr auf ihren Gitterplätzen verharren würden. Ein physikalischer Prozeß, der die Erfolglosigkeit der Idee der Beziehung zwischen Koordinationszahl und  $4f_{7/2}$ -Niveau erklären könnte, ist die Verschiebung der Elektronendichte an den Stufen, der sogenannte Smoluchowski-Effekt [135].

Durch eine solche Verschiebung würde sich die Elektronendichte der Atome an der Oberfläche verändern. Ein solcher Standpunkt wird auch von Berechnungen der elektronischen Struktur einer gestuften Al(331) Oberfläche bestätigt [136]. Ein Grund für solche Relaxationen oder Rekonstruktionen von gestuften Oberflächen könnte sein, daß die Stufenatome dadurch eine Sättigung ihrer Bindungen erreichen können. Eine mögliche Relaxation könnte eine lokale Veränderung der elektronischen Struktur sein. Die Ergebnisse von Riffe [132] haben gezeigt, daß zwei der fünf Atomreihen einer Terrasse sich so wie W(110) Oberflächenatome verhalten, da sie den gleichen SCS zeigen, und daher nicht relaxieren. Das könnte bedeuten, daß nur das Stufenatom selbst und die zwei nächsten Atome oberhalb und unterhalb der Stufe relaxieren. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit haben gezeigt, daß bei allen drei Kristallen mit den vizinalen Oberflächen zehn von elf Atomreihen einer Terrasse sich so wie W(110) Oberflächenatome verhalten, da sie denselben SCS von 320meV besitzen. Nur eine Atomreihe, vermutlich die Atome an den Stufenkanten, zeigt einen anderen SCS, der zwischen 120meV und 150meV liegt, was vermutlich durch eine lokale Veränderung der elektronischen Struktur zur Sättigung der Bindungen der Stufenatome zu erklären ist. Eine andere Möglichkeit wäre eine globale Veränderung auf der gestuften Oberfläche. Es könnte sein, daß sich die Stufenatome senkrecht zu den Stufen auf den Terrassen anordnen. Dieses ist schon bei Wasserstoffatomen auf eine Wolframoberfläche beobachtet worden [137] [138]. Dadurch käme es zu einer Veränderung der Elektronendichte der vizinalen Wolframoberfläche, und damit könnte man dann die Energieverschiebung der Oberflächenkomponente in Richtung des Volumenpeaks erklären.

## 6.3 Core Level Photoemission an Co/W(110) und Cu/W(110)

Metall-Metall-Zwischenschichten verursachen eine Energieverschiebung der Rumpfniveaus im Bereich von 100meV. Um diese Verschiebungen aufzulösen, ist es wieder sinnvoll, die schmalen Linien des  $4f_{7/2}$ -Niveaus der 5d Übergangsmetalle (Wolfram) zu betrachten. Wenn eine Wolframoberfläche mit einem Metall von ungefähr einer Monolage Schichtdicke bedeckt ist, sind die Atome, die sich ursprünglich an der Oberfläche befunden haben, nun Zwischenschichtatome, die sich in einem  $4f_{7/2}$ -Core Level Spektrum durch einen separaten Peak bemerkbar machen könnten, der relativ zum Volumenpeak verschoben ist.

Solche von Zwischenschichten verursachte Energieverschiebungen der Core Levels

sind schon von Shinn et al. [139] bei W(110) Oberflächen, die mit einer Monolage Ni, Pt und Fe bedeckt waren, beobachtet wurden.

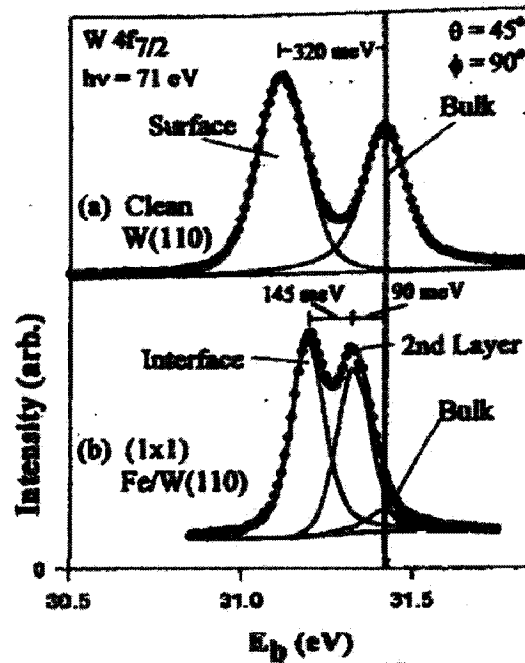


Abbildung 6.6:  $4f_{7/2}$  Photoelektronenspektren der sauberen W(110) Oberfläche (a) bei einer Photonenenergie von 71eV und einem Emissionswinkel von  $\theta = 45^\circ$ . In (b) ist das Spektrum der mit 1.2 Monolagen Eisen bedeckten W(110) Oberfläche dargestellt [11].

Abbildung 6.6 zeigt  $4f_{7/2}$ -Photoelektronenspektren der sauberen W(110) Oberfläche mit einem SCS von -320meV und einer W(110) Oberfläche, die mit 1.2 Monolagen Eisen bedeckt ist. In diesem Spektrum erkennt man die Zwischenschicht, die eine Energieverschiebung von -235meV relativ zum Volumenpeak verursacht, und die zweite Lage mit einer Energieverschiebung von -90meV [11]. Die Bindung des Eisens mit dem Wolfram sorgt dafür, daß die ehemaligen Oberflächenatome der sauberen W(110) Oberfläche nun als Zwischenschichtatome "vollkommen koordiniert" sind. Das führt dazu, daß die Energieverschiebung des Core Levels der Zwischenschicht kleiner ist als der SCS der sauberen W(110) Oberfläche.

In Abbildung 6.7 sind  $4f_{7/2}$ -Photoelektronenspektren der sauberen W(110) Oberfläche (oberstes Spektrum) mit den Stufenkanten in (111)-Richtung und der mit Kobalt bedeckten W(110) Oberfläche dargestellt. Die Dicke der Kobaltschicht variiert von 0.05 bis 0.60 Monolagen. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 90eV auf-

genommen, der Emissionswinkel beträgt  $0^\circ$ . Man erkennt im obersten Spektrum das bekannte  $4f_{7/2}$  Spektrum mit einem SCS von -320meV. Bei einer Co Bedeckung im Bereich von 0.05 bis 0.35 Monolagen Co verringert sich die Intensität des Oberflächenpeaks sehr deutlich, der ab einer Bedeckung von 0.4 Monolagen Co nicht mehr zu sehen ist. Bei Bedeckungen zwischen 0.05 und 0.35 Monolagen Co bleibt der SCS mit -320meV im Vergleich zum SCS der sauberen W(110) Oberfläche unverändert.

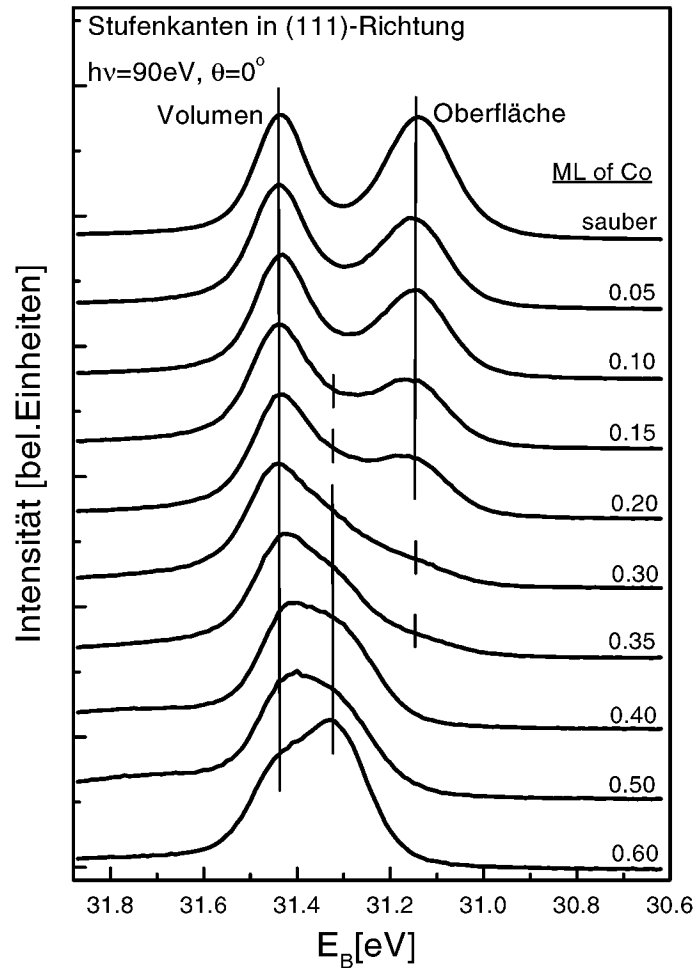


Abbildung 6.7: W  $4f_{7/2}$  Photoelektronenspektren der sauberen (oberstes Spektrum) und der mit Co bedeckten W(110) Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 90eV. Der Emissionswinkel ist  $\theta = 0^\circ$ .

Ab einer Co Schichtdicke von 0.2 Monolagen erkennt man deutlich einen weiteren Peak bei einer Bindungsenergie von 31.31eV, der in den Spektren der größeren Schichtdicken immer dominanter wird und bei einer Schichtdicke von 0.6 Monolagen

eine größere Intensität besitzt als der Volumenpeak. Diesen Peak kann man der Zwischenschicht zwischen der W(110) Oberfläche und der 0.6 Monolagen dicken Co Schicht zuschreiben. Wenn man dieses Spektrum mit dem Spektrum der 1.2 Monolagen dicken Fe Schicht auf W(110) aus Abb. 6.6 vergleicht, sieht man durchaus Ähnlichkeiten. In beiden Fällen ist eine Interfacestruktur entstanden, die dominanter ist als der Volumenpeak. In dem Co Spektrum ist der Volumenpeak noch deutlicher zu erkennen als in dem Fe Spektrum, da die Bedeckung mit Co nur halb so groß wie die Bedeckung mit Fe ist. Die Ähnlichkeit dieser beiden Spektren zeigt, daß Kobalt und Eisen auf einer W(110) Oberfläche eine ähnliche Bindung eingehen, die dafür sorgt, daß die ehemaligen W(110) Oberflächenatome nun als Zwischenschichtatome “vollkommen koordiniert” sind, und als Interfacestruktur in den  $4f_{7/2}$  Photoelektronenspektren zu sehen sind.

Eine genauere Analyse dieser Spektren ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Es sind alle Spektren des  $4f_{7/2}$ -Niveaus von der sauberen Oberfläche von W(110) bis zu der mit 0.6 Monolagen Co bedeckten Oberfläche durch Fits von Voigtfunktionen untersucht worden. Die Punkte stellen jeweils wieder die gemessenen Daten dar, die durchgezogene dicke Linie die gefittete Kurve, und die durchgezogenen dünnen Linien stellen die einzelnen Komponenten des Volumens, der Oberfläche, der Stufenkante und der Interfacestruktur dar. Bei den Fits wurden die Energiepositionen der Volumen- und der Oberflächenkomponente sowie deren Halbwertsbreiten festgehalten.

Oben links erkennt man das schon aus Abb. 6.5 d) bekannte Spektrum der sauberen Oberfläche. Man erkennt die Komponente der Stufenkante, die fast 9% zu der gesamten Intensität beiträgt und um 151meV in Richtung niedrigerer Bindungsenergien im Vergleich zur Volumenkomponente verschoben ist. Ab einer Co Bedeckung von 0.05 Monolagen sieht man schon die vierte Komponente, die Interfacestruktur. Diese Komponente liegt in allen Spektren bei einer Bindungsenergie von 31.31eV und wird mit zunehmender Co Bedeckung immer dominanter. Ab einer Co Bedeckung von 0.4 Monolagen besitzt die Komponente der Interfacestruktur eine höhere Intensität als die Volumenkomponente. Ab dieser Co Bedeckung von 0.4 Monolagen ist die Oberflächenkomponente vollkommen verschwunden, die Spektren werden perfekt durch zwei Komponenten, die Komponenten des Volumens und der Interfacestruktur, gefittet. Das bedeutet, daß ab dieser Co Schichtdicke alle ehemaligen Oberflächenatome des Wolframs durch das Co Adsorbat beeinflusst werden.

In Abbildung 6.9 ist die Intensitätszunahme der Interfacestruktur und die Intensitätsabnahme der Oberflächenkomponente der Fits aus Abb. 6.8 in Abhängigkeit von der Co Schichtdicke dargestellt. Bei der sauberen W(110) Oberfläche beträgt die Intensität der Oberflächenkomponente 100%, die Intensität der Interfacestruktur beträgt

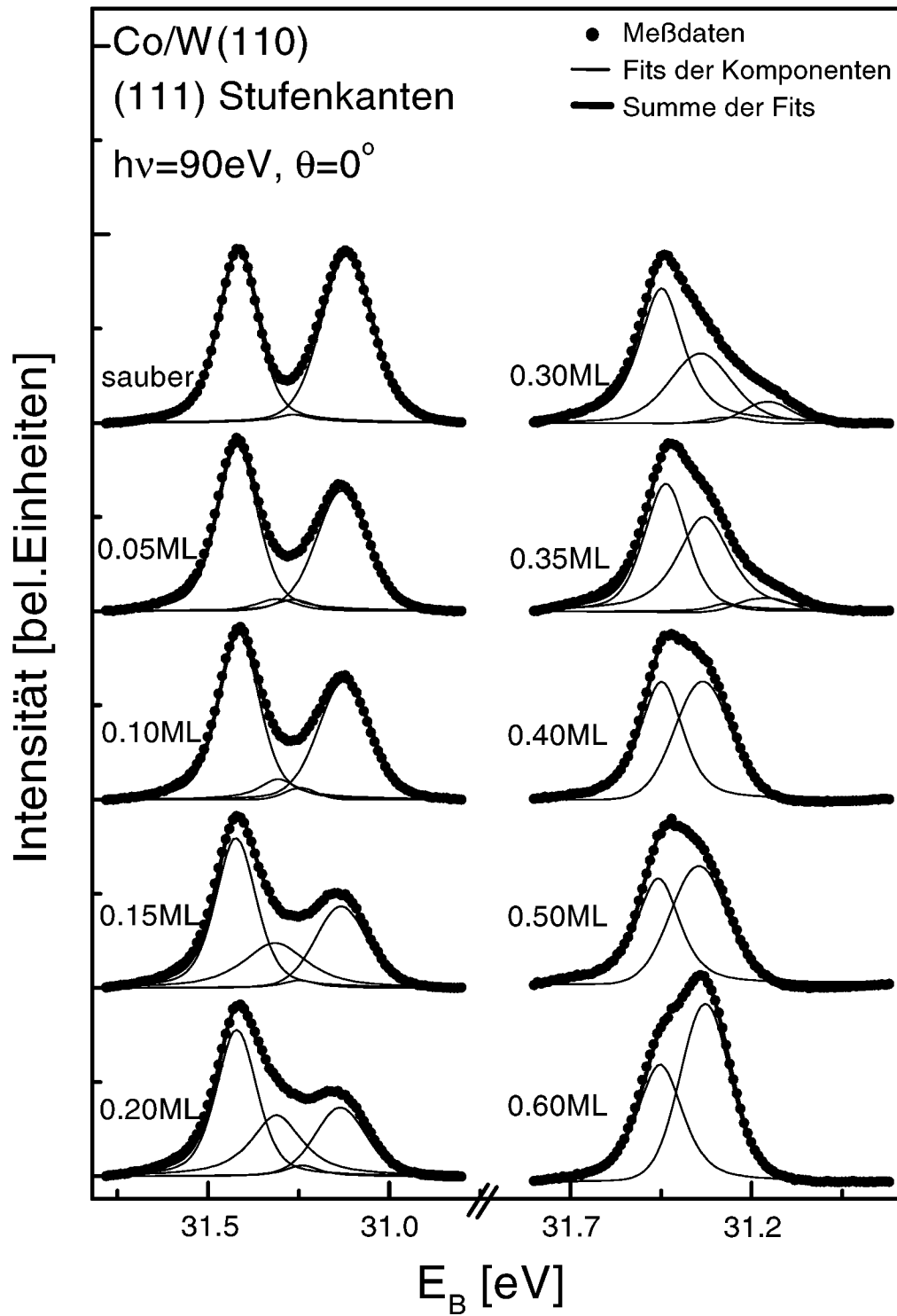


Abbildung 6.8: Fits der Wolfram  $4f_{7/2}$ -Niveau Photoelektronenspektren aus Abb. 6.7

natürlich 0%. Bei 0.35 Monolagen Co ist die Intensität der Oberflächenkomponente fast ganz auf 4% zurückgegangen, die Intensität der Interfacestruktur steigt bis 0.6 Monolagen Co auf den für diese Spektren maximalen Wert von 100% an. Man erkennt, daß die Intensität der Oberflächenkomponente mit der Co Schichtdicke linear abnimmt, während die Intensität der Interfacestruktur linear zunimmt. Die Steigung der gefitteten linearen Funktion aus Abb. 6.9 der Oberflächenkomponente beträgt  $-230 \pm 30$ , die der Interfacestruktur beträgt  $+180 \pm 30$ . Man sieht also, daß die Intensität der Oberflächenkomponente ähnlich schnell mit der Co Schichtdicke abnimmt wie die Intensität der Interfacestruktur zunimmt.

