



**Adsorbat-induzierte Oberflächensysteme
und ultra-dünne intermetallische
Legierungsfilme im Fokus der
niederenergetischen Elektronenbeugung und
spektroskopischer Analysemethoden**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Martin Gerhard Zinner

aus Schweinfurt

Würzburg 2019

Eingereicht am: 23.07.2019
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Jean Geurts
2. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Reinert
3. Gutachter:
der Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Jens Pflaum

1. Prüfer: Prof. Dr. Jean Geurts
2. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Reinert
3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 11.12.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden mit unterschiedlichen Analysemethoden die Korrelationen zwischen den strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Selten Erd-basierten intermetallischen Oberflächenlegierungen anhand der beiden Probensysteme $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ untersucht. Darüber hinaus werden die strukturellen Eigenschaften von Adsorbat-induzierten Oberflächenrekonstruktionen im sub-ML Bereich in reduzierten Dimensionen auf der Halbleiteroberfläche $\text{Si}(111)$ anhand der beiden Materialsysteme $\text{Si}(111)-(5 \times 2)\text{-Au}$ und $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ mit der Methode LEED-IV analysiert.

Das erste experimentelle Kapitel dieser Arbeit behandelt die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$, die sich ausbildet wenn La-Atome auf einem sauberen $\text{Pt}(111)$ -Substrat abgeschieden werden und anschließend thermische Energie hinzugefügt wird. Die Dicke der gebildeten Legierung lässt sich über die zuvor angebotene Menge an La-Atomen variieren und resultiert aufgrund der Gitterfehlانpassung von $\text{Pt}(111)$ und den obenauf liegenden LaPt_5 -Filmen in sechs unterschiedliche Beugungsmuster im LEED, deren Überstrukturvektoren durch zwei unterschiedliche Rotationsausrichtungen in Bezug auf das Gitter des Substrats und unterschiedlichen lateralen Gitterkonstanten der Filme gekennzeichnet sind. Die atomare Struktur kann auf eine gemeinsame Kristallstruktur zurückgeführt werden, deren Stöchiometrie aus dickenabhängigen AES-Messungen zu LaPt_5 mit einer Pt-reichen Oberflächenabschlusslage bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse einer durchgeführten LEED-IV Studie bestätigen das Wachstum der Filme in der CaCu_5 -Struktur, wobei die Oberflächenterminierungslage im Vergleich zum Volumengitter ein zusätzliches Pt-Atom pro Einheitszelle aufweist, das zusätzlich um einen Wert von 0.26 \AA aus der Oberfläche hervorsteht. Die La-Atome, die direkt unterhalb der Terminierungslage liegen, erfahren eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung, so dass im Vergleich zum Volumen der Filme eine lokal veränderte Symmetrie im oberflächennahen Bereich vorherrscht und sich auf die elektronischen Eigenschaften der LaPt_5 -Filme auswirkt. Darüber hinaus wurden die Schwingungseigenschaften der LaPt_5 -Filme mittels der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie bestimmt, bei der die auftretenden Schwingungspeaks durch die Kenntnis der atomaren Struktur und mit Überlegungen aus der Gruppentheorie unterschiedlichen Tiefenbereichen der LaPt_5 -Filme (Volumen und Oberfläche) zugewiesen werden konnten.

Im zweiten experimentellen Kapitel liegt der Fokus auf der atomaren Struktur sowie auf den elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Kondo- und Schwerfermionensystems $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$. In Abhängigkeit von der vor dem Legierungsprozess angebotenen Menge an Ce-Atomen auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat konnten insgesamt sieben verschiedene LEED-Phasen der CePt_5 -Filme identifiziert werden, deren jeweilige Oberflächenrekonstruktionen durch eine unterschiedliche Rotationsausrichtung in Bezug auf das $\text{Pt}(111)$ -Substrat gekennzeichnet sind. Zusätzlich ist die laterale Gitterkonstante einem Prozess aus Verspannung und Dehnung aufgrund der Gitterfehlانpassung von Film und Substrat ausgesetzt. Eine durchgeführte LEED-IV Analyse bestätigt das Wachstum der Filme in der CaCu_5 -Struktur mit einer Pt-reichen Oberflächenabschlusslage, deren Pt_3 -Kagomé-Lage im Vergleich zum Volumengitter mit einem zusätzlichen Pt-Atom pro Einheitszelle gefüllt ist. Die strukturellen Ergebnisse stimmen mit erzielten Resultaten aus früheren Arbeiten überein und verdeutlichen zudem die isostrukturellen Eigenschaften zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. Dies ermöglicht durch geeignete Vergleichsexperimente an $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ die induzierten Phänomene der $4f$ -Elektronen bezüglich des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens bei $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ zu bestimmen, da La-Atome in ihrem atomaren Aufbau keine $4f$ -Elektronen beherbergen. Mit der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie aufgenommene Spektren anhand von unterschiedlich dicken CePt_5 -Filmen beinhalten sowohl charakteristische Schwingungspeaks als auch elektronische Übergänge. Das spektroskopische Verhalten der Schwingungspeaks zeigt dabei nicht nur Gemeinsamkeiten zu $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ bei der Zuweisung der Schwingungsmoden zu den jeweiligen Tiefenbereichen in den CePt_5 -Filmen, sondern es treten auch Unterschiede auf, da eine CePt_5 -Schwingungsmoden einem anormalen Temperaturverhalten unterliegt, das auf die Wechselwirkung mit den $4f$ -Elektronen zurückzuführen ist. Weitere spezifische Raman-Signaturen, die elektronischen Übergängen in Form von Kristallfeldniveaufspaltungen der $4f$ -Elektronen von Ce zugewiesen werden kann-

ten, resultieren ebenfalls aus unterschiedlichen Regionen der CePt₅-Filme (Oberfläche, inneres Volumen, Interface). Die magnetischen Eigenschaften der CePt₅-Filme wurden mit XAS und XMCD an den Ce M_{4,5}-Kanten in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Einfallswinkel, der Filmdicke und der Stärke des Magnetfelds analysiert. Die markanten Übergänge zwischen unterschiedlichen Curie-Weiss-Regimen in der inversen Suszeptibilität erlauben Rückschlüsse über das Kristallfeldaufspaltungsschema, die Kondo- und die RKKY-Wechselwirkung und korrelieren mit der Ce-Valenz. Zudem konnte bei tiefen Temperaturen ein Übergang in den kohärenten Schwerfermionen-Zustand für alle untersuchten CePt₅-Filmdicken in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Durch die Vorhersage eines metamagnetischen Lifshitz-Übergangs für diese Filme, der sich in der Magnetfeldabhängigkeit des magnetischen Moments äußert, konnte durch die Aufnahme von Magnetisierungskurven bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern auf zwei weitere charakteristische Energieskalen der renormalisierten Bandstruktur zugegriffen werden. Das dritte experimentelle Kapitel widmet sich der mit LEED und LEED-IV durchgeführten Aufklärung der atomaren Struktur eines quasi-eindimensionalen Elektronensystems, bei dem sich die gebildeten Au-Nanodrähte auf der Si(111)-Oberfläche durch eine Si(111)-(5×2)-Au Rekonstruktion beschreiben lassen. Die aufgenommenen LEED-Bilder mit ihren markanten Beugungsreflexen und sogenannten Streifen deuten auf drei gleichwertige Rotationsdomänen, die jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind, auf der Oberfläche hin. Zudem konnte aus einer Simulation der Beugungsbilder das Auftreten von Streifen durch drei zusätzliche Spiegeldomänen, die eine Phasenverschiebung von einem halben Überstrukturvektor einführen und bei einer sorgfältigen LEED-IV Analyse ebenfalls berücksichtigt werden sollten, erklärt werden. Aus den in der Literatur nach einer zweiten Rekalibrierung der nötigen Menge an Au-Atomen zur Ausbildung der Si(111)-(5×2)-Au Rekonstruktion in den letzten Jahren heftig diskutierten Strukturmodellen gibt das von Kwon und Kang aufgestellte Geometriemodell (KK-Modell) die beobachteten energieabhängigen Intensitätsmodulationen in den experimentellen Daten beim Vergleich mit theoretisch berechneten IV-Kurven am besten wieder. Für dieses Modell nimmt der R-Faktor nach Pendry bei den unabhängig voneinander betrachteten drei Energieserien unter verschiedenen Einfallswinkeln der Elektronen auf die Probenoberfläche stets den kleinsten Wert an. Unter der expliziten Berücksichtigung von Si-Adatomen, die sich zusätzlich auf der Oberfläche befinden und in einer (5×4)-Einheitszelle beschrieben werden können, bleibt das KK-Modell das zu präferierende Strukturmodell zur Beschreibung der ausgebildeten Au-Ketten und der Si-Honigwabenstruktur bei der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion. Im letzten experimentellen Kapitel wird ein zweidimensionales Elektronensystem – die α-Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion, die sich bei 1/3 ML an Sn-Adsorbaten auf dem Si(111)-Substrat ausbildet – im Hinblick auf die atomare Struktur bei Raumtemperatur mit LEED und LEED-IV untersucht. Aus den insgesamt sechs in die Analyse aufgenommenen Strukturmodellen, bei denen die Sn-Atome innerhalb der rekonstruierten (√3 × √3)R30°-Einheitszelle unterschiedliche Adsorptionsplätze auf einer ideal terminierten Si(111)-Oberfläche einnehmen, konnte ein Legierungsverhalten, wie es bei der γ-Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn Phase auftritt, ausgeschlossen werden. Die Sn-Atome ordnen sich ausschließlich auf der Oberfläche neu an und führen zu einer Relaxation des darunterliegenden Substrats, deren atomare Verschiebungen sich bis in die sechste Si-Lage nachverfolgen lassen. Im Vergleich zu früheren Strukturaufklärungen an diesem Materialsystem bestätigt diese Analyse, dass sich die abgeschiedenen Sn-Atome auf T₄-Adsorptionsplätzen energetisch günstig anlagern, wobei die bei drei unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommenen experimentellen Daten an unterschiedlichen Probenpositionen auf ein vorhandenes bzw. fehlendes Si-Atom auf einem S₅-Gitterplatz im darunterliegenden Si(111)-Substrat hindeuten. Außerdem konnte das theoretisch vorhergesagte dynamische Fluktuationsmodell aufgrund der sehr stark erhöhten thermischen Auslenkungen der Sn-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in den Modellrechnungen zur dynamischen Streutheorie nachgewiesen werden. Dies könnte neben den unregelmäßig angeordneten Si-Fehlstellen eine Ursache für das Ausbleiben des strukturell reversiblen Phasenübergangs von einer (√3 × √3)R30°-Phase zu einer (3×3)-Phase bei tiefen Temperaturen, wie er beispielsweise beim elektronisch vergleichbaren Adsorbatsystem Ge(111)-(√3 × √3)R30°-Sn auftritt, sein.

Abstract

In the scope of the present PhD thesis the correlations between the structural, electronic, and magnetic properties of rare earth-based intermetallic surface compounds are examined by means of different analysis methods on the basis of the two sample systems $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ and $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$. In addition, the structural properties of adsorbate-induced surface reconstructions in the sub-ML range in reduced dimensions on the semiconductor surface $\text{Si}(111)$ are analyzed on the basis of the two material systems $\text{Si}(111)-(5 \times 2)\text{-Au}$ and $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ with LEED-IV.

The first experimental chapter of this thesis deals with the intermetallic surface compound $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ forms when La atoms are deposited onto a clean $\text{Pt}(111)$ substrate and subsequently thermal energy is applied. The thickness of the intermetallic film can be varied over the amount of La atoms offered before the alloying process and results in a total of six different diffraction patterns in LEED due to the lattice mismatch of $\text{Pt}(111)$ and the LaPt_5 films on top. The superstructure vectors of the films formed are characterized by two different rotational orientations with respect to the lattice of the substrate and different lateral lattice constants of the films. The atomic structure can be traced back to a common crystal structure whose stoichiometry could be determined out of thickness dependent AES measurements to LaPt_5 with a Pt-rich surface termination layer. The results of a LEED-IV study confirm the growth of the films in the CaCu_5 structure, where the surface termination layer contains an additional Pt atom per unit cell compared to the bulk lattice. Additionally, this Pt atom protrudes from the surface by a value of 0.26 Å. The La atoms directly underneath the termination layer are shifted in opposite direction and therefore a locally changed symmetry prevails in the near surface region compared to the volume of the films and furthermore the electronic properties of the LaPt_5 films are affected. In addition, the vibrational properties of the LaPt_5 films were determined by means of polarized in situ Raman spectroscopy, in which the occurring vibrational peaks could be assigned to different depth regions of the LaPt_5 films (volume and surface) by knowledge of the detailed atomic structure and further considerations from group theory.

In the second experimental chapter, the focus is put on the atomic structure and the electronic and magnetic properties of the Kondo- and heavy-fermion system $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$. Depending on the amount of Ce atoms offered before the alloying process on the $\text{Pt}(111)$ substrate, a total of seven different LEED phases of the CePt_5 films could be identified, whose respective surface reconstructions are characterized by two different rotational orientations with respect to the $\text{Pt}(111)$ substrate. Additionally the lateral lattice constant of the films are exposed to a process of stress and strain due to the lattice mismatch between film and substrate. A LEED-IV analysis confirms the growth of the films in the CaCu_5 structure with a Pt-rich surface termination layer whose Pt_3 -Kagomé layer is filled with one additional Pt atom per unit cell compared to the bulk lattice. The structural results agree with results obtained in earlier studies and furthermore also illustrate the isostructural properties towards the intermetallic surface compound $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. The structural agreement between the two intermetallic surface compounds allows the determination of the $4f$ electrons induced phenomena with respect to the Kondo- and heavy-fermion behavior in $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ by suitable comparative experiments on $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$, since La atoms in their atomic structure do not contain $4f$ electrons. Spectra recorded with polarized in situ Raman spectroscopy of CePt_5 films with different film thicknesses contain both characteristic vibrational peaks and signatures of electronic transitions. The spectroscopic behavior of the vibrational peaks show similarities to $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ in the assignment of the vibrational modes to the respective depth regions in the CePt_5 films, but also differences occur, since one vibrational mode of CePt_5 is subject to an anomalous temperature behavior, which is attributed to the interaction with the $4f$ electrons. Further specific Raman signatures, which could be assigned to electronic transitions in form of level splitting of the $4f$ electron of the Ce atoms due to the crystal field of the Pt atoms, also originate from different depth regions of the CePt_5 films (surface, inner volume, interface). The magnetic properties of the CePt_5

films were analyzed with XAS and XMCD at the Ce $M_{4,5}$ edges as a function of temperature, angle of incidence, film thickness, and magnetic field strength. The prominent transitions in the inverse susceptibility between different Curie-Weiss regimes allow conclusions to be drawn about the crystal field splitting scheme, the Kondo- and RKKY-interactions and show a significant correlation with the Ce-valence. Furthermore, for all investigated CePt₅ film thicknesses in this thesis at low temperatures a transition to the coherent heavy-fermion state could be detected. By predicting a metamagnetic Lifshitz transition for these films, which is expressed in the magnetic field dependence of the magnetic moment, two further characteristic energy scales of the renormalized band structure could be accessed by recording magnetization curves at low temperatures and high magnetic fields.

The third experimental chapter is devoted to the elucidation of the atomic structure of a quasi one-dimensional electron system with LEED and LEED-IV, in which the Au nanowires formed on the Si(111) surface can be described by a Si(111)-(5×2)-Au reconstruction. The recorded LEED images include both a striking diffraction pattern and so-called diffraction streaks indicative for the existence of three equivalent rotational domains on the reconstructed surface, rotated by an angle of 120° against each other. In addition, the occurrence of diffraction streaks in the observed diffraction pattern could be explained through a theoretical simulation by the existence of three additional mirror domains on the surface, which introduce a phase shift of half a superstructure vector and should also be considered in a thorough LEED-IV analysis. From the structural models discussed vigorously in recent years in the literature after the introduction of a second recalibration of the necessary amount of Au atoms required for the formation of the Si(111)-(5×2)-Au reconstruction, the geometry model established by Kwon and Kang (KK model) reflects best the observed energy-dependent intensity modulations in the experimental data when compared with calculated IV curves. For this model, the R-factor by Pendry always adopts its smallest value for the three energy series considered independently of each other at different angles of incidence of the electrons on the sample surface. Furthermore, even under explicit consideration of Si adatoms, which are additionally located on top of the reconstructed surface and can be described in a (5×4) unit cell, the KK model remains the preferred structural model for the description of the Au chains formed and the Si honeycomb structure of the Si(111)-(5×2)-Au surface reconstruction.

In the final experimental chapter, a two-dimensional electron system – the α -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn surface reconstruction, which is formed at a total coverage of 1/3 ML of Sn adsorbates on the Si(111) substrate – is investigated with regard to the atomic structure at room temperature with LEED and LEED-IV. From a total of six structural models included in the analysis, in which the Sn atoms on an ideally terminated Si(111) surface occupy different adsorption sites within the reconstructed ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° unit cell, it was possible to exclude alloying such as observed for the γ -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn phase. The Sn atoms rearrange exclusively on the surface and lead to a relaxation of the underlying substrate, whose atomic displacements can be traced back to the sixth Si layer. In comparison to earlier structural investigations conducted on this material system, the presented analysis confirms that the deposited Sn atoms are energetically favorably deposited at T₄ adsorption sites. Furthermore, the experimental data recorded at three different angles of incidence from different positions on the sample show indications of an existing and/or missing Si atom on a S₅ lattice site in the underlying Si(111) substrate. In addition, the theoretical prediction of the dynamic fluctuation model for this surface reconstruction could be proven in the model calculations of the dynamic scattering theory due to the very strongly increased thermal displacements of the Sn atoms from their equilibrium position. Besides from the irregularly arranged Si defects, this could be a hint for the absence of the reversible structural phase transition at low temperatures from a ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° phase to a (3×3) phase, as it occurs in the electronically comparable adsorbate system Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
I Theoretische Konzepte, Wechselwirkungsmechanismen und Grundlagen zu den angewendeten experimentellen Analysemethoden	7
2 Einführung in den Kondo-Effekt und die Schweren Fermionen	9
2.1 Entdeckung des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens	10
2.2 Der Kondo-Effekt an einer einzelnen Störstelle	11
2.3 Kondo-Gitter - Einfluss der periodischen Störstellenanordnung	12
2.4 Schwere Fermionen - metamagnetischer Lifshitz-Übergang	13
3 Das Element Cer und der Einfluss der chemischen Umgebung	17
3.1 Elektronische und magnetische Eigenschaften von Cer	17
3.2 Das Ce^{3+} -Ion und die $4f^1$ Konfiguration	19
3.3 Der Kristallfeldeffekt und deren Aufspaltungsschema	21
3.4 Hybridisierung und die Ce-Valenz	23
4 Experimenteller Aufbau, Quarzwaage und Auger-Elektronen-Spektroskopie	25
4.1 Die verwendeten Ultrahochvakuum-Apparaturen	25
4.1.1 mobile Präparationskammer	26
4.1.2 Auger-Kammer	26
4.1.3 Raman-Kammer	27
4.1.4 XAS/XMCD-Kammer	27
4.1.5 DIAMOND-Kammer	28
4.2 Die Quarzmikrowaage zur Bestimmung der Depositionsrates	29
4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie	31
4.3.1 Auger-Prozess	31
4.3.2 Aufbau des Spektrometers	32
4.3.3 Modell zur Stöchiometrieauswertung	33
5 Beugung von langsamen Elektronen (LEED)	35
5.1 Instrumentierung und Funktionsweise eines LEED-Systems	37
5.2 Geometrische Beschreibung von LEED	38
5.2.1 Kristallographische Betrachtungen und die Nomenklaturen	38
5.2.2 Prinzip der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen	42
5.2.3 Ewald-Konstruktion und Beugungsbilder	44
5.3 Bestimmung der atomaren Struktur mit LEED-IV	46
5.3.1 Näherungen und Konzepte zur Berechnung von LEED-IV-Kurven	47
5.3.2 Thermische Schwingungen der Atome	53
5.3.3 Der R_P -Faktor nach Pendry	54
5.3.4 Berechnung der Streuphasen δ_l	56

5.3.5	Aufbau eines Strukturmodells und die Parameterkategorien in CLEED . . .	57
5.3.6	Die Suchstrategie und Parameteroptimierungen in CLEED	59
5.3.7	Datenaufnahme der LEED-Bilder	60
5.3.8	Auswertung der Gitterperiodizität aus LEED-Bildern	61
5.3.9	Extraktion der Intensitätsmodulationen aus LEED-Bilderserien	63

6 Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenzirkulardichroismus an der Ce $M_{4,5}$ -Kante **67**

6.1	Einführung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie	68
6.1.1	Quantenmechanische Betrachtung des Absorptionsprozesses	71
6.1.2	Dipolauswahlregeln	71
6.2	Grundlagen des Röntgenzirkulardichroismus	72
6.2.1	Das Zwei-Stufen-Modell nach Stöhr	73
6.2.2	Summenregeln zur Analyse der magnetischen Momente	74
6.3	Experimentelle Anforderungen zur Detektion von XA- und XMCD-Spektren . . .	76
6.3.1	Strahlungsquellen und deren Beamlines	76
6.3.2	Detektionsmethoden für den Absorptionskoeffizienten mit XAS	78
6.3.3	Beschreibung des experimentellen Aufbaus	81
6.3.4	Aufnahme der XMCD-Daten	83
6.4	Bestimmung der Ce-Valenz aus Ce $M_{4,5}$ XA-Spektren	85
6.5	Auswertung zu den Ce $M_{4,5}$ XMCD-Daten	87
6.5.1	Korrekturverfahren zur Anwendung der Orbital-Summenregel	87
6.5.2	Absolute und relative Momentbestimmung	91

7 Raman-Spektroskopie **93**

7.1	Einführung in die Raman-Spektroskopie	94
7.1.1	Makroskopische Betrachtung der Wechselwirkung inelastischer Lichtstreuung an Phononen	96
7.1.2	Quantenmechanische Betrachtung der Raman-Streuung an Phononen . .	98
7.1.3	Quantenmechanische Betrachtung der elektronische Raman-Streuung . . .	99
7.1.4	Raman-Tensoren und Auswahlregeln	100
7.2	Anforderungen an den experimentellen Aufbau	100
7.3	Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln für CePt ₅ /Pt(111) und LaPt ₅ /Pt(111)	102
7.3.1	Beobachtbare Schwingungsmoden mit der Raman-Streuung	103
7.3.2	Beobachtbare elektronische Übergänge mit der Raman-Streuung	104
7.4	Auswertestrategien	106
7.4.1	Kalibrierung der Raman-Verschiebung durch Laser-Plasmalinen	106
7.4.2	Anpassung von Gauß-Profilen an die Untergrund-bereinigten Spektren . . .	107

II Experimentelle Resultate der intermetallischen Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111) **109**

8 Wachstum, atomare Struktur und elektronische Eigenschaften des Referenzsystems LaPt₅/Pt(111) **111**

8.1	Probenpräparation und Bildung der Oberflächenlegierung	113
8.2	Auswertung der Stöchiometrie der LaPt ₅ -Filme über den Auger-Intensitäten . . .	113
8.3	Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm	116
8.4	Strukturbestimmung der LaPt ₅ -Filme mit LEED-IV	121
8.4.1	Das Pt(111)-Substrat	121
8.4.2	LEED-IV-Kurven bei unterschiedlichen LaPt ₅ -Filmdicken	125
8.4.3	Strukturmodelle für die LEED-IV-Analyse von LaPt ₅ /Pt(111)	127
8.4.4	LEED-IV-Analyse anhand einer 11.0 u.c. dicken LaPt ₅ /Pt(111)-Probe . .	130
8.5	in situ Raman-Spektroskopie an LaPt ₅ /Pt(111)	135

8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zu LaPt ₅ /Pt(111)	139
9	Wachstum, atomare Struktur, sowie elektronische und magnetische Eigenschaften des Kondo- und Schwerfermionensystems CePt₅/Pt(111)	141
9.1	Präparation der CePt ₅ /Pt(111)-Oberflächenlegierung	143
9.2	Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm	144
9.3	Strukturbestimmung der CePt ₅ -Filme mit LEED-IV	147
9.3.1	Übersicht über die Strukturmodelle und den Startparametern	148
9.3.2	Resultat der LEED-IV-Studie an CePt ₅ /Pt(111)	149
9.4	in situ Raman-Spektroskopie an CePt ₅ /Pt(111)	153
9.4.1	Schwingungsmoden von CePt ₅ /Pt(111)	155
9.4.2	Elektronische Übergänge von CePt ₅ /Pt(111)	159
9.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie an CePt ₅ /Pt(111)	163
9.5.1	Ce-Valenz in Abhängigkeit von der CePt ₅ -Filmdicke	164
9.5.2	Inverse Ce 4f Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen	168
9.5.3	Der Schwerfermionen-Zustand bei tiefen Temperaturen - Nachweis des Magnetfeld-induzierten metamagnetischen Lifshitz-Übergangs	174
9.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zu CePt ₅ /Pt(111)	178
III	Experimentelle Resultate hinsichtlich der atomaren Struktur von quasi-ein- bzw. zweidimensionalen Adsorbatsystemen auf Si(111) – die beiden Oberflächenrekonstruktionen Si(111)-(5×2)-Au und Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn –	181
10	Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion mittels LEED-IV	183
10.1	Das Si(111)-Substrat und das Aufdampfmaterial Gold	185
10.2	Probenpräparation	187
10.2.1	Herstellung der sauberen Si(111)-Oberfläche	187
10.2.2	Aufdampfen von Au-Atomen	188
10.3	Die vorgeschlagenen (5×2)-Strukturmodelle	189
10.4	(5×4)-Strukturmodelle mit Si-Adatome	191
10.5	Simulation der LEED-Bilder im Vergleich zum Experiment	192
10.6	LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien	196
10.6.1	Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven	196
10.6.2	Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter	197
10.6.3	IV-Analyse der (5×2)-Strukturmodelle im Energiebereich bis 150 eV	202
10.6.4	IV-Analyse der (5×2)-Strukturmodelle im Energiebereich bis 250 eV	205
10.7	IV-Analyse an den (5×4)-Modellen mit Berücksichtigung der Si-Adatome	209
10.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zu Si(111)-(5×2)-Au	210
11	Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion mittels LEED-IV	213
11.1	Probenpräparation	215
11.2	LEED-Bilder der drei Winkel	216
11.3	Strukturmodelle für Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn	218
11.4	LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien	220
11.4.1	Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven	221
11.4.2	Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter	222
11.4.3	IV-Analyse an den (√3 × √3)R30°-Modellen bis 150 eV bei Winkel 1	225
11.4.4	IV-Analyse an den (√3 × √3)R30°-Modellen bis 260 eV	229
11.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zu Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn	236