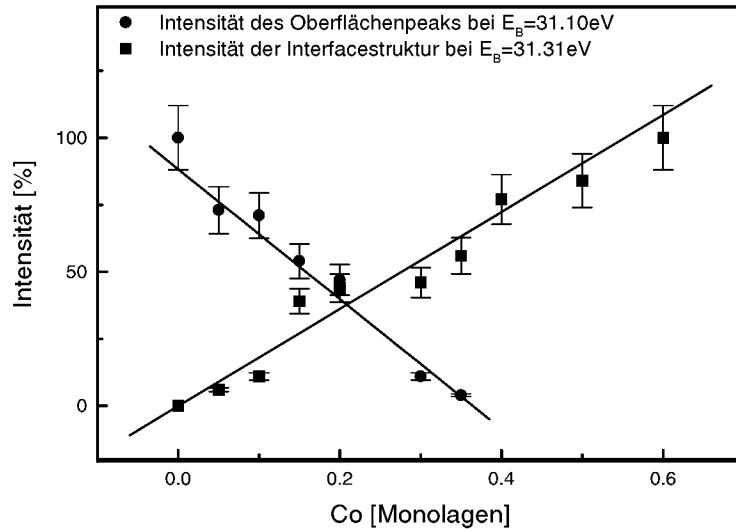


Abbildung 6.9: Intensität in % des Oberflächenpeaks und der Interfacestruktur aus Abb. 6.8 in Abhängigkeit von der Co Bedeckung in ML.

In Abb. 6.8 ist sehr schwer zu erkennen, daß sich die Energieposition der Komponente der Stufenkante in Abhängigkeit von der Co Bedeckung verschiebt. Deshalb ist in Tabelle 2 die Energieverschiebung der Komponente der Stufenkante in Richtung niedriger Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Co Bedeckung dargestellt.

|        |                 |     |      |      |      |      |      |      |
|--------|-----------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Tab. 2 | ML Co           | 0   | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.30 | 0.35 |
|        | E-Versch. [meV] | 151 | 154  | 169  | 174  | 180  | 184  | 190  |

Bei der sauberen  $W(110)$  Oberfläche ist die Komponente der Stufenkante im Vergleich zur Volumenkomponente um 151meV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie

verschoben. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich diese Komponente weiter in Richtung niedriger Bindungsenergien. Bei einer Co Schichtdicke von 0.35 Monolagen liegt diese Komponente um 190meV in Richtung niedriger Bindungsenergie von der Volumenkomponente entfernt.

Kobalt und Wolfram besitzen ähnliche Elektronenkonfigurationen. W hat eine  $5d^46s^2$  Elektronenkonfiguration, und Co hat eine  $3d^74s^2$  Elektronenkonfiguration. Das heißt, beide Elemente haben eine voll besetzte s Schale und freie d Elektronen. Wenn sich mit zunehmender Schichtdicke immer mehr Co Atome an den W Stufenkanten anlagern, könnten die Co Atome und das W Substrat aufgrund der ähnlichen Elektronenkonfigurationen möglicherweise derart miteinander wechselwirken, daß die W Atome an den Stufenkanten auf beiden Seiten eine ähnliche Umgebung besitzen (auf der einen Seite ein W Atom, auf der anderen Seite ein Co Atom), so daß das ehemalige Atom an der Stufenkante nun eine ähnliche elektronische Umgebung wie ein "normales" Oberflächenatom besitzt. Das könnte dazu führen, daß sich die Stufenkomponente in Richtung des reinen Oberflächenpeaks verschiebt. Wenn man die Richtung der Energieverschiebung der Stufenkomponente betrachtet, müßte man dieses mit einem Ladungstransfer der Elektronen vom W Substrat zum Co Adsorbat erklären. Damit würde sich der Fermikante von Wolfram ( $E_B=0$ ) im Vergleich zur Fermikante von Co in Richtung höherer Bindungsenergien ( $E_B > 0$ ) verschieben. Da aber bei einem Metall-Metall System die Fermikanten an der gleichen Stelle liegen, verschiebt sich deshalb durch den Ladungstransfer die Komponente der Stufenkante in Richtung niedriger Bindungsenergie.

In Abbildung 6.10 sind  $4f_{7/2}$ -Photoelektronenspektren der sauberen W(110) Oberfläche (oberstes Spektrum) und der mit Kupfer bedeckten W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (111)-Richtung dargestellt. Die Dicke der Cu Schicht variiert von 0.05 bis 1.50 Monolagen. Die Spektren wurden wieder bei einer Photonenenergie von 90eV aufgenommen, der Emissionswinkel beträgt  $0^\circ$ . Auch hier sieht man im obersten Spektrum das bekannte W(110)  $4f_{7/2}$  Spektrum mit dem SCS von -320meV. Bis zu einer Bedeckung von 0.15 Monolagen Cu verändern sich die Spektren scheinbar nicht. Der SCS bleibt bei allen Spektren gleich, und auch das Intensitätsverhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenpeak bleibt unverändert. In dem Spektrum mit einer Co Bedeckung von 0.15 Monolagen war die Intensität des Oberflächenpeaks schon um über 50% zurückgegangen. Bei einer Schichtdicke von 0.30 Monolagen Cu verschiebt sich der Oberflächenpeak abrupt zu einer höheren Bindungsenergie von 31.22eV. Bei Schichtdicken zwischen 0.30 und 1.50 Monolagen Cu sehen die Spektren wieder ähnlich aus. Es gibt keine weitere Energieverschiebung des Oberflächenpeaks, der SCS beträgt hier -200meV, und auch die Intensitäten von Oberflächen- und Volumenpeak bleiben

unverändert. Dieses von Kobalt verschiedene Verhalten zeigt, daß Kupfer anders als Kobalt auf einer W(110) Oberfläche gebunden ist. Es könnte sein, daß Kupfer nur lose auf der Wolframoberfläche aufliegt, da der Wolfram Oberflächenpeak bis zu einer Schichtdicke von 1.50 Monolagen zu sehen ist und da kein neuer Peak entsteht, der mit der Cu Bedeckung wächst, der also einer Interfacestruktur zuzuschreiben wäre.

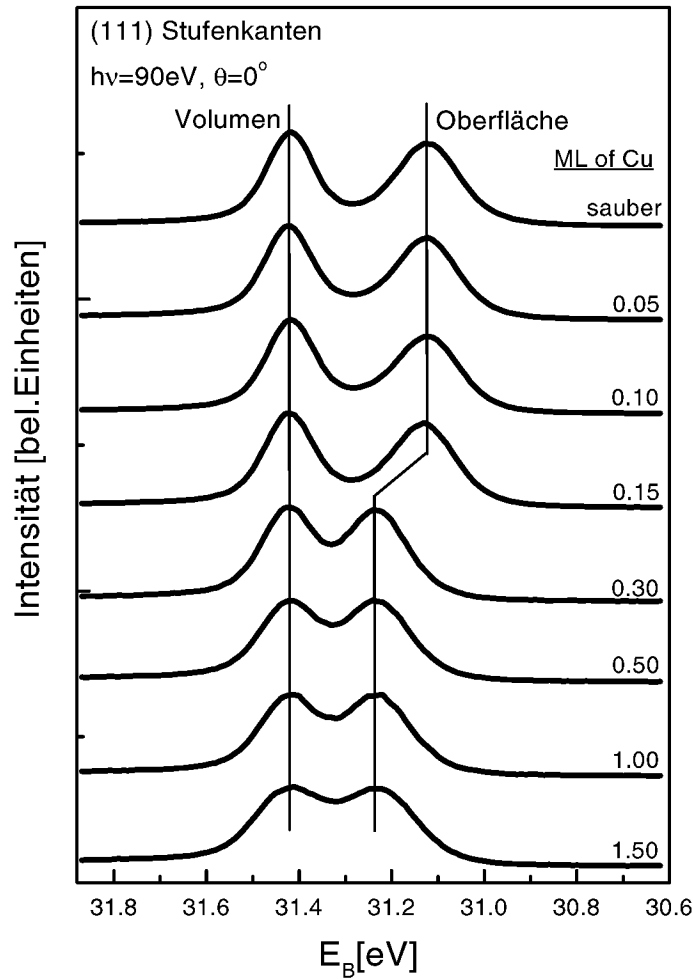


Abbildung 6.10: W  $4f_{7/2}$  Photoelektronenspektren der sauberen (oberstes Spektrum) und der mit Cu bedeckten W(110) Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 90eV. Der Emissionswinkel ist  $\theta = 0^\circ$ .

Eine genauere Analyse dieser Cu Spektren aus Abb. 6.10 ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Alle diese Spektren sind durch Fits von Voigtfunktionen untersucht worden. Die Punkte stellen wieder die experimentell bestimmten Daten dar, die durchgezogenen dünnen Linien stellen die einzelnen Fits der Komponenten von Volumen, Oberfläche

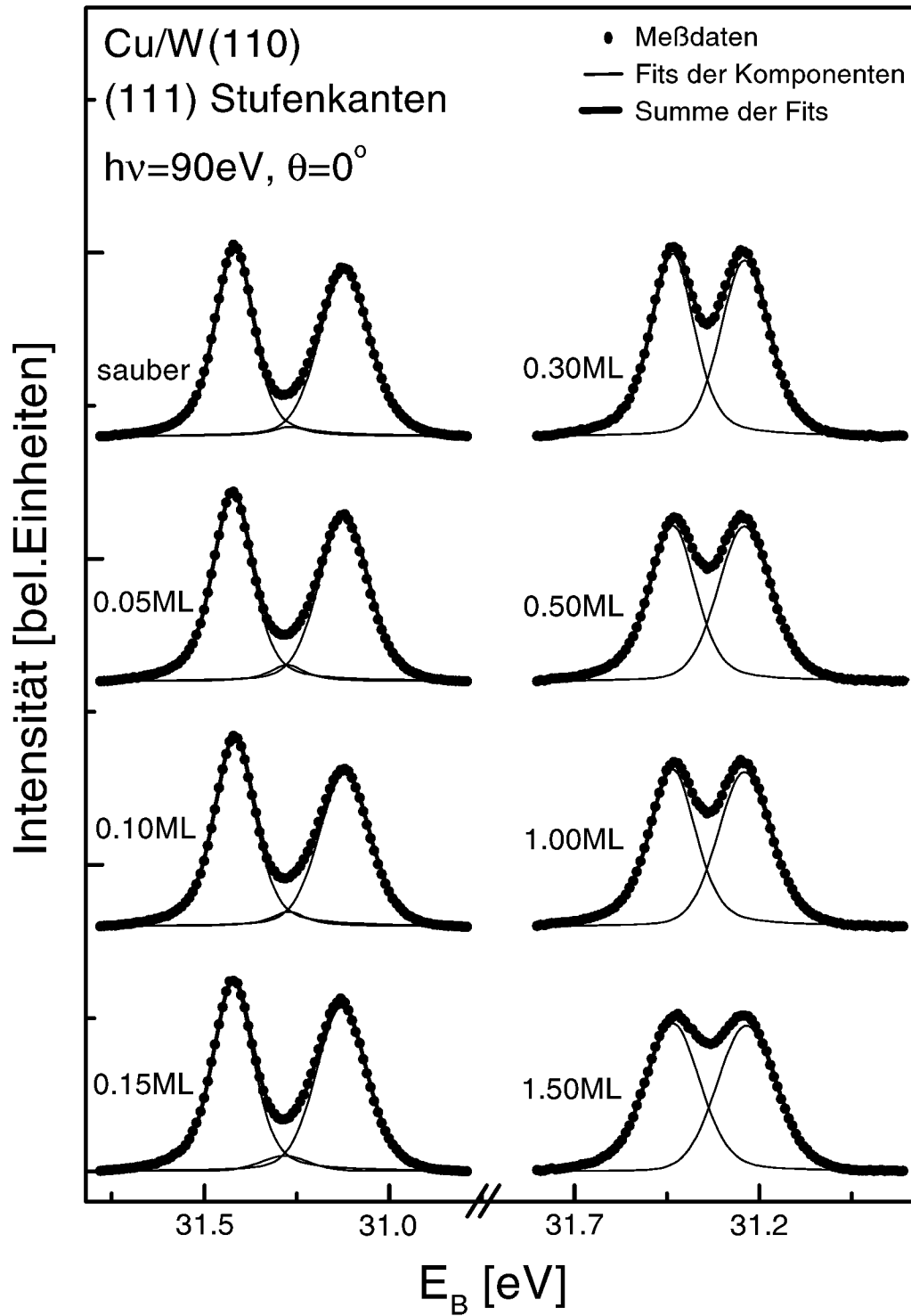


Abbildung 6.11: Fits der Wolfram  $4f_{7/2}$ -Niveau Photoelektronenspektren aus Abb. 6.10

und Stufenkante dar, und die dicke durchgezogene Linie ist die Summe dieser Fits. Bei den Fits der Spektren mit Cu Bedeckungen zwischen 0 und 0.15 Monolagen wurden die Energiepositionen des Volumenpeaks (31.42eV) und des Oberflächenpeaks (31.10eV) und deren Halbwertsbreiten festgehalten. Bei Cu Bedeckungen zwischen 0.3ML und 1.5ML wurden ebenfalls die Energiepositionen der Volumenkomponente und der verschobenen Oberflächenkomponente (31.22eV) und deren Halbwertsbreiten festgehalten. Auch hier liegt die Stufenkomponente zwischen Volumen- und Oberflächenpeak bei einer Bindungsenergie von etwa 31.27eV. Ab einer Cu Bedeckung von 0.3 Monolagen ist die Stufenkomponente durch Fits nicht mehr zu erkennen, da ab 0.3ML Cu die verschobene Oberflächenkomponente etwa bei derselben Energieposition liegt wie die Stufenkomponente. Deshalb sind ab 0.3ML Cu die Spektren nur noch durch zwei Komponenten gefittet, die Volumenkomponente und eine Komponente, die aus der verschobenen Oberflächenkomponente und der Komponente der Stufenkante besteht. Die Fits der Spektren mit Cu Bedeckungen zwischen 0 und 0.15ML haben tatsächlich ergeben, daß sich die Intensitätsverhältnisse zwischen Volumen- und Oberflächenkomponente kaum verändern. Bei Bedeckungen zwischen 0.05 und 0.15ML besitzt der Oberflächenpeak eine Intensität von 95% der Intensität der Oberflächenkomponente der sauberen Oberfläche. Die Fits der Spektren mit Bedeckungen zwischen 0.3 und 1.5ML haben ergeben, daß sich auch in diesem Bereich die Intensitätsverhältnisse zwischen Volumen- und verschobener Oberflächenkomponente nicht verändern, bei festgehaltener Energieposition und Halbwertsbreiten der Komponenten.

In Abb. 6.11 kann man nicht erkennen, ob sich die Energieposition der Komponente der Stufenkante verändert. Deshalb ist in Tabelle 3 die Veränderung der Energieposition der Stufenkomponente in Abhängigkeit von der Cu Bedeckung dargestellt.

|        |                 |     |      |      |      |
|--------|-----------------|-----|------|------|------|
| Tab. 3 | ML Cu           | 0   | 0.05 | 0.10 | 0.15 |
|        | E-Versch. [meV] | 151 | 147  | 146  | 139  |

Bei der sauberen Oberfläche ist die Stufenkomponente, wie schon bekannt, um 151meV im Vergleich zum Volumenpeak in Richtung niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Man sieht, daß sich die Stufenkomponente mit zunehmender Cu Bedeckung in Richtung des Volumenpeaks zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Bei einer Cu Bedeckung von 0.15ML liegt die Stufenkomponente nur noch 139meV von der Volumenkomponente entfernt. Die Stufenkomponente hat sich also bei 0.15ML Cu um 12meV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben.

Kupfer und Wolfram haben unterschiedliche Elektronenkonfigurationen. W hat eine  $5d^46s^2$  und Cu eine  $3d^{10}4s^1$  Elektronenkonfiguration. W hat eine voll besetzte s Schale

und freie d Elektronen, Cu hat dagegen eine volle d Schale und freie s Elektronen. Das bedeutet, daß Cu und W anders miteinander wechselwirken als Co und W. Die im Vergleich zum Co-W System verschiedene Wechselwirkung des Systems Cu-W, wegen der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen von Cu und Co, erklärt möglicherweise die Energieverschiebung der Stufenkomponente in die andere Richtung, in Richtung höherer Bindungsenergie. Wenn man die Richtung der Energieverschiebung der Stufenkomponente betrachtet, müßte dieses mit einem Ladungstransfer der Elektronen vom Cu Adsorbat zum W Substrat erklärt werden. Dann würde sich die Fermikante des Wolframsubstrats ( $E_F=0$ ) im Vergleich zur Fermikante von Cu in Richtung negativer Bindungsenergien ( $E_F < 0$ ) verschieben. Da aber bei einem Metall-Metall System die Fermikanten von Substrat und Adsorbat an derselben Stelle liegen, verschiebt sich somit durch den Ladungstransfer die Komponente der Stufenkante in Richtung höherer Bindungsenergie.

Ein Vergleich der  $4f_{7/2}$ -Spektren bei dünnen Co und dünnen Cu Bedeckungen zeigt auf den ersten Blick ein ähnliches Verhalten. Ab einer "kritischen" Bedeckung erscheint ein neuer Peak mit einer kleineren Energieverschiebung als die Oberflächenkomponente der sauberen Wolframoberfläche bezüglich des Volumenpeaks. Es findet also keine kontinuierliche Energieverschiebung, wie bei Experimenten mit der Adsorption von Wasserstoff auf W(110) [117], statt. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch auch deutliche Unterschiede. Mit zunehmender Co Bedeckung nimmt die Intensität der Wolframoberflächenkomponente linear mit der Co Bedeckung ab und die der "Interfacekomponente" linear zu. Ein solches Verhalten zeigt sich bei zunehmender Cu Bedeckung nicht. Das W  $4f_{7/2}$ -Spektrum bleibt zunächst bis zu einer Bedeckung von ca. 0.15 Monolagen fast vollständig unverändert. Zwischen 0.15 und 0.3 Monolagen findet eine abrupte Verschiebung der Oberflächenkomponente zu höheren Bindungsenergien statt. Dadurch kann man durch Fits die Komponente der Stufenkante nicht mehr erkennen, da sie etwa bei derselben Energieposition wie die verschobene Oberflächenkomponente liegt. Bei weiter zunehmender Bedeckung bleibt dieses Spektrum dann wieder nahezu unverändert.