Anhang	247
A.1 Streuphasen zur LEED-IV Berechnung	248
A.1.1 Streuphasen für Pt(111)	248
A.1.2 Streuphasen für LaPt ₅ /Pt(111)	249
A.1.3 Streuphasen für CePt ₅ /Pt(111)	250
A.1.4 Streuphasen für Si(111)-(5×2)-Au	251
A.1.5 Streuphasen für Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn	252
A.2 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an LaPt ₅ /Pt(111)	253
A.2.1 LEED-IV-Analyse am Modell K bis 122 eV	253
A.2.2 LEED-IV-Analyse am Modell L bis 122 eV	254
A.2.3 Vollständige LEED-IV-Analyse von Modell P bis 252 eV	255
A.3 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an CePt ₅ /Pt(111)	258
A.3.1 LEED-IV Modell K bis 122 eV	258
A.3.2 LEED-IV Modell C bis 122 eV	259
A.4 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an Si(111)-(5×2)-Au	260
A.4.1 LEED-IV-Analyse am EBH-(5×2)-Modell bis 150 eV	260
A.4.2 LEED-IV-Analyse am SB-(5×2)-Modell bis 150 eV	262
A.4.3 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 150 eV	264
A.4.4 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV	271
A.4.5 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV	278
A.5 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn	281
A.5.1 LEED-IV-Analyse am H ₃ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	281
A.5.2 LEED-IV-Analyse am T ₁ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	282
A.5.3 LEED-IV-Analyse am T ₁ neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1	283
A.5.4 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	284
A.5.5 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1	285
A.5.6 LEED-IV-Analyse am S ₅ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	286
A.5.7 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 1	287
A.5.8 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 1	288
A.5.9 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 2	289
A.5.10 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 2	290
A.5.11 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 3	291
A.5.12 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 3	292
A.5.13 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV	293
A.5.14 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV	294
Literaturverzeichnis	295
Auflistung eigener Publikationen	321
Danksagung	323

Kapitel

1

Einleitung

Seit vielen Jahrzehnten setzt sich die moderne Wissenschaft mit dem faszinierenden und zugleich außergewöhnlichen Verhalten von Kondo- und Schwerfermionensystemen auseinander. Interessante Einblicke in die vorherrschenden Korrelationseffekte in diesen Systemen gewähren dabei Analysen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Die intensive Forschungsarbeit auf diesem Gebiet der korrelierten Elektronensysteme führte in der Vergangenheit zu einer enormen Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen und besitzt auch heutzutage noch ein großes und stetig anwachsendes Interesse in der Oberflächenphysik. Das wissenschaftliche Interesse liegt dabei nicht nur aufgrund eines in naher Zukunft möglichen Einsatzes von derartigen Materialsystemen in Speichermedien begründet, sondern ist vielmehr auch wegen dem komplexen Verhalten dieser Systeme mit seinen temperaturabhängigen Korrelationseffekten von potentiell Interesse. In den vergangenen Jahren konnte dazu, angefangen mit der theoretischen Behandlung des Kondo-Effekts [1], dem Konzept der Ausbildung von lokalen magnetischen Momenten und den theoretischen Beschreibungen zur Entstehung einer Fermi-Flüssigkeit mit den beteiligten Schweren Fermionen [2, 3], ein solide Basis für das Verständnis von korrelierten Elektronensystemen mit dem Verhalten von kohärenten Quasiteilchen aufgebaut werden. Obwohl diese grundlegenden Konzepte in der heutigen Zeit durch theoretische Arbeiten und experimentellen Studien gut etabliert sind, bleiben jedoch auch viele Fragen, die sich in der modernen Wissenschaft in Verbindung mit Kondo- und Schwerfermionensystemen und in Kombination mit einem zusätzlichen magnetischen Verhalten beschäftigen, bisher unbeantwortet. Viele kritische Aspekte können dabei auf Korrelationseffekte, die auf eine wechselseitige Beeinflussung zwischen den $4f$ -Elektronen der Verunreinigungen mit den Elektronen des Leitungsbandes zurückgehen, zurückgeführt werden. Die Auswirkungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften bei der Auswahl der Materialzusammensetzungen hängen zudem einerseits von der Wahl der magnetischen Verunreinigungen und andererseits von der Art und Weise des regelmäßig angeordneten kristallinen Gitters, in die die jeweiligen Verunreinigungen eingebettet werden, ab. Die Art der chemischen Zusammensetzung des Elektronensystems bestimmt dann auch den energetisch begünstigten Grundzustand, der in seiner Ausbildung durch verschiedene Energieskalen der konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen beeinflusst wird. Zu den Wechselwirkungen zählen die Kondo-Wechselwirkung, die die magnetischen Momente der Verunreinigungen nach außen hin abschirmt, die RKKY-Wechselwirkung, die eine magnetische Ordnung zwischen den Verunreinigungsmomenten vorantreibt, die kohärente Bandbildung, die durch eine Renormalisierung des Störstellenbandes und des Leitungsbandes mit einer Hybridisierungslücke einhergeht, sowie die elektrostatische Wechselwirkung, die in der Kristallfeldtheorie beschrieben wird und aufgrund einer veränderten lokalen Umgebung der Verunreinigungen in den Materialien auftritt und bei den theoretischen und experimentellen Studien berücksichtigt werden sollte [4]. Als Folge der unterschiedlichen Wechselwirkungen in diesen Materialsystemen entstehen komplexe Phasendiagramme, die je nachdem wie stark die einzelnen Wechselwirkungen ausgeprägt sind auch die unkonventionelle Supraleitung umfassen [5]. In dieser Hinsicht können strukturelle und spektroskopische Analysen an geeigneten intermetal-

lischen Oberflächenlegierungen, deren jeweilige elektronische Struktur durch verschiedene Parametereinstellungen beim Herstellungsprozess manipuliert werden können, einen wertvollen Beitrag zum tieferen Verständnis von Kondo- und Schwerfermionensystemen liefern, da gleichzeitig die einzelnen Korrelationseffekte in ihrer Stärke verändert werden können. Dabei spielt bei der Herstellung der dünnen Filme dieser Oberflächenlegierungen sowohl die Auswahl des Substrats eine entscheidende Rolle als auch die Menge des magnetischen Materials, weil diese zu einer Änderung der elektronischen Struktur führen kann. Ein geeignetes durch den Herstellungsprozess manipulierbares System, das in vergangenen Jahren des Öfteren mit einem Kondo- und Schwerfermionenverhalten in Verbindung gebracht werden konnte [4, 6–11], wird von der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ repräsentiert. Dieses System wird in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der elektronischen und magnetischen Eigenschaften mit unterschiedlichen Analysemethoden in Abhängigkeit von der Legierungsdicke der CePt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat untersucht und mit einer zweiten intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$, deren Nachweis als geeignetes Referenzsystem ebenfalls in dieser Arbeit betrachtet wird, verglichen. Beim Vergleich zwischen den beiden intermetallischen Oberflächenlegierungen können für den Fall, dass sie die gleiche atomare Struktur ausbilden, die induzierten Phänomene der $4f$ -Elektronen bezüglich eines Kondo- und Schwerfermionenverhaltens in $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ identifiziert werden, da in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ keine $4f$ -Elektronen vorhanden sind.

Ein weiteres Forschungsgebiet von potentiell Interesse in der Oberflächenwissenschaft, auf das in dieser Arbeit näher eingegangen wird und das in den letzten Jahrzehnten seit der erstmaligen Beobachtung der $\text{Si}(111)-(5 \times 2)$ -Au Oberflächenrekonstruktion [12] aus dem Jahr 1969 enorm an Zuspruch gewann, ist die Analyse der induzierten Eigenschaften von durch Selbstorganisation ausgebildeten atomaren Nanodrähten auf Halbleiteroberflächen. Bei den Nanodrähten handelt es sich um quasi-eindimensionale Strukturen aus Adsorbatatomen in einer kettenartigen Anordnung, deren Eigenschaften sich stark von den Eigenschaften von Materialien mit höherer Dimensionalität unterscheiden. Außerdem bieten diese Nanodrähte aufgrund der zusätzlichen lateralen Begrenztheit ihrer Ausdehnung einen Einblick in faszinierende und neuartig auftretende Quantenphänomene, wie beispielsweise die Peierls-Instabilitäten [13] oder das kritische Verhalten von Tomonaga-Luttinger-Flüssigkeiten [14], die an der Grenze zur Oberfläche in den elektronischen Systeme entstehen. Ursache für die Quantenphänomene ist alleine die Reduktion der Dimension des Systems von 3D (bei dünnen Filmen oder Legierungsschichten) über 2D (bei Monolagenabscheidungen) bis hin zu 1D bei Nanostrukturen in Form von Drähten oder Ketten. Darüber hinaus könnte eine zukünftige technische Realisierung der Nanodraht-Technologie bei der Herstellung von elektronischen Bauteilen für den Einsatz in Computern [15, 16] dazu führen, dass das rasant anwachsende Verlangen nach neuartigen und optimierten Speichertechnologien im derzeitigen Computerzeitalter gestillt werden kann.

Das Bestreben nach einer Realisierung von derartigen Materialsystemen auf der Nanometerskala in reduzierten Dimensionen wird jedoch von den natürlichen Gegebenheiten begrenzt, da die abweichende Energetik es scheinbar unmöglich macht, eindimensionale Strukturen über weite Strecken stabilisieren zu können. Stattdessen wird die energetische Stabilisierung von niederdimensionaler Strukturen mit einer geeigneten atomaren Umgebung, die zudem auf die jeweiligen Anforderungen zugeschnitten ist, wie beispielsweise die eines Halbleitersubstrats, forciert. Die Anbindung von eindimensionalen Strukturen an ein Substrat führt allerdings dazu, dass die zuvor als eindimensionale Ketten angesehenen Nanodrähte nur noch als quasi-eindimensionale atomare Anordnungen beschrieben werden können. Dies rührt ebenfalls auch daher, dass die an der Oberfläche ausgebildeten Nanodrähte mit dem Substrat in unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen treten und die physikalischen Eigenschaften von diesen prototypischen Nanodrähten eine Veränderung erfahren aufgrund von der zusätzlichen Interaktion mit dem Substrat selbst und einer geringfügigen Erhöhung der Dimensionalität. Weitere in der Literatur bekannte Beispiele, die zur Ausbildung von quasi-eindimensionalen Kettenstrukturen auf den $\text{Si}(111)$ -Halbleiteroberflächen geführt haben, sind neben der zuvor erwähnten $\text{Si}(111)-(5 \times 2)$ -Au Oberflächenrekonstruktion [12, 17–20] auch Seltenerd-Silizide mit Selten Erd-Atomen als Ad-

sorbatatome, die ebenfalls auf der Basis von Si(111)-Oberflächen gewachsen werden [19, 21–26], oder Au-induzierte atomare Nanodrähte auf gestuften Si(hhk)-Oberflächen [20, 27, 28]. Seit dem Zeitpunkt der ersten Beobachtung der Selbstorganisation von Nanodrähten in Beugungsexperimenten [12] wurde in zahlreichen Folgeexperimenten der Versuch gestartet, zu einem tieferen Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Nanodrähten zu gelangen. Das Verständnis der in den einleitenden Worten genannten physikalischen Phänomenen bedingt jedoch eine detaillierte Analyse der atomaren Struktur von den ausgebildeten Ketten auf den jeweiligen Si-Substraten. Im Fall der Si(111)-(5×2)-Au Rekonstruktion ist die genaue Kenntnis der strukturellen Gegebenheiten an der Oberfläche trotz der langen Forschungshistorie an diesem komplexen Elektronensystem mit seinen unterschiedlich vorgeschlagenen Strukturmodellen [29–33] jedoch immer noch nicht eindeutig bestimmt. Um neue Erkenntnisse und zusätzliche Informationen über die atomare Anordnung der adsorbierten Au-Atome und die damit einhergehenden Umordnungsprozesse auf der Si(111)-Halbleiteroberfläche in Erfahrung zu bringen, wird die Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion in dieser Arbeit erstmals einer detaillierten LEED-IV-Analyse unterzogen. Damit wird auch gleichzeitig dem Verlangen aus früheren Veröffentlichungen über Au-Nanodrähte nachgekommen und die Atomanordnung von Au-induzierten Nanodrähten auf einer Si(111)-Oberfläche mit der Analysemethode LEED-IV untersucht.

Neben dem Forschungsgebiet der Nanodrähte hat der Forschungsbereich der Kritikalität, der sich mit der Frage nach den physikalischen Ursachen für das Auftreten von kritischen Phänomenen an Festkörperoberflächen sowohl in Abhängigkeit von der kristallinen Struktur als auch in Kombination mit einer charakteristischen Temperaturabhängigkeit auseinandersetzt, in den letzten Jahrzehnten ebenfalls einen enormen Interessenszuwachs in der Wissenschaft verzeichnen können. Dabei gerieten in der Temperatur reversible strukturelle Phasenübergänge von rekonstruierten Oberflächen in den Fokus der Forschung, deren jeweilige Eigenschaften sich anhand von veränderten Herstellungsprozessen gezielt beeinflussen ließen, indem die zur Ausbildung von Oberflächenrekonstruktionen nötigen Adsorbatatome in ihrer Wahl des chemischen Elements einerseits und durch die Wahl des zugrundeliegenden Substrats andererseits variiert wurden [34–41]. Die rekonstruierten Oberflächensysteme wiesen in diesem Zusammenhang auch neuartige Phänomene in Kombination mit den strukturellen Phasenübergängen auf, deren interessante Eigenschaften nicht nur aufgrund von den neuartig auftretenden Phänomenen an Festkörperoberflächen im Allgemeinen, sondern vielmehr auch wegen einer lateralen Begrenztheit ihrer Ausdehnung an den Oberflächen selbst, im Vergleich zu den häufig untersuchten volumentypischen Eigenschaften derartiger Materialsysteme in 3D, eine genauere Betrachtung der atomaren Struktur verdienen. Bei der Betrachtung der Grenzflächeneigenschaften dieser rekonstruierten Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen bildet sich aufgrund von Oberflächenmodifikationen aus den Umlagerungsprozessen von Oberflächenatomen in Bezug auf die atomare Anordnung im Volumengitter oftmals ein struktureller Phasenübergang bei tiefen Temperaturen aus, dessen Einsetzen zwar bereits mit Ladungsdichtewellen [35, 36], Substitutionseffekten [37, 42–45] oder den beobachteten dynamischen Fluktuationen der Adsorbatatome [46–50] in Verbindung gebracht werden konnte, aber nach derzeitigem Stand der Forschung ist die Antwort auf die Frage nach der treibenden Kraft hinter dem strukturellen Phasenübergang noch nicht vollständig aufgeklärt. Insbesondere wirft die Existenz von Oberflächensystemen, die in der Vergangenheit beim thermischen Abkühlen der Systeme keinen vergleichbaren reversiblen Phasenübergang aufgezeigt haben, obwohl eine elektronische Übereinstimmung vorlag, neue Fragen auf, deren Beantwortung nur mit der Bestimmung der exakten atomaren Adsorbat-Anordnung auf den gebildeten Oberflächen und den atomaren Umordnungsprozessen im zugrundeliegenden Substrat Rechnung getragen werden kann.

Die detaillierte Analyse der strukturellen Gegebenheiten an den Oberflächen dieser Materialsysteme, bei denen trotz der nachgewiesenen elektronischen Vergleichbarkeit ein strukturell reversibler Phasenübergang bei tiefen Temperaturen ausbleibt, ist im Hinblick auf die atomare Anordnung der Adsorbatatome auf den Substraten von hohem wissenschaftlichen Interesse. In diesem Zusammenhang wird im späteren Verlauf dieser Arbeit ein geeignetes zweidimensiona-

les Adsorbatsystem, deren thermisch induzierte Oberflächenrekonstruktion mit einer α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Überstruktureinheit zelle beschrieben werden kann und die zudem in der Vergangenheit sowohl mit unterschiedlichen Beugungsmethoden [51, 52] als auch mit spektroskopischen Analysen [53, 54] hinsichtlich der atomaren Struktur intensiv untersucht worden war, erstmals einer detaillierten LEED-IV-Analyse unterzogen. Im Gegensatz zu den bereits veröffentlichten strukturellen Ergebnissen an diesem Oberflächensystem kann die in dieser Arbeit durchgeführte Beugungsanalyse mit niederenergetischen Elektronen zusätzliche Erkenntnisse über die atomare Anordnung der adsorbierten Sn-Atome auf der Si(111)-Halbleiteroberfläche liefern und folglich können zuverlässigere Strukturaussagen von den Systemen aus dem oberflächennahen Bereich gesammelt werden. Gleichzeitig besteht die Möglichkeit strukturelle Schlüsselidentifikationen in der kristallinen Struktur aufzufinden, mit denen die Ursachen von strukturellen Phasenübergängen in Zukunft wesentlich einfacher aufgeklärt werden können. Durch die gezielte Bestimmung der strukturellen Gegebenheiten der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion im oberflächennahen Bereich lassen sich gegebenenfalls auch Rückschlüsse auf das Ausbleiben eines in der Temperatur reversiblen strukturellen Phasenübergangs angeben und deren damit verbundenen Erkenntnisse könnten in zukünftigen Experimenten an vergleichbaren Adsorbatsystemen Anwendung finden. Dabei können auch neue tiefgreifende Einsichten gewonnen werden, die zum Verständnis der Dynamik von strukturellen Phasenübergängen aus dem Forschungsgebiet zu kritischen Phänomenen an Festkörperoberflächen beitragen, indem lediglich eine Betrachtung der atomaren Struktur mit ihren strukturellen Details vorgenommen wird.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Bestimmung der unterschiedlichsten atomaren Strukturen in unterschiedlichen Dimensionen – angefangen von dreidimensionalen ultra-dünnen Legierungsfilmern mit der Beteiligung von Selten Erd-Atomen (Ce- und La-Atome) auf einem Pt(111)-Substrat, über zweidimensionale Strukturen mit Sn-Atomen als Adsorbataatome bis hin zu quasi-eindimensionalen Nanodrähten mit Au-Atomen in Form von Kettenstrukturen auf den Si(111)-Substraten – aus den zuvor aufgeführten Forschungsbereichen mittels Elektronenbeugungsexperimenten im niederenergetischen Bereich. Zusätzlich werden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Selten Erd-basierten Oberflächenlegierungen mit spektroskopischen Untersuchungsmethoden ermittelt.

Der prinzipielle Aufbau dieser Arbeit ist dazu in insgesamt drei Teile gegliedert, deren Inhalte im Folgenden kurz umschrieben werden. Zunächst werden im ersten Teil I die zum Verständnis der durchgeführten Analysen zugrundeliegenden theoretischen Konzepte und die in den Kondo- und Schwerfermionensystemen konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen behandelt, sowie die Grundlagen der angewendeten experimentellen Analysemethoden vorgestellt. Kapitel 2 liefert dazu einen ersten Einblick in das vielseitige Forschungsgebiet der Kondo-Systeme und die zur Beschreibung von Schweren Fermionen nötigen Hintergrundinformationen. Insbesondere wird hierbei auf den aus der theoretischen Physik prognostizierten metamagnetischen Lifshitz-Übergang, der sich in den Schwerfermionensystemen bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern zeigen sollte, näher eingegangen. Für den speziellen Fall einer Ce-haltigen Oberflächenlegierung werden in Kapitel 3 weitere Wechselwirkungsmechanismen, die ausschließlich auf die Beteiligung von Ce $4f$ -Elektronen zurückgeführt werden können, vorgestellt und dabei insbesondere auf den Einfluss der chemischen Umgebung näher eingegangen. Anschließend wird in Kapitel 4 der im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau durch die verschiedenen UHV-Apparaturen beschrieben, sowie erste Analysemethoden vorgestellt. Darunter befindet sich die Wägung der aufgedampften Menge an Atomen über die Quarzmikrowaage zur Kalibrierung der Legierungs- oder Adsorbatdicke auf den jeweiligen Substraten. Außerdem werden im selben Kapitel die Grundzüge der Auger-Elektronen-Spektroskopie zur Überprüfung der Qualität der hergestellten Proben und zur Bestimmung der oberflächennahen Stöchiometrie von Legierungen, behandelt. In Kapitel 5 liegt der Fokus auf der Charakterisierungsmethode LEED und LEED-IV, die zur Bestimmung der atomaren Anordnung von Oberflächenrekonstruktionen und -legierungen angewendet wird. Dabei werden die theoretischen Konzepte, die Näherungen und das Verfahren zur Bestimmung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment durch

den R-Faktor nach Pendry sowie die angewendeten Auswertestrategien vorgestellt. Die Einführung in die Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit seiner abgeleiteten Methode des Röntgenzirkulardichroismus zur gezielten Detektion der magnetischen Polarisation von verschiedenen Elementen und deren Atomorbitale in einem Material wird in Kapitel 6 anhand der Ce $M_{4,5}$ -Kanten vorgestellt. Dabei liegen die innerhalb dieser Arbeit betrachteten theoretischen Konzepte insbesondere auf dem Zugang zu den lokalisierten $4f$ -Elektronen und deren magnetisches Störstellenmoment. Das letzte Kapitel 7 der experimentellen Analysemethoden behandelt die Grundzüge der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung der vorhandenen Schwingungsmoden in den untersuchten Materialien und der elektronischen Übergänge, die im Fall von Ce-basierten Oberflächenlegierungen in Form von Kristallfeldanregungen vorliegen und charakteristisch für das Verhalten von $4f$ -Elektronen sind.

Der zweite Teil II der vorliegenden Arbeit beinhaltet neben der Präsentation und der Analyse auch die konsistente Interpretation der gewonnenen experimentellen Resultate bezüglich der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten intermetallischen Oberflächenlegierungen. In Kapitel 8 wird dazu nach einer kurzen einführenden Motivation die Frage beantwortet, ob $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ als ein geeignetes Referenzsystem zu $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ angesehen werden kann. Dabei wird der Herstellungsprozess, der zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ führt, sowie die Aufklärung der atomaren Struktur und die elektronischen Eigenschaften von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ mit AES, LEED, LEED-IV und der Raman-Spektroskopie hinsichtlich der isostrukturellen Eigenschaften zu $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ beschrieben. Die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$, die ein Kondo- und kohärentes Schwerfermionensystem ausbildet, wird in Kapitel 9 näher betrachtet. Dabei wird nach der Beschreibung des Probenherstellungsverfahrens auf das Wachstum, die atomare Struktur sowie auf die resultierenden elektronischen und magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Legierungsdicke eingegangen. Die Charakterisierungsmethode LEED und LEED-IV liefert dazu wichtige Informationen über die Anlagerung der Ce-Atome in dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat und der detaillierten atomaren Struktur, während die polarisierte in situ Raman-Spektroskopie in Abhängigkeit von der Legierungsdicke die Konsequenzen der veränderten atomaren Umgebung der Ce-Atome in den Schwingungsmoden und der Kristallfeldaufspaltung aufzeigt. Die magnetischen Eigenschaften von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ werden ebenfalls in Abhängigkeit von der Legierungsdicke mit XAS und XMCD analysiert, wobei vorrangig auf die Eigenschaften bei tiefen Temperaturen eingegangen wird und die Korrelation der Ce-Valenz mit den relevanten Temperatur- bzw. Energieskalen zur Beschreibung von Kondo- und Schwerfermionensystemen bestimmt wird. Zudem wird versucht den bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern prognostizierten metamagnetischen Lifshitz-Übergang an diesem Probensystem nachzuweisen.

Der dritte Teil III dieser Arbeit ist ausschließlich der Bestimmung der atomaren Struktur von quasi-ein- und zweidimensionalen Adsorbatsystemen auf dem Halbleitersubstrat $\text{Si}(111)$ im Bereich von sub-ML gewidmet. In Kapitel 10 werden die erzielten Resultate bezüglich der Aufklärung der atomaren Struktur der rekonstruierten $\text{Si}(111)$ - (5×2) -Au Oberfläche in Form von atomaren Au-Ketten mit LEED und LEED-IV vorgestellt. Dabei wird Bezug auf die in der Literatur existierenden Strukturmodelle genommen und der Einfluss der Bildung von unterschiedlichen Domänen auf der Probenoberfläche aufgezeigt, sowie die Konsequenzen der zusätzlich auf der Oberfläche atomar angeordneten Si-Adatome geschildert. Das letzte experimentelle Kapitel 11 behandelt die Suche nach der zweidimensionalen atomaren Struktur von der α - $\text{Si}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion mit LEED und LEED-IV im Hinblick auf das Ausbleiben eines in der Temperatur reversiblen strukturellen Phasenübergangs, der bereits bei elektronisch vergleichbaren Adsorbatsystemen detektiert werden konnte, aber bei $\text{Si}(111)$ - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Sn hingegen nicht auftritt.

Jedes eigenständige experimentelle Kapitel der untersuchten Materialsysteme aus den Teilen II und III beinhaltet dabei eine kurze und motivierende Einführung in das jeweilige elektronische System mit den forschungsbezogenen Fragestellungen, eine ausführlichere Schilderung der experimentellen Analysen und der Beantwortung der einzelnen zuvor gestellten Fragen, sowie am Ende eines jeden Kapitels eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Erkenntnisse über das

untersuchte Materialsystem.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet in Kapitel 12 eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse der insgesamt vier unterschiedlichen Probensysteme und es wird ein Ausblick auf zukünftige Forschungsziele und deren Herausforderungen auf den jeweiligen Forschungsgebieten angegeben.

Teil

I

Theoretische Konzepte,
Wechselwirkungsmecha-
nismen und Grundlagen
zu den angewendeten
experimentellen
Analysemethoden

Kapitel

2

Einführung in den Kondo-Effekt und die Schweren Fermionen

Inhalt

2.1	Entdeckung des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens	10
2.2	Der Kondo-Effekt an einer einzelnen Störstelle	11
2.3	Kondo-Gitter - Einfluss der periodischen Störstellenanordnung . . .	12
2.4	Schwere Fermionen - metamagnetischer Lifshitz-Übergang	13

Bei der Materialklasse der Schweren Fermionen führt die enorme Anzahl an möglichen Grundzuständen, die im Einzelnen durch die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen in den Verbindungen aus Schweren Fermionen begünstigt werden, zu einem breiten Spektrum an fundamentalen und exotischen physikalischen Phänomenen. Zu den Mitgliedern der Familie der Schweren Fermionen zählen intermetallische Verbindungen, die auf der Basis von Lanthanoiden oder Actinoiden aufgebaut sind, wobei Ce- und Yb-basierte Systeme, sowie Verbindungen, die die chemischen Elemente Pr, Sm, U oder Pu enthalten, zu den Hauptvertretern gehören [3, 55, 56]. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen aus Schweren Fermionen, die als Systeme aus lokalisierten magnetischen Momenten in einem Meer aus itineranten Elektronen des Leitungsbandes aufgefasst werden können, werden durch die Wechselwirkung der $4f$ - bzw. der $5f$ -Elektronen mit den Leitungsbandelektronen des zugrundeliegenden Wirtsmaterials hervorgerufen. In diesen Materialsystemen führt die Hybridisierung der f -Elektronen, auf die im nächsten Kapitel 3 für den speziellen Fall der chemischen Umgebung eines Ce-Atoms näher eingegangen wird, mit den Elektronen des Leitungsbandes zu zwei konkurrierenden Wechselwirkungseffekten:

- Die sogenannte **Kondo-Wechselwirkung** [1, 57], bei der die Elektronen des Leitungsbandes die lokalen magnetischen Momente der f -Elektronen der Seltenen Erden oder der Actinoiden abschirmen, so dass bei tiefen Temperaturen ein energetisch günstiger nicht-magnetischer Grundzustand entsteht. Eine detailliertere Beschreibung der direkten Austauschwechselwirkung über den Kondo-Effekt an einer magnetischen Störstelle wird in Abschnitt 2.2 eingeführt.
- Die sogenannte **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida-Wechselwirkung** (RKKY) [58–60], bei der die f -Elektronen der Seltenen Erden oder der Actinoiden an verschiedenen Gitterplätzen innerhalb der intermetallischen Verbindungen über die Elektronen des Leitungsbandes miteinander koppeln und einen magnetisch geordneten Grundzustand begünstigen. Der indirekte Mechanismus der Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten f -Elektronen an verschiedenen Gitterplätzen wird in Abschnitt 2.3 näher vorgestellt.

Die bemerkenswerten elektronischen, thermodynamischen und insbesondere die magnetischen Eigenschaften, die diese Kondo- und Schwerfermionensysteme aufweisen, sind zum größten Teil auf den konkurrierenden Wettbewerb dieser beiden Wechselwirkungsmechanismen in diesen Materialien zurückzuführen [55, 61–66], hängen jedoch auch stark von der chemischen Umgebung, in der die jeweiligen chemischen Elemente der Seltenen Erden oder der Actinoiden mit ihren f -Elektronen eingebettet werden, ab. Mit dem derzeit aktuellen und stark frequentierten Forschungsgebiet der topologischen Isolatoren konnten die Kondo- und Schwerfermionensysteme in den vergangenen Jahren auch schon in Verbindung gebracht werden [67]. Für die Festkörper- und insbesondere für die Oberflächenphysik und dabei speziell für Systeme mit stark korrelierten Elektronen hat die Bedeutung der Materialklasse mit einem Kondo- und Schwerfermionenverhalten im letzten Jahrhundert stetig zugenommen, nicht nur aufgrund seines lebendigen und vielfältigen geschichtlichen Hintergrunds [56], der im nächsten Abschnitt betrachtet wird.

2.1 Entdeckung des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens

Im Jahr 1934 beobachtet W. de Haas *et al.* bei der temperaturabhängigen Widerstandsmessung von Metallen (Au, Cu und Pb) ein Minimum im elektrischen Widerstand bei tiefen Temperaturen, gefolgt von einem erneuten Anstieg der Widerstandswerte bei noch tieferen Temperaturen [68]. Das zum damaligen Zeitpunkt außergewöhnliche Verhalten konnte zwar recht schnell in Verbindung mit magnetischen Verunreinigungen bzw. Störstellen in diesen Metallen gebracht werden, da sich ein vergleichbarer Widerstandsanstieg in verdünnten magnetischen Legierungen experimentell nachweisen ließ [69, 70], aber eine theoretische Erklärung für das Einsetzen dieser Anomalie bei tiefen Temperaturen blieb vorerst aus. Die Widerstandsanomalie widersprach dabei der etablierten Regel von Matthiessen und konnte auf der Basis von damaligen einfachen Modellen, die den elektrischen Widerstand mit der Streuung der Leitungsbandelektronen an Phononen und Defekten beschreiben, nicht erklärt werden. Während die Streuung an Defekten in erster Näherung einen von der Temperatur unabhängigen Beitrag zum elektrischen Widerstand liefert, führt die Streuung an Phononen mit sinkender Temperatur zu einer Abnahme des elektrischen Widerstandes. Keiner der beiden genannten Streuterme konnte dabei für das Auftreten des beobachteten Widerstandsanstiegs bei tiefen Temperaturen in Betracht gezogen werden.

Erst 30 Jahre später lieferte J. Kondo [1, 57] im Jahr 1964 eine theoretische Erklärung für das Einsetzen der beobachteten Widerstandsanomalie an den magnetischen Verunreinigungen über die sogenannte Spin-Streuung, die einen zusätzlichen Streukanal zur Matthiessen-Regel darstellt. Der nach seinem Entdecker benannte Kondo-Effekt ließ sich auf die Wechselwirkung der Spins der lokalisierten f -Elektronen der magnetischen Verunreinigungen/Störstellen mit den Spins der Leitungsbandelektronen des zugrundeliegenden Substrats zurückführen. Die Spin-Streuung kann dabei nur auftreten, wenn der Gesamtspin der Verunreinigung von Null verschieden ist, was dazu führt, dass der Kondo-Effekt nur an magnetischen Verunreinigungen beobachtet werden kann. Die theoretische Abhandlung von J. Kondo baute auf der Grundlage eines von P.W. Anderson vorgestellten mikroskopischen Modells zur Beschreibung von einzelnen magnetischen Verunreinigungen auf einem nicht-magnetischen Substrat [71] auf. Neben dem spezifischen Widerstand zeigte sich außerdem auch, dass in diesen Materialien aufgrund von unterschiedlichen Konzentrationen der magnetischen Störstellen auch andere thermodynamische Größen wie die spezifische Wärmekapazität und die magnetische Suszeptibilität, die bei tiefen Temperaturen nicht mehr dem Curie-Gesetz folgt, sondern bei einer Temperatur von 0 K saturiert, vom Kondo-Effekt beeinflusst werden [69, 72].

Im Jahr 1975, als K. Andres *et al.* [73] bei der Untersuchung des spezifischen Wärmekoeffizienten in CeAl_3 für Temperaturen unter 150 K auf einen ≈ 1000 -fach größeren Wert, als für typische Metalle stieß, wurde das Verhalten von Schweren Elektronen entdeckt und die Materialklasse der Schwerfermionenverbindungen war geboren. Eine Erklärung für die Bildung von Schweren Fermionen lieferte kurze Zeit später im Jahr 1977 S. Doniach [61], der vorschlug, dass das sogenannte Kondo-Gittermodell bestehend aus einer periodischen Anordnung von lokalisier-

ten magnetischen Momenten innerhalb einer kristallinen Struktur das Verhalten der Schweren Fermionen theoretisch beschreiben kann. Als einige Jahre später F. Steglich *et al.* [5] die unkonventionelle Supraleitung in der Schwerfermionenverbindung CeCu_2Si_2 entdeckten und die bisher voneinander getrennt betrachteten Phänomene des Magnetismus und der Supraleitung zusammenführten, wurde das bis dahin ohnehin sehr große Interesse an solchen Schwerfermionenverbindungen noch gesteigert. In darauffolgenden Jahren schlossen sich von der experimentellen Seite viele Systeme mit dem Verhalten von Schweren Fermionen und Supraleiter der Materialklasse an [55, 74–77] und das theoretische Verständnis zur Beschreibung der exotischen physikalischen Phänomene auf diesem Gebiet wurde vertieft [2].

2.2 Der Kondo-Effekt an einer einzelnen Störstelle

Im Zusammenhang mit der theoretischen Erklärung der zuvor beschriebenen Widerstandsanomalie bei tiefen Temperaturen wurden verschiedene Modelle entwickelt, um das Verhalten der physikalischen Eigenschaften von magnetischen Störstellen in einem metallischen Wirtsmaterial theoretisch zu beschreiben [2]. Darunter befindet sich eines der wichtigsten Modelle zur Beschreibung einer mit dem Leitungsband wechselwirkenden einzelnen magnetischen Störstelle, das von P.W. Anderson im Jahr 1961 eingeführte sogenannte Single-Impurity-Anderson-Model (SIAM) [71], dessen Hamilton-Operator nachfolgend dargestellt ist [2]:

$$H_{\text{SIAM}} = \underbrace{\sum_{\vec{k},\sigma} E_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}\sigma}}_{\text{Leitungsband}} + \underbrace{E_i (\hat{n}_{i+} + \hat{n}_{i-}) + U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}}_{\text{Störstelle mit Coulomb-Wechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{\vec{k},\sigma} V_{\vec{k}}^{\text{ic}} \hat{c}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + V_{\vec{k}}^{\text{ic}*} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\vec{k}\sigma}}_{\text{Wechselwirkung zw. Störstelle und Leitungsband}} \quad (2.1)$$

Der entwickelte Ansatz von P.W. Anderson zur Beschreibung der Spin-Streuung betrachtet die f -Elektronen des magnetischen Störstellenniveaus ($i = \text{impurity}$) für Spin “up“ und für Spin “down“ als zweifach entartet und die Wechselwirkung mit den Elektronen des Leitungsbands ($c = \text{conduction band}$), deren Energiedispersionen mit $E_{\vec{k}}$ bezeichnet sind, wird durch ein Hüpfmatrixelement V^{ic} berücksichtigt. Die Möglichkeit der Doppelbesetzung der Energieniveaus der Störstelle mit jeweils zwei Elektronen verursacht ein Coulomb-Potential U_i . Der Teilchenzahloperator $\hat{n} = \hat{c}^\dagger \hat{c}$ in der zweiten Quantisierung stellt einerseits die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Elektronen des Leitungsbands des Metalls mit Wellenvektor \vec{k} und Spin σ dar und andererseits die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die f -Elektronen der Störstelle mit den Energien E_i .

Zur Berechnung des Widerstands nutzte J. Kondo allerdings das sogenannte s - d -Modell [78], das aus dem SIAM-Ansatz erhalten werden kann, indem über die Ladungsfuktuationen integriert wird [2, 79, 80]. Das heutzutage auch als Kondo-Modell bezeichnete s - d -Modell beschreibt die Wechselwirkung eines einzelnen Elektronenspins einer magnetischen Störstelle mit einem untereinander nicht-wechselwirkenden Elektronensystem, wobei nur der Spinfreiheitsgrad der Störstelle berücksichtigt wird. Die Elektronenspins der Störstelle und des Leitungsbandes werden über eine Kopplungskonstante J_{ex} für die Austauschwechselwirkung gekoppelt, wobei die Kopplungskonstante unter der Annahme der Partikellochsymmetrie geschrieben werden kann als $J_{ex} = 8(V^{\text{ic}})^2/U_i$ [80]. Indem J. Kondo sein entwickeltes s - d -Modell bis zur dritten Ordnung in J_{ex} behandelte, konnte er über einen logarithmischen Beitrag das Widerstandsminimum für negative Werte in J_{ex} erklären. Für $J_{ex} < 0$ entsteht eine anti-ferromagnetische Kopplung zwischen dem Spin der Störstelle und den Spins der Leitungsbandelektronen, so dass an der Störstelle der elektrische Widerstand bei niedrigen Temperaturen aufgrund von Spinfluktuationen der Leitungsbandelektronen wieder ansteigt. Dieser Prozess wird auch als Kondo-Wechselwirkung oder Kondo-Effekt bezeichnet und erklärt die erhaltenen abgeschirmten magnetischen Momente der Störstelle sowie die Bildung eines sogenannten Kondo-Resonanz-Zustands in der Nähe vom Fermi-niveau [81]. Im Experiment kann die Kondo-Resonanz mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) [82–85] oder der Rastertunnelspektroskopie (scanning tunneling spectroscopy (STS)) [86–88] gemessen werden.

Vereinfacht ausgedrückt kann der Kondo-Effekt an einer einzelnen magnetischen Störstelle bestehend aus einer Verunreinigung mit einem oder mehreren f -Elektronen folgendermaßen beschrieben werden: Bei sehr hohen Temperaturen, weit über der charakteristischen Kondo-Temperatur T_K besitzt die magnetische Störstelle das effektive paramagnetische f -Moment des freien Verunreinigungs-Ions. Wird die untersuchte Probe eingekühlt, in die Nähe von T_K , so verringert sich das magnetische Moment der Störstelle und man spricht von Kondo-Abschirmung. Aufgrund der anti-ferromagnetischen Kopplung des Spins von der Störstelle mit den Spins des Leitungsbandes bildet sich in der Nähe der Störstelle eine oftmals als Kondo-Wolke bezeichnete spinpolarisierte Elektronenwolke aus. Das resultierende magnetische Moment dieser Kondo-Wolke schirmt dann das magnetische Moment der Störstelle nach außen hin ab und erscheint in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger vollständig abgeschirmt und dadurch reduziert. Für Temperaturen weit unterhalb von T_K wird das magnetische Moment immer weiter abgeschirmt, bis das effektive Moment bei $T \rightarrow 0$ sogar verschwindet und nur der Grundzustand, der Kondo-Singulett-Zustand ohne ein magnetisches Nettomoment [89], besetzt wird.

2.3 Kondo-Gitter - Einfluss der periodischen Störstellenanordnung

Zuvor wurde das Bild einer einzelnen magnetischen Verunreinigung in einem Metall behandelt und soll nun auf eine periodische Anordnung von magnetischen Störstellen in einem metallischen Wirtsmaterial, wie es beispielsweise bei intermetallischen Legierungen erhalten wird, erweitert werden. Die Verringerung des Abstandes zwischen den zuvor einzeln betrachteten magnetischen Störstellen führt dazu, dass eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Störstellen berücksichtigt werden muss und somit die Störstellen nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden können. Ein geeignetes Modell zur Beschreibung eines solchen Systems bildet ein kristallines Gitter, bei dem einerseits die indirekte Wechselwirkung zwischen den periodisch angeordneten Störstellen sowie andererseits die direkte Wechselwirkung der Störstellen mit den Elektronen des Leitungsbandes in jeder Einheitszelle berücksichtigt wird. Diese Systeme werden nach S. Doniach [61], der den Begriff 1977 eingeführt hat, auch als sogenannte Kondo-Gitter bezeichnet und beinhalten die Gitterversion des Kondo-Effekts von einzelnen Störstellen.

S. Doniach verwendete in seiner Arbeit eine periodische Version des s - d -Modells, das sogenannte Kondo-Gittermodell, dessen Hamilton-Operator nachfolgend dargestellt ist [61]:

$$H_{\text{KL}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} E_{\vec{k}} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + J_{ex} \sum_i s_i S_i \quad (2.2)$$

Wie bereits zuvor bei dem SIAM-Ansatz für einzelne magnetische Störstellen in einem nicht-magnetischen Material ist die Energiedispersion der Leitungsbandelektronen im Kondo-Gittermodell durch $E_{\vec{k}}$ gegeben und die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Leitungsbandelektronen werden durch $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ und $\hat{c}_{k\sigma}$ dargestellt, mit dem Wellenvektor \vec{k} und den Spins σ . s_i und S_i bezeichnen die Spindichteoperatoren der lokalisierten Spins der Störstellen bzw. der Spins der Leitungsbandelektronen an den Gitterstellen i , die über die Kopplungskonstante J_{ex} der Austauschwechselwirkung miteinander gekoppelt sind.

In den Kondo-Gitter-Materialien konkurrieren, wie bereits eingangs erwähnt, einerseits die Kondo-Wechselwirkung und andererseits die RKKY-Wechselwirkung miteinander, wobei beide Wechselwirkungsmechanismen über die Austauschkonstante J_{ex} beschrieben werden können. Die RKKY-Wechselwirkung stellt die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Störstellen über die Leitungsbandelektronen dar und wird daher auch als indirekte Austauschwechselwirkung bezeichnet, während die Kondo-Wechselwirkung wie im Bild einer einzelnen magnetischen Störstelle auf den Ort der Störstelle begrenzt ist und als direkte Austauschwechselwirkung bezeichnet wird. In Abwesenheit des direkten Austausches führen die lokalisierten magnetischen Momente der Störstellen zu einer lokalen Polarisation der Spins der Elektronen des Leitungsbandes, die in Abhängigkeit vom Abstand zu den Störstellen unterschiedlich stark oszillieren. Die indirekte

Kopplung der magnetischen Momente der Störstellen wird über die Austauschkopplungskonstante J_{RKKY} beschrieben, die sich folgendermaßen schreiben lässt:

$$J_{\text{RKKY}} \propto \frac{\sin(2k_{\text{F}}R) - 2k_{\text{F}}R \cos(2k_{\text{F}}R)}{(2k_{\text{F}}R)^4} \quad (2.3)$$

Hierbei stellt k_{F} den Fermi-Wellenvektor dar und R bezeichnet den Abstand zwischen den einzelnen Störstellen. Die RKKY-Wechselwirkung ist dabei nicht nur auf die nächsten Nachbar-Störstellen begrenzt, sondern sie impliziert einen langreichweitigen Kopplungsmechanismus. In Abhängigkeit von R kann es daher entweder zu einer ferromagnetischen oder zu einer anti-ferromagnetischen Ausrichtung zwischen den Spins der magnetischen Störstellen und den Spins der Leitungsbandelektronen kommen.

Die jeweiligen Stärken der beiden Austauschwechselwirkungen, die durch die Kondo-Temperatur T_{K} und die Ordnungstemperatur T_{RKKY} ausgedrückt werden können, hängen unterschiedlich von J_{ex} ab [61]. T_{K} skaliert dabei exponentiell mit J_{ex} ($T_{\text{K}} \propto e^{J_{ex}}$) und T_{RKKY} ist quadratisch in J_{ex} ($T_{\text{RKKY}} \propto J_{ex}^2$). Während die Kondo-Wechselwirkung die Bildung eines Kondo-Singulett-Zustands ermöglicht, begünstigt die RKKY-Wechselwirkung die Bildung eines magnetisch geordneten Zustands, der vorzugsweise eine anti-ferromagnetische Form annimmt. In Abhängigkeit von der Stärke der Austauschwechselwirkung J_{ex} dominiert dabei entweder T_{RKKY} oder T_{K} , was im Kondo-Gitter oftmals in einem J_{ex} - T -Diagramm, dem sogenannte Doniach-Diagramm [61], veranschaulicht ist. Bei einer kleinen Austauschwechselwirkung J_{ex} dominiert die durch die Leitungsbandelektronen vermittelte RKKY-Wechselwirkung ($T_{\text{RKKY}} > T_{\text{K}}$) und es bildet sich eine anti-ferromagnetische Ordnung mit lokalisierten Spins, während bei großen J_{ex} die Bildung von Kondo-Singulett-Wolken ($T_{\text{RKKY}} < T_{\text{K}}$) und ein nicht-magnetischer Grundzustand vorherrschen mit teilweise delokalisierten f -Elektronen der Störstellen. Im Doniach-Diagramm lässt sich außerdem ein Phasenübergang der zweiten Ordnung finden, der je nachdem ob J_{ex} unter oder über einem kritischen Wert liegt, das System entweder in einen Anti-Ferromagnetischen-Bereich (AFM) oder in einen Zustand aus einer paramagnetischen Fermi-Flüssigkeit (FL) einteilt [61].

2.4 Schwere Fermionen - metamagnetischer Lifshitz-Übergang

In den vorhergehenden Abschnitten wurden sowohl die Wechselwirkungsmechanismen von vereinzelt als auch die in einem periodischen Gitter angeordneten magnetischen Störstellen betrachtet. Die angegebenen vereinfachten Modelle geben dabei das gemessene Verhalten gegenüber der Temperatur erstaunlich gut wider, wobei dies nur für ausreichend hohe Temperaturen gilt. Wird hingegen ein geordnetes System bestehend aus magnetischen Störstellen in einem Kondo-Gitter bei Temperaturen $T^* \ll T_{\text{K}}$ betrachtet, dann ändern sich die physikalischen Eigenschaften des korrelierten Systems und diese können von den zuvor angesprochenen theoretischen Modellen nicht mehr in einem einfachen Bild aus lokalisierten Störstellen reproduziert werden. Bei der charakteristischen Temperatur T^* , der sogenannten Kohärenztemperatur des Systems, kommt es zu einer Überlagerung der einzelnen Kondo-Abschirmwolken der magnetischen Störstellen, deren jeweilige Kondo-Wolken zuvor auf den Ort der Störstelle begrenzt betrachtet wurden, und es bilden sich kohärente sehr Schwere Quasiteilchen aus [2, 90–92]. Die Materialien, deren Fermi-Oberflächen in Verbindung mit einem Fermi-Flüssigkeitsverhalten stehen und deren spezifische Wärmekoeffizienten eine sehr große effektive Elektronenmasse implizieren, werden daher auch als Systeme mit Schwere Fermionen bezeichnet. Aus dem System mit Eigenschaften lokalisierter Störstellen ist bei ausreichend tiefer Temperatur unterhalb von T^* ein System mit Eigenschaften von itineranten Quasiteilchen entstanden.

Im Allgemeinen kann aus dem Kondo-Gittermodell für einen paramagnetisch metallischen Grundzustand das Verhalten einer Fermi-Flüssigkeit mit einer großen effektiven Masse abgeleitet werden [93]. Die Fermi-Flüssigkeit beinhaltet dabei die Fermionen, die sich aus den Elektronen der Störstellen zusammensetzen, die wiederum durch die Elektronen des Leitungsbands durch die Kondo-Wolken abgeschirmt sind und ebenfalls zur Fermi-Flüssigkeit beitragen. Bilden diese entstandenen Quasiteilchen zusätzlich zusammenhängende Bloch-Wellen im periodischen Git-

ter der Störstellen aus, dann entwickeln sich elektronische Quasiteilchenbänder [2, 90]. Mit der Kohärenztemperatur T^* der Schweren Fermi-Flüssigkeit entsteht dadurch eine zusätzliche Temperaturskala in den Schwerfermionenverbindungen [94], wobei für bestimmte Materialien die Kohärenztemperatur typischerweise weit unterhalb der Kondo-Temperatur von vereinzelt Störstellen liegt [2, 90].

In den Kondo- und Schwerfermionenverbindungen, die das Selten Erd-Element Cer als magnetische Störstellen beinhalten, liegt die Elektronenbesetzung der f -Niveaus aufgrund der Hybridisierung bei nahezu eins, oder geringfügig darunter, und folglich nimmt das f -Niveau bzw. das gebildete f -Band in der Bandstruktur bei tiefen Temperaturen Energiewerte, die geringfügig oberhalb des Fermi-Niveaus E_F liegen, an. Durch eine Renormalisierung des Störstellen- und des Leitungsbandes kann die Bandstruktur der Quasiteilchen innerhalb der dynamischen Molekularfeldtheorie (dynamical mean field theory = DMFT) abgeleitet werden, wie es in Abbildung 2.1 anhand eines einfachen Modells aus einem parabolischen Leitungsband $E_c(k)$ und einem Störstellenband E_i , das die f -Niveaus eines zwei-dimensionalen quadratischen Gitters aus magnetischen Störstellen enthält, bei einer Temperatur von Null veranschaulicht ist [4]. Die Renormalisierung führt zwischen den beiden Bändern zu einer Hybridisierungslücke, die mit einer Veränderung der Fermi-Oberfläche, die auf die zusätzliche Einbindung der f -Elektronen zurückzuführen ist, einhergeht.