In den  $4f_{7/2}$ -Spektren kann man im Gegensatz zur Adsorption [117] keine kontinuierliche Energieverschiebung der Oberflächenkomponente beobachten. Das bedeutet für die Wechselwirkung von Co bzw. Cu mit W(110), daß durch Co keine langreichweitigen Veränderungen also adsorbatbedingte Rekonstruktionen der Oberfläche auftreten, die in den Spektren zu einer kontinuierlichen Energieverschiebung der Oberflächenkomponente führen würden. Im Fall von Cu treten bei Bedeckungen bis zu 0.15 Monolagen ebenfalls keine Rekonstruktionen der Oberfläche auf. Die Intensitätsabnahme der reinen Wolframoberflächenkomponente mit zunehmender Co Bedeckung zeigt, daß immer

weniger Wolframoberflächenatome existieren, die zu dieser Komponente an Intensität beitragen könnten. Bei einer Co Bedeckung 0.4 Monolagen ist die W Oberflächenkomponente gar nicht mehr zu sehen. Das bedeutet, daß ab einer Co Bedeckung von 0.4 Monolagen alle Atome der Wolframoberfläche durch das Co beeinflusst werden. Die  $4f_{7/2}$ -Spektren zeigen nahezu keine Intensitätsabnahme der Oberflächenkomponente mit zunehmender Cu Bedeckung. Das bedeutet, daß auch bei einer Cu Bedeckung von 0.15 Monolagen noch genauso viele W Oberflächenatome zu der Oberflächenkomponente beitragen, die Oberfläche hat sich also nicht verändert. Die abrupte Energieverschiebung der Oberflächenkomponente bei einer Cu Bedeckung zwischen 0.15 und 0.3 Monolagen zeigt, daß sich in diesem Bereich die gesamte Oberfläche plötzlich verändert und bis zu einer Cu Bedeckung von 1.5 Monolagen weiter unverändert bleibt. Die Energieverschiebungen der Stufenkomponenten mit zunehmender Cu- bzw. Co-Bedeckung in verschiedene Richtungen können möglicherweise mit unterschiedlichen Wechselwirkungen der Systeme Co-W und Cu-W erklärt werden, da Co und W jeweils freie d Elektronen haben und Cu eine volle d Schale und freie s Elektronen. Die Richtung der Energieverschiebung müßte damit erklärt werden, daß bei Co Elektronen vom Wolframsubstrat zum Co Adsorbat transferieren, wodurch sich die Stufenkomponente in Richtung niedriger Bindungsenergie verschiebt, während bei Cu Elektronen vom Cu Adsorbat zum Wolframsubstrat transferieren, wodurch sich die Stufenkomponente in Richtung höherer Bindungsenergien verschiebt. Die verschiedenen Richtungen der Energieverschiebung der Stufenkomponente können nicht mit den Elektronegativitäten erklärt werden, da Co und Cu nahezu die gleiche Elektronegativität besitzen <sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Cu: 1.90 und Co: 1.88

# Kapitel 7

## Valenzband Photoemission

### 7.1 Kupfer auf W(110)

In Abbildung 7.1 ist die Änderung der elektronischen Zustände mit wachsender Cu Bedeckung auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung dargestellt. Die Spektren wurden in normaler Emission ( $\theta = 0^\circ$ ) bei einer Photonenenergie von 90eV aufgenommen.

Bei einer Photonenenergie von 90eV befindet man sich bei ( $\theta = 0^\circ$ ) zwischen dem N- und dem  $\Gamma$ -Punkt der BZ, und zwar bei  $\frac{3}{4}$  der Strecke  $N\Gamma$  (Der Abstand zwischen N und  $\Gamma$  beträgt  $1.41\text{\AA}^{-1}$ , bei  $h\nu=56\text{eV}$  befindet man sich am N-Punkt der BZ (vgl. Kap. 5), der Unterschied zwischen  $h\nu=56\text{eV}$  und  $h\nu=90\text{eV}$  entspricht einem  $k_\perp$ -Wert von  $1.03\text{\AA}^{-1}$ ). Es wurden Spektren mit Cu Bedeckungen von 0.05 bis 0.35 Monolagen gemessen. Das unterste Spektrum in Abb. 7.1 ist das Spektrum der sauberen W(110) Oberfläche. Man sieht, daß die Zustände der sauberen W(110) Oberfläche nahe der Fermikante bei Bindungsenergien von 0.2eV und 1.0eV langsam verschwinden und bei einer Cu Bedeckung von 0.35 Monolagen nicht mehr zu erkennen sind, während der Zustand bei 1.9eV bei einer Bedeckung von 0.35 Monolagen Cu noch zu erkennen ist. Ab einer Cu Bedeckung von 0.05 Monolagen erkennt man die Cu 3d Zustände in den Spektren. Dieses 3d-Band bei einer Bindungsenergie von knapp 3eV wird mit zunehmender Cu Bedeckung immer dominanter. Bei einer Cu Bedeckung von 0.35 Monolagen erkennt man, daß dieses Band aus zwei Komponenten besteht, die bei Bindungsenergien von 2.65eV und 2.9eV liegen. In dem obersten Spektrum sieht man noch ein weiteres Cu 3d-Band bei einer Bindungsenergie von 4.9eV (vgl. [140]). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit Daten aus der Literatur überein. Lilienkamp et al. [141] untersuchten mit winkelaufgelöster Photoemission in normaler Emission die Entwicklung der elektronischen

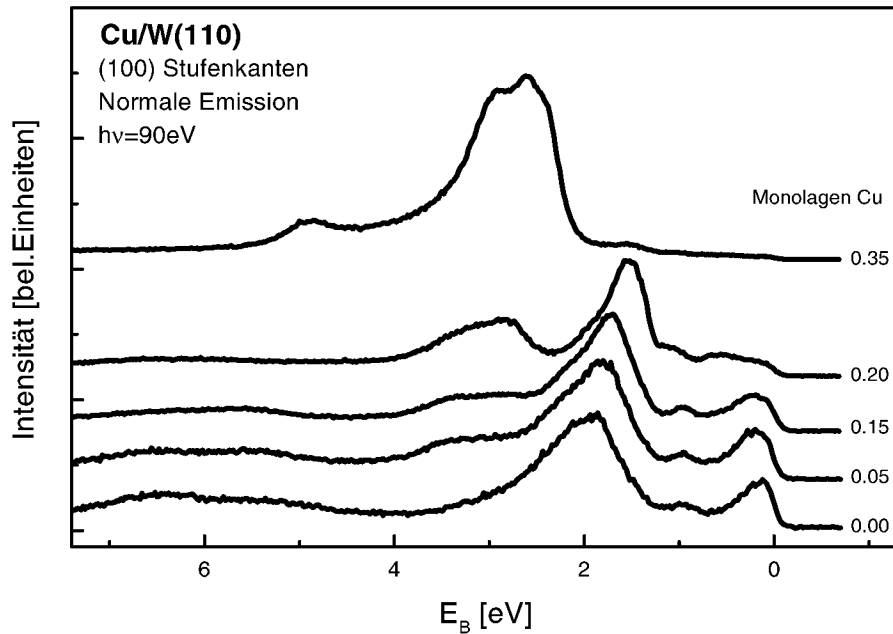


Abbildung 7.1: Darstellung der Änderung der elektronischen Zustände mit wachsender Cu Bedeckung auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung. Unten ist das Spektrum der sauberen W(110) Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 90eV, der Emissionswinkel ist  $\theta = 0$ .

Struktur von Cu-Lagen auf W(110) mit wachsender Schichtdicke im Submonolagenbereich bis hin zu einigen Monolagen. Sie beobachten, daß schon bei Cu Bedeckungen von ca.  $\frac{1}{10}$  einer pseudomorphen Monolage<sup>1</sup> das Cu d-Band bei etwa 3eV Bindungsenergie zu sehen ist. Das stimmt mit den Spektren aus Abb. 7.1 gut überein, in denen das d Band ab 0.05 Monolagen zu sehen ist. Nach Lilienkamp besteht dieses d Band aus drei Komponenten, wobei die dritte Komponente erst ab einer Schichtdicke von 1 Monolage bei einer Bindungsenergie von 2.4eV zu sehen ist. Bei Lilienkamp liegen die anderen beiden Komponenten bei Bindungsenergien von 2.91 und 2.69eV, was sehr gut mit den Daten aus Abb. 7.1 übereinstimmt. Bei Lilienkamp [141] sind bei 0.3 Monolagen Cu noch Zustände von Wolfram an der Fermikante und bei etwa 1.2eV zu erkennen. Die W Zustände aus Abb. 7.1 sind bei 0.35 Monolagen Cu fast fast nicht mehr zu erkennen. Das hängt mit den verschiedenen Photonenenergien zusammen. Bei einer Photonen-

<sup>1</sup> pseudomorphe Monolage entspricht etwa 0.7 Monolagen

energie von 90eV ist die Photoionisationswahrscheinlichkeit der W 5d Zustände nur noch  $\frac{1}{10}$  der Photoionisationswahrscheinlichkeit der Cu 3d Zustände, während bei einer Photonenenergie von 21eV (Lilienkamp) die Photoionisationswahrscheinlichkeit für W 5d Zustände etwa doppelt so groß ist wie für Cu 3d Zustände (vgl. Abb. 8.4).

## 7.2 Kobalt auf W(110)

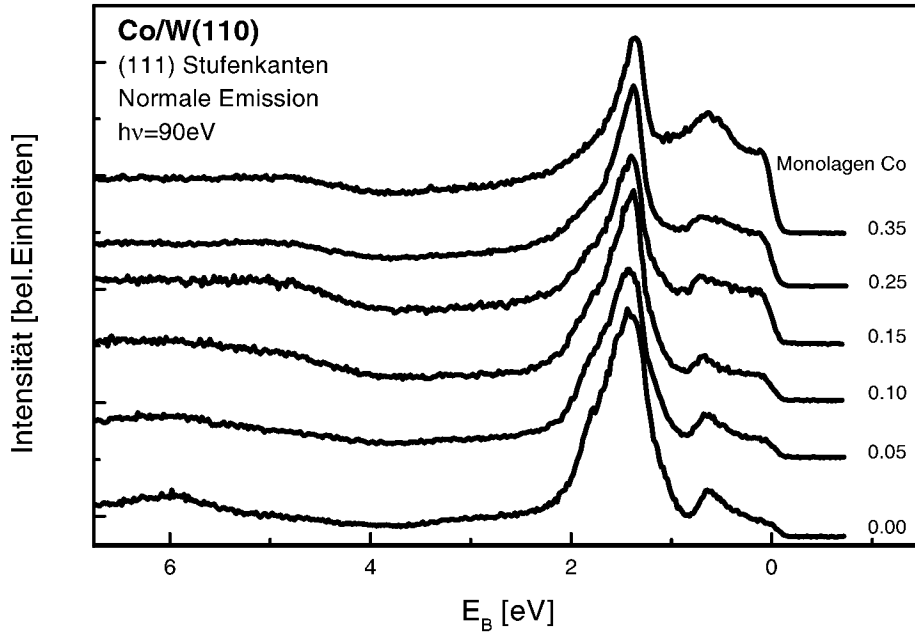


Abbildung 7.2: Darstellung der Änderung der elektronischen Zustände mit wachsender Co Bedeckung auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (111)-Richtung. Das unterste Spektrum ist das der sauberen W(110) Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 90eV, der Emissionswinkel ist  $\theta = 0$ .

In Abbildung 7.2 ist die Änderung der elektronischen Zustände mit wachsender Co Bedeckung auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (111)-Richtung dargestellt. Die Spektren wurden in normaler Emission ( $\theta = 0^\circ$ ) bei einer Photonenenergie von 90eV aufgenommen. In der BZ befinden wir uns hier in der Nähe des N-Punktes (vgl. Abb. 5.4). Es wurden Spektren mit Co Bedeckungen von 0.05

bis 0.35 Monolagen aufgenommen. Das unterste Spektrum ist das Spektrum der reinen W(110) Oberfläche. Man erkennt, daß der Zustand der reinen W(110) Oberfläche bei einer Bindungsenergie von 6eV ab einer Bedeckung von 0.15 Monolagen Co im Spektrum nicht mehr zu sehen ist. Die Zustände der sauberen W(110) Oberfläche bei Bindungsenergien von 0.6eV und 1.5eV sind bei einer Co Bedeckung von 0.35 Monolagen noch zu beobachten. Nahe der Fermikante entsteht ein neues Co induziertes Maximum, das ab einer Co Bedeckung von 0.15 Monolagen deutlich sichtbar ist. Der Vergleich mit Literaturdaten bestätigt dieses. Knoppe et al. [66] untersuchten mit He-Licht winkelabhängige Photoelektronenspektren von W(110) mit Co Bedeckungen im Submonolagenbereich. Sie finden ebenfalls bei  $\theta = 0$  nahe der Fermikante ein intensives Co induziertes Maximum bei einer Co Bedeckung von 0.7 Monolagen. Bei größeren Bindungsenergien sind keine weiteren ausgeprägten Strukturen zu erkennen, wie auch in Abb. 7.2. Dieses Maximum nahe der Fermikante entwickelt sich mit zunehmender Co Bedeckung (1-2 Monolagen) zu sehr scharfen Co 3d Zuständen.

# Kapitel 8

## Quasieindimensionale Strukturen

### 8.1 Eindimensionale Strukturen

Die physikalischen Eigenschaften von einzelnen Atomen oder Molekülen sind heutzutage sowohl theoretisch mit Hilfe der Quantenmechanik als auch experimentell durch moderne Methoden der Spektroskopie schon vielfach untersucht worden und auch verstanden. Dagegen ist die theoretische Beschreibung von Nanostrukturen bzw. von eindimensionalen Strukturen, also von Strukturen mit einer eindimensionalen Ausdehnung im Nanometerbereich sehr schwierig, da man solche Systeme wegen ihrer Größe nicht exakt berechnen kann, aber auch nicht als Kontinuum betrachten kann, weil sie dafür zu klein sind. Aus wissenschaftlicher Sicht sind eindimensionale Strukturen interessant, da sie ganz andere physikalische Eigenschaften zeigen sollten als zweidimensionale Strukturen oder ausgedehnte Festkörper. Für einen Einsatz in der Technologie ist es wichtig, die Herstellungsprozesse und die physikalischen Eigenschaften dieser Strukturen zu verstehen. Eindimensionale Strukturen lassen sich mit verschiedenen Methoden herstellen:

- durch lithographische Methoden,
- durch Selbststrukturierung,
- durch kontrolliertes Wachstum.

Im folgenden werden die einzelnen Methoden kurz erläutert.

#### 1. Lithographische Methoden

Bei der Herstellung durch lithographische Methoden werden Nanostrukturen durch Röntgen- oder Elektronenlithographie über Masken auf dem Substrat auf der Substratoberfläche erzeugt. Es ist auch möglich, z.B. über die Spitze eines Rastersondenmikroskops ein Atom durch das Anlegen eines Spannungspulses oder durch das Ritzen der Oberfläche gezielt mit atomarer Präzision [142] [143] auf der Oberfläche zu verschieben. Man kann so durch das Ausüben einer lokalen Kraft auf ein Atom Nanostrukturen auf einer Oberfläche herstellen. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet man in [144]. Dieses Verfahren ist allerdings für die Industrie nicht sonderlich interessant, da es sehr zeitaufwendig ist.

### 2. Selbststrukturierung

Es ist möglich, eindimensionale Strukturen auf einer flachen Substratoberfläche herzustellen. Dazu bedarf es Wechselwirkungen wie elastische oder Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Adsorbat. Bei einer hohen Gitterfehlانpassung zwischen Adsorbat und Substrat können sich quasieindimensionale Strukturen bilden, die auch stabil sind [145]. Ein Beispiel hierfür ist die Cu-CuO-Streifenphase [146]. Eine solche nanostrukturierte Oberfläche kann wiederum als Vorlage für die Herstellung von eindimensionalen Strukturen dienen. Weitere Beispiele für die Entstehung eindimensionaler Strukturen durch Selbststrukturierung sind Gd auf W(110) [147] [148] und Pd, Cu und Fe auf Pd(110) [149].

### 3. Kontrolliertes Wachstum

Alle Oberflächen haben Defekte wie Fremdatome oder Stufen. Diese Defekte beeinflussen das Wachstum von Adsorbaten auf einer Substratoberfläche. Beim Wachstum können solche Defekte gezielt eingesetzt werden, da sich Adsorbatatome unter geeigneten Bedingungen bevorzugt z.B. an Stufenkanten ansiedeln. Vizinale Oberflächen können unter geeigneten Wachstumsbedingungen für die Erzeugung quasieindimensionaler Strukturen, die sich entlang der Stufenkanten bilden, eingesetzt werden. Vizinale Oberflächen sind meist thermisch stabil [145]. Der Abstand der so erzeugten Quantendrähte ist abhängig von der Dichte der Stufen, während die Breite dieser Strukturen von der Menge des aufgedampften Materials abhängt. Solche Quantendrähte werden sowohl auf Metallen als auch auf Halbleitern hergestellt [150] [151].

In dieser Arbeit wurde versucht, quasieindimensionale Strukturen durch das Wachstum von 3d Übergangsmetallen im Submonolagenbereich auf vizinalen W(110) Oberflächen zu erzeugen. In der nahen Vergangenheit wurden schon vereinzelt Quantendrähte auf einer vizinalen Metalloberfläche erzeugt [4]. In dieser Arbeit wird die Dispersion elektronischer Zustände quasieindimensionaler Strukturen auf einer metallischen Oberfläche mit winkelaufgelöster Photoemission nachgewiesen.

## 8.2 Wachstum im Submonolagenbereich

Gestufte Oberflächen können das homogene Aufwachsen verhindern, da im allgemeinen wegen der größeren Koordination die Bindungsenergie der Adatome an den Stufen höher ist als auf den Terrassen. Im Submonolagenbereich kann das für die Preparation quasieindimensionaler Systeme (Quantendrähte) auf einem Substrat mit Stufen, die als "Schablonen" wirken, ausgenutzt werden [152] [153]. Dieses Wachstum kann auf einer atomaren Skala mit STM-Untersuchungen beobachtet werden, TEAS beobachtet das Wachstum auf einer makroskopischen Skala. Das Wachstum an den Stufenkanten wird mit TEAS bei streifendem Einfall des Heliums untersucht. Ein streifender Einfall erhöht die Sensitivität für die Stufen, während TEAS mit normalem Einfall die Oberfläche als Ganzes sieht.

Abbildung 8.1 zeigt die spekulär gestreute Helium Intensität bei einem streifenden Einfall des Heliums für eine Silber- und eine Xenon-Bedeckung im Submonolagenbereich. Die Maxima der Intensitätsoszillationen des gestreuten Heliums entsprechen der Reihe nach aufwachsenden Reihen von Silber und Xenon an den Stufen (Row-by-Row Growth). Die Oszillationen sind am ausgeprägtesten bei einem streifenden Einfall von ca.  $90^\circ$ . Sie verschwinden bei einem Einfall von  $70^\circ$ . Ein diskretes Reihenwachstum ist die einzig plausible Erklärung für diese Oszillationen, da ein Inselwachstum auf den Terrassen bei der im Experiment herrschenden Temperatur der Substratoberfläche ausgeschlossen wird. Ferner sind die Oszillationen keine Interferenzen, da der Bedeckungswert (x-Achse) unabhängig von der Geometrie des Experiments ist [74].

Auf einer vizinalen Oberfläche gibt es also ein diskretes Reihenwachstum, es hängt aber von einer regelmäßigen Stufen-Terrassen Ordnung (äquidistante Stufen) und von der Temperatur der Oberfläche während des Wachstums ab. Bei einer geeigneten Oberflächentemperatur ist die Mobilität der Adatome groß genug, um eine Migration zu einer Stufe zu erlauben. Wenn das Atom die Stufe erreicht hat, ist die Mobilität reduziert. Eine STM-Untersuchung [154] des Wachstums von Silber auf einer vizinalen Pt(111) Oberfläche hat gezeigt, daß bei einer Temperatur von 50 bis 70K die Mobi-

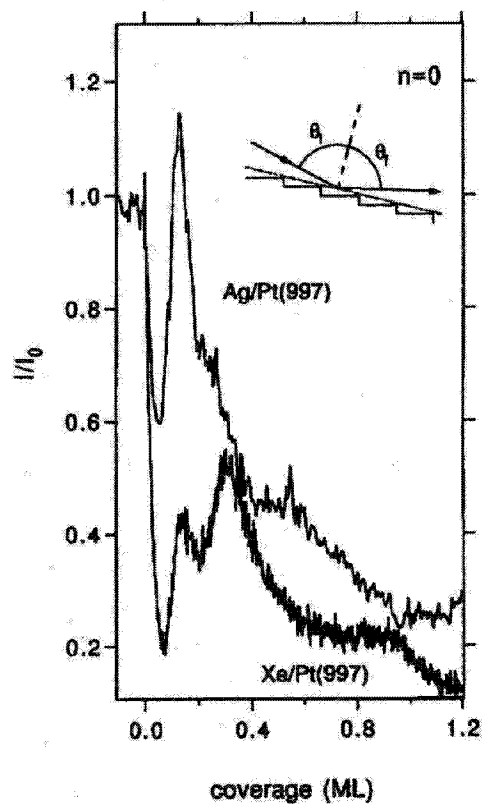


Abbildung 8.1: Darstellung der Intensität des gestreuten Heliums aus einem TEAS-Experiment, bei streifenden Winkeln in Abhängigkeit der Ag- bzw. Xe-Bedeckung auf einer Pt(997) Oberfläche [74].

lität des Silber Adatoms so gering ist, daß sich auf den Terrassen Cluster von 2 bis 20 Atomen bilden. Bei einer Temperatur von über 110K wird der Einfluß der Stufen größer, die dann wegen der höheren Bindungsenergie an den Stufen als Senken für die Adatome wirken. Die Ag Adatome bilden sich an der Basis, also am Boden der Stufe.

Gambardella et al. [155] bestimmten als einen idealen Temperaturbereich für das Wachstum von Kobaltdrähten auf einer viziösen Pt(997) Oberfläche einen Bereich von 250-500K. Oberhalb von 550K bildet sich eine Legierung von Co und Pt, die mit LEED sichtbar ist. Diese Co Drähte wachsen ebenfalls an der unteren Seite der Stufen. Das gilt für die meisten Metalle, bis auf Eisen auf einer Cu(111) Oberfläche [156]. Wenn eine Reihe komplett gebildet ist, können an diese Reihe weitere Reihen angehängt werden. Das ist aber abhängig von der Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung und von

der Adsorbat-Stufen Wechselwirkung.

## 8.3 Photoemission an quasieindimensionalen Strukturen

Bis jetzt ist sehr wenig über die elektronische Struktur von quasieindimensionalen Zuständen bekannt. Das hängt unter anderem mit der schon erwähnten Schwierigkeit bei der Präparation und der Charakterisierung dieser Quantendrähte zusammen.

Die Rastertunnelmikroskopie erlaubt zwar die Manipulation einzelner Atome und die Veränderung ihrer Position auf einer Oberfläche, diese Technik erlaubt es aber nicht, großflächige nanostrukturierte Proben herzustellen, wie es von der Photoelektronenspektroskopie verlangt wird.

In der Vergangenheit wurden vereinzelt Photoemissionsexperimente an Siliziumquantendrähten durchgeführt [157]. Diese Siliziumdrähte werden mit Laserablation bei hohen Temperaturen hergestellt [158] [159] [160] [161] [162]. Zhang et al. [157] untersuchten solche Siliziumdrähte mit einem Durchmesser von 3 bis 40nm und einer Länge von einigen 100 Mikrometern. Es wurden Innerschalenniveaus und das Valenzband dieser Siliziumdrähte untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Oberfläche der Siliziumdrähte eine ähnliche Struktur wie  $SiO_2$  besitzt, und daß die Zustände des Valenzbandes der Drähte im Vergleich zu denen des Silizium Volumens verbreitert sind. Weiter wurde festgestellt, daß ein Bruchteil der Drähte eine größere Energielücke als das Silizium Volumen besitzt.

Photoemissionsstudien über metallische Drähte auf einer metallischen Oberfläche gibt es nur sehr wenige. Ein erstes Experiment zu den elektronischen und magnetischen Eigenschaften eines quasieindimensionalen Systems, das das monoatomare Limit erreicht, wurde von Dallmeyer et al. [163] durchgeführt. Hier wurden monoatomare Cu und Co Quantendrähte auf einer vizinalen Pt(997) Oberfläche hergestellt. Eine Terrasse des Substrats bestand aus acht Atomreihen, so daß die Dichte der Stufen hoch genug war, um die von den monoatomaren Quantendrähten induzierten elektronischen Zustände in der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zu sehen.

Abbildung 8.2 zeigt eine STM-Aufnahme der monoatomaren Co-Ketten auf der Pt(997) Oberfläche. Diese Ketten entstehen bei einer Bedeckung von 0.12 Monolagen Co bzw. Cu. Deswegen ist ihr Beitrag in einem Photoelektronenspektrum sehr gering. Durch die Wahl der Photonenenergie von 122eV konnte eine relativ hohe Sensitivität für die von Co induzierten Zustände erreicht werden, da bei dieser Photonenenergie die

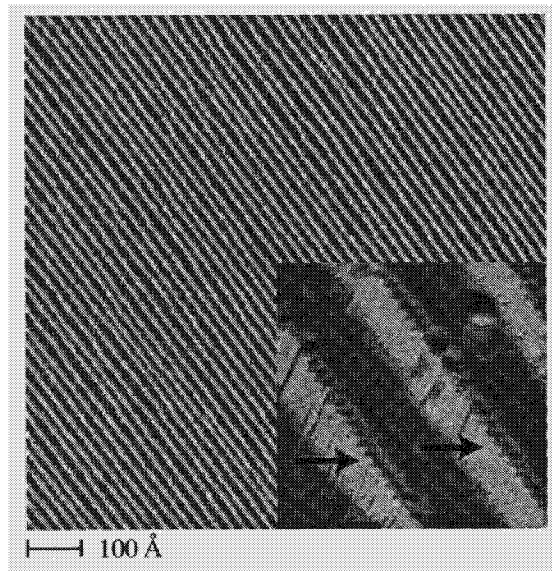


Abbildung 8.2: STM-Aufnahme einer sauberen Pt(997) Oberfläche. Die Stufen (helle Linien) sind deutlich zu erkennen. Unten rechts sind, durch Pfeile angezeigt, monoatomare Co Quantendrähte, die durch Stufendekoration auf der vizinalen Pt(997) Oberfläche erzeugt wurden, abgebildet [163].

5d Zustände von Platin ein Cooperminimum besitzen [163].

In Abbildung 8.3 ist ein Differenzspektrum zu sehen, das aus einem Spektrum mit 0.10 Monolagen Co und einem Spektrum der sauberen Pt(997) Oberfläche gebildet wurde. Das Differenzspektrum zeigt zwei von den Co Quantendrähten induzierte Zustände bei Bindungsenergien von 0.3 und 2.4 eV. Diese doppelte Peakstruktur hat einen magnetischen Ursprung, da Co im Gegensatz zu Cu ein magnetisches Moment besitzt, die 3d Schale ist teilweise unbesetzt. So kommt es zu einer Austausch Aufspaltung der Co 3d Bänder. Das bedeutet, daß es in quasieindimensionalen Co Quantendrähten lokale magnetische Momente gibt [163].

Ein erstes Experiment, in dem die Eindimensionalität eines Metallquantendrah-

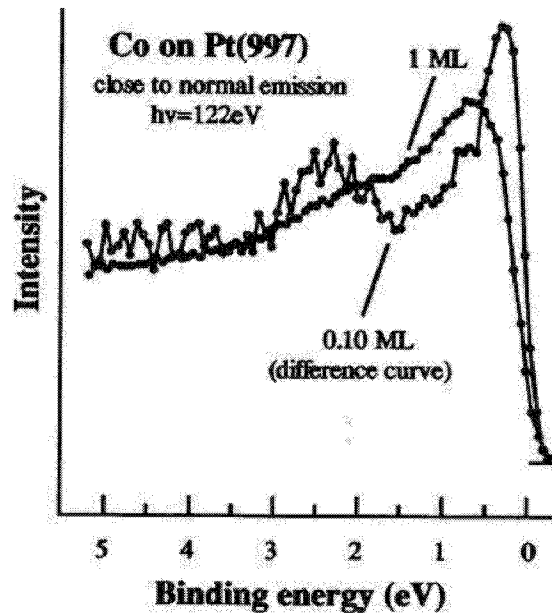


Abbildung 8.3: Photoemissionsspektrum der mit 1 Monolage Co bedeckten Pt(997) Oberfläche und ein Differenzspektrum, das durch den Co-Quantendraht induzierte Zustände zeigt [163].

tes auf einem Metallsubstrat durch Photoemission nachgewiesen wurde, wurde von Pampuch et al. [169] durchgeführt. Es wurden Au Quantendrähte durch Selbststrukturierung von 0.6 Monolagen Au auf einer vizinalen Ni (110) Oberfläche präpariert. Bei einer Au Bedeckung von 0.6 Monolagen erscheint bei einer Bindungsenergie von 1.9eV ein Peak, der bei geringeren und größeren Bedeckungen nicht zu sehen ist. Dieser Peak, der Au 6s, p Zuständen zugeschrieben wird, ist charakteristisch für einen Au Quantendraht auf Ni (110), wie von Pampuch gezeigt wird. In Abbildung 8.4 sind winkelabhängige Photoemissionsspektren dieses Peaks bei einer Photonenenergie von 22eV gezeigt. Links (a) wurde der Emissionswinkel der Elektronen senkrecht zu den Au Quantendrähten variiert. Der Peak zeigt keine Dispersion, er liegt bei einer Bindungsenergie von 1.9eV. Rechts (b) wurde der Emissionswinkel entlang der Au Quan-

tendrhte variiert. Hier zeigt dieser Peak zwischen  $\theta = -12^\circ$  bis  $\theta = 0^\circ$  eine Dispersion von 1eV. Dieses Verhalten wird für einen Quantendraht erwartet, da die Au Elektronen senkrecht zu dem Quantendraht “begrenzt” sind, was entlang dem Draht nicht der Fall ist.

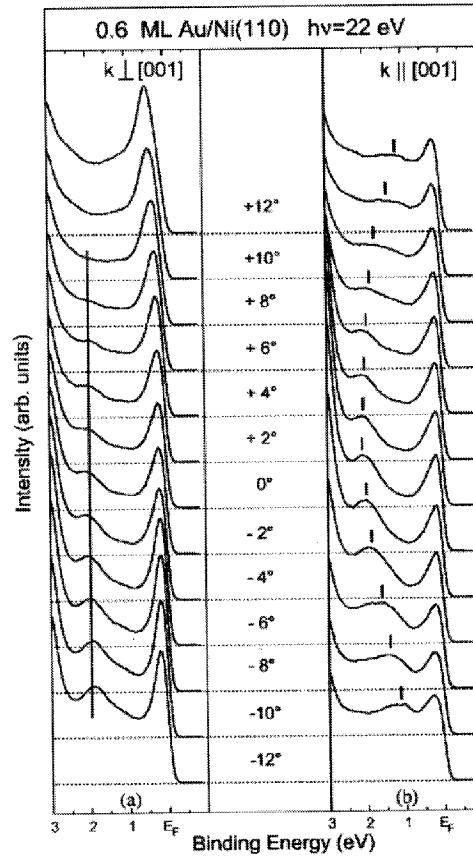


Abbildung 8.4: Winkelabhängige Photoelektronenspektren von 0.6 ML Au/Ni(110). Die Photonenenergie beträgt 22eV. Links wird der Emissionswinkel senkrecht zu den Au Quantendrähten verändert, rechts entlang der Quantendrähte.

## 8.4 ARPES an Cu- und Co-Quantendrähten

Ein Volumenzustand eines Festkörpers ist charakterisiert durch  $E_{B,3d}(\mathbf{k})$  mit  $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_\perp, \mathbf{k}_\parallel)$ , also durch seine Bindungsenergie in Abhängigkeit von seinem Impuls. Das sind die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche des Festkörpers und zwei Impulskomponenten parallel zur Oberfläche. Zweidimensionale Zustände wie Oberflächenzustände

oder elektronische Zustände mit einer zweidimensionalen Struktur sind charakterisiert durch  $E_{2d}(\mathbf{k}_{||})$ , also durch die Bindungsenergie in Abhängigkeit von den beiden Impulskomponenten parallel zur Oberfläche. Bei der Veränderung der Photonenenergie findet man also keine Dispersion eines zweidimensionalen Zustands. Das bedeutet, daß Zustände einer eindimensionalen Struktur charakterisiert sind durch die Bindungsenergie in Abhängigkeit von nur einer Impulskomponente parallel zur Oberfläche. Das wäre bei einem Quantendraht die Impulskomponente entlang des Quantendrahts. Man erwartet also in einem Photoelektronenspektrum einer quasieindimensionalen Struktur eine Dispersion der elektronischen Zustände für die Impulskomponente entlang dieser Struktur, senkrecht dazu sollte man keine Dispersion sehen.

Ein Problem bei der Bestimmung der elektronischen Zustände von quasieindimensionalen Strukturen in der ARPES ist der sehr geringe Beitrag dieser Quantendrähte in den Photoelektronenspektren. In dieser Arbeit wurden 0.1 Monolagen Cu bzw. Co zur Erzeugung eines Quantendrahts auf die vizinale W(110) Oberfläche deponiert. Es ist also wichtig, geeignete experimentelle Bedingungen zu finden, bei denen man in der Photoemission sensitiv für die Quantendrähte ist. Bei einer beliebigen Wahl einer Photonenenergie besteht die Möglichkeit, daß man keinen Unterschied zwischen den Spektren der sauberen Oberfläche und den Spektren der Quantendrähte sieht [4]. Die Sensitivität für die Cu- bzw. Co-Quantendrähte in den Photoelektronenspektren kann man erhöhen, indem man die unterschiedlichen Photoionisationsquerschnitte von W 5d und Cu 3d bzw. Co 3d Zuständen ausnutzt.

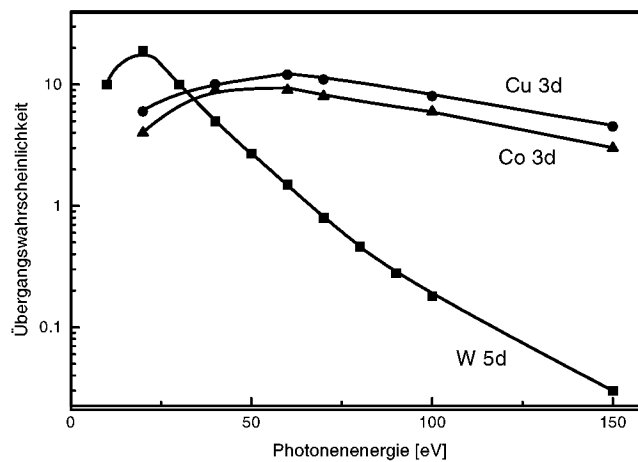


Abbildung 8.5: Atomaren Photoionisationsübergangswahrscheinlichkeiten für W 5d, Cu und Co 3d Zustände in einem Photonenenergiebereich zwischen 0 und 150eV, Werte aus [164].