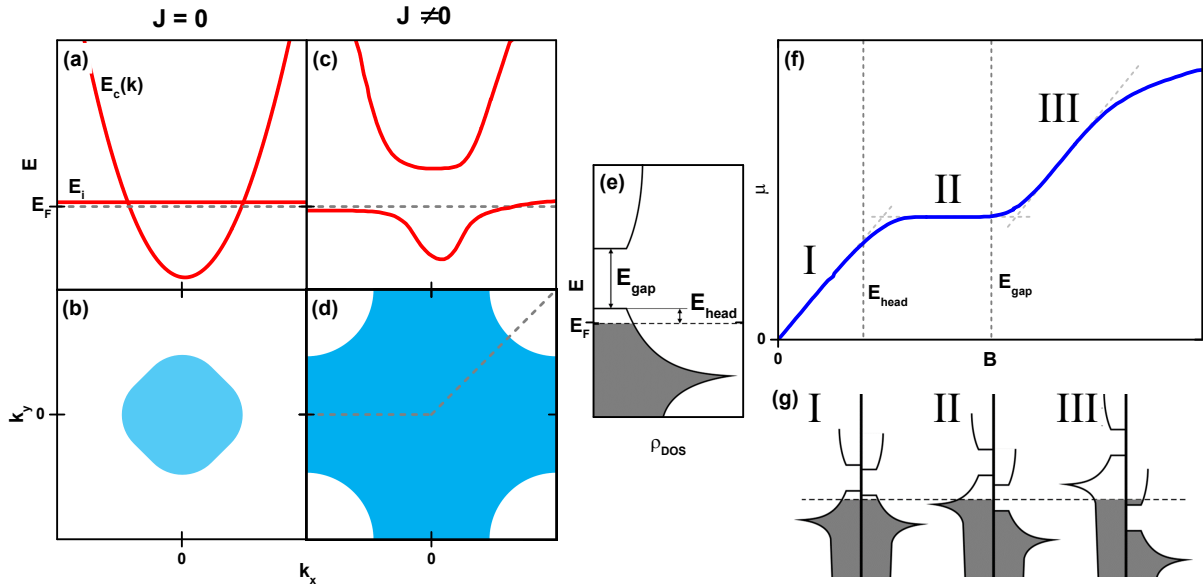


Abbildung 2.1: Renormalisierte Bandstruktur aus der dynamischen Molekularfeldtheorie für das Kondo-Gittermodell einer Schwerfermionenverbindung. Der Fall eines zweidimensionalen quadratischen Störstellengitters bei einer Temperatur von Null wird nach [64] betrachtet. (a), (b) Bandstruktur bzw. Fermi-Oberfläche ohne Hybridisierung ($J = 0$). (c), (d) Bandstruktur bzw. Fermi-Oberfläche mit Hybridisierung ($J \neq 0$). Die grau gestrichelten Linien in (d) geben die k -Richtung der Abszisse in (c) an, die in die k_x -Richtung projiziert wird. (e) Großaufnahme der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus E_F im kohärenten Zustand. (f) Signatur des resultierenden metamagnetischen Lifshitz-Übergangs des magnetischen Moments $\mu(B)$ in Abhängigkeit des von außen angelegten Magnetfeldes B . (g) Spinaufgelöste DOS für die drei in (f) markierten unterschiedlichen Magnetfeldregime der Magnetisierungskurve. Abbildung adaptiert aus [4].

Die nachfolgende Beschreibung der Bandrenormalisierung stützt sich auf die theoretische Arbeit von K.S.D. Beach und F.F. Assaad [64], die das paramagnetische Verhalten in einem Schwerfermionensystem untersuchten. In Abbildung 2.1(a) und (b) ist die Bandstruktur zusammen mit der Fermi-Oberfläche eines nicht-wechselwirkenden Systems ($J = 0$), bei dem dementsprechend keine Hybridisierung auftritt, dargestellt. Wird in dem System hingegen eine Wechselwirkung ($J \neq 0$) erlaubt, was in Abbildung 2.1(c) und (d) gezeigt ist, dann hybridisieren die beiden Bänder miteinander und es bildet sich eine neue Bandstruktur aus. Zudem verändert sich die Fermi-Oberfläche, da zusätzliche f -Niveaus in der Nähe des Fermi-Niveaus eingebunden wer-

den. In Abbildung 2.1(c) wird außerdem eine mögliche Richtungsabhängigkeit der Bandstruktur berücksichtigt, indem zwei verschiedene Richtungen k gezeigt werden, wie durch die grau gestrichelten Linien in Abbildung 2.1(d) angedeutet wird [4]. Das obere und das untere hybridisierte Band werden durch eine indirekte Bandlücke E_{gap} voneinander getrennt. In der Nähe des Fermi-Niveaus E_{F} weisen die Bänder eine große effektive Masse auf und werden daher auch als Schwerfermionenbänder bezeichnet. Zudem zeigt Abbildung 2.1(e) einen vergrößerten Ausschnitt der resultierenden Zustandsdichte (density of states = DOS) im Bereich von E_{F} . An der geringen Zustandsdichte der Leitungsbandelektronen an den Rändern der Hybridisierungslücke in der Nähe von E_{F} lässt sich der hauptsächliche f -Charakter der Bänder erkennen. Die Zustände der Leitungsbandelektronen sind hingegen bei höheren Energien zu finden. Neben der indirekten Bandlücke E_{gap} oberhalb des Fermi-Niveaus in der DOS verbleibt ein kleiner Headroom E_{head} von unbesetzten Zuständen im unteren hybridisierten Band zurück.

Aus der Bandrenormalisierung lassen sich neben der Bandstruktur und der Fermi-Oberfläche außerdem auch Aussagen über das erwartete Verhalten des magnetischen Moments μ in Abhängigkeit eines von außen angelegten Magnetfeldes B anstellen. Durch die Anwesenheit eines externen Magnetfeldes wird die Spin-aufgelöste Zustandsdichte relativ zur Zeeman-Energie E_{Z} verschoben und sollte für einen bandinduzierten Pauli-Paramagneten den Erwartungen zufolge in einer linearen Abhängigkeit des magnetischen Moments und dem Magnetfeld B resultieren, sowie eine temperaturunabhängige magnetische Suszeptibilität χ ergeben. Die theoretische Arbeit von K.S.D. Beach und F.F. Assaad [64] deutet jedoch auf einen sogenannten metamagnetischen Lifshitz-Übergang hin, dessen Verhalten in Abbildung 2.1(f) und (g) skizziert ist und im Folgenden näher erläutert wird.

Im Bereich von kleinen Magnetfeldern (I) weist die in Abbildung 2.1(f) dargestellte Magnetisierungskurve $\mu(B)$ ein lineares Verhalten auf, wie es für einen normalen Paramagneten zu erwarten ist. Wird hingegen das von außen angelegte Magnetfeld B weiter erhöht, dann überschreitet die Zeeman-Energie E_{Z} den Headroom des Majoritätsbereiches E_{head} in der Zustandsdichte, so dass sich das Fermi-Niveau E_{F} innerhalb der Bandlücke der hybridisierten Bänder befindet und keine freien Zustände mehr verfügbar sind. Dies führt in Abbildung 2.1(f) im Bereich (II) zu einem Plateau im magnetischen Moment, bei dem eine pseudo-Sättigung eintritt. Aus dem abknickenden Verhalten der Magnetisierungskurve zwischen den Bereichen (I) und (II) kann das nötige Magnetfeld und dementsprechend aus der Zeeman-Energie die Energie des Headrooms E_{head} abgelesen werden. Falls die Zeeman-Energie E_{Z} hingegen ausreicht, um die indirekte Bandlücke E_{gap} zusätzlich zum Headroom zu überwinden, was durch eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes B geschieht, endet das Plateau in $\mu(B)$ und steigt im Bereich (III) wieder an. Am Übergang zwischen den Bereichen (II) und (III) kann die Energie der Bandlücke E_{gap} abgelesen werden. Bei sehr großen Magnetfeldern mit Zeeman-Energien weit über der indirekten Bandlücke sollte das paramagnetische Moment μ schließlich den Wert des freien Ions annehmen.

Die Aufnahme von Magnetisierungskurven $\mu(B)$ mittels des Röntgenzirkulardichroismus (x-ray magnetic circular dichroism = XMCD) an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten von Ce-haltigen Schwerfermionenverbindungen ermöglicht daher einen direkten Zugriff auf die relevanten Energieskalen E_{head} und E_{gap} der renormalisierten Bandstruktur, indem die untere und die obere Magnetfeldgrenze des Plateaus in $\mu(B)$ bestimmt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchte intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) liegen die Energien des Headrooms und der indirekten Bandlücke im Bereich von wenigen Millielektronenvolt (meV) [6–8, 10]. Derart große Zeeman-Energien können jedoch nur mit sehr großen äußeren Magnetfeldern von einigen bis etwa zwanzig Tesla erreicht werden, was in vielen Fällen experimentell nur sehr schwer realisierbar ist. Außerdem kann die Besetzung der f -Niveaus die einzelnen Parameter der Bandstruktur verändern, wie aus den theoretischen Arbeiten von M. Bercx hervorgeht [91, 92], so dass das magnetische Moment des Plateaus in $\mu(B)$ mit dem Brillouin-Zonenvolumen der Fermi-Oberfläche in Verbindung gebracht werden kann. XMCD-Messungen können daher durch ihre Element- und Orbital-Spezifität und der damit verbundenen gezielten Erfassung der durch die $4f$ -Elektronen hervorgerufenen Merkmale auf die Größe der Fermi-Oberfläche zugreifen.

Kapitel

3

Das Element Cer und der Einfluss der chemischen Umgebung

Inhalt

3.1	Elektronische und magnetische Eigenschaften von Cer	17
3.2	Das Ce^{3+} -Ion und die $4f^1$ Konfiguration	19
3.3	Der Kristallfeldeffekt und deren Aufspaltungsschema	21
3.4	Hybridisierung und die Ce-Valenz	23

Das chemische Element Cer wurde im Jahr 1803 einerseits von J. Berzelius und W. von Hisinger, sowie andererseits von M. Klaproth unabhängig voneinander entdeckt [95]. In der Natur kommt elementares Cer aufgrund seiner hohen Reaktivität mit Sauerstoff nicht vor, sondern steht immer in Verbindung mit anderen Elementen. Die Isolierung des Seltenen Erd-Materials, um reines Cer zu erhalten, wurde von verschiedenen Chemikern angegangen und konnte im Jahr 1875 zuerst von Hillebrand und Norton realisiert werden [96]. Im Periodensystem der Elemente (PSE) wurde dem Element Cer das Symbol Ce mit der Ordnungszahl $Z = 58$ zugewiesen und die Atommasse von Cer beträgt $m_{\text{Ce}} = 140.1$ u [97]. Nach dem chemischen Element Lanthan (La, $Z = 57$) ist Cer das erste Element in der Gruppe der Lanthanoide, so dass Cer im atomaren Aufbau eine $4f$ -Schale aufweist, die nominell mit einem einzelnen Elektron besetzt ist. Die Elektronenkonfiguration von Cer ergibt sich dementsprechend zu $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$.

Die in dieser Arbeit betrachteten elektronischen und magnetischen Eigenschaften sowie die vorherrschenden Korrelationseffekte in der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ werden maßgeblich von den $4f$ -Elektronen der Seltenen Erd-Atome bestimmt (siehe Kapitel 2). Auf der Grundlage einer detaillierten theoretischen Behandlung erfüllt das Element Ce durch die nominelle Besetzung mit lediglich einem einzelnen $4f$ -Elektron die verhältnismäßig besten Voraussetzungen im Gegensatz zu anderen Elementen der Seltenen Erden, wobei sich bereits bei Ce ein durchaus komplexes Verhalten in den experimentellen Daten zeigt. Metallisches Ce gehört dabei nicht nur zu den am häufigsten untersuchten Elementen der Seltenen Erden, sondern auch zu den interessantesten Elementen im PSE durch seine komplexen strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften innerhalb der aufgestellten Phasendiagramme [98].

3.1 Elektronische und magnetische Eigenschaften von Cer

Befindet sich ein freies Ce-Atom in einem Vakuum, dann wird die einzige Wechselwirkung, der die Elektronen des Atoms ausgesetzt sind, durch das Coulomb-Potenzial, das vom Atomkern ausgeht, hervorgerufen. Dieses Coulomb-Potenzial besitzt eine sphärische Symmetrie, so dass die Eigenfunktionen des entsprechenden Hamilton-Operators entartet sind und die räumliche

Verteilung der Elektronen isotrop erscheint. In einer kristallinen Struktur hingegen kommt zusätzlich der metallische oder kovalente Bindungsmechanismus für die freien Ionen hinzu. Hierbei weist das Element Cer neben den anderen Elementen der Lanthanoide (von La bis Lu) ein besonderes Merkmal in der elektronischen Konfiguration $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ mit $n = 0 \dots 14$ auf. Die $4f$ -Schale in den Seltenen Erden ist gut lokalisiert und die Wahrscheinlichkeitsdichte der $4f$ -Elektronen besitzt ihr Maximum näher am Kern als benachbarte Elektronenhüllen, aufgrund des hohen Drehimpulses. Der Überlapp mit den Orbitalen der benachbarten Liganden fällt dementsprechend gering aus, was für die kovalente Bindung nachteilig ist. Die $4f$ -Elektronen besitzen daher einen atomaren Charakter und können näherungsweise in einem Ionenmodell behandelt werden.

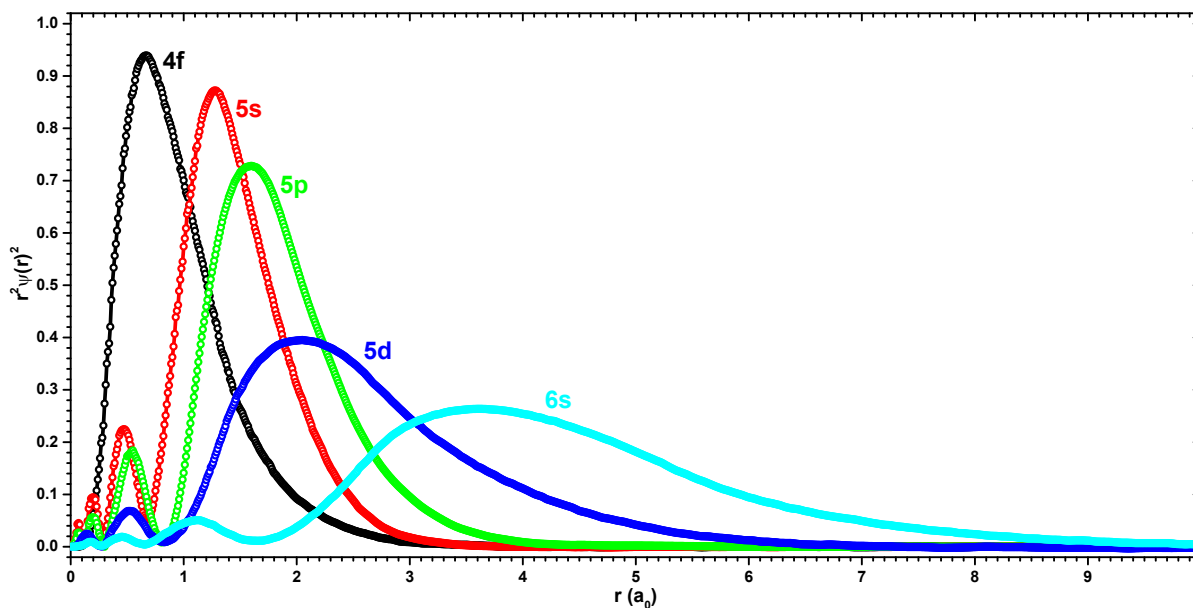


Abbildung 3.1: Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte für einige der atomaren Wellenfunktionen von Cer, berechnet in lokaler Dichteapproximation (local density approximation = LDA) für die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$. Die Datenpunkte wurden reproduziert aus [99].

Dies ist anhand des Seltenen Erd-Elements Cer in Abbildung 3.1 veranschaulicht, indem die jeweilige radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron der Ce $4f$ -Schale sowie für die Valenzelektronen der $5d$ - und $6s$ -Schale und zusätzlich die kernnäheren Elektronen der $5s$ - und $5p$ -Schale als Funktion des radialen Abstandes in Einheiten von Bohr-Radien a_0 aufgetragen ist. Die zuletzt genannten Elektronenschalen besitzen im Atom allesamt eine größere Ausdehnung im Gegensatz zur $4f$ -Schale, die sehr stark in Kernnähe lokalisiert ist. Für den metallischen Bindungsmechanismus sind daher die drei verbleibenden Valenzelektronen aus der $5d$ - und $6s$ -Schale zuständig und können als Teil der Umgebung betrachtet werden. Die weiteren Elektronen der vollständig gefüllten $5s$ - und $5p$ -Schale, deren Elektronen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen der lokalisierten $4f$ -Schale und den kernferneren $5d$ - und $6s$ -Schalen besitzen, schirmen das einzelne $4f$ -Elektron gegenüber benachbarten Atomen in einer kristallinen Struktur ab. Unter Vernachlässigung von Hybridisierungseffekten nimmt das $4f$ -Elektron an keiner Bindung mit der chemischen Umgebung teil [100], da nur unwesentliche Beiträge von anderen Orbitalen in die $4f$ -Zustände beimischen [101]. Dies führt dazu, dass das einzige $4f$ -Elektron in Ce an seinem Atomort lokalisiert ist [99], da die Überlappintegrale der $4f$ -Wellenfunktion mit elektronischen Zuständen benachbarter Atome gering ausfallen.

Nach der Hund'schen Regel führt eine nur zum Teil gefüllte lokalisierte Elektronenschale, wie sie bei Ce vorliegt, zu einem lokalisierten magnetischen Moment aufgrund von ungepaarten Elektronen bzw. Spins. Bettet man außerdem einzelne Ce-Atome in eine geordnete Art und Weise in eine kristalline Umgebung eines Festkörpers ein, dann führt dies zu einem einfachen Paramagneten, wobei erwartet wird, dass das Ce $4f$ -Elektron sich in einem Spin-Bahn-gekoppelten sechs-fach entarteten $j = 5/2$ Grundzustand befindet. Inwiefern dieses einfache Bild zutreffend ist, hängt

einerseits von der Stärke der Lokalisierung ab und wird andererseits von der chemischen Umgebung, in der sich die Ce-Atome befinden, beeinflusst. Zu den vier durch die chemische Umgebung einflussreichsten Wechselwirkungsmechanismen, die aufgrund ihrer gleichzeitigen Existenz zu einem komplexen Verhalten führen können, zählen [4]:

- Die **elektrostatische Wechselwirkung**, deren Auswirkung auf die einzelnen Niveaus eines $4f$ -Multipletts durch die Kristallfeldtheorie beschrieben wird und einerseits zu einer energetischen Trennung der einzelnen Niveaus führt und andererseits die Entartung der einzelnen Niveaus aufhebt. Die Stärke der Aufspaltung der einzelnen Niveaus des $4f$ -Multipletts hängt von den Gitterparametern der Kristallstruktur ab und die Art der Aufspaltung, also die energetische Reihenfolge der Niveaus, wird durch die lokale Symmetrie der Ce-Atome im kristallinen Gitter beeinflusst. Eine ausführlichere Beschreibung des Kristallfeldes für das Ce-Atom bzw. Ce-Ion wird in Abschnitt 3.3 vorgenommen.
- Die **Hybridisierung** zwischen dem $4f$ -Niveau und den Zuständen des Leitungsbandes wird im SIAM (vgl. Gleichung (2.1)) für Kondo- und Schwerfermionensysteme im Hüpfmatrixelement V^{ic} berücksichtigt und führt zu Schwankungen in der Ce-Valenz v , die die Lokalisierung und die Delokalisierung des $4f$ -Zustands beschreibt. Die Valenz v hängt dabei zum einen von der Bindungsenergie des Ce $4f$ -Elektrons ab [102] und zudem von der chemischen Umgebung, in der die Ce^{3+} -Ionen sich befinden [103, 104]. Eine ausführlichere Beschreibung der Ce-Valenz wird in Abschnitt 3.4 bereitgestellt.
- Die **RKKY-Wechselwirkung** [58–60], deren Konzept in Abschnitt 2.3 eingeführt wurde, beschreibt einen indirekten Austausch zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten der Ce-Atomen in einem geordneten Gitter. Bei dieser Wechselwirkung koppeln die f -Elektronen der Ce^{3+} -Ionen über die Elektronen des Leitungsbandes miteinander und begünstigen einen magnetisch geordneten Grundzustand, wobei die Entartung zwischen den Zuständen mit Spin “up“ und Spin “down“ aufgehoben wird.
- Die **Kondo-Wechselwirkung** [1, 57], deren grundlegendes Verständnis durch den Kondo-Effekt in Abschnitt 2.2 eingeführt wurde. Die Elektronen des Leitungsbandes bilden um die magnetische Störstelle eine Kondo-Abschirmwolke aus und schirmen dabei das magnetische Moment des f -Elektrons des Ce^{3+} -Ions ab, so dass es nach außen hin reduziert erscheint. Bei tiefen Temperaturen wird ein nicht-magnetischer Grundzustand, der sogenannte Kondo-Singulett-Zustand, begünstigt.

3.2 Das Ce^{3+} -Ion und die $4f^1$ Konfiguration

Bei der Einbettung eines Ce-Atoms in eine kristalline Umgebung entsteht ein lokales Ce^{3+} -Ion, da die drei äußeren Valenzelektronen der $5d$ - und der $6s$ -Schale dem Leitungsband zugeschrieben werden können und nur das einzelne Elektron der $4f$ -Schale am Atomort lokalisiert bleibt. Betrachtet man nun den Spezialfall der vollständigen Lokalisierung der $4f$ -Schale und lässt die chemische Umgebung des Kristalls außer Acht, dann kann das einzelne $4f$ -Elektron in einem Zentralfeld beschrieben werden. Die resultierende $[Xe]4f^1$ -Konfiguration kann dann durch die etablierten Konzepte der Atomphysik [105, 106] charakterisiert werden. Dabei wird der $4f^1$ -Zustand am einfachsten durch atomare Wellenfunktionen beschrieben, die in einen Radial- und einen Winkelanteil getrennt werden können.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.1)$$

Der Radialanteil $R_{nl}(r)$ der Wellenfunktion hängt dabei von der Hauptquantenzahl n und zusätzlich noch vom Zentralfeld ab. Der Winkelanteil der Wellenfunktion hingegen enthält die Eigenschaften des Drehimpulses und wird normalerweise durch sphärisch Harmonische $Y_{lm}(\theta, \phi)$, welche die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind, ausgedrückt [106].

Das Ce $4f$ -Elektron besitzt die Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 3$ mit $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ und die Spinquantenzahl $s = 1/2$ mit $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$. Somit ergeben sich $(2l+1)(2s+1) = 14$ verschiedene Zustände, die das einzelne Elektron in der $4f$ -Schale einnehmen kann. Der zur Beschreibung des $4f$ -Elektrons dominierende Kopplungsmechanismus für den Drehimpuls resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung (spin-orbit-coupling = SOC), da Ce einerseits eine hohe Ordnungszahl Z besitzt und andererseits das $4f$ -Elektron in Kernnähe lokalisiert ist. Der entsprechende Begriff im Hamilton-Operator lässt sich für das einzelne $4f$ -Elektron der Masse m_e , der Ladung e , mit der magnetischen Konstante μ_0 und dem mittleren Bahnradius des Elektrons r wie folgt schreiben [106]:

$$\hat{H}_{\text{SOC}} = \frac{Ze^2\mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \hat{l} \cdot \hat{s} \quad (3.2)$$

Durch die Einführung der Spin-Bahn-Kopplung in das Modell des Ce^{3+} -Ions sind die reinen Orbital- und Spinzustände $|l, m_l\rangle$ und $|s, m_s\rangle$ keine Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mehr und die entsprechenden Quantenzahlen auch keine guten Quantenzahlen. Infolge dessen werden die Eigenzustände durch den Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{j} = \hat{l} \pm \hat{s}$ gekennzeichnet, dessen Quantenzahlen j und m_j in diesem Bild gute Quantenzahlen darstellen. Da \hat{j} ebenfalls ein quantenmechanischer Drehimpulsoperator ist, kann ein Satz von Eigenfunktionen $|j, m_j\rangle$ mit den Quantenzahlen j und m_j konstruiert werden. Dies führt zu einer Anzahl verschiedener Kombinationen der relevanten Drehimpulse, die für das Ce^{3+} -Ion in Abbildung 3.2 dargestellt sind.

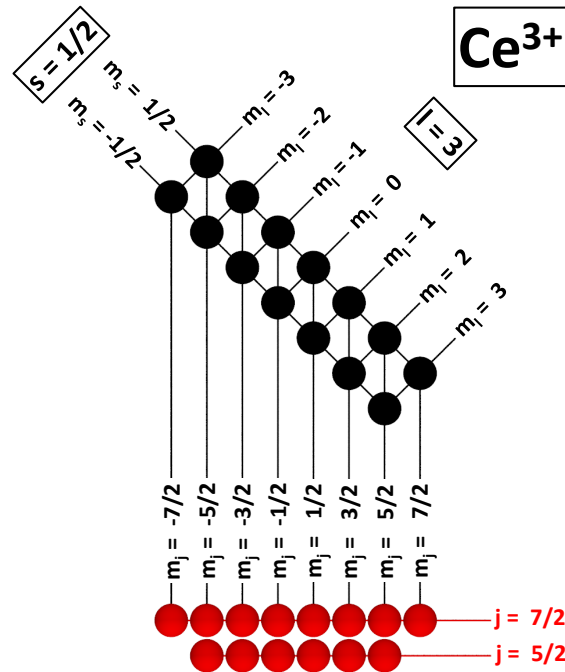


Abbildung 3.2: Mögliche Drehimpuls-Kombinationen nach der Spin-Bahn-Kopplung für das Ce^{3+} -Ion ($l = 3$ und $s = 1/2$) (schwarz) führen zu $j = 5/2$ - und $j = 7/2$ -Multipletts (rot).