Die atomaren Photoionisationsübergangswahrscheinlichkeiten für W 5d, Cu und Co 3d Zustände sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Man erkennt, daß man bei einer Photonenenergie von etwa 150eV eine hohe Sensitivität für die Cu und Co 3d Zustände im Vergleich zu W 5d Zuständen erreicht. In dieser Arbeit wurde eine Photonenenergie von 90eV für die ARPES-Messungen der quasieindimensionalen Strukturen gewählt. Daraus ergibt sich etwa eine 20 Mal höhere Anregungswahrscheinlichkeit für Cu und Co als für W. Die Photoionisationsübergangswahrscheinlichkeiten für Festkörper sind in etwa gleich den Übergangswahrscheinlichkeiten für Atome aus Abbildung 8.5 [165].

In Abbildung 8.6 sind winkelabhängige Photoemissionsspektren der sauberen vinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung (durchgezogene Linien) und der mit 0.1 Monolagen Cu bedeckten Oberfläche (gestrichelte Linie) dargestellt. Spektren mit gleichem Emissionswinkel sind jeweils zum Vergleich übereinander gelegt. Die Photonenenergie beträgt 90eV. Der Emissionswinkel der Elektronen wurde entlang der Stufenkanten variiert. Der  $k_{||}$ -Wert wurde von  $-0.18\text{\AA}^{-1}$  bis  $+0.08\text{\AA}^{-1}$  mit  $\Delta k_{||} = 0.02\text{\AA}^{-1}$  variiert. Es ist ein Energiebereich von der Fermikante bis zu einer Bindungsenergie von 7.5eV dargestellt. Die Spektren sind auf den Untergrund oberhalb der Fermikante normiert. Man erkennt bei einer Bindungsenergie von etwa 3eV in den Spektren mit 0.1 Monolage Cu die 3d Zustände von Cu (vgl. Kap. 7). Im Bereich zwischen  $0.08\text{\AA}^{-1}$  und  $-0.06\text{\AA}^{-1}$  sieht man, daß die Spektren der mit 0.1 Monolagen Cu bedeckten Oberfläche bei einer Bindungsenergie von ca. 0.4eV eine höhere Zustandsdichte besitzen als die der sauberen Oberfläche. Hierbei handelt es sich möglicherweise um einen von Cu induzierten elektronischen Zustand der Cu Quantendrähte.

Um die von Cu und auch später die von Co induzierten elektronischen Zustände von möglichen Quantendrähten in den winkelaufgelösten Photoelektronenspektren sichtbar zu machen, wurden Differenzspektren gebildet. Es wurden dazu die winkelabhängigen Spektren der sauberen W(110) Oberfläche und der mit 0.1 Monolagen Cu bzw. Co bedampften Oberfläche mit jeweils gleichem Emissionswinkel voneinander subtrahiert.

Abbildungen 8.7 und 8.8 zeigen solche winkelabhängige aus Abb. 8.6 gebildeten Differenzspektren für 0.1 Monolage Cu. Das Substrat ist der W(110) Kristall mit den Stufenkanten in (100)-Richtung. Die Photonenenergie beträgt 90eV. Es wurden Spektren über einen  $k_{||}$ -Bereich von  $+0.08\text{\AA}^{-1}$  bis  $-0.06\text{\AA}^{-1}$  mit  $\Delta k_{||} = 0.02\text{\AA}^{-1}$  gemessen. In Abbildung 8.7 wurde entlang der Stufenkanten gemessen, in Abbildung 8.8 senkrecht zu den Stufenkanten. Bei der Messung entlang der Stufenkanten erkennt man einen Zustand, der mit  $k_{||}$  dispergiert. Die Dispersion ist symmetrisch zu  $k_{||}=0$ . Das Minimum der Dispersion liegt bei  $k_{||}=0$  bei einer Bindungsenergie von 0.50eV. Der Zustand dispergiert bis zu einer Bindungsenergie von 0.37eV bei  $k_{||} = 0.08\text{\AA}^{-1}$  und 0.45eV

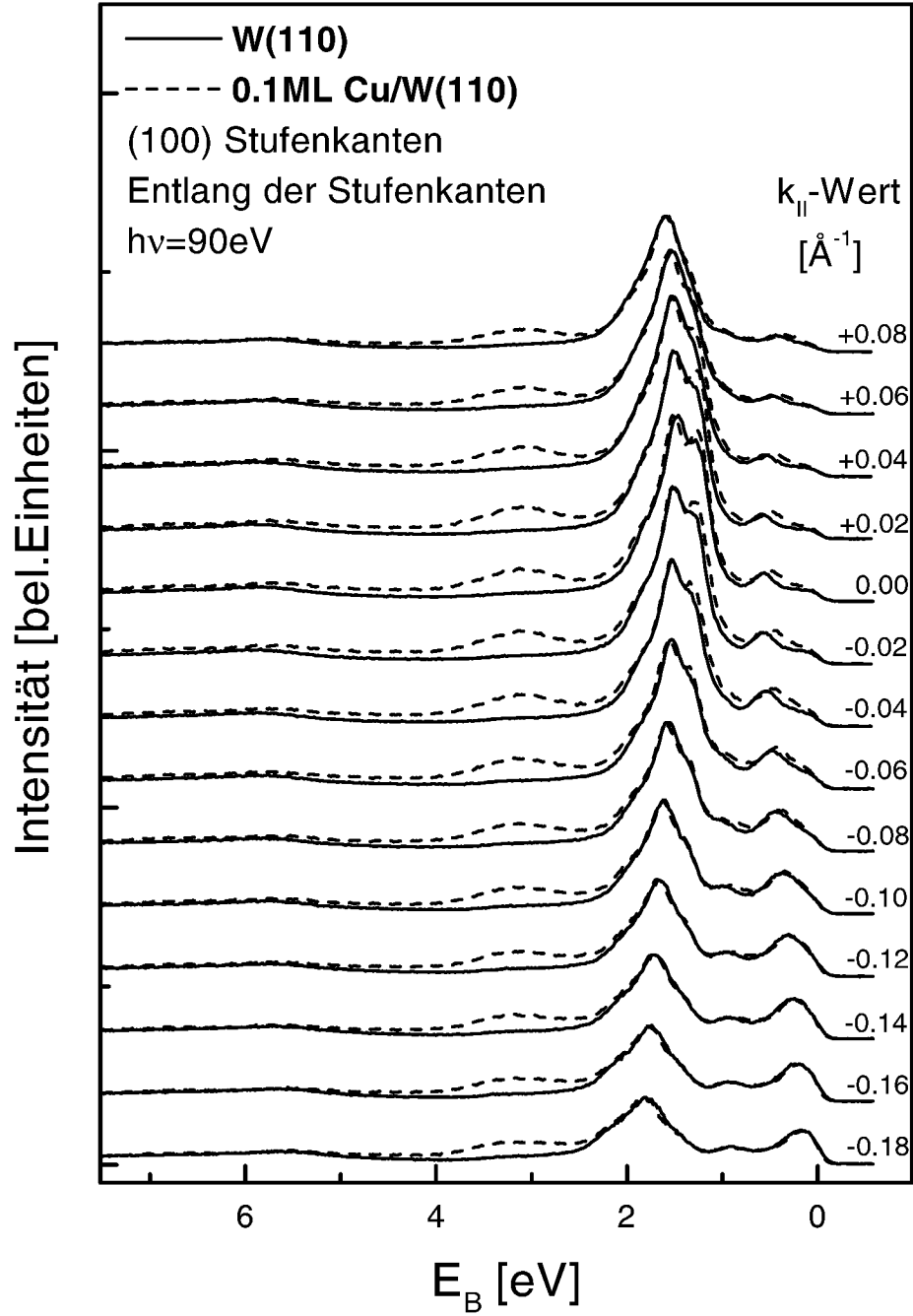


Abbildung 8.6: Winkelabhängige Photoelektronenspektren der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung (durchgezogene Linie) und von 0.1 Monolage Cu auf dieser Oberfläche (gestrichelte Linie).  $\theta$  wurde entlang der Stufenkanten variiert. Die Photonenenergie beträgt 90eV.

bei  $k_{\parallel} = -0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei der Messung senkrecht zu den Stufenkanten zeigt der Zustand zwischen  $k_{\parallel} = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_{\parallel} = -0.06 \text{ \AA}^{-1}$  keine Dispersion. Der Zustand liegt hier bei einer Bindungsenergie von etwa 0.5 eV. Der Zustand zeigt also senkrecht zu den Stufenkanten keine Dispersion, während er entlang der Stufenkanten eine Dispersion zeigt, er besitzt also eindimensionalen Charakter.

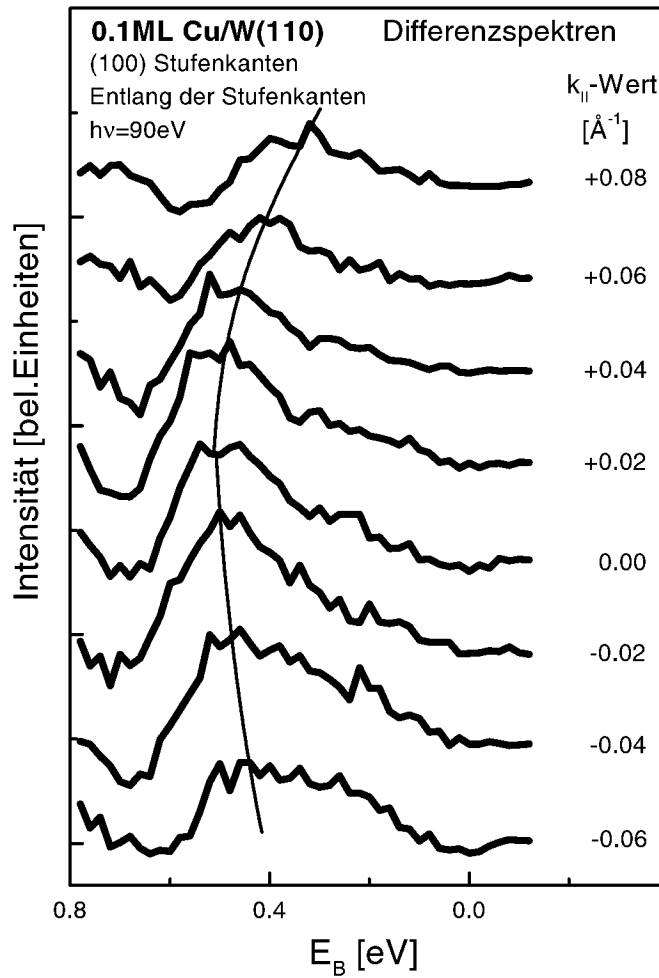


Abbildung 8.7: Winkelabhängige Photoelektronen-Differenzspektren von 0.1 Monolage Cu auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung.  $\theta$  wurde entlang der Stufenkanten variiert. Die Photonenenergie beträgt 90 eV.

Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, daß sich auf der vizinalen W(110) Oberfläche tatsächlich an den Stufenkanten monoatomare quasieindimensionale Cu Quantendrähte gebildet haben. Der Zustand aus den Abbildungen 8.7 und 8.8 entspricht dem Oberflächenzustand von Cu(111).

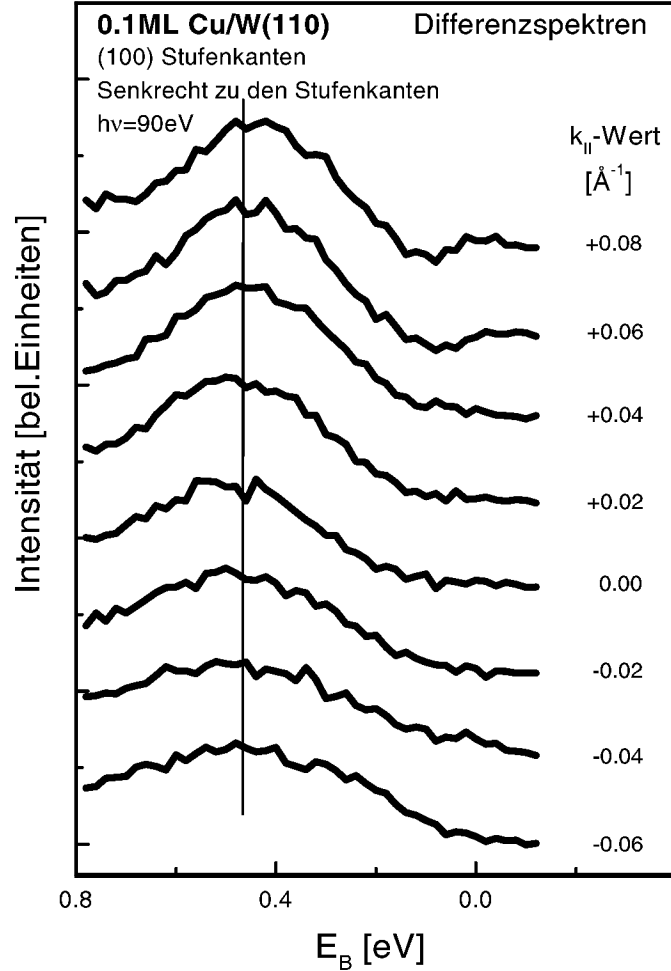


Abbildung 8.8: Winkelabhängige Photoelektronen-Differenzspektren von 0.1 Monolage Cu auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung.  $\theta$  wurde senkrecht zu den Stufenkanten variiert. Die Photonenenergie beträgt 90eV.

Der Oberflächenzustand von Cu(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ ist einer der am meisten untersuchten und am besten bekannte Oberflächenzustand [166] [140]. Dieser sp-Oberflächenzustand wurde zuerst von Gartland und Slagsvold beobachtet [167]. Er liegt in der Bandlücke der Kupfer Volumenbandstruktur entlang der  $\Gamma$ -L Linie. Dieser Oberflächenzustand dispergiert parabolisch. Bei Raumtemperatur liegt das Maximum der Bindungsenergie bei  $E_0 = 390\text{meV}$  am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt, nahe dem L-Punkt der Volumenbandstruktur. Der Oberflächenzustand dispergiert mit  $E = E_0(T) - 9380\text{meV} \cdot \text{\AA}^2 \cdot k_{\parallel}^2$  [168].  $E$  ist die Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau in meV,  $k_{\parallel}$  die Parallelkomponente des Elektronenimpulses in  $\text{\AA}^{-1}$ . Die Bindungsenergie verschiebt sich um  $-0.2 \frac{\text{meV}}{\text{K}}$

in Abhängigkeit von der Temperatur [168]. Hier liegt das Maximum der Dispersion bei einer Bindungsenergie von 0.50eV (vgl. Abb. 8.7). Während der Messungen wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Bei einer dreidimensionalen Cu(111) Probe besäße dann der Oberflächenzustand sein Maximum der Dispersion bei einer Bindungsenergie von etwa 420meV. Bei einem quasieindimensionalen Cu Quantendraht hat sich demnach der Oberflächenzustand um etwa 80meV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Wenn man annimmt, daß der Oberflächenzustand von Cu(111) parabelförmig mit  $k_{||}$  dispergiert <sup>1</sup>, erhält man für die effektive Masse  $m^*$  in Abhängigkeit von der Elektronenmasse  $m_e$  <sup>2</sup> einen Wert von  $0.41m_e$ .

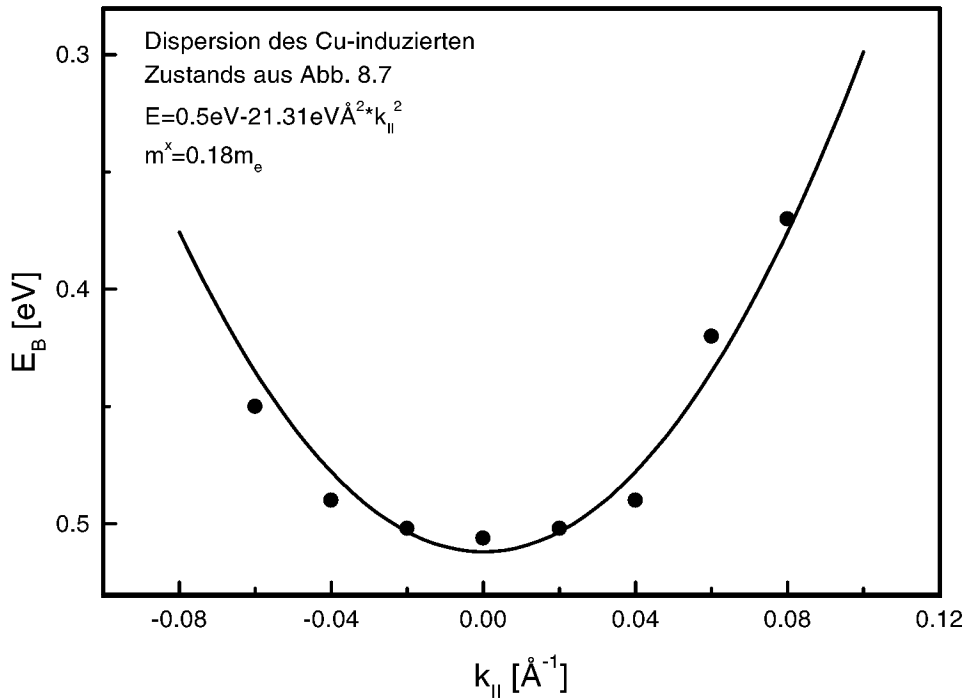


Abbildung 8.9: Dispersion des Cu-induzierten Zustands aus Abbildung 8.7. Dargestellt ist die Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau als Funktion des  $k_{||}$ -Wertes.

In Abbildung 8.9 ist die Dispersion des Cu-induzierten Zustands aus Abb. 8.7 gezeigt. Es ist die Bindungsenergie relativ zum Fermi-niveau als Funktion des  $k_{||}$ -Wertes

<sup>1</sup>Es gilt:  $E = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} + E_0(T)$

<sup>2</sup> $m_e = 9.1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

dargestellt. Dieser Zustand zeigt auch eine parabelförmige Dispersion mit  $k_{\parallel}$ . Er dispersiert mit  $E=500\text{meV}-21310\text{meV} \cdot \text{\AA}^2 * k_{\parallel}^2$ . Man erhält dann für die effektive Masse  $m^*$  einen Wert von  $0.18m_e$ .

Abbildungen 8.10 und 8.11 zeigen winkelabhängige Differenzspektren für 0.1 Monolage Co. Das Substrat ist der W(110) Kristall mit den Stufenkanten in (100)-Richtung. Die Photonenenergie beträgt 90eV.

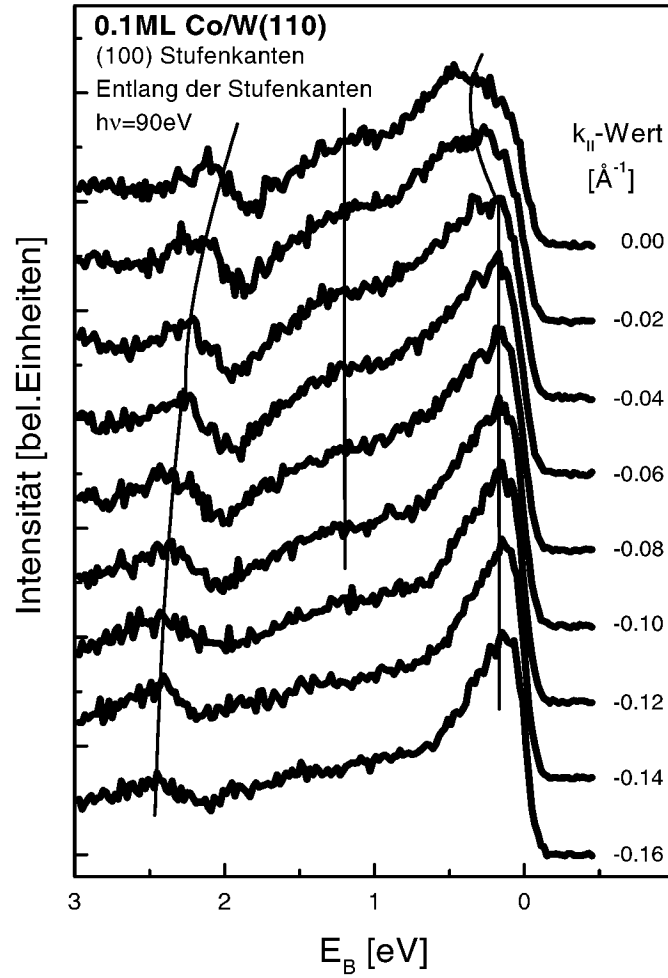


Abbildung 8.10: Winkelabhängige Photoelektronen-Differenzspektren von 0.1 Monolage Co auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung.  $\theta$  wurde entlang der Stufenkanten variiert. Die Photonenenergie beträgt 90eV.

In Abb. 8.10 wurden Spektren über einen  $k_{\parallel}$ -Bereich von  $0.0\text{\AA}^{-1}$  bis  $-0.16\text{\AA}^{-1}$  mit  $\Delta k_{\parallel} = 0.02\text{\AA}^{-1}$  gemessen. Hier wurde entlang der Stufenkanten gemessen. In Abb. 8.11 wurden die Spektren senkrecht zu den Stufenkanten über einen  $k_{\parallel}$ -Bereich von

$+0.04\text{\AA}^{-1}$  bis  $-0.12\text{\AA}^{-1}$  mit  $\Delta k_{\parallel} = 0.02\text{\AA}^{-1}$  aufgenommen. In Abb. 8.10 erkennt man drei Zustände. Der erste Zustand zeigt eine Dispersion. Dieser Zustand liegt bei  $k_{\parallel} = -0.16\text{\AA}^{-1}$  bei einer Bindungsenergie von  $2.45\text{eV}$  und dispergiert bis  $k_{\parallel} = 0.0\text{\AA}^{-1}$  zu einer Bindungsenergie von  $1.95\text{eV}$ . Der zweite Zustand, der bei  $k_{\parallel}$ -Werten von  $0.0\text{\AA}^{-1}$  bis  $0.12\text{\AA}^{-1}$  sichtbar ist, liegt bei einer Bindungsenergie von  $1.1\text{eV}$  und zeigt keine Dispersion. Der dritte Zustand zeigt bei  $k_{\parallel}$ -Werten zwischen  $-0.16\text{\AA}^{-1}$  und  $-0.04\text{\AA}^{-1}$  keine Dispersion. Hier liegt dieser Zustand bei einer Bindungsenergie von  $0.17\text{eV}$ . Ab  $k_{\parallel} = -0.02\text{\AA}^{-1}$  dispergiert dieser Zustand zu höheren Bindungsenergien von  $0.30\text{eV}$  bei  $k_{\parallel} = -0.02\text{\AA}^{-1}$  und  $0.37\text{eV}$  bei  $k_{\parallel} = 0.0\text{\AA}^{-1}$ .

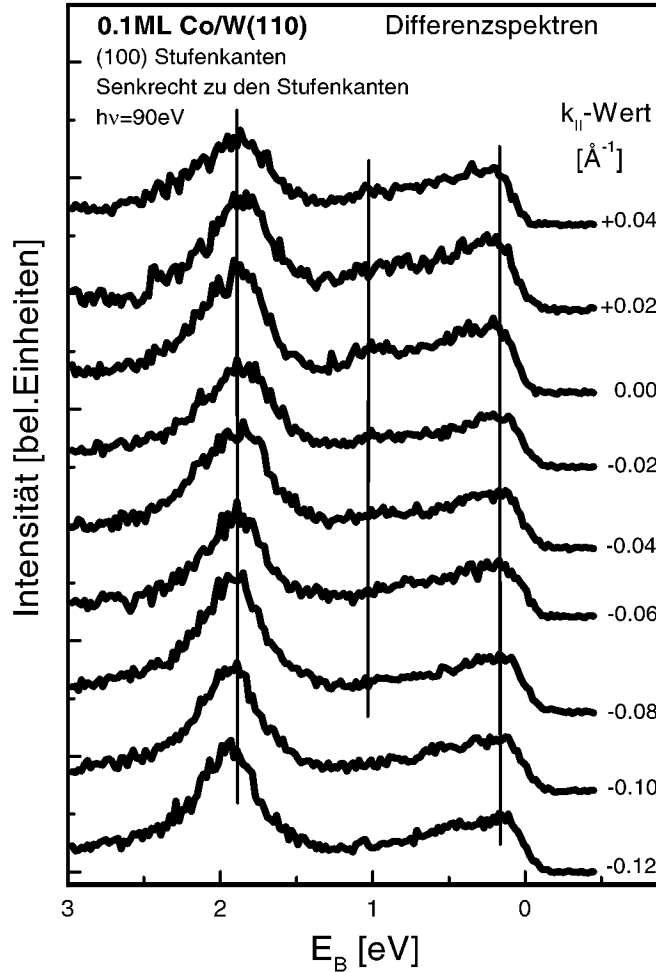


Abbildung 8.11: Winkelabhängige Photoelektronen-Differenzspektren von 0.1 Monolage Co auf der vizinalen W(110) Oberfläche mit den Stufenkanten in (100)-Richtung.  $\theta$  wurde senkrecht zu den Stufenkanten variiert. Die Photonenenergie beträgt  $90\text{eV}$ .

Bei der Messung senkrecht zu den Stufenkanten in Abb. 8.11 erkennt man ebenfalls die drei entsprechenden Zustände. Alle drei Zustände zeigen keine Dispersion. Der erste Zustand liegt bei einer Bindungsenergie von 1.9eV. Der zweite Zustand, der bei einer Bindungsenergie von 1.1eV liegt, ist nur deutlich bei  $k_{||}$ -Werten zwischen  $0.04\text{\AA}^{-1}$  und  $-0.08\text{\AA}^{-1}$  zu sehen. Der dritte Zustand bei einer Bindungsenergie von 0.17eV zeigt ebenfalls über den gesamten  $k_{||}$ -Bereich keine Dispersion. Das Verhalten des ersten und des dritten Zustands, die entlang der Stufenkanten eine Dispersion zeigen, während sie senkrecht zu den Stufenkanten keine Dispersion zeigen, ist ein Indiz dafür, daß sich auf der vizinalen W(110) Oberfläche an den Stufenkanten monoatomare quasieindimensionale Co Quantendrähte gebildet haben. Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse aus den Abbildungen 8.10 und 8.11 kann die andere Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes sein, bei der die entsprechenden Zustände unterschiedlich stark angeregt werden.

Bei den drei Zuständen aus den Abbildungen 8.10 und 8.11 handelt es sich wohl um Co 3d Zustände. Im Monolagenbereich existieren für Co auf W(110) scharfe 3d Zustände in der Nähe der Fermikante [66]. Bei dem Zustand aus Abb. 8.11 bei einer Bindungsenergie von 1.1eV könnte es sich um einen Zustand handeln, der auch von Knoppe [66] bei einer Co Bedeckung auf W(110) im Submonolagenbereich bis zu einer Monolage bei einer Bindungsenergie von 1eV gesehen wurde. Die beiden Zustände aus Abb. 8.11, die bei Bindungsenergien von 1.9eV und 0.17eV liegen, entsprechen vermutlich Zuständen, die auch von Dallmeyer [4] bei einer Co Bedeckung von 0.1 Monolagen auf Pt(997) bei einer Photonenenergie von 122eV bei Bindungsenergien von 2.4eV und 0.3eV gesehen wurden. Die Differenzen in den Bindungsenergien lassen sich vermutlich durch die verschiedenen Systeme (Co auf Pt(997) bei Dallmeyer und Co auf W(110) in dieser Arbeit) erklären. Diese Doppelpeakstruktur der Co Quantendrähte läßt eventuell auf ein magnetisches Moment in den Co Drähten schließen. Co besitzt ein magnetisches Moment, da die 3d Schale von Co nicht vollständig besetzt ist. Das könnte, wie auch bei Dallmeyer [4] vermutet, zu einer Spin-Aufspaltung der 3d Bänder der Co Quantendrähte führen, die sich durch die Strukturen bei den Bindungsenergien von 1.9eV und 0.17eV in Abb. 8.11 bemerkbar macht. Die Energiepositionen dieser beiden Peaks lassen auf eine Austauschaufspaltung von etwa 1.7eV (Dallmeyer 2.1eV) schließen, die grösser ist als für ein Co Volumen (ca. 1.4eV) [170]. Eine Vergrößerung der Austauschaufspaltung in den quasieindimensionalen Co Strukturen könnte mit der geringeren Dimension des Systems erklärt werden [4]. XMCD- (X-ray magnetic circular dichroism) Messungen [4] haben gezeigt, daß diese Co Quantendrähte ein superparamagnetisches Verhalten zeigen mit einer Ordnungstemperatur von unter 10K.



# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Die Herstellung von kleinen Strukturen im Nanometerbereich und damit auch die Erzeugung von quasieindimensionalen Systemen wird in vielen Experimenten intensiv betrieben. Für Anwendungen in der Technologie sind neben der Qualität und der Stabilität der eindimensionalen Strukturen und der Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens auch Untersuchungen der speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Strukturen ein wichtiges Thema. Das gilt natürlich auch für die im Vergleich zu zwei- oder dreidimensionalen Systemen veränderte elektronische Struktur der Quantendrähte, die durch die starke Lokalisierung der Elektronen hervorgerufen wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die elektronischen Eigenschaften von Co- und Cu-Quantendrähten mit winkelaufgelöster Photoemission und Synchrotronstrahlung an einem Undulatorstrahlrohr bei DELTA zu untersuchen. Die quasieindimensionalen Co und Cu Strukturen wurden durch Stufendekoration auf vizinalen W(110) Oberflächen erzeugt. Da nur sehr geringe Mengen ( $\approx 0.1$  ML) Co und Cu zur Erzeugung der monoatomaren Quantendrähte auf den vizinalen Oberflächen deponiert wurden, wurde durch eine geeignete Wahl der Photonenenergie eine relativ hohe Sensitivität für die durch Co und Cu induzierten Zustände erreicht. Um das Ziel, die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Co- und Cu-Quantendrähte, zu erreichen, muß man die elektronischen Eigenschaften des Substrats und die Wechselwirkungen zwischen den Quantendrähten und dem Substrat untersuchen und verstehen. Daher wurde in dieser Arbeit die elektronische Struktur der Kristalle mit den verschiedenen vizinalen W(110) Oberflächen untersucht. Zusätzlich wurde auch die elektronische Struktur des Kristalls mit der glatten W(110) Oberfläche untersucht, um einen Vergleich zwischen glatten und gestuften Oberflächen zu haben. Durch einen Vergleich der Bandstrukturen

bei verschiedenen Photonenenergien wurden die Zustände als Volumen- bzw. als Oberflächenzustände identifiziert. In den Volumenbandstrukturen der gestuften Kristalle entstehen im Vergleich zu der Volumenbandstruktur der glatten Oberfläche keine neuen durch die Stufen verursachten Peaks. Allerdings bewegt man sich mit größer werdendem  $k_{||}$ -Wert von  $k_{||}=0$  aus in verschiedene Richtungen der BZ. Es wurde gezeigt, daß die Stufen einen Einfluß auf die Oberflächenbandstruktur haben. Es wurde ein Oberflächenzustand identifiziert, der bei  $k_{||}=0$  bei einem Kristall mit gestufter Oberfläche im Vergleich zur glatten Oberfläche um 60meV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben ist. Es wurde auch gezeigt, daß identische Oberflächenzustände bei Kristallen mit den Stufenkanten in verschiedenen Richtungen sich sowohl in den  $k_{||}$ -Werten ihrer Minima als auch in ihren Bindungsenergien voneinander unterscheiden können. Weiter wurde in dieser Arbeit der Einfluß der Stufen auf die Rumpfniveaus von Wolfram untersucht. Durch Fits der Core Level Spektren wurde gezeigt, daß sich die Stufen durch eine weitere Komponente in den Spektren bemerkbar machen. Diese Komponente besitzt in etwa einen Intensitätsanteil von 10% der Oberflächenkomponente der glatten Oberfläche. Das bedeutet, daß 10 von 11 Atomreihen einer Terrasse unverändert im Vergleich zu den Oberflächenatomen der glatten W(110) Oberfläche bleiben, da sie denselben SCS von 320meV besitzen. Nur eine Atomreihe, vermutlich die Atome an den Stufenkanten, besitzt eine andere elektronische Umgebung, was sich durch einen kleineren SCS, der bei den verschiedenen gestuften Oberflächen unterschiedlich ist, bemerkbar macht. Nach der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften des Substrats wurde mit Core Level Photoemission der Einfluß von Co und Cu auf die W  $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. Mit zunehmender Schichtdicke von Co nimmt die Intensität des Oberflächenpeaks linear ab, ab einer Schichtdicke von 0.4 Monolagen ist diese Komponente nicht mehr zu sehen. Stattdessen erkennt man ab einer Schichtdicke von etwa 0.05 Monolagen Co eine neue Struktur, die um 110meV zur Volumenkomponente verschoben ist. Diese Struktur ist eine "Interface"-Struktur, deren Intensität linear mit der Schichtdicke zunimmt. Mit zunehmender Co Schichtdicke verschiebt sich die Komponente der Stufenkante in Richtung niedriger Bindungsenergie. Aufgrund ähnlicher Elektronenkonfigurationen von Co und W könnten Co und W derart miteinander wechselwirken, daß die Stufenatome nach der Adsorption von Co Atomen an den Stufenkanten eine ähnliche elektronische Umgebung wie W Oberflächenatome in der Mitte einer Terrasse besitzen, wodurch sich die Stufenkomponente in Richtung der Oberflächenkomponente verschiebt. Die Richtung der Energieverschiebung deutet darauf hin, daß Elektronen vom Substrat zum Adsorbat transferieren. Mit zunehmender Schichtdicke von Cu bleibt das Core Level Spektrum

---

bis zu 0.15 Monolagen Cu nahezu unverändert. Das bedeutet, daß die Cu Atome die Wolframoberfläche nicht beeinflussen. Zwischen einer Schichtdicke von 0.15 und 0.3 Monolagen kommt es zu einer plötzlichen Energieverschiebung der Oberflächenkomponente. Bei Schichtdicken bis zu 1.5 Monolagen Cu bleibt dann das Spektrum wieder unverändert. Diese abrupte Energieverschiebung bedeutet, daß sich in diesem Bereich die ganze Oberfläche plötzlich verändert haben muß. Dieses Verhalten ist bisher aus der Literatur noch nicht bekannt. Mit zunehmender Cu Schichtdicke verschiebt sich die Komponente der Stufenkante in Richtung höherer Bindungsenergie. Dieses von Co verschiedene Verhalten bedeutet, daß Cu und W anders miteinander wechselwirken als Co und W, was mit der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration von Cu und Co erklärt werden könnte. Die Richtung der Energieverschiebung deutet darauf hin, daß Elektronen vom Adsorbat zum Substrat transferieren. Dann wurde in dieser Arbeit die Änderung der elektronischen Zustände des Valenzbandes mit wachsender Co- und Cu-Bedeckung untersucht. Die Daten stimmen gut mit anderen Daten aus der Literatur überein. Schließlich wurden die elektronischen Eigenschaften von Cu- bzw. Co-Quantendrähten mit winkelaufgelöster Photoemission untersucht. In Differenzspektren, die aus Spektren mit 0.1 Monolage Cu auf einer vizinalen W(110) Oberfläche und den entsprechenden Spektren der sauberen vizinalen Oberfläche gebildet wurden, erkennt man einen Zustand, der entlang der Stufenkanten eine Dispersion zeigt, die symmetrisch zu  $\theta = 0$  ist, während er senkrecht zu den Stufenkanten keine Dispersion zeigt. Dieses Verhalten ist ein Indiz für die tatsächliche Existenz einer quasieindimensionalen Struktur. Dieser Zustand entspricht dem Oberflächenzustand von Cu(111) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ. Dieser eindimensionale Zustand zeigt im Vergleich zu dem zweidimensionalen Zustand von Cu(111) eine etwas andere Dispersion und das Minimum der Dispersion ist um 80meV in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. In Differenzspektren, die aus Spektren mit 0.1 Monolage Co auf einer vizinalen W(110) Oberfläche und den entsprechenden Spektren der sauberen vizinalen Oberfläche gebildet wurden, erkennt man drei Zustände, von denen zwei Zustände entlang der Stufenkanten eine Dispersion zeigen, die symmetrisch zu  $\theta = 0$  ist, während sie senkrecht zu den Stufenkanten keine Dispersion zeigen. Dieses Verhalten ist wieder ein Indiz für die tatsächliche Existenz von quasieindimensionalen Strukturen. Bei diesen Zuständen handelt es sich um Co 3d Zustände. Zwei dieser Zustände entsprechen vermutlich einer Doppelstruktur der Co Quantendrähte, die auch von Dallmeyer [4] gesehen wurde. Diese Doppelstruktur läßt eventuell auf ein magnetisches Moment mit einer Austauschaufspaltung von etwa 1.7eV in den Co Drähten schließen.