Die Gesamtdrehimpulsquantenzahl kann die Werte $j = l \pm s$ mit $m_j \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$ einnehmen. Die schwarzen Punkte in Abbildung 3.2 stellen die 14 möglichen Kombinationen der unabhängigen Quantenzahlen m_l und m_s dar. Nach der Gleichung $m_j = m_l + m_s$ lassen sich die neuen magnetischen Quantenzahlen m_j (rote Punkte) berechnen. Zu jedem m_j gehören Werte für j zwischen $|l-s|$ und $l+s$, die jeweils $(2j+1)$ -fach entartet sind.

Das zuvor 14-fach entartete $4f$ -Niveau des Ce^{3+} -Ions spaltet daher durch die Spin-Bahn-Kopplung auf in einen sechs-fach entarteten $j = 5/2$ - und einen acht-fach entarteten $j = 7/2$ -Zustand, wobei nach der dritten Hund'schen Regel ($j = |l-s|$ für weniger als halbgefüllte Schalen) der $j = 5/2$ -Zustand energetisch begünstigt wird und den Grundzustand darstellt. Durch die

Aufspaltung in Zustände mit zwei verschiedenen Werten für j werden diese beiden Zustände zusätzlich in der Energie getrennt. Aus Experimenten mit Neutronenstreuung konnte die Energieaufspaltung zwischen den beiden Zuständen für das Ce^{3+} -Ion zu $\Delta E_{\text{SOC}}^{4f} \approx 260$ meV [107] bestimmt werden, sowie aus atomaren Multiplettrechnungen zur theoretischen Modellierung von Röntgenabsorptionsspektren für die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ konnte ein Wert von $\Delta E_{\text{SOC}}^{4f} \approx 300$ meV [4, 108] erhalten werden. Die beiden Zustände besitzen immer noch eine sphärische Symmetrie (siehe Abbildung 3.3).

3.3 Der Kristallfeldeffekt und deren Aufspaltungsschema

Wird ein Ce-Atom hingegen in einen Festkörper eingebettet und die chemische Umgebung explizit berücksichtigt, dann wird die sphärische Symmetrie der beiden Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustände ($j = 5/2$ und $j = 7/2$) aufgehoben, da das magnetische Ce^{3+} -Ion das statische elektrische Feld, das von den benachbarten Atomen erzeugt wird, erfährt. Das $4f$ -Elektron des Ce-Ions passt sich dann an die Symmetrie der Umgebung an, indem es einen neuen Grundzustand ausbildet und zusätzlich Anisotropie in das System eingeführt wird. Dieses Verhalten wird durch den sogenannten Kristallfeldeffekt beschrieben, wobei nur der Einfluss der benachbarten Atome im Gitter der kristallinen Struktur berücksichtigt wird. Für den Fall eines periodischen Gitters ist die Symmetrie des Kristallfeldpotenzials durch die Symmetrie des Kristallgitters vorgegeben, so dass aus der lokalen Punktgruppe der Gitterstelle, an dem sich das Ce^{3+} -Ion befindet, die resultierende Kristallfeldaufspaltung bestimmt werden kann. Die Kristallfeldaufspaltung kann außerdem als zusätzliche Störung auf die resultierenden $4f$ -Zustände nach der Spin-Bahn-Kopplung des freien Ions aus dem vorhergehenden Abschnitt 3.2 angesehen werden [100].

Im Fall des Ce^{3+} -Ions kommt es durch das Kristallfeld (crystal field = CF) zu einer Aufhebung der sechs-fachen Entartung der $j = 5/2$ -Zustände und zu einer Aufhebung der acht-fachen Entartung der $j = 7/2$ -Zustände. Die resultierenden Zustände besitzen je nachdem welche Symmetrie (kubisch, tetragonal, hexagonal) betrachtet wird entweder eine zwei-fache Entartung (bei tetragonaler und hexagonaler Symmetrie [109]) und werden dementsprechend als Kramer-Dubletten bezeichnet, da der Spinoperator der Elektronen unabhängig von den räumlichen Koordinaten ist, oder in der kubischen Symmetrie neben der zwei-fachen Entartung eine zusätzliche vier-fache Entartung [110–112]. Der neu gebildete Grundzustand entsteht dann durch eine Mischung aus diesen Zuständen, die an die Symmetrie des Kristallfeldpotenzials angepasst werden. Alle Informationen über die lokale Umgebung des Ce^{3+} -Ions in der kristallinen Struktur gehen in die Bildung des Grundzustands ein, so dass die energetisch höher liegenden Dubletten hauptsächlich aus den Eigenzuständen mit einer eher ungünstigeren Symmetrie gebildet werden [4].

Das vorherrschende Kristallfeld mischt dabei sowohl die verschiedenen $|j = 5/2, m_j\rangle$ -Zustände untereinander als auch die verschiedenen $|j = 7/2, m_j\rangle$ -Zustände und verschiebt sie zusätzlich noch in der Energie. Im Allgemeinen könnte es sogar zu einer Mischung zwischen den $|j = 5/2, m_j\rangle$ -Zuständen und den $|j = 7/2, m_j\rangle$ -Zuständen kommen, wobei in den meisten Ce-basierten Verbindungen die Energieaufspaltung der Spin-Bahn-Kopplung ($\Delta E_{\text{SOC}}^{4f}$) wesentlich größer ist, als die durch das Kristallfeld bedingte Energieaufspaltung, deren Werte bis zu $\Delta E = 30$ meV betragen können [4]. Die beiden Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustände $|j = 5/2, m_j\rangle$ und $|j = 7/2, m_j\rangle$ können daher getrennt voneinander betrachtet werden, da bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Temperaturen eine Mischung untereinander auszuschließen ist. Daher wird im Folgenden hauptsächlich nur der $|j = 5/2, m_j\rangle$ -Zustand betrachtet.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ kristallisiert in der hexagonalen CaCu_5 -Struktur, so dass die lokale Symmetrie der in das $\text{Pt}(111)$ -Substrat legierten Ce^{3+} -Ionen durch die Punktgruppe D_{6h} bzw. $P6/mmm$ [4, 11, 113, 114] vorgegeben ist. Als Folge der hexagonalen Symmetrie mischen die einzelnen Zustände der zwei-fach entarteten $|j = 5/2, m_j\rangle$ -Dubletten und der $|j = 7/2, m_j\rangle$ -Dubletten nicht und bleiben Eigenzustände des Hamilton-Operators. Die Quantenzahl m_j bleibt daher als gute Quantenzahl erhalten. Eine entsprechende Auftragung der resultierenden Niveaus wird als Kristallfeldschema bezeichnet und lässt sich in diesem Fall der hexagonalen Symmetrie ausschließlich durch das Vorzeichen

und der Größe der zwei relativen Aufspaltungsenergien charakterisieren [115]. Der energetische Abstand der $|5/2, \pm 3/2\rangle$ - und $|5/2, \pm 5/2\rangle$ -Dubletten in Bezug auf das $|5/2, \pm 1/2\rangle$ -Dublett wird im Folgenden als $\Delta E_{3/2}$ bzw. $\Delta E_{5/2}$ bezeichnet (siehe Abbildung 3.3).

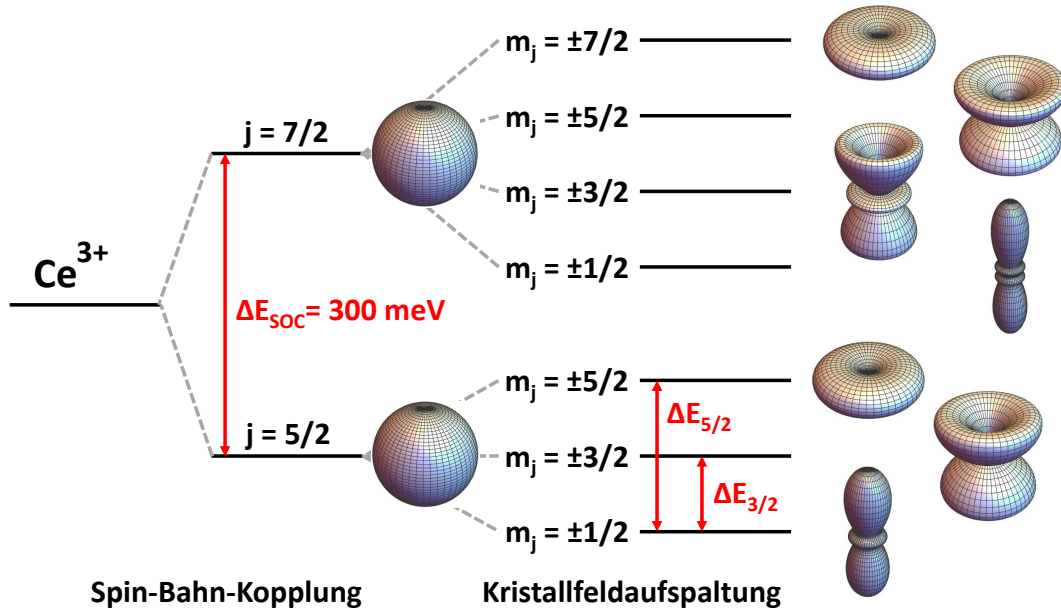


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Kristallfeldschemas eines Ce^{3+} -Ions in einem hexagonalen Kristallfeld. Zusätzlich sind die räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen in den verschiedenen $|j, m_j\rangle$ -Zuständen dargestellt, die sowohl durch die Spin-Bahn-Kopplung als auch durch das Kristallfeld eines $4f$ -Elektrons erzeugt werden.

Der durch das Kristallfeld neu ausgebildete Grundzustand hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der elektronischen und der magnetischen Eigenschaften eines Materialsystems, so dass zur Charakterisierung einer Ce-Verbindung eine Bestimmung des Niveaufspaltungsschemas durch das Kristallfeld unerlässlich ist. Außerdem sind die Korrelationseffekte (Kondo-Wechselwirkung aus Abschnitt 2.2 und RKKY-Wechselwirkung aus Abschnitt 2.3), denen die Elektronen in den Ce-Verbindungen unterliegen, eng mit dem Grundzustand des $4f$ -Elektrons verbunden, wobei die Symmetrie und die Entartung zwei wichtige Parameter zur theoretischen Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Kondo- und Schwerfermionenverbindungen darstellen.

Eine thermische Population des n -ten Kristallfeld-Niveaus mit der Energie E_n bei endlicher Temperatur T erfolgt nach der Boltzmann-Statistik und wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\mathcal{P}_n(T) = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (3.3)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Aus der zuvor angegebenen maximalen Kristallfeldaufspaltung von Ce-Verbindungen ist ersichtlich, dass Temperaturen weit unterhalb von Raumtemperatur benötigt werden, damit die Auswirkungen aufgrund des Kristallfeldes in den entsprechenden Experimenten sichtbar werden. Durch eine thermisch bedingte ungleichmäßige Besetzung der Kristallfeldaufgespaltenen $|5/2, m_j\rangle$ -Dubletten verändern sich dementsprechend auch die elektronischen und die magnetischen Eigenschaften eines Materials und führen beispielsweise zu markanten Übergängen in der inversen Suszeptibilität [4]. Charakteristische Eigenschaften, wie das anisotrope paramagnetische Verhalten, werden jedoch nicht durch die thermische Besetzung beeinflusst [116]. Im Limes hoher Temperaturen sind alle Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt und die Ladungsverteilung kann als sphärisch symmetrisch dargestellt werden [105].

3.4 Hybridisierung und die Ce-Valenz

Die Ce-Valenz wird auch Wertigkeit genannt und hängt stark von der Bindungsenergie des Ce $4f$ -Elektrons und der jeweiligen atomaren Umgebung, in der die Ce-Atome eingebettet werden, ab. Die Ce-Valenz ist daher auf keinen festen Wert festgelegt, sondern sie ist variabel [98, 102–104]. Dies zeigt sich bereits bei reinem metallischen Ce im α - γ -Übergang bei einer Änderung des Drucks und der Temperatur [98, 102, 103]. Bei einer vollständigen Lokalisierung des Ce $4f$ -Elektrons tragen die drei Valenzelektronen der $5d$ - und $6s$ -Schale zur metallischen Bindung bei, so dass die Ce-Valenz mit einem Wert von 3 angegeben werden kann. Für den Fall, dass das Ce $4f$ -Elektron hingegen mit den Leitungsbandelektronen hybridisiert, wird die Lokalisierung des $4f$ -Elektrons zum Teil aufgehoben und die Ce-Valenz nimmt zu aufgrund einer Delokalisierung des $4f$ -Elektrons. Bei einer vollständigen Delokalisierung des Ce $4f$ -Elektrons nimmt die Ce-Valenz den Wert 4 an, so dass das $4f$ -Elektron ebenfalls dem Leitungsband zugeschrieben wird [98]. Mit der Einführung der gemischten oder intermediären Valenz muss die Ce-Valenz keinen ganzzahligen Wert mehr annehmen, wobei aus einer quantenmechanischen Betrachtung nicht unterschieden werden kann, ob die Valenz eines jeden Ce-Atoms zeitlichen Schwankungen unterliegt oder ob verschiedene Ce-Atome in einem Ensemble unterschiedliche Valenzen besitzen [4].

Hybridisiert ein Ce f -Elektron mit den Elektronen des Leitungsbands, dann setzt sich der Grundzustand $|\Psi\rangle$ des f -Elektrons aus drei Anteilen zusammen, die miteinander mischen können:

$$|\Psi\rangle = c_{f^0} |f^0\rangle + c_{f^1} |f^1\rangle + c_{f^2} |f^2\rangle \quad (3.4)$$

Die jeweiligen Koeffizienten für die Mischung c_{f^0} , c_{f^1} und c_{f^2} geben die Wahrscheinlichkeit an, dass das Ce $4f$ -Niveau mit keinem Elektron $|f^0\rangle$, mit einem Elektron $|f^1\rangle$ oder mit zwei Elektronen $|f^2\rangle$ besetzt ist. Wegen der starken Coulombabstoßung U zwischen zwei f -Elektronen ist der Anteil einer zweifachen Besetzung des Grundzustandes sehr gering ($c_{f^2} \approx 0$) und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden [117]. Außerdem lässt sich aus experimentellen Daten folgern, dass die Mischungskoeffizienten $c_{f^1} > c_{f^0}$ sind [118, 119]. In diesem Fall können die Mischungskoeffizienten zu einer durchschnittlichen $4f$ -Niveaubesetzung n_f zusammengefasst werden, wobei sich $n_f \approx c_{f^1}$ ergibt und die Ce-Valenz dementsprechend

$$v = 4 - n_f \geq 3 \quad \text{mit} \quad 0 \leq n_f \leq 1 \quad (3.5)$$

entspricht.

Kapitel

4

Experimenteller Aufbau, Quarzwaage und Auger- Elektronen-Spektroskopie

Inhalt

4.1 Die verwendeten Ultrahochvakuum-Apparaturen	25
4.1.1 mobile Präparationskammer	26
4.1.2 Auger-Kammer	26
4.1.3 Raman-Kammer	27
4.1.4 XAS/XMCD-Kammer	27
4.1.5 DIAMOND-Kammer	28
4.2 Die Quarzmikrowaage zur Bestimmung der Depositionsrate	29
4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie	31
4.3.1 Auger-Prozess	31
4.3.2 Aufbau des Spektrometers	32
4.3.3 Modell zur Stöchiometrieauswertung	33

In diesem Kapitel werden die Ultrahochvakuum-Apparaturen, die in der vorliegenden Arbeit zur Herstellung und Analyse der Probensysteme verwendet wurden, vorgestellt (Abschnitt 4.1). Die unterschiedlichen UHV-Rezipienten mit ihren speziellen Analysegeräten dienen in erster Linie zur Charakterisierung der Proben, aber auch dazu, dass die Proben nicht der Atmosphäre ausgesetzt werden mussten und somit der Einfluss von Molekülen der Umgebungsluft vermieden wurde. Außerdem werden in diesem Kapitel einige experimentelle Techniken kurz vorgestellt, deren Erwähnung kein eigenes Kapitel rechtfertigen. Zu den zusätzlich in diesem Kapitel angesprochenen experimentellen Techniken gehören die Bestimmung der Schichtdicke mittels der Methode der Quarzmikrowaage (Abschnitt 4.2) und die Auger-Elektronen-Spektroskopie zur Überprüfung der Qualität der Proben auf Verunreinigungen und zur Bestimmung der oberflächennahen Stöchiometrie von Oberflächenlegierungen (Abschnitt 4.3).

Weitere Untersuchungsmethoden, die ebenfalls in dieser Arbeit angewendet wurden, wie die Beugung von langsamen Elektronen, die Röntgenabsorptionsspektroskopie mit dem eng verwandten Röntgenzirkulardichroismus und schließlich noch die Raman-Spektroskopie werden aufgrund ihrer Bedeutung für die vorliegende Arbeit im Detail in ihren Grundlagen und theoretischen Konzepten in separaten Kapiteln behandelt.

4.1 Die verwendeten Ultrahochvakuum-Apparaturen

Die gewonnenen Messdaten, die innerhalb der vorliegenden Dissertation in den einzelnen experimentellen Kapiteln zu den jeweiligen Probensystemen vorgestellt werden, wurden in verschie-

denen Messaufbauten ausschließlich unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) aufgezeichnet. Auf die einzelnen Komponenten in den unterschiedlichen UHV-Kammern, die zur Probenpräparation und -analyse verwendet wurden, wird neben den Geräten zur Vakuumerzeugung bzw. -messung im Folgenden näher eingegangen.

4.1.1 mobile Präparationskammer

Die mobile Präparationskammer wurde innerhalb der Forschergruppe FOR1162 konstruiert und zusammengestellt, um mit einem einheitlichen Probenhaltersystem, indem die einzelnen Substrate eingepasst sind, den Austausch von bereits hergestellten Proben zwischen verschiedenen Arbeitsgruppen zu vereinfachen. Durch ihr einzigartiges Design bietet sie die Möglichkeit Proben unter UHV-Bedingungen zwischen örtlich auseinanderliegenden und stationär aufgebauten UHV-Apparaturen zu transportieren. Damit wird gewährleistet, dass ein und dieselbe Probe in den entsprechenden UHV-Kammern mit unterschiedlich ausgestatteten Analysegeräten bzw. deren Analysemethoden analysiert werden kann. Außerdem besteht die Möglichkeit die mobile Präparationskammer in einen Transporter zu verladen und unter UHV-Bedingungen zu Messaufenthalten an verschiedenen Synchrotroneinrichtungen in der Welt mit zu nehmen und dort zum Einsatz zu bringen. Um dabei den Transfer von ein und derselben Probe zwischen unterschiedlichen Kammern zu gewährleisten, kann die Präparationskammer über ein Drehschiebeventil an andere UHV-Kammern angeschlossen werden. Der prinzipielle Aufbau des Systems besteht aus zwei Kammern, der Schleuse und der Hauptkammer, die durch ein Drehschiebeventil voneinander getrennt werden können. Die Schleusen-Kammer, in der die verwendeten Pt(111)-Einkristalle oder die Si(111)-Substrate über einen rotierbaren z-Hub in die Hauptkammer transferiert werden können, verfügt über einen mit einer Kaltkathode gemessenen Basisdruck von $p \approx 1.0 \cdot 10^{-9}$ mbar, der mittels einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe erreicht wird. Die Hauptkammer hingegen besitzt einen Basisdruck von $p \approx 5.0 \cdot 10^{-11}$ mbar und umfasst alle wesentlichen Komponenten zur Präparation und zu einer ersten Überprüfung hinsichtlich der Qualität der hergestellten Proben. Zu den einzelnen Präparationskomponenten zählen eine Sputterkanone (ISE 5 von Omicron GmbH), die mit Argongas (Argon 5.0 von Westfalen AG) betrieben wird, ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse, ein optisches LEED-System (BDL600IR von OCI Vacuum Microengineering Inc.) mit integriertem z-Hub und Shutter, zwei Verdampfer (FOCUS EFM 3i) für Lanthan und Cer, eine wassergekühlte Quarzmikrowaage auf einem z-Hub zur Bestimmung der erforderlichen Aufdampfzeit, ein Heizfilament auf einem z-Hub für die Elektronenstoßheizung zum Erhitzen der Proben sowie ein eigens konstruierter Manipulatoraufsatz auf einer Transferstange zur Rotation und Translation der Proben mit einer elektrisch isolierten und thermisch entkoppelten Probenaufnahmestation, einer zusätzlichen Vorrichtung für eine Direktstromheizung von Halbleitersubstraten, zwei weiteren Probenparkpositionen und der Aufnahmemöglichkeit von speziell entworfenen Kupferhaltern, auf die die Probenhalter für das Probensystem des 14 T-Magneten der Beamline BLADE des Synchrotrons DIAMOND in England aufgeschraubt werden konnten. Zur Erzeugung des Vakuums in der Hauptkammer steht eine über ein Drehschiebeventil abschottbare große Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter kleiner Turbomolekularpumpe und einer Membranpumpe zur Verfügung. Außerdem ist zur Aufrechterhaltung des Vakuums in der UHV-Kammer eine Ionenzerstäuberpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe verbaut. Zur Messung des Drucks in der Hauptkammer wird eine Heißkathodendruckmessröhre eingesetzt.

4.1.2 Auger-Kammer

Die Auger-Kammer ist eine UHV-Kammer, die stationär in einem Labor an der Universität Würzburg stand und ihren Namen innerhalb der Arbeitsgruppe durch die spezielle Ausstattung mit einem Auger-Elektronen-Spektrometer (Physical Electronics Industries Inc. PHI Model 10-155) erhielt. Die UHV-Apparatur besteht ebenfalls aus zwei Kammern, deren Hauptkammer durch ein Drehschiebeventil von der Schleuse getrennt werden konnte. Über die Schleuse mit einem Basisdruck von $p \approx 1.0 \cdot 10^{-8}$ mbar, der mit einer Turbomolekularpumpe mit vorge-

schalteter Drehschieberpumpe erzeugt und einer Heißkathode gemessen wurde, konnten die verwendeten Substrate über eine Transferstange ins Vakuum der Hauptkammer, die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich als Analysekommer verwendet wurde, eingeführt werden. Der mit einer Heißkathode gemessene Basisdruck der Analysekommer betrug $p \approx 2.0 \cdot 10^{-11}$ mbar und wurde durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, sowie einer Ionenzerstäuberpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe erreicht. Die einzelnen Pumpen konnten durch Drehschiebeventile von der Kammer abgeschottet werden. Die Analysekommer beinhaltete neben dem bereits erwähnten Auger-Elektronen-Spektrometer, ein versenkbares LEED-System (SPECTALEED der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH), eine Sputterkanone (SPECS IQP 10/63), die mit Argongas betrieben wurde, ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse, eine wassergekühlte Quarzmikrowaage auf einem z-Hub und einen Probenmanipulator, dessen Manipulatoraufsatz innerhalb der Arbeit individuell angefertigt wurde und aus einer elektrisch isolierten und thermisch entkoppelten Probenaufnahmestation mit integrierter Elektronenstoßheizung, einer zusätzlichen Quarzmikrowaage und weiteren sechs Probenparkplätzen bestand. Die Kammer bot außerdem die Möglichkeit mehrere Verdampfer anzubauen und über ein Drehschiebeventil konnte die mobile Präparationskommer an die Auger-Kammer angeschlossen werden, um die hergestellten Proben aus der mobilen Präparationskommer in die Auger-Kammer zu transferieren und dort mit LEED und AES zu charakterisieren.

4.1.3 Raman-Kammer

Die Raman-Kammer diente in der vorliegenden Arbeit wie der Name bereits verrät, zur Aufnahme von Spektren bei der in situ Raman-Spektroskopie unter UHV-Bedingungen. Die Kammer ist in einem Labor der Arbeitsgruppe Geurts der EP3 der Universität Würzburg stationär untergebracht und besteht aus zwei voneinander über ein Drehschiebeventil trennbaren Kammern, der Analysekommer und einem Transferkreuz, an dem die zur Präparation der Proben verwendete mobile Präparationskommer durch ein Drehschiebeventil angeschlossen werden kann. Der Basisdruck der beiden Kammern beträgt $p \approx 1.0 \cdot 10^{-10}$ mbar und wird mit Heißkathodendruckmessröhren gemessen. Im Transferkreuz mit seiner eingebauten Transferstange zum Einführen der zu messenden Proben in die Analysekommer wird der Basisdruck durch eine Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten Membranpumpe erreicht, wohingegen in der Analysekommer zum Aufrechterhalten des Vakuums eine Ionenzerstäuberpumpe mit integrierter Titansublimationspumpe zur Verfügung steht. In der Analysekommer befindet sich außerdem ein Manipulator mit der Probenaufnahme, die zur optimalen Positionierung der Probe in den Laserstrahl sowohl Rotations- als auch Translationsbewegungen in alle Richtungen erlaubt und zusätzlich mit einem He-Durchflusskryostaten (VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH) verbunden ist und somit Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht. In dieser Arbeit wurden lediglich Messungen bei Raumtemperatur und der tiefsten erreichbaren Temperatur von $T \approx 20$ K durchgeführt. Die Temperatur des Kryostaten wird dabei über einen kalibrierten Pt100-Widerstandssensor, dessen Widerstand über die vier-Punkt-Messmethode ausgelesen und anschließend mithilfe einer Kalibrierungskurve in eine Temperatur umgerechnet wird, bestimmt. Auf die speziellen Anforderungen der verwendeten Messoptik, die über einen optischen Tisch mit der Raman-Kammer fest verbunden ist, wird in einem späteren Abschnitt 7.2 zur Aufnahme der Raman-Spektren gesondert eingegangen.

4.1.4 XAS/XMCD-Kammer

Die XAS/XMCD-Kammer ist eine speziell angefertigte mobile XMCD-Einheit, die für den Betrieb an der PM3-Ablenkmagnet-Beamline des Synchrotron BESSY II optimiert wurde. Da diese Beamline keine eigene stationäre Endstation besitzt, wurde die komplette Arbeitsgruppeninterne UHV-Anlage zerlegt, für jede Strahlzeit mit einem LKW zu BESSY II transportiert, dort wieder zusammengesetzt und an die Beamline angeschlossen. Im Wesentlichen besteht der XMCD-Messaufbau aus einer Magnetkommer, einer zwischen Beamline und Magnet vorgeschalteten I_0 -Kommer, einem kryogenen Probenmanipulator, einer eigenständigen Probenpräparati-

onskammer, die in der vorliegenden Arbeit nur als Verbindungskammer zwischen Magnet und Transferkreuz verwendet wurde und einem Transferkreuz, um die mobile Präparationskammer mit dem XMCD-System zu verbinden. Die jeweiligen Kammern konnten mit Drehschiebeventilen voneinander abgeschottet werden. In früheren Jahren wurden außerdem je nach experimentellen Anforderungen zusätzliche UHV-Apparaturen, wie beispielsweise eine Cluster-Quelle [120] oder eine GloveBox [121] an die XMCD-Einheit angebaut. Die Magnetkammer (CryoVac GmbH & Co KG) beinhaltet einen Helium- und Stickstofftank sowie einen supraleitenden Magneten, der mit einem Lake Shore Model 622 Netzteil betrieben wurde, und eine maximale Magnetfeldstärke von $|B| = 3 \text{ T}$ liefert. Der mit einer Kaltkathodendruckmessröhre gemessene Basisdruck innerhalb dieser Kammer beträgt $p \leq 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und wird mittels einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Hubkolbenpumpe und einer zusätzlichen Titansublimationspumpe erreicht. Die I_0 -Kammer umfasst ein auf ein Potenzial von $V_0 = -100\text{V}$ gelegtes goldbeschichtetes Gitter, an dem der Referenzstrom I_0 zur Normierung des Probenstroms über ein Koaxialkabel mit einem hochempfindlichen Keithley 6517A-Elektrometer während der Röntgenabsorptionsexperimente gemessen wird. Zusätzlich war ein Goldverdampfer und eine Quarzmikrowaage in der Kammer eingebaut, um bei Bedarf das I_0 -Gitter mit Gold-Atomen zu bedampfen. Zur Erzeugung und Messung des Vakuums in der I_0 -Kammer stand eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe sowie eine Kaltkathodendruckmessröhre zur Verfügung. Der Basisdruck in der I_0 -Kammer belief sich auf $p \approx 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Zur Positionierung der Probe im Magnetfeld ist diese auf einen Helium-Durchfluss-Kryostaten mit einer differentiell gepumpten Drehdurchführung montiert und wird mit einem z-Hub vertikal und einem Port-Aligner horizontal in den Magneten bewegt. Durch die Kombination aus einem Durchfluss-Kryostaten mit flüssigem Helium und einem Wärmewiderstand kann die Probentemperatur im Bereich von $T = 4 \dots 400 \text{ K}$ eingestellt werden. Die Überwachung der Temperatur übernimmt dabei die PID-Regelung eines Lake Shore 331 Kontrollers, der zwei kalibrierte GaAlAs-Dioden (Modell TG-120-SD, Lake Shore Cryotronics Inc.), die am Wärmetauscher des Kryostaten und in unmittelbarer Nähe zum transferierbaren Probenhalter angebracht sind, ausliest. Die gegenüber dem Erddpotenzial auf einen Wert von $V_s = -100\text{V}$ gelegte Probe ist von dem Kryostaten elektrisch entkoppelt und ist zur Messung des Probenstroms I_s über ein Koaxialkabel mit einem zweiten hochempfindlichen Keithley 6517A-Elektrometer verbunden. Die interne Präparationskammer der XMCD-Einheit mit einem Basisdruck von $p \approx 5.0 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$, der mit einer großen Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe erzeugt und mit einer Kaltkathodendruckmessröhre gemessen wird, beinhaltet ein LEED-System (ErLEED SPECS GmbH), ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse und einen Probenmanipulator mit einem vergleichbaren Design wie der Manipulator in der Auger-Kammer. An die Präparationskammer konnten je nach experimenteller Herausforderung zusätzliche Verdampfer oder diverse Geräte zur Manipulation der Proben angebaut werden. Das Transferkreuz mit zwei senkrecht zueinander stehenden Transferstangen diente zum Transfer der hergestellten Proben aus der mobilen Präparationskammer auf den kryogenen Manipulator des Magneten. Der mit einer Kaltkathodendruckmessröhre gemessene Basisdruck des Transferkreuzes betrug $p \approx 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ und wurde mittels einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe erzeugt.

4.1.5 DIAMOND-Kammer

Die DIAMOND-Kammer wurde von der Firma Oxford Instruments speziell konstruiert und ist eine weitere XMCD-Einheit, die am Synchrotron DIAMOND an der Undulator-Beamline BLADE fest als Endstation verbaut ist und in dieser Arbeit zum Nachweis des metamagnetischen Lifshitz-Übergangs an der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ verwendet wurde. Im Wesentlichen besteht die Kammer aus drei voneinander über Drehschiebeventile abschottbaren Kammern mit jeweiligen Basisdrücken von $p \leq 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$. Zu den einzelnen UHV-Kammern zählen die Magnetkammer, die den 14 T-Magneten und einen kryogenen Probenmanipulator beinhaltet, eine Zwischenkammer mit der Möglichkeit drei Kupferhalter im UHV-System zu parken und über eine Transferstange die speziell entworfenen Kupferhalter auf den kryogenen Probenmanipulator im Magnetinneren aufzuschrauben, und einer Schleusen-

Kammer, die in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde. Da die DIAMOND-Kammer über keine eigene UHV-Apparatur zur in situ Präparation von Proben direkt vor Ort neben dem Hochfeldmagneten verfügt, wurde zur Probenpräparation bei den jeweiligen Messaufenthalten die zuvor beschriebene mobile Präparationskammer nach England transportiert und an die Zwischenkammer der XMCD-Einheit über ein Drehschiebeventil angebaut. Der Magnet-interne Probenmanipulator wird mit einem kontinuierlichen flüssigen Heliumfluss aus dem Reservoir des Magnet-Dewars gespeist und durch zusätzliches Abpumpen konnte eine Probentemperatur von $T \approx 1.8 \dots 2$ K erreicht werden. Zudem kann die Probe im Magnetfeld durch drei Translationsbewegungen und eine Rotationsachse positioniert werden. Neben der TEY-Messung des Probenstroms in analoger Weise zur zuvor beschriebenen Messgeometrie der XMCD-Einheit bei BESSY II mit einem Elektrometer bei einem angelegten Potenzial von -10 V an der Probe wird zusätzlich die Messung eines TFY-Signals durch zwei Fotodioden, die in der Messkammer angebracht sind, ermöglicht.

4.2 Die Quarzmikrowaage zur Bestimmung der Depositionsrate

Eine der am häufigsten angewandten Techniken zur Bestimmung der Wachstumsrate bzw. der Schichtdicke durch Materialdeposition auf eine Oberfläche in der Physik ist die Messung mithilfe einer Quarzmikrowaage [122]. In den späten 50er Jahren wurde dazu von G. Sauerbrey eine Abhandlung geschrieben, die die Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten beschreibt [123]. Die verwendete Quarzmikrowaage bedient sich dabei der piezoelektrischen Empfindlichkeit des Schwingquarzes auf die aufgedampfte Masse m_d . Die Masse des deponierten Materials wird dabei indirekt über die Änderung der Eigenfrequenz f_0 des Quarzkristalls mit der Zeit t während der Abscheidung auf die Kristalloberfläche gemessen.

Die Eigenfrequenz f_0 wird bestimmt, indem der Quarzkristall als Kondensator in einem Schwingkreis eingesetzt und mit einem angelegten elektrischen Feld zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird. Die Eigenfrequenz des Kristalls hängt dabei über folgende Beziehung $f_0 = v_Q/2d_Q$ von seiner Dicke d_Q ab, wobei v_Q die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle in Richtung von d_Q ist. Drückt man die Dicke d_Q durch die Masse m_Q , Fläche A_Q und die Dichte ρ_Q des Quarzkristalls aus, so kann die Eigenfrequenz geschrieben werden, durch

$$f_0 = \frac{v_Q \rho_Q A_Q}{2m_Q} \quad (4.1)$$

Die Änderung der Frequenz df hängt dann wie folgt mit der Massenänderung dm_Q des Quarzkristalls zusammen [122]:

$$\frac{df}{dm_Q} = -\frac{v_Q \rho_Q A_Q}{2m_Q^2} = -\frac{2f_0^2}{v_Q \rho_Q A_Q} \quad (4.2)$$

Diese Gleichung gilt nur solange das aufgedampfte Material die gleiche Wellengeschwindigkeit v_d und Dichte ρ_d besitzt, wie der Quarzkristall selbst. Im Allgemeinen ist dies jedoch nicht der Fall, da man andere Materialien mit unterschiedlichen Dichten auf Oberflächen abscheiden möchte, aber solange die abgeschiedene Masse auf dem Quarzkristall im Vergleich zu seiner eigenen Masse klein genug ist, stellt Gleichung (4.2) eine gute Näherung dar. Daher gilt für kleine Frequenzänderungen im Bereich von wenigen Prozent der Eigenfrequenz des Quarzkristalls die Näherung $dm_d/df \approx dm_Q/df$.

In Abbildung 4.1(a) sind einige Quarzwaagenmessungen bei unterschiedlichen Einstellungen des Cer-Verdampfers gezeigt. Die dort verwendete Quarzmikrowaage wurde mithilfe einer Wasserkühlung betrieben, um eine mögliche Fehlerquelle bei der Messung mit Quarzmikrowaagen so gering wie möglich zu halten, die Temperaturschwankungen. Ändert sich die Temperatur des Quarzkristalles, so hat dies auch eine Änderung der Eigenfrequenz des Kristalls zur Folge, was sich schließlich in einer scheinbaren Massenänderung niederschlägt. Durch das Aufdampfen von Material auf die Quarzmikrowaage entsteht einerseits Strahlungswärme, die direkt vom Verdampfer ausgeht, und andererseits wird Wärmeenergie durch die abgeschiedenen Moleküle

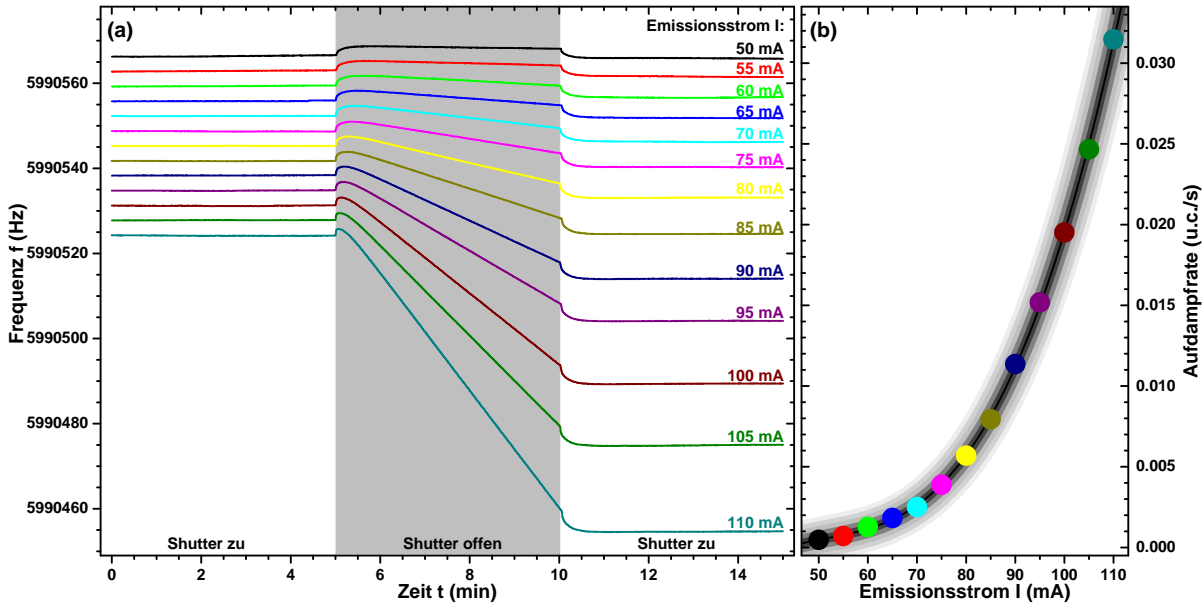


Abbildung 4.1: (a) Quarzmikrowaagenmessungen während der Verdampfung von Cer für unterschiedliche Einstellungen des Emissionsstromes des Verdampfers, dabei ist die gemessene Frequenz gegen die Zeit aufgetragen. Die Emissionsstromwerte sind zusammen mit der Angabe, wann der Shutter des Verdampfers geöffnet bzw. geschlossen wurde, in der Abbildung angegeben. (b) Auftragung der Aufdampfrate gegen den Emissionsstrom des Verdampfers. Die aufgetragenen Werte wurden aus der Auswertung der Steigungen gemäß Gleichung (4.4) bestimmt und gelten für die Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$.

bzw. Atome auf den Quarzkristall transportiert. Daher sollten Messungen mit einer Quarzmikrowaage stets im thermischen Gleichgewicht durchgeführt werden, das nach einer geeigneten Bereitschaftszeit erhalten ist. In Abbildung 4.1(a) erkennt man anhand der gezeigten Kurven, dass sich sofort nach dem Öffnen bzw. dem Schließen des Shutters des Verdampfers die Frequenz rapide ändert. Dies kann auf eine Temperaturänderung des Quarzkristalles zurückgeführt werden. Es wurden daher jeweils die Steigungen, deren lineare Abhängigkeit für eine konstante Aufdampfrate spricht, erst ab einer Minute nach dem Öffnen des Shutters ausgewertet.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die experimentelle Geometrie dar, die es ebenfalls zu berücksichtigen gilt. Diese Fehlerquelle wurde in dieser Arbeit ebenfalls so gering wie möglich gehalten, indem die Quarzmikrowaage während der Verdampfung direkt an die Stelle der Probe gefahren werden konnte. Dies setzt natürlich eine hohe Stabilität der verwendeten kommerziellen Elektronenstrahlverdampfer voraus, die in mehreren Fällen vor und nach dem Aufdampfen von Atomen auf eine Probe durch die Quarzmikrowaage überprüft wurde.

Aus den obigen Überlegungen kann direkt die Massenänderung pro Zeit t und pro Fläche A_Q nach folgender Formel berechnet werden [4]:

$$\frac{dm_d}{dt A_Q} = -\frac{v_Q \rho_Q}{2f_0^2} \frac{df}{dt} = -C_Q \frac{df}{dt} \quad (4.3)$$

Dabei sind die Parameter, die den Kristall der Quarzmikrowaage betreffen, zu einer Konstante $C_Q = 12.181 \text{ ng/cm}^2 \text{ Hz}$ zusammengefasst worden, wobei der verwendete Quarzkristall eine Dichte von $\rho_Q = 2.648 \text{ g/cm}^3$ [122, 124] besitzt, die Schallgeschwindigkeit in AT-geschnittenen Quarzkristallen $v_Q = 3340 \text{ m/s}$ [122, 124] beträgt und eine anfängliche Eigenfrequenz von $f_0 = 6.0 \text{ MHz}$ aufwies.

Da es für die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme sinnvoller ist, die Anzahl der abgelagerten Atome pro Substratoberflächeneinheit zu betrachten, empfiehlt es sich die Frequenzänderung in eine Aufdampfrate \mathcal{R} umzurechnen. Dies geschieht über folgende Gleichung [4]:

$$\mathcal{R} = -\frac{C_Q}{m_{\text{pseudo}}} \cdot \frac{df}{dt} \quad (4.4)$$

wobei m_{pseudo} die pseudomorphe Masse darstellt und aus der Atommasse des zu verdampfenden chemischen Elements und der Anzahl der Substratotope in einer Substrateinheit zelle berechnet wird. Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächenlegierungen CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111) wird die Aufdampfrate in der Einheit [u.c./s] und für die beiden Adsorbatsysteme Si(111)-(5×2)-Au und Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn wird die Rate in [ML/s] angegeben. In Tabelle 4.1 sind einige wichtige Parameter, die zur Berechnung der Aufdampfrate \mathcal{R} benötigt werden, aufgelistet.

	CePt ₅ / Pt(111)	LaPt ₅ / Pt(111)	Si(111)- (5×2)- Au	Si(111)- (√3 × √3)R30°- Sn
Substrat	Pt(111)	Pt(111)	Si(111)	Si(111)
Gittertyp	fcc	fcc	Diamand	Diamand
Gitterkonstante (Å)	3.924	3.924	5.4305	5.4305
Atome pro Fläche (nm ⁻²)	15.00	15.00	7.83	7.83
Dichte (kg/m ³)	21445	21445	2330	2330
Atommasse (u)	195.08	195.08	28.0855	28.0855
Atomdichte (m ⁻³)	66.20	66.20	49.95	49.95
Aufdampfmaterial	Ce	La	Au	Sn
Dichte (kgm ⁻²)	6770	6146	19287	5771
Atommasse (u)	140.115	138.90547	196.96654	118.69
Atomdichte (nm ⁻³)	29.10	26.65	58.97	29.28
m_{pseudo} (ng/cm ²)	349.0	345.9	256.1	154.3
df pro u.c. (Hz)	7.14	7.0775	–	–
df pro ML (Hz)	28.56	28.31	20.96	12.63

Tabelle 4.1: Für die Berechnung der Aufdampfrate verwendete Parameter der verwendeten Substrate, sowie die berechneten Frequenzänderungen für die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme.

4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie

In der heutigen Zeit ist die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), eine Form der Sekundärelektronenspektroskopie, eine weit verbreitete Methode, um die obersten Schichten einer Probe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu analysieren. Die Oberflächensensitivität dieser Methode rührt daher, da die kinetischen Energien der emittierten Auger-Elektronen hauptsächlich im Bereich von $\Delta E = 10 - 1000$ eV liegen, was mittlere freie Weglängen von Elektronen in Festkörpern in der Größenordnung von $\lambda_{\text{MF}} \leq 1$ nm [125] entspricht (vgl. Abbildung 5.4). Der sogenannte Auger-Effekt, der im Jahr 1923 von S. Rosseland [126] vorhergesagt und wenige Zeit später unabhängig voneinander durch P. Auger [127] und L. Meitner [128] experimentell bestätigt wurde, wird bei dieser Methode ausgenutzt und in Abschnitt 4.3.1 näher erläutert. In Abschnitt 4.3.2 wird auf die Besonderheiten im experimentellen Aufbau des verwendeten Spektrometers eingegangen. Weiterführende Beschreibungen zu AES können im Buch von G. Ertl und J. Küppers [129] nachgeschlagen werden. Des Weiteren wird ein Modell zur Stöchiometrieauswertung von Oberflächenlegierungen in Abschnitt 4.3.3 entwickelt, um die chemische Zusammensetzung von den in dieser Arbeit hergestellten Legierungen aus den jeweiligen Auger-Intensitäten der unterschiedlichen chemischen Elementen zu bestimmen.

4.3.1 Auger-Prozess

Der zugrundeliegende Prozess der Auger-Elektronen-Spektroskopie ist der sogenannte Auger-Meitner-Effekt [127, 128], der in mehreren Schritten abläuft. Regt man ein Atom mit Elektronen oder mit Photonen in Form von Röntgenstrahlung an, so verlässt ein angeregtes Rumpfelektron

das Atom. Das dadurch entstandene Rumpfloch, das für das Atom eine energetisch ungünstige Situation darstellt, wird anschließend durch Relaxation eines Elektrons aus einem energetisch höher liegenden Niveau aufgefüllt. Die Energie, die bei diesem Übergang frei wird, kann auf zwei unterschiedliche Arten emittiert werden. Einerseits kann ein Photon mit dieser Energie ausgesandt werden, dann spricht man von Fluoreszenz, oder andererseits wird die Energie auf ein weiteres Elektron, das als Auger-Elektron bezeichnet wird, übertragen. Dieser zuletzt genannte strahlungslose Übergang wird auch Auger-Übergang genannt.

Die relative Effizienz der beiden konkurrierenden Prozesse hängt von der Ordnungszahl Z des Atoms ab, wobei die Emission eines Auger-Elektrons für leichtere Elemente überwiegt. Betrachtet man nun nur das emittierte Auger-Elektron, so besitzt dieses eine kinetische Energie, die für den elektronischen Übergang im Ion charakteristisch ist. Die Energie des Auger-Elektrons hängt dabei von den am Prozess beteiligten Energieniveaus des Atoms und der Austrittsarbeit, die überwunden werden muss, um aus dem Atom bzw. Festkörper ins Vakuum zu gelangen, ab. Abhängig von der Anzahl der Elektronen in einem Atom können das Rumpfloch, das rekombinierende Elektron und das Auger-Elektron aus verschiedenen Schalen/Niveaus stammen. Die Elementspezifität der Auger-Energien entsteht, da die einzelnen Orbitalenergien stark vom Kernpotenzial und damit von der Ordnungszahl Z des Atoms abhängen.

Aufgrund der am Prozess beteiligten Elektronen bzw. Energieniveaus werden die unterschiedlichen Auger-Prozesse klassifiziert und mit folgender Nomenklatur versehen. Bei einem KLM-Übergang, der in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt ist, verlässt ein angeregtes Rumpfelektron das Atom aus der K-Schale. Das entstandene Rumpfloch wird dann mit einem Elektron aus der L-Schale aufgefüllt, wobei schließlich das Auger-Elektron aus der M-Schale emittiert wird.

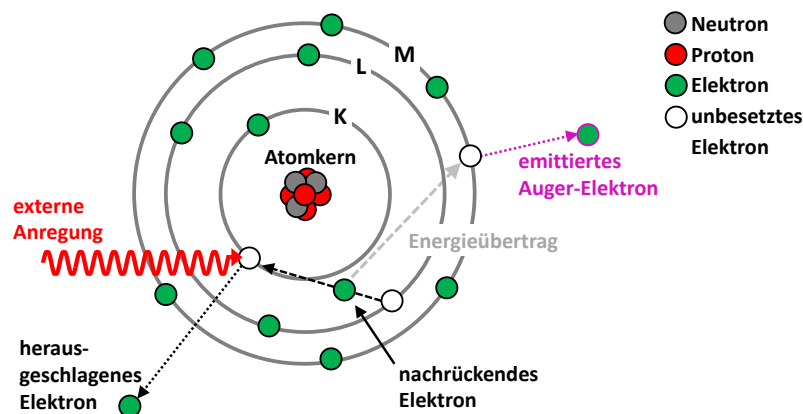


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Auger-Effektes an einem KLM-Übergang mit einer externen Anregung und der Beteiligung der verschiedenen Elektronen.

Neben diesem Übergang existieren noch weitere Auger-Übergänge die mit KLL, LMM, MNN, usw. bezeichnet werden. Einen Spezialfall stellt der Coster-Kronig-Übergang ($L_1L_2M_1$) dar, dabei wird beispielsweise das Rumpfloch aus der Schale L_1 von einem Elektron einer energetisch höheren Unterschale L_2 aufgefüllt [130].

4.3.2 Aufbau des Spektrometers

Da es sich bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie um eine oberflächenspezifische Analysemethode handelt, wird AES unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Das Spektrometer besteht aus mehreren Einzelkomponenten, die aufeinander abgestimmt sind. Die Elektronen, die die Atome in der Probe zu Auger-Übergängen anregen, werden mithilfe der Glühemission eines Filamentes in der Elektronenkanone generiert und anschließend mit einer Hochspannung von 3 kV auf die Probe beschleunigt. Die Auger-Elektronen treten nach dem aus Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Auger-Prozess von der Probe aus und gelangen in den sogenannten zylindrischen Spiegelanalysator (cylindrical mirror analyzer, CMA). Dieser umschließt in seiner Mitte die Elektronenkanone und besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, die zur Energiefilterung der emittierten Auger-

Elektronen eingesetzt werden. Der innere Zylinder liegt auf Erdpotenzial und weist zwei Querschlitz auf, die die Elektronenbahnen der gefilterten Elektronen definieren. Durch die geeignete Wahl einer negativen Spannung am äußeren Zylinder, dem zweiten Zylinder des CMAs, werden die Auger-Elektronen auf ihrer Flugbahn nach dem Durchtritt durch den ersten Schlitz des inneren Zylinders abgelenkt. Den zweiten Schlitz des inneren Zylinders erreichen nur Elektronen mit einer geeigneten kinetischen Energie E , der sogenannten Passenergie, und diese werden hinter dem inneren Zylinder von einem Elektronendetektor registriert. Der Detektor besteht aus einem Sekundärelektronenvervielfacher, in diesem Fall einer Mikrokanalplatte (microchannel-plate, MCP), und erlaubt die Detektion des $N(E)$ -Spektrums, wobei N die Anzahl der energiegefilterten Elektronen darstellt. Um eine höhere Empfindlichkeit zu erhalten, wurden die Potenziale im Analysator moduliert und die Detektion mit Lock-In-Technik durchgeführt. Die so erhaltene Ableitung $dN(E)/dE$ des Spektrums bietet gegenüber dem $N(E)$ -Spektrum ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und außerdem ist durch die durchgeführte Ableitung das hohe Untergrundsignal entfernt worden. Geeignete Referenzspektren zu jedem Element des Periodensystems lassen sich in einer großen Anzahl im Buch von P.W. Palmberg [131] finden. Die dort aufgeführten Spektren an elementaren Proben wurden mit einem baugleichen Auger-System, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, aufgenommen und erleichtern gleichzeitig eine detaillierte Auswertung der einzelnen Peaks in den aufgenommenen Spektren.