# Literaturverzeichnis

- [1] *Engineering a Small World: From Atomic Manipulation to Microfabrication*, Science, **254**, 1300, (1991)
- [2] P.Grünberg, Phys. B1, 1077, (1995)
- [3] S.Padovani, I.Chado, F.Scheurer and J.P.Bucher, *Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111)*, Physical Review B, **59**, 11887, (1999)
- [4] A.Dallmeyer, Dissertation Universität zu Köln, *Magnetism in thin films and quantum wires*, (2001)
- [5] M.Valden, X.Lay and D.W.Goodman, *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*, Science, **281**, 1647, (1998)
- [6] M.Mundschau, E.Bauer and W.Swiech, *Initial epitaxial growth of Cu on Mo(011) by low-energy electron microscopy and photoemission electron microscopy*, Journal of Applied Physics, **65**, 581, (1989)
- [7] V.Marsico, M.Blanc, K.Kuhnke and K.Kern, *Discrete Row Growth at Vicinal Surfaces*, Physical Review Letters, **78**, 94, (1997)
- [8] P.Gambardella, M.Blanc, L.Bürgi, K.Kuhnke and K.Kern, *Co growth on Pt(997): from monoatomic chains to monolayer completion*, Surface Science, **449**, 93, (2000)
- [9] J.Li, W.-D.Schneider, S.Crampin and R.Berndt, *Tunnelling spectroscopy of surface state scattering and confinement*, Surface Science, **422**, 95, (1999)

- [10] D.M.Riffe, B.Kim, J.L.Erskine and N.D.Shinn, *Surface core-level shifts and atomic coordination at a stepped W(110) surface*, Physical Review B, **50**, 14481, (1994)
- [11] E.D.Tober, R.X.Ynzunza, F.J.Palomares, Z.Wang, Z.Hussain, M.A.VanHove and C.S.Fadley, *Interface Structures of Ordered Fe and Gd Overlayers on W(110) from Photoelectron Diffraction*, Physical Review Letters, **79**, 2085, (1997)
- [12] U.Berges, Dissertation Universität Dortmund, *Hochauflösende optische Strahldiagnose mittels Synchrotronstrahlung am Beispiel der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA*, (2000)
- [13] M.Cardona, *Photoemission in Solids 2* Springer-Verlag, (1979)
- [14] *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.1, edited by E.E.Koch, North Holland, Amsterdam, (1983)
- [15] *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.2, edited by G.V.Marr, North Holland, Amsterdam, (1987)
- [16] *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.3, edited by G.S.Brown, North Holland, Amsterdam, (1991)
- [17] *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol.4, edited by S.Ebashi, M.Koch and E.Rubinstein, North Holland, Amsterdam, (1991)
- [18] S.Cramm et al., IFF Jahresbericht, 1999
- [19] R.N.S.Sodhi and C.E.Brion, *Reference energies for inner shell electron energy-loss spectroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **34**, 363, (1984)
- [20] H.A.Padmore, *Optimization of soft x-ray monochromators*, Review of Scientific Instruments, **60**, 1608, (1989)
- [21] E.Gilberg, M.J.Hanus and B.Foltz, *High-resolution concave grating grazing incidence spectrometer for the spectral region of ultrasoft x rays*, Review of Scientific Instruments, **52**, 662, (1981)
- [22] G.C.King, M.Tronc, F.H.Read and R.C.Bradford, *An investigation of the structure near the  $L_{2,3}$  edges of Argon, the  $M_{4,5}$  edges of Krypton and the  $N_{4,5}$  edges*

- of Xenon, using electron impact with high resolution*, Journal of Physics B, **10**, 2479, (1977)
- [23] M.Domke, T.Mandel, A.Puschmann, C.Xue, D.A.Shirley, G.Kaindl, H.Petersen and P.Kuske, *Performance of the high-resolution SX700/II monochromator* Review of Scientific Instruments, **63**, 80, (1992)
- [24] F.Eggenstein, U.Flehsig, R.Follath, C.Hellwig, S.Hartlaub, Ch.Jung, H.Lammert, G.Reichardt, J.Schmidt, O.Schwarzkopf, F.Senf, M.Weiss and T.Zeschke, *Resolving power of 100000 in the grazing incidence range*, BESSY annual report 1998, p.465
- [25] G.C.King, F.H.Read and M.Tronc, *Investigation oh the energy and vibrational structure of the inner shell  $(1s)^{-1}(\pi 2p)^1\Pi$  state of the Nitrogen molecule by electron impact with high resolution*, Chemical Physics Letters, **52**, 50, (1977)
- [26] A.P.Hitchcock and C.E.Brion, *K-Shell Excitation Spectra of CO, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **18**, 1, (1980)
- [27] D.A.Shaw, G.C.King, D.Cvejanovic and F.H.Read, *Electron impact excitation of inner-shell excited states of CO*, Journal of Physics B, **17**, 2091, (1984)
- [28] C.T.Chen, Y.Ma and F.Sette, *K-shell photoabsorption of the N<sub>2</sub> molecule*, Physical Review A, **40**, 6737, (1989)
- [29] M.Domke, C.Xue, A.Puschmann, T.Mandell, E.Hudson, D.A.Shirley and G.Kaindl, *Carbon and oxygen K-edge photoionization of the CO molecule*, Chemical Physics Letters, **173**, 122, (1990)
- [30] M.Domke, C.Xue, A.Puschmann, T.Mandell, E.Hudson, D.A.Shirley and G.Kaindl, *Erratum*, Chemical Physics Letters, **174**, 668, (1990)
- [31] M.Tronc, G.C.King and F.H.Read, *Carbon K-shell excitation in small molecules by high-resolution electron impact*, Journal of Physics B, **12**, 137, (1979)
- [32] C.T.Chen and F.Sette, *Performance of the Dragon soft x-ray beamline*, Review of Scientific Instruments, **60**, 1616, (1989)
- [33] S.Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, (1995)
- [34] H.Hertz, *Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die elctrische Entladung*, Annalen der Physik und Chemie, **31**, 983, (1887)

- [35] J.J.Thompson, *Philosophical Magazine*, **44**, 293, (1897)
- [36] P.Lenard, *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolette Licht*, *Annalen der Physik*, **2**, 359, (1900)
- [37] A.Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Annalen der Physik*, **17**, 132, (1905)
- [38] P.Heimann and H.Neddermeyer, *Temperature effects on ultraviolet photoemission from gold*, *Solid State Communications*, **26**, 279, (1978)
- [39] W.Eberhardt and F.J.Himpsel, *Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*, *Physical Review B*, **21**, 5572, (1979)
- [40] H.Robinson and W.F.Rawlinson, *Philosophical Magazine* **28**, 277, (1914)
- [41] M.deBroglie, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **172**, 274, (1921)
- [42] M.Cardona, *Photoemission in Solids 1*, Springer-Verlag (1978)
- [43] K.Siegbahn et al., *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser.IV*, **20**, (1967)
- [44] N.Shevchik, J.Tejada and M.Cardona, *Densities of valence states of amorphous and crystalline III-V and II-VI semiconductors*, *Physical Review B*, **9**, 2627, (1974)
- [45] C.R.Brundle, *Electron spectroscopy studies of adsorption and oxidation processes at metal surfaces*, *Journal of Electron Spectroscopy*, **5**, 291, (1974)
- [46] E.W.Plummer, in *Interactions on Metal Surfaces*, edited by R.Gomer, (Springer-Verlag Berlin), p.143, (1975)
- [47] B.D.Padalia, J.K.Gimzewski, S.A.Frossman, W.C.Lang, L.M.Watson and D.J.Fabian, *The reactions of oxygen and water with the rare-earth metals Terbium to Lutetium studied by x-ray photoelectron spectroscopy*, *Surface Science*, **61**, 468, (1976)
- [48] J.F.v.d.Veen, F.J.Himpsel and D.E.Eastman, *Structure-Dependent 4f-Core-Level Binding Energies for Surface Atoms on Ir(111), Ir(100)-(5x1) and Metastable Ir(100)-(1x1)*, *Physical Review Letters*, **44**, 189, (1980)

- [49] B.Johansson and N.Mårtensson, *Core-level binding-energy shifts for the metallic elements*, Physical Review B, **21**, 4427, (1980)
- [50] A.Rosengren and B.Johansson, *Surface heat of segregation from surface core-level binding-energy shifts*, Physical Review B, **23**, 3852, (1981)
- [51] L.I.Johansson, A.Flodström, S.E.Hörnström, B.Johansson, J.Barth and F.Gerken, *Surface shifted core levels used as a tool to identify surface segregation in Eu-Au and Yb-Au alloys*, Surface Science, **117**, 475, (1982)
- [52] S.Hagström, C.Nordling and K.Siegbahn, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Physics Letters, **9**, 235, (1964)
- [53] P.H.Citrin, G.K.Wertheim and Y.Baer, *Core-Level Binding Energy and Density of States from the Surface Atoms of Gold*, Physical Review Letters, **41**, 1425, (1978)
- [54] T.M.Duc, C.Guillot, Y.Lassailly, J.Lecante, Y.Jugnet and J.C.Vedrine, *Direct Observation of 4f Splitting between (110) Surface and Bulk Atoms of W*, Physical Review Letters, **43**, 789, (1979)
- [55] N.Mårtensson and A.Nilsson, *On the origin of core-level binding energy shifts*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **75**, 209, (1995)
- [56] J.F.v.d.Veen, D.E.Eastman, A.M.Bradshaw and S.Holloway, *Intrinsic step-related surface states and 4f-core levels on Ir(332)*, Solid State Communications, **39**, 1301, (1981)
- [57] N.Mårtensson, H.B.Saalfeld, H.Kuhlenbeck and M.Neumann, *Structural dependence of the 5d-metal surface energies as deduced from surface core-level shift measurements*, Physical Review B, **39**, 8181, (1989)
- [58] Scienta, SES 200, *Technical description*
- [59] C.Schmoll, Diplomarbeit, Universität zu Köln, (1995)
- [60] N.Mårtensson, P.Baltzer, P.A.Brühwiler, J.-O.Forsell, A.Nilsson, A.Stenborg and B.Wannberg, *A very high resolution electron spectrometer*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **70**, 117, (1994)
- [61] E.Bauer, *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen*, Zeitschrift für Kristallographie, **110**, 372, (1958)

- [62] S.Bode, Dissertation Freie Universität Berlin, *Spinaufgelöste Inverse Photoemission am Kobalteinkristall und an ultradünnen Kobaltschichten auf W(110)*, (1996)
- [63] L.Z.Mezey and J.Giber, *The Surface Free Energies of Solid Chemical Elements: Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization*, Japanese Journal of Applied Physics, **21**, 1569, (1982)
- [64] B.G.Johnson, P.J.Berlowitz and D.W.Goodman, *The structural and chemisorptive properties of ultrathin cobalt overlayers on W(110) and W(100)*, Surface Science, **217**, 13, (1989)
- [65] J.G.Oceipa, P.J.Schultz, K.Griffiths and P.R.Norton, *Re-emitted positron energy spectroscopy from thin Co films on W(110)*, Surface Science, **225**, 281, (1990)
- [66] H.Knoppe and E.Bauer, *Electronic structure of ultrathin cobalt films on W(110)*, Physical Review B, **48**, 1794, (1993)
- [67] H.Fritzsche, J.Kohlhepp and U.Gradmann, *Epitaxial strain and magnetic anisotropy in ultrathin Co films on W(110)*, Physical Review B, **51**, 15933, (1995)
- [68] J.J.Harris, B.A.Joyce and P.J.Dobson, *Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by time*, Surface Science Letters, **103**, L90, (1981)
- [69] L.J.Gomez, S.Bourgeal, J.Ibanez and M.Salmeron, Physical Review B, **31**, 255, (1985)
- [70] R.Kunkel, B.Poelsema, L.K.Verheij and G.Comsa, *Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam epitaxy of metal-on-metal substrates*, Physical Review Letters, **65**, 733, (1990)
- [71] E.Vlieg, A.W.D.v.d.Gon, J.F.v.d.Feen, J.E.MacDonald and C.Norris, *Surface X-Ray Scattering during Crystal Growth: Ge on Ge(111)*, Physical Review Letters, **61**, 2241, (1988)
- [72] J.J.d.Miguel, A.Sanchez, A.Cebollada, J.M.Callego, J.Ferron and S.Ferrer, *The surface morphology of a growing crystal studied by thermal energy atom scattering (TEAS)*, Surface Science, **189/190**, 1062, (1987)
- [73] C.Koziol, G.Lilienkamp and E.Bauer, *Intensity oscillations in reflection high-energy electron diffraction during molecular beam epitaxy of Ni on W(110)*, Applied Physics Letters, **51**, 901, (1987)

- [74] V.Marsico, M.Blanc, K.Kuhnke and K.Kern, *Discrete Row Growth at Vicinal Surfaces*, Physical Review Letters, **78**, 94, (1997)
- [75] B.Poelsema and G.Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1989)
- [76] L.deBroglie, Philosophical Magazine, **47**, 446, (1924)
- [77] C.J.Davisson and L.H.Germer, *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Physical Review, **30**, 705, (1927)
- [78] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, London, (1976)
- [79] C.M.Schneider, Dissertation Freie Universität Berlin, *Elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften ultradünner epitaktischer Schichten: fcc-Cobalt auf Cu(100)*, (1990)
- [80] G.Ertl and J.Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, (1985)
- [81] M.Henzler, *LEED-Investigation of Step Arrays on cleaved Germanium (111) Surfaces*, Surface Science, **19**, 159, (1970)
- [82] R.J.Smith, J.Anderson, J.Hermanson and G.J.Lapeyre, *Study of W bulk bands with normal (001) photoemission using synchrotron radiation*, Solid State Communications, **19**, 975, (1976)
- [83] R.F.Willis and N.E.Christensen, *Secondary-electron-emission spectroscopy of tungsten: Angular dependence and phenomenology*, Physical Review B, **18**, 5140, (1978)
- [84] R.H.Gaylord and S.D.Kevan, *Spin-orbit-interaction-induced surface resonance on W(011)*, Physical Review B, **36**, 9337, (1987)
- [85] R.H.Gaylord, K.Jeong, S.Dhar and S.D.Kevan, *Experimental Fermi surface for W(011)*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **7**, 2203, (1989)
- [86] W.Drube, D.Straub, F.J.Himpsel, P.Soukassian, C.L.Fu and A.J.Freeman, *Unoccupied surface states on W(001) and Mo(001) by inverse photoemission*, Physical Review B, **34**, 8989, (1986)

- [87] I.R.Collins, A.D.Laine, P.T.Andrews and P.J.Durham, *The unoccupied states of tungsten (001) and tungsten (110): Theory and experiment*, Journal of Physics: Condensed Matter, **3**, 5307, (1991)
- [88] Dongqi Li, P.A.Dowben, J.E.Ortega and F.J.Himpsel, *Experimental determination of the unoccupied bands of W(110)*, Physical Review B, **47**, 12895, (1993)
- [89] J.Schäfer, R.Schoppe, J.Hölzl and R.Feder, *Experimental and theoretical study of the angular resolved secondary electron spectroscopy (ARSES) for W(100) in the energy range  $0 \leq E \leq 20\text{eV}$* , Surface Science, **107**, 290, (1981)
- [90] Z.Hussain, C.S.Fadley, S.Kono and L.F.Wagner, *Temperature-dependent angle-resolved x-ray photoemission study of the valence bands of single-crystal tungsten: Evidence for direct transitions and phonon effects*, Physical Review B, **22**, 3750, (1980)
- [91] R.C.White, C.S.Fadley, M.Sagurton and Z.Hussain, *Angle-resolved x-ray photoemission from the valence bands of tungsten with high angular resolution and temperature variation*, Physical Review B, **34**, 5226, (1986)
- [92] Y.Jugnet, N.S.Prakash, Tran Minh Duc, H.C.Poon, G.Grenet and J.B.Pendry, *Angle resolved photoemission study of surface core states in W(110)*, Surface Science, **189/190**, 782, (1987)
- [93] G.K.Wertheim and P.H.Citrin, *Surface-atom core-level shifts of W(111)*, Physical Review B, **38**, 7820, (1988)
- [94] D.M.Riffe, G.K.Wertheim, P.H.Citrin and D.N.E.Buchanan, *Core-Hole Lifetime and Screening are Different in the Surface of W(110)*, Physica Scripta, **41**, 1009, (1990)
- [95] E.W.Plummer and W.Eberhardt, *Angle-resolved photoemission as a tool for the study of surfaces*, Adv. Chemical Physics, **49**, 533, (1982)
- [96] B.Feuerbacher and N.E.Christensen, *Volume and surface photoemission from tungsten. II. Experiment*, Physical Review B, **10**, 2373, (1974)
- [97] V.T.Cherepin, V.M.Floka, S.V.Mankovsky, A.A.Ostroukhov and V.N.Tomilenko, *Calculated 2D Fermi Surfaces and Electronic Structure of (100) and (110) W*, Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena, **68**, 105, (1994)