4.3.3 Modell zur Stöchiometrieauswertung

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie kann nicht nur Aufschluss über das Vorhandensein von Verunreinigungen auf einer Probenoberfläche geben, sondern liefert auch Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Legierung. Bei der in dieser Arbeit mit AES untersuchten Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) rückt die Bestimmung der oberflächennahen Stöchiometrie der Legierung in den Fokus der Forschung. Zu diesem Zweck wird im Folgenden ein Modell entwickelt, mit dem die Stöchiometrie aus den Auger-Spektren in Abhängigkeit von der Legierungsdicke ausgewertet werden kann. Das Modell wird hier an dieser Stelle am Beispiel für die Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) beschrieben und kann durch Ersetzen der Parameter auf andere Legierungen jeglicher Art erweitert werden.

n	Zusammensetzung	c_{Pt}	c_{La}	Γ_{Pt}	Γ_{La}	Konfiguration
1	Pt ₄	1	0	1		
2	LaPt ₂	0.5	0.25	Γ_{Pt}^1	Γ_{La}^1	1 st u.c.
3	Pt ₃	0.75	0	Γ_{Pt}^2		
4	LaPt ₂	0.5	0.25	Γ_{Pt}^3	Γ_{La}^3	2 nd u.c.
5	Pt ₃	0.75	0	Γ_{Pt}^4		
6	LaPt ₂	0.5	0.25	Γ_{Pt}^5	Γ_{La}^5	3 th u.c.
7	Pt ₃	0.75	0	Γ_{Pt}^6		
8	LaPt ₂	0.5	0.25	Γ_{Pt}^7	Γ_{La}^7	4 th u.c.
9a	Pt ₃	0.75	0	Γ_{Pt}^8		Grenzschicht 1
9b	Pt ₄	1	0	Γ_{Pt}^8		Grenzschicht 2
10	Pt ₄	1	0	Γ_{Pt}^9		Substrat
11	Pt ₄	1	0	Γ_{Pt}^{10}		Substrat
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
∞	Pt ₄	1	0	$\Gamma_{\text{Pt}}^\infty$		Substrat

Tabelle 4.2: Beispiel für die Modellparameter für die Berechnung des Auger-Intensitätsverhältnisses von La und Pt anhand einer 4 u.c. dicken Probe, gewachsen auf einem Pt(111)-Substrat. Die Lagenummer 9a und 9b gibt entweder eine Grenzfläche an, die aus einer Schicht aus Pt-Kagomé-Netzen (9a) oder aus einer geschlossenen Pt(111)-Schicht (9b) besteht.

Die jeweilige effektive Sondierungstiefe, die vom Material abhängt, ist ein wesentlicher Parameter für die Entwicklung der oberflächennahen Probenstöchiometrie. In AES ist der dominante

Beitrag zur Austrittslänge $\Lambda_{\text{Pt,La}}^{\text{eff}}$ der Auger-Elektronen durch die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen bei der jeweiligen kinetischen Energie E_{kin} gegeben. Da keine quantitativen Werte für $\Lambda_{\text{Pt,La}}^{\text{eff}}$ in der Literatur existieren, sollen diese Werte als Parameter in dem Modell zur Bestimmung der Legierungszusammensetzung dienen, wie nachstehend ausführlicher beschrieben wird.

Die Bestimmung der Stöchiometrie erfordert die Angabe eines Modells, in der die Tiefenabhängigkeit der Elementverteilung in der Legierung explizit berücksichtigt wird. In dem Modell werden daher eher die Bedingungen, die erforderlich sind, um die scheinbare chemische Zusammensetzung zu bestimmen mit der Annahme vereinbart, dass an der Oberfläche Platin-terminiertes LaPt_5 gebildet wird. Zu diesem Zweck wird ein Modell konstruiert, dass die geschichtete atomare Struktur von LaPt_5 auf einem $\text{Pt}(111)$ -Substrat mit einer erhöhten Pt Konzentration in der Deckschicht und dem Substrat berücksichtigt. Das Modell ist in Form von atomaren Schichten n formuliert und wird durch dementsprechende Dämpfungsfaktoren für die jeweilige Schicht $\Gamma_{\text{Pt,L}} = \exp(-t_L/\Lambda_{\text{Pt}}^{\text{eff}})$ für die Pt-Atome und $\Gamma_{\text{La,L}} = \exp(-t_L/\Lambda_{\text{La}}^{\text{eff}})$ für die La-Atome beschrieben, wobei der Parameter $t_L = t_{\text{u.c.}}/2$ den Abstand zwischen benachbarten Atomschichten entlang der Oberflächennormalen darstellt.

Da die relativen Dichten c_{Pt} für Pt und c_{La} für La für das Modell in jeder einzelnen Schicht durch die Struktur vorgegeben sind (siehe Tabelle 4.2 am Beispiel einer 4 u.c. dicken LaPt_5 -Legierung auf einem $\text{Pt}(111)$ -Substrat), lässt sich die Auger-Gesamtintensität für das jeweilige Element in geometrischen Reihen ausdrücken. Der Quotient aus den Gesamtintensitäten der beiden Elemente ergibt sich dann zu:

$$\frac{I_{\text{La}}}{I_{\text{Pt}}}(n) = \frac{S_{\text{La}}}{S_{\text{Pt}}} \cdot \frac{0.25 \cdot \left(\sum_{k=1}^n \Gamma_{\text{La,L}}^{k-1} - 1 - \sum_{k=1}^{\frac{(n-1)}{2}} \Gamma_{\text{La,L}}^{2k} \right)}{\sum_{k=1}^{\infty} \Gamma_{\text{Pt,L}}^{k-1} - \left[0.5 \cdot \left(\sum_{k=1}^n \Gamma_{\text{Pt,L}}^{k-1} - 1 - \sum_{k=1}^{\frac{(n-1)}{2}} \Gamma_{\text{Pt,L}}^{2k} \right) + 0.25 \cdot \sum_{k=1}^{\frac{(n-1)}{2}} \Gamma_{\text{Pt,L}}^{2k} \right]} \quad (4.5)$$

Dabei werden die Sensitivitätsfaktoren S_{Pt} für Pt und S_{La} für La aus veröffentlichten Datensätzen [131] unter einer Neuskalierung aufgrund der stark unterschiedlichen Atomvolumina von elementaren Pt und La verwendet. Das Modell enthält zusätzlich zwei Möglichkeiten die Grenzschicht zwischen der gebildeten Oberflächenlegierung und dem zugrundeliegenden Substrat zu gestalten. Betrachtet man Gleichung (4.5) für geradzahlige Lagen n , so liefert das Modell eine Berechnung der Intensitäten für ein Interface, das aus einer geschlossenen $\text{Pt}(111)$ -Lage (siehe Tabelle 4.2 mit der Lagenzusammensetzung von Pt_4) besteht. Eine Pt-Schicht, die aus einer Anordnung von Pt-Kagomé-Netzen (siehe Tabelle 4.2 mit der Lagenzusammensetzung von Pt_3) besteht, erhält man hingegen, wenn die ungeradzahligen Lagen n betrachtet werden. Wenn das Strukturmodell festgelegt ist, dann bestimmen die beiden Eindringtiefen $\Lambda_{\text{Pt,La}}^{\text{eff}}$ somit vollständig die Beziehung zwischen der tatsächlichen und scheinbaren Zusammensetzung in den experimentellen Spektren der Auger-Elektronen-Spektroskopie.

Um aus den beiden Werten für Pt und La die entsprechenden mittleren freien Weglängen Λ_{el} zu erhalten, muss beachtet werden, dass $\Lambda_{\text{el,Pt}}^{\text{eff}}$ und $\Lambda_{\text{el,La}}^{\text{eff}}$ zusätzliche Beiträge zur Abschwächung der Primärelektronen ($\Lambda_{\text{P}} \approx 25\text{\AA}$) enthält und der Startwinkel der in der CMA detektierten Elektronen $\theta_{\text{CMA}} = (42 \pm 3)^\circ$ beträgt. Die mittleren freien Weglängen für Pt und La ergeben sich dann aus folgenden Gleichungen:

$$\Lambda_{\text{el,Pt}}^{-1} = \left(\Lambda_{\text{Pt,L}}^{\text{eff}}{}^{-1} - \Lambda_{\text{P}}^{-1} \right) \cos \theta_{\text{CMA}} \quad (4.6)$$

$$\Lambda_{\text{el,La}}^{-1} = \left(\Lambda_{\text{La,L}}^{\text{eff}}{}^{-1} - \Lambda_{\text{P}}^{-1} \right) \cos \theta_{\text{CMA}} \quad (4.7)$$

Die so erhaltenen Werte der mittleren freien Weglängen können anschließend mit Werten aus der Literatur verglichen werden und das vorgeschlagene Modell bestätigen.

Kapitel

5

Beugung von langsamen Elektronen (LEED)

Inhalt

5.1	Instrumentierung und Funktionsweise eines LEED-Systems	37
5.2	Geometrische Beschreibung von LEED	38
5.2.1	Kristallographische Betrachtungen und die Nomenklaturen	38
5.2.2	Prinzip der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen	42
5.2.3	Ewald-Konstruktion und Beugungsbilder	44
5.3	Bestimmung der atomaren Struktur mit LEED-IV	46
5.3.1	Näherungen und Konzepte zur Berechnung von LEED-IV-Kurven	47
5.3.2	Thermische Schwingungen der Atome	53
5.3.3	Der R_p -Faktor nach Pendry	54
5.3.4	Berechnung der Streuphasen δ_l	56
5.3.5	Aufbau eines Strukturmodells und die Parameterkategorien in CLEED	57
5.3.6	Die Suchstrategie und Parameteroptimierungen in CLEED	59
5.3.7	Datenaufnahme der LEED-Bilder	60
5.3.8	Auswertung der Gitterperiodizität aus LEED-Bildern	61
5.3.9	Extraktion der Intensitätsmodulationen aus LEED-Bilderserien	63

Als C. Davisson und L.H. Germer im April 1925 in den Bell Laboratories in New York die allerersten Beugungsexperimente mit Elektronen niedriger Energie durchführten, gelang es ihnen aufgrund eines Unfalls im Labor das erste Interferenzmuster zu messen [132, 133]. Dieser unbeabsichtigte Vorfall gilt als erster experimenteller Beweis für die Wellennatur von Elektronen, die bereits einige Jahre zuvor, im Jahr 1923 von L. de Broglie [134], postuliert worden war. Bei den Elektronen im niederenergetischen Bereich zwischen einigen zehn bis einigen hundert Elektronenvolt (eV) an kinetischer Energie liegt die Wellenlänge in der Größenordnung von 1 Å, was den interatomaren Abständen in Kristallen entspricht. Daraus folgerten sie, dass die Winkelinterferenzmuster, die bei der Beugung von niederenergetischer Elektronen (low-energy electron diffraction = LEED) an geordneten Oberflächen beobachtet werden, dazu verwendet werden können, um die atomare Struktur von geordneten Kristallen in Analogie zur Röntgenbeugung (X-ray diffraction = XRD) zu bestimmen. Da die Elektronen in diesem Energiebereich eine kleine inelastische mittlere freie Weglänge von ≈ 10 Å besitzen, ist die Informationstiefe von LEED auf die obersten Atomlagen eines Festkörpers beschränkt und eignet sich daher am besten für die Analyse von Oberflächengeometrien. Im Gegensatz dazu besitzen Röntgenphotonen bei der Röntgenbeugung eine viel größere mittlere freie Weglänge von ≈ 1 µm und liefern daher kristallographische Informationen über die Volumenstruktur eines Kristalls. Bei dem Prozess der Beugung von langsamen Elektronen an Festkörperoberflächen spielt die Mehrfachstreuung

eine wichtige Rolle, was bei der Beugung von Photonen nicht der Fall ist. In Bezug auf die exakte Position von Atomen auf einer Festkörperoberfläche ist die Analyse von LEED-Daten daher etwas komplizierter als bei XRD und erfordert eine volloberflächendynamische quantenmechanische Streuberechnung.

In den 1960er Jahren, als ausreichend große Einkristalle in einer akzeptablen Güte mit einer geringen Konzentration an Verunreinigungen hergestellt werden konnten und kommerzielle Instrumente zur Oberflächenuntersuchung verfügbar waren, begann die Verwendung von LEED als Standardtechnik zur Analyse von Oberflächen von Festkörpermateriale. Zunächst wurde die Technik lediglich zur Identifikation von zweidimensionalen Überstrukturen und zur qualitativen Charakterisierung der Oberflächenanordnung angewendet. Die quantitative Information über die einzelnen Atompositionen innerhalb der ausgebildeten Oberflächeneinheit zelle der zu untersuchenden Materialsysteme ist in der Energieabhängigkeit der Beugungsreflexintensität, den sogenannten LEED-IV-Kurven, verborgen, und konnte zur damaligen Zeit noch nicht ausgeschöpft werden. Erst seit den 70er Jahren, als computergestützte Programme und die ständig wachsende Leistungsfähigkeit der verwendeten Computer zur Analyse der IV-Kurven verfügbar waren, wurde damit begonnen Strukturanalyse mit LEED-IV zu betreiben und auf immer komplexere Oberflächensysteme auszudehnen. Bis heute zählt die Analysemethode LEED mit ihrer Berechnung von energieabhängigen Intensitätsmodulationen zu einer der mächtigsten, präzisen und vielseitigsten Techniken in der Oberflächenkristallographie und lieferte in der Vergangenheit wertvolle und komplementäre Informationen über die exakte Anordnung von Atomen an der Oberfläche eines Festkörpers.

Weiterführende Informationen über die Geschichte, den Versuchsaufbau und die theoretischen Ansätze von LEED lassen sich in den Büchern von G. Ertl und J. Küppers [129], J.B. Pendry [135], M.A. Van Hove und S.Y. Tong [136], M.A. Van Hove, W.H. Weinberg und C.M. Chan [130] und L.J. Clarke [137], sowie im Artikel von K. Heinz [138] und der Dissertation von G. Held [139] finden. Das vorliegende Kapitel stellt einerseits einen groben Überblick über die Methode LEED bereit und andererseits dient es zum Verständnis der in den experimentellen Kapiteln der jeweiligen Probensysteme durchgeführten Analysen der atomaren Anordnung auf den jeweiligen Substratoberflächen. Es macht ausgiebig von den aufgeführten Büchern, dem Artikel und der Dissertation Gebrauch.

Das vorliegende Kapitel zur Einführung in die Methode der Beugung von langsamen Elektronen an Kristalloberflächen ist in insgesamt drei Teile gegliedert. Im ersten Teil (Abschnitt 5.1) wird auf den allgemeinen Versuchsaufbau und die Funktionsweise eines LEED-Systems eingegangen, ohne den keine oberflächensensitiven LEED-Analysen möglich wären. Im zweiten Teil (Abschnitt 5.2) werden zur qualitativen Interpretation der erhaltenen LEED-Bilder, die als Projektion des reziproken Oberflächengitters verstanden werden können, die erforderlichen Aspekte der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen in Abhängigkeit von der Geometrie behandelt. Dazu werden zuerst die zum Verständnis der LEED-Auswertungen notwendigen Begriffe und Notationen in Abschnitt 5.2.1 kurz erläutert, bevor das Grundprinzip der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen in der kinematischen Streutheorie in Abschnitt 5.2.2 vorgestellt wird. Im letzten Abschnitt 5.2.3 der kinematischen Streutheorie wird am Beispiel eines hexagonalen Gitters die sogenannte Ewald-Konstruktion gezeigt.

Der dritte Teil (Abschnitt 5.3) ist anschließend der Charakterisierungsmethode LEED-IV gewidmet, bei der mithilfe der energieabhängigen Intensitätsmodulationen der Beugungsreflexe die einzelnen atomaren Positionen der unterschiedlichen Atome innerhalb einer Oberflächeneinheit zelle in der Kristallstruktur bestimmt werden können. In den einzelnen Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 wird dabei besonders auf die grundlegenden Konzepte zur theoretischen Berechnung der IV-Kurven innerhalb der dynamischen Streutheorie eingegangen, sowie der zentrale Aspekt der Methode LEED-IV zur Quantifizierung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment über den R-Faktor nach J.B. Pendry in Abschnitt 5.3.3 beschrieben. Die zusätzlichen Abschnitte befassen sich mit der Berechnung von Streuphasen in Abschnitt 5.3.4, dem Aufbau eines Strukturmodells und deren Parameter innerhalb von CLEED in Abschnitt 5.3.5 und der angewendeten Strategie der Struktursuche und den Optimierungsverfahren in Abschnitt 5.3.6.

Die letzten drei Abschnitte sind der Datenaufnahme in Abschnitt 5.3.7, der Analyse von LEED-Bildern in Abschnitt 5.3.8 und der Extraktion der LEED-IV-Kurven aus dem Experiment in Abschnitt 5.3.9 gewidmet.

5.1 Instrumentierung und Funktionsweise eines LEED-Systems

Heutzutage besitzen die meisten kommerziell erhältlichen LEED-Systeme ein gemeinsames Designkonzept, dessen Aufbau in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist. Es besteht prinzipiell aus einer Elektronenkanone zur Erzeugung von Elektronen, einer Steuerungseinheit aus elektrostatischen Linsen zur Elektronenstrahlführung und -fokussierung, und einem Detektor, der die gebeugten Elektronen von der Probe nachweist. Für den Detektor besteht zudem im Aufbau die Anforderung, das reziproke Gitter unverzerrt abzubilden. Im folgenden Abschnitt wird auf den Weg der Elektronen von der Erzeugung bis hin zur Detektion auf dem Fluoreszenzschirm näher eingegangen.

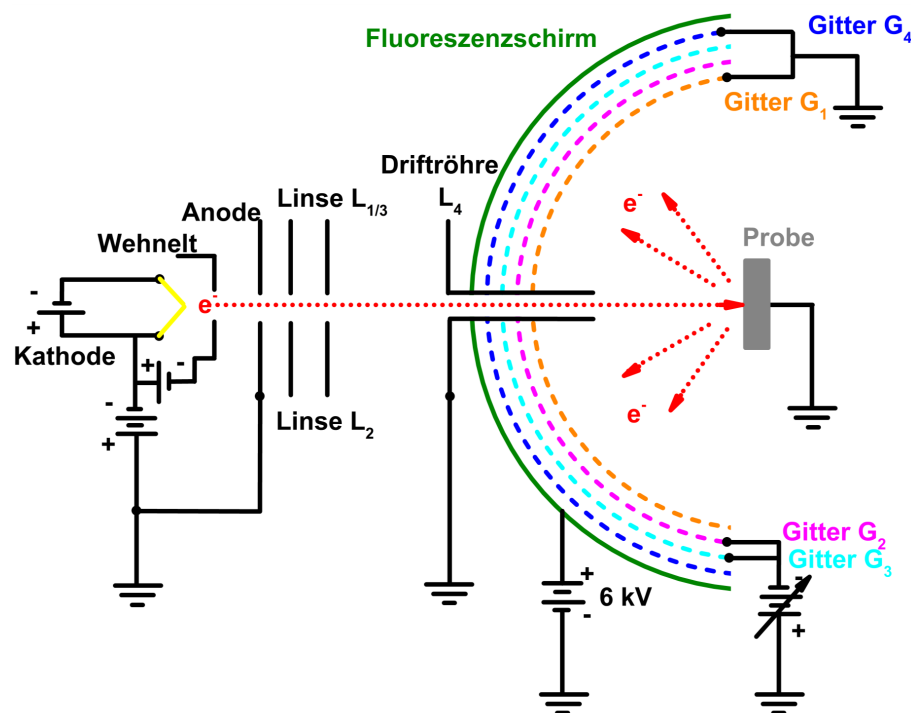


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau einer gängigen LEED-Optik [140]. In der Elektronenkanone, bestehend aus Filament, Wehnelt-Zylinder und einem Linsensystem, wird ein scharfer Elektronenstrahl erzeugt. Gebeugte Elektronen von der Oberfläche einer Probe durchqueren den feldfreien Raum zwischen der Probe und den Gittern und erzeugen Interferenzmaxima auf einem Fluoreszenzschirm an Stellen gemäß den Beugungsbedingungen nach Laue. Gitter G_2 und G_3 verhindern, dass inelastisch gestreute Elektronen auf den Schirm treffen, um den Rauschpegel zu reduzieren.

In der Elektronenkanone werden freie Elektronen von einer Kathode (in Abbildung 5.1 gelb) durch thermische Emission erzeugt. Die Kathode besteht dabei aus einem Filament aus dem Material LaB_6 , das wegen seiner geringen Austrittsarbeit für Elektronen bevorzugt verwendet wird. Die Elektronen des Elektronenstrahls werden anschließend durch ein negatives Potenzial, das an die Kathode in Bezug auf die elektrisch geerdete Probe angelegt ist, auf ihre kinetische Energie E_{kin} in Richtung der Probe beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird ferner durch ein elektrostatisches Linsensystem, bestehend aus dem Wehnelt-Zylinder, der Anode und den beiden Linsen $L_{1/3}$ und L_2 , in seinem Profil gesteuert und auf die Probenoberfläche fokussiert. Dabei dienen der Wehnelt zur Steuerung des Strahlprofils und die anderen Linsen zur Strahlfokussierung, um einen intensiven monochromatischen Elektronenstrahl zu erhalten. Mit dieser Methode werden für den Strahldurchmesser typische Werte von ≈ 1 mm [129, 139, 141, 142] mit

einer Energieverbreiterung von 0.5 eV [141] auf der Probenoberfläche erreicht.

Um weiterhin eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen zu gewährleisten, wird der Weg der Elektronen zwischen der Austrittsöffnung der Elektronenkanone und der Probe feldfrei gehalten. Dies erreicht man dadurch, dass die Austrittsöffnung und die Probe auf dem gleichen Potenzial, vorzugsweise dem Erdpotenzial, gelegt werden. Außerdem wird durch die sogenannte Driftröhre L_4 , die ebenfalls auf Erdpotenzial liegt, der Elektronenstrahl gegenüber den elektrostatischen Feldern der Gitteroptik abgeschirmt.

Nachdem die Elektronen an der Probenoberfläche gebeugt wurden, gelangen die elastisch zusammen mit den inelastisch gestreuten Elektronen in Richtung des Detektors. Der Detektor besteht aus einem kugelförmigen Fluoreszenzschirm und insgesamt vier konzentrischen Gittern G_{1-4} , die ein Netz aus dünnen mit Gold beschichteten Molybdändrähten bilden. Das der Probe zugewandte Gitter G_1 liegt auf demselben Potenzial, wie die Probe, damit die von der Probe gebeugten Elektronen auf einem geradlinigen Weg zum Detektor gelangen. Die meisten Elektronen (95 - 98 % [141]) werden inelastisch gestreut und durch eine kleine negative Spannung an den beiden Gittern G_2 und G_3 daran gehindert zu passieren, um den Schirm zu erreichen, was hingegen den elastisch gebeugten Elektronen (5 - 2 % [141]) erlaubt ist. Durch diese Energiefilterung der Elektronen wird das gemessene Signal erheblich verbessert, da das Rauschen, das hauptsächlich durch solche inelastisch gestreuten Elektronen zustande kommt, verringert wird. Das vierte Gitter G_4 , das zur Energieanalyse der Elektronen bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie mit dem LEED-System erforderlich ist, liegt im Messmodus LEED auf Erdpotenzial. Es dient zusätzlich dazu, die Hochspannung von der Probe und den ersten drei Gittern fern zu halten. Nachdem die Elektronen die vier Gitter-Optik durchlaufen haben, werden sie mit einer Spannung von einigen kV (typischerweise 6 kV) in Richtung des Fluoreszenzschirms nachbeschleunigt, um dort sichtbar gemacht zu werden.

Der Fluoreszenzschirm ist ein 2 mm dicker, kugelförmiger Glasschirm, dessen Innenseite mit einer homogenen Beschichtung aus Indium-Zinn-Oxid und Phosphor besteht. Der innere Radius des Schirms beträgt $R = 66$ mm und weist einen maximalen Öffnungswinkel von $2\vartheta_{\max} = 102^\circ$ auf. Auf dem Leuchtschirm erhält man eine direkte Abbildung des reziproken Gitters der Probenoberfläche. Sobald die Elektronen orthogonal auf die in der Gitteroptik zentrierten Probe treffen, gibt das LEED-Bild die Periodizität im reziproken Raum (k -Raum) unverzerrt wieder. Durch ein Sichtfenster auf der abgewandten Seite der Probenoberfläche kann das Abbild der Probe im reziproken Raum beobachtet werden und gegebenenfalls ein Bild mit einem Fotoapparat gemacht werden. Da elektrostatische bzw. magnetische Felder das LEED-Bild verzerren können, ist um den gesamten Aufbau ein μ -Metallschild angebracht.