- [98] J.E.Ortega, S.Speller, A.R.Bachmann, A.Mascaraque, E.G.Michel, A.Närmann, A.Mugarza, A.Rubio and F.J.Himpsel, *Electron Wave Function at a Vicinal Surface: Switch from Terrace to Step Modulation*, Physical Review Letters, **84**, 6110, (2000)
- [99] J.Tersoff and S.D.Kevan, *Nonlifetime effects in photoemission linewidths*, Physical Review B, **28**, 4267, (1983)
- [100] F.Theilmann, R.Matzdorf, G.Meister and A.Goldmann, *Influence of surface structural disorder on linewidths in angle-resolved photoemission spectra*, Physical Review B, **56**, 3632, (1997)
- [101] J.Feydt, A.Elbe, H.Engelhard, G.Meister, Ch.Jung and A.Goldmann, *Photoemission from bulk bands along the surface normal of W(110)*, Physical Review B, **58**, 14007, (1998)
- [102] R.H.Gaylord, K.H.Jeong and S.D.Kevan, *Experimental Fermi Surfaces of Clean and Hydrogen-Covered W(110)*, Physical Review Letters, **62**, 2036, (1989)
- [103] S.D.Kevan and W.Eberhardt, *Angle-Resolved Photoemission*, S.D.Kevan (Ed.), *Studies in Science and Catalysis vol.74*, Elsevier, Amsterdam, p.99, (1992)
- [104] E.Bertel, *One- and two-dimensional surface states on metals*, Surface Science, **331-333**, 1136, (1995)
- [105] N.Memmel, *Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states*, Surface Science Reports, **32**, 93, (1995)
- [106] R.Matzdorf and A.Goldmann, *High-resolution angle-resolved photoemission from Cu(610)*, Surface Science **400**, 329, (1998)
- [107] M.Hengsberger, D.Purdie, M.Garnier, K.Breuer and Y.Baer, *Observation of super-structure periodicity in angle-resolved photoemission from Cu(610)*, Surface Science Letters, **405**, 491, (1998)
- [108] P.Heimann, H.Miosga and H.Neddermeyer, *Occupied Surface-State Bands in sp-Gaps of Au(112), Au(110) and Au(100) Faces*, Physical Review Letters, **42**, 801, (1979)
- [109] P.Heimann, J.Hermanson, H.Miosga and H.Neddermeyer, *d-like surface-state bands on Cu(100) and Cu(111) observed in angle-resolved photoemission spectroscopy*, Physical Review B, **20**, 3059, (1979)

- [110] A.Beckmann, Ch.Ammer, K.Meinel and H.Neddermeyer, *The modification of the  $\overline{M}$ -point Tamm state of Cu(001) at the corresponding vicinal face*, Surface Science Letters, **432**, 589, (1999)
- [111] O.Sanchez, J.M.Garcia, P.Segovia, J.Alvarez, A.L.Vazquez de Parga, J.E.Ortega, M.Prietsch and R.Miranda, *Lateral confinement of surface states on stepped Cu(111)*, Physical Review B, **52**, 7894, (1995)
- [112] Ph.Avouris and I.-W.Lyo, *Observation of Quantum-Size Effects at Room Temperature on Metal Surfaces with STM*, Science, **264**, 942, (1994)
- [113] L.Bürgi, O.Jeandupeux, A.Hirstein, H.Brune and K.Kern, *Confinement of Surface State Electrons in Fabry-Pérot Resonators*, Physical Review Letters, **81**, 5370, (1998)
- [114] X.Y.Wang, X.J.Shen and R.M.Osgood,Jr., *Surface electron motion near monatomic steps: Two-photon photoemission studies on stepped Cu(111)*, Physical Review B, **56**, 7665, (1997)
- [115] A.Mugarza, A.Mascaraque, V.Perez-Dieste, V.Repain, S.Rousset, F.J.Garcia de Abajo and J.E.Ortega, *Electron Confinement in Surface States on a Stepped Gold Surface Revealed by Angle-Resolved Photoemission*, Physical Review Letters, **87**, 107601, (2001)
- [116] S.D.Barrett, *Angle-resolved photoemission and LEED from rare-earth metals*, Surface Science Reports, **14**, 271, (1992)
- [117] D.M.Riffe, G.K.Wertheim and P.H.Citrin, *Chemical and Reconstruction-Induced Surface Core-Level Shifts: H on Low-Index W Surfaces*, Physical Review Letters, **65**, 219, (1990)
- [118] *Angewandte Oberflächenanalyse*, edited by M.Grasserbauer, H.J.Dudek and M.F.Ebel, (Springer-Verlag Berlin), (1986)
- [119] A.Bourret, P.Fuoss and S.Tatarenko, *Solving an interface structure by electron microscopy and x-ray diffraction: The GaAs(001)-CdTe(111) interface*, Physical Review Letters, **70**, 311, (1993)
- [120] J.B.Pendry, *LEED and the Crystallography of Surfaces*, Surface Science Reports, **19**, 87, (1993)

- [121] C.S.Fadley et al., *Photoelectron Diffraction and Holography: Present Status and Future Prospects*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **68**, 19, (1994)
- [122] C.S.Fadley, A.P.Kaduwela, M.A.v.Howe and Z.Hussain, *Photoelectron diffraction: New dimensions in space, time and spin*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **75**, 273, (1995)
- [123] J.Denlinger, E.Rotenberg, U.Hessinger, M.Leskovar and M.A.Olmstead, *Variable growth modes of  $\text{CaF}_2$  on  $\text{Si}(111)$  determined by x-ray photoelectron diffraction*, Applied Physics Letters, **62**, 2057, (1993)
- [124] S.A.Chambers and V.A.Loebis, *Reaction and epitaxial regrowth at the  $\text{Ni}/\text{GaAs}(001)$  interface: A state-specific x-ray photoelectron diffraction investigation*, Applied Physics Letters, **60**, 38, (1992)
- [125] E.Maillard-Schaller, O.M.Kuettel and L.Schlapbach, *X-Ray Photoelectron Diffraction of the Silicon-Diamond Interface*, Physica Status Solidi A, **153**, 415, (1996)
- [126] J.F.v.d.Veen, D.E.Eastman, A.M.Bradshaw and S.Holloway, *Intrinsic step-related surface states and 4f-core levels on  $\text{Ir}(332)$* , Solid State Communications, **39**, 1301, (1981)
- [127] G.Apai, R.C.Baetzold, P.J.Jupiter, A.J.Viescas and I.Lindau, *Influence of acceptor and donor adsorbates ( $\text{Co}, \text{K}, \text{NH}_3$ ) on  $\text{Pt}$  surface core-level shifts*, Surface Science, **134**, 122, (1983)
- [128] J.-H.Cho, D.-H.Oh and L.Kleinman, *Core-level shifts of low coordination atoms at the  $\text{W}(320)$  stepped surface*, Physical Review B, **64**, 115404, (2001)
- [129] D.Chauveau, P.Roubin, C.Guillot, J.Lecante, G.Treglia, M.C.Desjonqueres and D.Spanjaard, *Surface Core Level Spectroscopy of the Stepped Surface  $\text{W}[6(110)x(1\bar{1}0)]$* , Solid State Communications, **52**, 635, (1984)
- [130] K.G.Purcell, J.Jupille and D.A.King, *Coordination Number and Surface Core-Level Shift Spectroscopy: Stepped Tungsten Surfaces*, Surface Science, **208**, 245, (1988)
- [131] B.Kim, J.Chen, J.L.Erskine, W.N.Mei and C.M.Wei, *Surface and bulk photoelectron diffraction from  $\text{W}(110)$  4f core levels*, Physical Review B, **48**, 4735, (1993)

- [132] D.M.Riffe, B.Kim, J.L.Erskine and N.D.Shinn, *Surface core-level shifts and atomic coordination at a stepped W(110) surface*, Physical Review B, **50**, 14481, (1994)
- [133] J.F.v.d.Veen, F.J.Himpsel and D.E.Eastman, *Structure-Dependent 4f-Core-Level Binding Energies for Surface Atoms on Ir(111), Ir(100)-(5x1) and Metastable Ir(100)-(1x1)*, Physical Review Letters, **44**, 189, (1980)
- [134] C.Guillot, P.Roubin, J.Lecante, M.C.Desjonqueres, G.Treglia, D.Spanjaard and Y.Jugnet, *Core-level spectroscopy of clean and adsorbate-covered Ta(100)*, Physical Review B, **30**, 5487, (1984)
- [135] R.Smoluchowski, *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*, Physical Review, **60**, 661, (1941)
- [136] J.S.Nelson and P.J.Feibelman, *Calculation of the structure of the Al(331) stepped surface*, Physical Review Letters, **68**, 2188, (1992)
- [137] J.W.Chung, S.C.Ying and P.J.Estrup, *Reconstruction of the W(100) surface induced by hydrogen adsorption*, Physical Review Letters, **56**, 749, (1986)
- [138] M.Altman, J.W.Chung, P.J.Estrup, J.M.Kosterlitz, J.Prybyla, D.Sahu and S.C.Ying, *Phase transformations of the H/W(110) and H/Mo(110) surfaces*, Journal of Vacuum Science & Technology A, **5**, 1054, (1987)
- [139] N.D.Shinn, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **307**, 167, (1993)
- [140] C.Zilkens, Diplomarbeit Universität zu Köln, *Untersuchungen zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung an Cu(111) mit winkelaufgelöster Photoemission* (1998)
- [141] G.Lilienkamp, C.koziol and E.Bauer, *The interrelation between electronic and crystalline structure of ultrathin metal films: Cu on W(110)*, Surface Science, **226**, 358, (1990)
- [142] D.M.Eigler and E.K.Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature, **344**, 524, (1990)
- [143] G.Meyer and K.H.Rieder, *Bauen mit einzelnen Atomen*, Physik in unserer Zeit, **31**, 8, (2000)
- [144] P.Avouris, *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials: Fundamentals and Applications*, edited by Kluwer, Dordrecht, (1993)

- [145] P.Zeppenfeld and M.Hohage, *Nanostrukturierte Oberflächen*, Physikalische Blätter, **56**, 33, (2000)
- [146] K.Kern, H.Niehus, A.Schatz, P.Zeppenfeld, J.Goerge and G.Comsa, *Long-Range Spatial Self-Organization in the Adsorbate-Induced Restructuring of Surfaces: Cu(110)-(2x1)O*, Physical Review Letters, **67**, 855, (1991)
- [147] R.Pascal, Ch.Zarnitz, M.Bode and R.Wiesendanger, *Atomic and local electronic structure of Gd thin films studied by STM and STS*, Physical Review B, **56**, 3636, (1997)
- [148] J.Kolaczkiwicz and E.Bauer, *The adsorption of Eu, Gd and Tb on the W(110) surface*, Surface Science, **175**, 487, (1986)
- [149] Y.Li, M.C.Bartelt, J.W.Evans, N.Waelchli, E.Kampshoff and K.Kern, *Transition from one- to two-dimensional growth on metal (110) surfaces induced by anisotropic corner rounding*, Physical review B, **56**, 12539, (1997)
- [150] M.Sundaram, S.A.Chalmers, P.F.Hopkins and A.C.Gossard, *New Quantum Structures*, Science, **254**, 1326, (1991)
- [151] D.Y.Petrovykh, F.J.Himpsel and T.Jung, *Width distribution of nanowires grown by step decoration*, Surface Science, **407**, 189, (1998)
- [152] P.M.Petroff, A.C.Gossard and W.Wiegmann, *Structure of AlAs-GaAs interfaces grown of (100) vicinale surfaces by molecular beam epitaxy*, Applied Physics Letters, **45**, 620, (1984)
- [153] Y.W.Mo and F.J.Himpsel, *Spectroscopic signature of Cu on W(110) from scanning tunneling microscopy and inverse photoemission*, Physical Review B, **50**, 7868, (1994)
- [154] H.Röder, H.Brune, J.-P.Bucher and K.Kern, *Changing morphology of metallic monolayers via temperature controlled heteroepitaxial growth*, Surface Science, **298**, 121, (1993)
- [155] P.Gambardella, M.Blanc, L.Bürgi, K.Kuhnke and K.Kern, *Co growth on Pt(997): from monoatomic chains to monolayer completion*, Surface Science, **449**, 93, (2000)

- [156] J.Shen, M.Klaui, P.Ohresser, H.Jenniches, J.Barthel, C.V.Mohan and J.Kirschner, *Structural and magnetic phase transitions of Fe on stepped Cu(111)*, Physical Review B, **56**, 11134, (1997)
- [157] Y.F.Zhang, L.S.Liao, W.H.Chan, S.T.Lee, R.Sammynaiken and T.K.Sham, *Electronic structure of silicon nanowires: A photoemission and x-ray absorption study*, Physical Review B, **61**, 8298, (2000)
- [158] Y.F.Zhang, Y.H.Tang, N.Wang, D.P.Yu, C.S.Lee, I.Bello and S.T.Lee, *Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature*, Applied Physics Letters, **72**, 1835, (1998)
- [159] N.Wang, Y.H.Tang, Y.F.Zhang, D.P.Yu, C.S.Lee, I.Bello and S.T.Lee, *Transmission electron microscopy evidence of the defect structure in Si nanowires synthesized by laser ablation*, Chemical Physics Letters, **283**, 368, (1998)
- [160] N.Wang, Y.H.Tang, Y.F.Zhang, C.S.Lee and S.T.Lee, *Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide*, Physical Review B, **58**, 16024, (1998)
- [161] L.T.Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Applied Physics Letters, **57**, 1046, (1990)
- [162] A.G.Cullis, L.T.Canham and P.D.J.Calcott, *The structural and luminescence properties of porous silicon*, Journal of Applied Physics, **82**, 909, (1997)
- [163] A.Dallmeyer, C.Carbone, W.Eberhardt, C.Pampuch, O.Rader, W.Gudat, P.Gambardella and K.Kern, *Electronic states and magnetism of monatomic Co and Cu wires*, Physical Review B, **61**, 5133, (2000)
- [164] J.J.Yeh and I.Lindau, *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , At. data Nucl. Data tables, **32**, 1, (1985)
- [165] J.F.v.Acker, P.J.W.Weijss, J.C.Fuggle, K.Horn, H.Haack and K.H.J.Buschow, *Photoemission investigation of the electronic structure of Fe-Pd and Fe-Pt alloys*, Physical Review B, **43**, 8903, (1991)
- [166] R.Courths and S.Hüfner, *Photoemission Experiments on Copper* Physics Reports, **112**, 53, (1984)
- [167] P.O.Gartland and B.J.Slagsvold, *Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper*, Physical Review B, **12**, 4047, (1975)

- [168] B.A.McDougall, T.Balasubramanian and E.Jensen, *Phonon contribution to quasiparticle lifetimes in Cu measured by angle-resolved photoemission*, Physical Review B, **51**, 13891, (1995)
- [169] C.Pampuch, O.Rader, T.Kachel, W.Gudat, C.Carbone, R.Kläsges, G.Bihlmayer, S.Blügel and W.Eberhardt, *One-Dimensional Spin-Polarized Quantum-Wire States in Au on Ni(110)*, Physical Review Letters, **85**, 2561, (2000)
- [170] U.Alkemper, C.Carbone, E.Vescovo, W.Eberhardt, O.Rader and W.Gudat, *Exchange-split electronic states of ultrathin Co layers on Cu(111)*, Physical Review B, **50**, 17496, (1994)
- [171] H.Petersen, *The plane grating and elliptical mirror: A new optical configuration for monochromators*, Optics Communications, **40**, 402, (1981)
- [172] A.Scholl, *Elektronen-Spektroskopie zur Untersuchung der Statik und Dynamik der magnetischen Austauschwechselwirkung*, Dissertation an der Universität zu Köln, (1998)

## *LITERATURVERZEICHNIS*

---

# Danksagung

Zuerst möchte ich ganz besonders Herrn *Prof. Dr. Wolfgang Eberhardt* danken, der mir die Gelegenheit gegeben hat, meine Doktorarbeit an seinem Institut anzufertigen. Ich bedanke mich für die Unterstützung und für fruchtbare Diskussionen.

Für die spontane Bereitschaft, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen, danke ich Herrn *Prof. Dr. Hans Micklitz*.

Genauso danke ich Herrn *Prof. Dr. Erwin Müller-Hartmann*, der sich bereit erklärt hat, den Vorsitz in der Prüfungskommission zu übernehmen.

Mein Dank gilt auch Herrn *Dr. Lutz Baumgarten*. Ich habe sehr von seinem großen Wissen und von seiner Erfahrung im Umgang mit der Scienta-Maschine profitiert.

Besonderer Dank gilt Herrn *Dr. Stefan Cramm*. Die Arbeit mit ihm bei DELTA hat großen Spass gemacht. Er hatte stets Zeit für mich, und ich danke ihm für viele fruchtbare Diskussionen.

Ich danke allen Mitarbeitern von DELTA, insbesondere Herrn *Jochem Friedl* und Herrn *Dr. Ulf Berges*. Sie waren immer sehr engagiert und bemüht, mich in der langen Zeit, in der ich einziger User war, mit ausreichend Strom zu versorgen.

Den Herren *Bernd Küpper*, *Heinz Pfeifer* und *Jürgen Lauer* danke ich für ihren unermüdlichen Einsatz bei der Lösung von technischen, elektronischen und Soft- und Hardware Problemen.

Herrn *Dr. Ingo Wirth* danke ich für die schöne und erfolgreiche Zeit während des gesamten Studiums und für die gemeinsame Zeit während unserer Diplom- und Doktorarbeit in Jülich.

Herrn *Dr. Markus Hauke* danke ich für die schnelle Versorgung mit EPS-Dateien.

Besonderer Dank gilt meinen *Eltern* für ihre Unterstützung und dafür, daß sie mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau *Susanne* für ihre Liebe und für viel Verständnis. Während meiner Arbeit bei DELTA mußte sie sehr viele Abende alleine zu Hause verbringen.



Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



Jül-3991  
Juni 2002  
ISSN 0944-2952