5.2 Geometrische Beschreibung von LEED

Aus dem LEED-Experiment wird als Ergebnis ein zweidimensionales Beugungsmuster erhalten, das einer Projektion des reziproken Oberflächengitters entspricht. Dieses Muster kann durch moderne Geräte auf einfache Art und Weise visualisiert werden und ermöglicht einerseits eine schnelle Überprüfung der Probenqualität und andererseits lässt es eine quantitative Aussage bezüglich der Symmetrie und der Abmessungen der Oberflächeneinheit zelle einer Probe zu. Die in dem Beugungsmuster enthaltenen Informationen beruhen auf einer einfachen geometrischen Beschreibung, die im Folgenden neben einer Reihe von Begriffen und Notationen zur Beschreibung von Kristalloberflächen näher vorgestellt wird.

5.2.1 Kristallographische Betrachtungen und die Nomenklaturen

In der Oberflächen- und Festkörperphysik haben sich seit der ersten Aufnahme eines Beugungsmusters bestimmte Konzepte zur Beschreibung von Oberflächen und Kristallen etabliert, deren jeweilige Definitionen und Nomenklaturen, die in der vorliegenden Arbeit Anwendung fanden, im Folgenden kurz eingeführt werden.

5.2.1.1 Kristallgitter

Ein typischer Festkörper wird in den meisten Fällen durch ein Kristallgitter beschrieben, wobei der Begriff Kristallgitter hierbei eine regelmäßige Anordnung von Atomen bezeichnet. Durch den hohen Ordnungsgrad in Festkörpern kann die atomare Anordnung eines Kristalls durch eine unendliche Wiederholung von Translationen einer Elementarzelle beschrieben werden [143]. Die Einheitszelle, die als kleinstmögliche Realisierung eines Gitterbausteins angesehen werden kann, aus dem der komplette Kristall durch die zugrundeliegenden Translationsoperationen konstruiert wird, erfolgt durch die Definition der drei Einheitszellenvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , die linear unabhängig sind. Für die Konstruktion der Einheitszellenvektoren sind Konventionen aufgestellt worden, da in einigen speziellen Fällen die Wahl der Einheitszelle nicht immer eindeutig ausgefallen ist und mehrere Möglichkeiten zur Beschreibung einer Kristallstruktur existieren [143].

Eine bevorzugte Möglichkeit, die sogenannte primitive Einheitszelle zu finden, ist die Einheitszelle mit dem kleinsten vorkommenden Volumen $V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$ zu konstruieren. Die primitive Einheitszelle mit ihren Einheitszellenvektoren definiert schließlich ein Punktgitter, das die Symmetrie des Kristalls widerspiegelt. Es existieren demnach im dreidimensionalen Raum 14 inäquivalente Gittertypen, die sogenannten Bravais-Gitter. Die meisten Bravais-Gitter sind unter mehreren Symmetrieeoperationen invariant, als nur eine Translation, insbesondere stellt die Rotation neben der Spiegelung eine besondere und wichtige Symmetrieeoperation von Kristallstrukturen dar [143].

Bei der Wahl der primitiven Einheitszelle kann es in Ausnahmefällen dazu kommen, dass die primitive Einheitszelle nicht direkt die Symmetrie des Punktgitters widerspiegelt, so dass eine andere Art der Darstellung gewählt wird. Hier werden schließlich größere Einheitszellen im Vergleich zur primitiven Einheitszelle definiert, um den Typ des Punktgitters durch ein Bravais-Gitter eindeutig festzulegen. In diesen Fällen wird zur vollständigen Beschreibung der kristallinen Struktur und insbesondere des Kristallgitters zusätzlich zum Punktgitter eine sogenannte Basis definiert, die aus einer Liste von Atomen mit ihren zugehörigen Koordinaten in der primitiven Einheitszelle besteht [143]. Dies erleichtert beispielsweise die Beschreibung der kristallinen Struktur des Si(111)-Kristalls, der in der vorliegenden Arbeit als Substrat für die Adsorption von Metallatomen verwendet wurde, oder eben von Kristallstrukturen, die aus unterschiedlichen Elementen, wie sie bei Oberflächenlegierungen erhalten werden, zusammengesetzt sind.

5.2.1.2 Miller-Indizes

Um in Kristallen Richtungen und Ebenen eindeutig zu bestimmen und zu klassifizieren, werden die Richtungen bzw. Ebenen üblicherweise durch Sätze von drei Miller-Indizes angegeben. Die Angabe von Richtungen erfolgt in der Notation $[uvw]$, wobei die drei Miller-Indizes in eckigen Klammern geschrieben werden und die Indizes durch folgende Gleichung $\vec{v} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ gegeben sind. Für die Darstellung von Ebenen werden runde Klammern verwendet, wie beispielsweise eine Symmetrieebene in der Notation (hkl) , und die Miller-Indizes folgen der Definition $\vec{g} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3$, wobei die zu beschreibende Ebene senkrecht auf dem Vektor \vec{g} steht. Die Miller'schen Indizes werden durch ganze Zahlen dargestellt, deren größter gemeinsamer Teiler 1 ist. Im Fall von negativen Werten von Indizes wird der entsprechende Zahlenwert mit einem Strich über dem zugehörigen Index, anstelle eines Minuszeichens, gekennzeichnet [143].

5.2.1.3 Oberflächengitter

An der Oberfläche eines Festkörpers wird die im Volumenmaterial vorhandene Translationssymmetrie gebrochen, wodurch der Oberfläche eine Sonderstellung des Kristalls zukommt. Die Einheitszellenvektoren an der Oberfläche werden im Gegensatz zu den Vektoren im Volumen auf eine andere Art und Weise bezeichnet. Üblicherweise wird die Oberflächeneinheitszelle durch zwei Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , die parallel zur Oberfläche verlaufen und einem zusätzlichen Vektor \vec{b}_3 , der senkrecht zur Oberfläche steht, definiert. Solange die Oberflächenebene durch Miller-Indizes beschrieben werden kann, was dem Normalfall entspricht, stimmt die Konstruktion der

Oberflächeneinheitszelle mit der eines Bravais-Gitters im Volumen überein [143].

Das zweidimensionale Gitter der Oberfläche, das durch die zwei parallel zur Oberfläche stehenden Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 aufgespannt wird, kann durch ein zweidimensionales Bravais-Gitter kategorisiert werden. Im zweidimensionalen Fall existieren insgesamt fünf verschiedene Bravais-Gitter [143]. Dabei besteht die Möglichkeit, dass das Punktgitter vom Volumen und das zugehörige Gitter der Oberfläche zweier verschiedenen Klassen angehören, wie es im späteren Verlauf dieser Arbeit für den speziellen Fall einer (111)-Oberfläche eines *fcc*-Gitters noch zu sehen sein wird.

5.2.1.4 Das reziproke Gitter

In diesem Abschnitt wird der Begriff des reziproken Gitters eingeführt. Im LEED-Experiment selbst wird die Realraumstruktur der zu untersuchenden Probe auf dem LEED-Schirm im reziproken Raum abgebildet. Der reziproke Raum oder auch Impulsraum (*k*-Raum) genannt, entspricht dabei der Fourier-Transformation des Realraumes. Die Fourier-Transformation eines Bravais-Gitters ergibt das sogenannte reziproke Gitter, das wiederum ein Bravais-Gitter darstellt. Die reziproken Einheitszellenvektoren \vec{a}_j^* ($j = 1, 2, 3$) stehen dabei mit den Einheitszellenvektoren \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) des Realraumgitters in folgender Beziehung [130, 143]:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (5.1)$$

Das bedeutet, dass beispielsweise der Vektor \vec{a}_1^* auf den beiden Vektoren \vec{a}_2 und \vec{a}_3 senkrecht steht, also parallel zum Vektorprodukt $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ ist. Im Falle von orthogonalen Vektoren \vec{a}_i , wie es für das kubische, das tetragonale und das orthorhombische Kristallgitter vorgegeben ist, sind die reziproken Gittervektoren \vec{a}_j^* ebenfalls orthogonal, und zwar ist der Vektor \vec{a}_j^* parallel zu Vektor \vec{a}_i . Die Größe der reziproken Gittervektoren hat die Dimension einer inversen Länge.

5.2.1.5 Überstrukturen und Domänen auf Oberflächen

Die Struktur von Oberflächen kann im Allgemeinen durch verschiedene Oberflächenprozesse verändert werden. Zu den Prozessen zählt die Deposition eines Materials, das sich aufgrund der thermischen Energie energetisch günstig auf einem Substrat anlagern kann. Reicht die Energie für eine geordnete Ablagerung der Atome auf einem Substrat nicht aus, so kann die gesamte Probe auf eine charakteristische Temperatur gebracht werden, um die geordnete Anlagerung der einzelnen Atome auf der Oberfläche zu begünstigen. Dies kann in einzelnen Fällen auch zu einer Ausbildung einer Legierung führen, bei der die aufgedampften Atome sich innerhalb des Substrats energetisch günstig ablagern und eine geordnete Struktur ausbilden.

In vielen Fällen reicht jedoch die alleinige Erwärmung eines Substrates dazu aus, dass sich die Oberfläche verändert und durch atomare Umordnungsprozesse eine Oberflächenrekonstruktion ausbildet. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen führen dazu, dass sich die Oberflächeneinheitszelle von der Einheitszelle des Volumenmaterials unterscheidet. Um solche sogenannten Überstrukturen an der Oberfläche zu charakterisieren, wird üblicherweise die Notation nach E.A. Wood verwendet [144], die sich wie folgt für eine saubere Oberfläche angeben lässt [145]:

$$S(hkl) - \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\varphi \quad (5.2)$$

Die Schreibweise enthält dabei die nötigen Informationen, um die Periodizität und die Lage einer Überstruktureinheitszelle an der Oberfläche im Realraum zu beschreiben. *S* bezeichnet dabei die chemische Zusammensetzung des Substrats und die Oberflächenebene wird mit den zuvor eingeführten Miller-Indizes (*hkl*) charakterisiert. Die beiden Verhältnisse zwischen den Einheitszellenvektoren der Oberfläche \vec{b}_1 und \vec{b}_2 und den Einheitszellenvektoren des Substrats \vec{a}_1 und \vec{a}_2 wird in den runden Klammern angegeben und beschreibt die Beziehung zwischen den beiden. Ist zudem die Überstruktureinheitszelle der Oberfläche um einen Winkel $\varphi = \angle \vec{a}_1 \vec{b}_1$ in Bezug auf das Oberflächengitter des Substrats gedreht, dann wird der Winkel in der Schreibweise mit an-

gegeben. Für nicht rotierte Überstrukturen gegenüber dem Substrat entfällt die Winkelnotation [145].

Für Adsorbat-induzierte Oberflächenrekonstruktionen wird die Schreibweise aus Gleichung (5.2) um das chemische Adsorbatelement A erweitert:

$$S(hkl) - (\mathcal{S}_1 \times \mathcal{S}_2) R\varphi - A \quad (5.3)$$

Die Schreibweise $(\mathcal{S}_1 \times \mathcal{S}_2)R\varphi$ entspricht dabei einer Überstruktureinheitszelle mit den Vektoren $b_i = \mathcal{S}_i \cdot a_i$, die außerdem um den Winkel φ in Bezug auf das Oberflächengitter des Substrats gedreht ist.

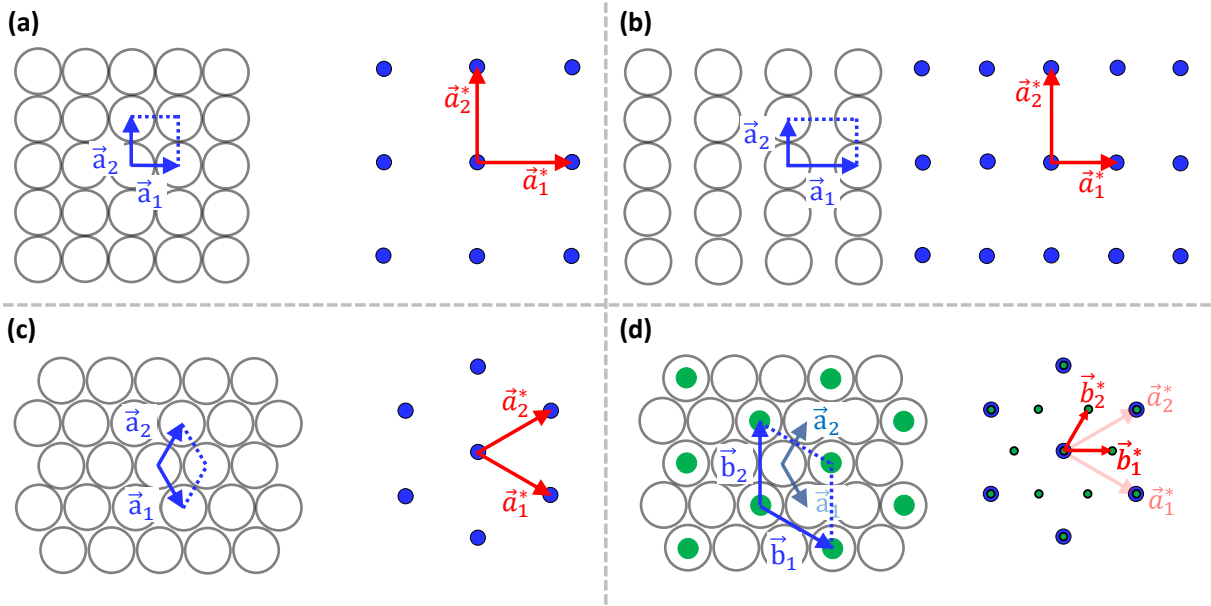


Abbildung 5.2: Atomanordnung der (a) $\{100\}$ (quadratisch), (b) $\{110\}$ (rechtwinklig) und (c) $\{111\}$ (hexagonal) Oberfläche eines einfachen kubisch flächenzentrierten Kristallgitters und (d) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur auf einer hexagonalen Oberfläche (vgl. (c)). Die Diagramme enthalten die Gittervektoren, die die Oberflächeneinheitszelle und die entsprechenden reziproken Gitter definieren.

Für den Fall, dass $\mathcal{S}_1 \neq \mathcal{S}_2$ ist, besitzen die Überstruktur und das Oberflächengitter des Substrats nicht mehr die gleiche Symmetrie. Als Folge dessen können Domänen von der Überstruktur auf der Oberfläche ausgebildet werden. Dabei unterscheidet man, je nachdem welche Symmetrien zuvor vorlagen, Rotationsdomänen und Spiegeldomänen, die in bestimmten Fällen ineinander überführt werden können [139].

Viele geordnete Adsorbatsysteme und saubere Oberflächen bilden Überstrukturen mit einer größeren Periode als die der entsprechenden Kristallebene aus. Die Überstrukturgittervektoren \vec{b}_i werden dann durch die Basisvektoren \vec{a}_i des Kristalls nach folgendem Muster beschrieben [139]:

$$\vec{b}_1 = m_{11} \cdot \vec{a}_1 + m_{12} \cdot \vec{a}_2 \quad (5.4)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21} \cdot \vec{a}_1 + m_{22} \cdot \vec{a}_2 \quad (5.5)$$

Aus den einzelnen Koeffizienten m_{ij} ergibt sich die sogenannte Überstrukturmatrix \mathcal{M} , die von R.L. Park und H.H. Madden [146] eingeführt wurde und eine andere Möglichkeit darstellt, Überstrukturen zu beschreiben.

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Wichtige Informationen über die Überstruktur können dabei direkt aus den Eigenschaften der

Matrix abgeleitet werden [139].

Im Allgemeinen gibt es genauso wie bei den Substratgittervektoren auch mehrere Möglichkeiten für die Wahl der Überstrukturvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , was sich durch unterschiedliche Matrizen \mathcal{M}_i ausdrücken lässt. Handelt es sich um dieselbe Überstruktur, so müssen die beiden Matrizen folgende Bedingungen erfüllen [139]:

$$\mathcal{M}_1 \cdot \mathcal{M}_2^{-1} \quad \text{hat nur ganzzahlige Koeffizienten} \quad (5.7)$$

$$\left| \det \left(\mathcal{M}_1 \cdot \mathcal{M}_2^{-1} \right) \right| = 1 \quad (5.8)$$

Für den Fall, dass die Überstruktur eine geringere Symmetrie als die Substratstruktur aufweist, so kommt es zur Ausbildung von Domänen an der Oberfläche mit unterschiedlichen Orientierungen relativ zur Substratstruktur. Energetisch wird dabei im Allgemeinen keine der Domänen, die durch die Angabe der Überstrukturmatrix eindeutig beschrieben wird, bevorzugt. Sobald eine Überstrukturmatrix bekannt ist, so können unter Anwendung der Symmetrieeoperationen \mathcal{T}_i , unter denen die Substratstruktur invariant ist, die Matrizen der zusätzlichen Domänen berechnet werden [139].

$$\mathcal{M}_{\mathcal{T}_i} = \mathcal{M} \cdot \left(\mathcal{A} \cdot \mathcal{T}_i^T \cdot \mathcal{A}^{-1} \right) \quad (5.9)$$

Hierbei setzt sich die Matrix \mathcal{A} aus den Einheitszellenvektoren \vec{b}_i des Oberflächengitters zusammen.

Wenn die berechneten Matrizen $\mathcal{M}_{\mathcal{T}_i}$ zusammen mit der ursprünglichen Matrix \mathcal{M} die Bedingungen aus Gleichung (5.7) und Gleichung (5.8) verletzen, so werden im reziproken Raum auf den LEED-Bildern zusätzliche Reflexe erzeugt. Die Symmetrieeoperationen \mathcal{T}_i können in zwei Bereiche untergliedert werden. Eine Rotation um einen Winkel φ wird in der Matrixschreibweise folgendermaßen dargestellt [139]:

$$\mathcal{R}_\varphi = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

Des Weiteren können Symmetrieeoperationen auch durch Spiegelung an einer Achse dargestellt werden. Die Spiegelung an der x - bzw. y -Achse lässt sich in der Matrixschreibweise wie folgt darstellen [139]:

$$\mathcal{S}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathcal{S}_y = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Durch die Gleichung (5.10) können Rotationsdomänen und durch die Gleichung (5.11) Spiegel-domänen identifiziert werden.

5.2.2 Prinzip der Beugung von Elektronen an Kristalloberflächen

Trifft eine Welle auf ein Objekt, so wird sie an ihm gestreut und kann hinter dem Objekt detektiert werden, auch dort wo ein herkömmlicher Teilchenstrahl durch das Objekt blockiert werden würde, was durch den Welle-Teilchen-Dualismus von Elektronen erklärt werden konnte. Die Beobachtung von Interferenzeffekten, die sich als eine räumlich modulierte Intensitätsverteilung, das Beugungsmuster, darstellt, beruht auf der Wellennatur von Elektronen. Für konstruktive Interferenz erhält man ein Intensitätsmaximum im Beugungsmuster, wenn die Wegdifferenz zwischen den elastisch gestreuten Elektronen gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ ist. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 5.3 dargestellt und zeigt die zweidimensionale Huygens-Konstruktion für ebene Wellen mit Wellenvektor \vec{k}_i und Einfallswinkel ϑ_i , die von Punktstreuern im Abstand $a = |\vec{a}|$ gebeugt werden.

Der Winkel ϑ_n , unter dem ein gebeugter Strahl beobachtet wird, kann mit ϑ_i , λ und a in

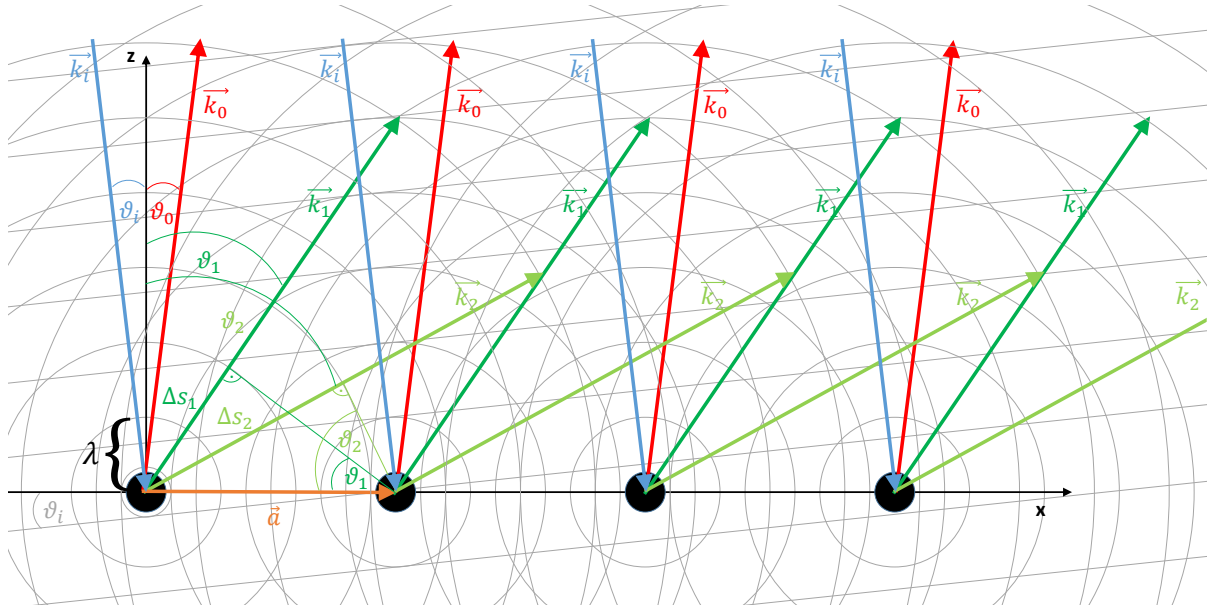


Abbildung 5.3: Zweidimensionaler Huygens-Konstruktion der Beugung einer planaren Welle mit der Wellenlänge λ und Wellenvektor \vec{k}_i an Punktstreuzern im Abstand $a = |\vec{a}|$. Der Einfallswinkel wird in Bezug auf die z -Achse definiert, wobei hier der allgemeine Fall von schrägem Einfall $\vartheta_i \neq 0^\circ$ betrachtet wird. Nullte, erste und zweite Beugungsordnung werden in Richtungen \vec{k}_n aus den Tangenten zu den Wellenfronten der gestreuten Elementarwellen konstruiert. In der Abbildung ist nur der Fall für $\vartheta_n < 90^\circ$ gezeigt. Der Gangunterschied Δs_n ist definiert und die Beziehung von λ und ϑ_n wird dargestellt. Abbildung adaptiert aus [4].

Beziehung gesetzt werden, indem der Gangunterschied Δs betrachtet wird.

$$a (\sin \vartheta_n - \sin \vartheta_i) = n\lambda \quad \text{with } n \in \mathbb{Z} \quad (5.12)$$

Diese Gleichung für die Interferenzbedingung kann, abgesehen von den trivialen Strahlen nullter Ordnung (Reflexion), nur erfüllt werden, wenn die Wellenlänge der eingestrahlten Elektronen kleiner oder gleich dem Abstand zwischen den einzelnen Streuzentren ist ($\lambda \leq a$).

Die Gleichung (5.12) kann für die Beugung an einem zwei- bzw. dreidimensionalen geordneten Gitter zu einer komplizierten Verteilung führen, wobei ähnliche Beziehungen, wie im oben gezeigten Fall, dann für die verschiedenen kartesischen Richtungen gelten. Um schließlich ein Beugungsmaximum zu erhalten, müssen die Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein. Dies bedeutet, dass das Beugungsmuster sowohl Informationen über die Symmetrie des beugenden Objektes als auch Informationen über die Beziehung zwischen der Wellenlänge und dem Abstand zwischen den einzelnen Objekten enthält. Dies bildet die Grundlage der Beugung von langsamen Elektronen an Kristalloberflächen.

Elektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} , die auf einen Festkörper gerichtet sind, wechselwirken mit den Elektronen des Festkörpers aufgrund der Coulombabstoßung. Die Beugung von Elektronen findet daher hauptsächlich an der Dichteverteilung der Elektronen, die das Atomgitter widerspiegelt, statt. Die Energie, die benötigt wird, um Wellenlängen von Elektronen in der Größenordnung von interatomaren Abständen zu erhalten, lässt sich durch die nach L. de Broglie benannte Gleichung berechnen [134].

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} \quad (5.13)$$

Hierbei stellt p den Impuls des Elektrons, m_e die Elektronenmasse und h das Planck'sche Wirkungsquantum dar. Energien für Elektronen im Bereich von einigen zehn bis einigen hundert eV sind daher ausreichend, um diese an Einkristallen mit der Gitterkonstanten in der Größenordnung von $a \lesssim 10 \text{ \AA}$ zu beugen. Aufgrund dessen kann LEED für kristallographische Untersuchungen eingesetzt werden, wobei die starke Wechselwirkung von Elektronen mit Materie zu

einer hohen inelastischen Streuung führt. Die daraus resultierende Eindringtiefe von den Elektronen liegt im Bereich von $\approx 10 \text{ \AA}$ [139], weswegen die mit LEED erhaltenen Informationen von den Atomlagen des oberflächennahen Bereichs stammen.

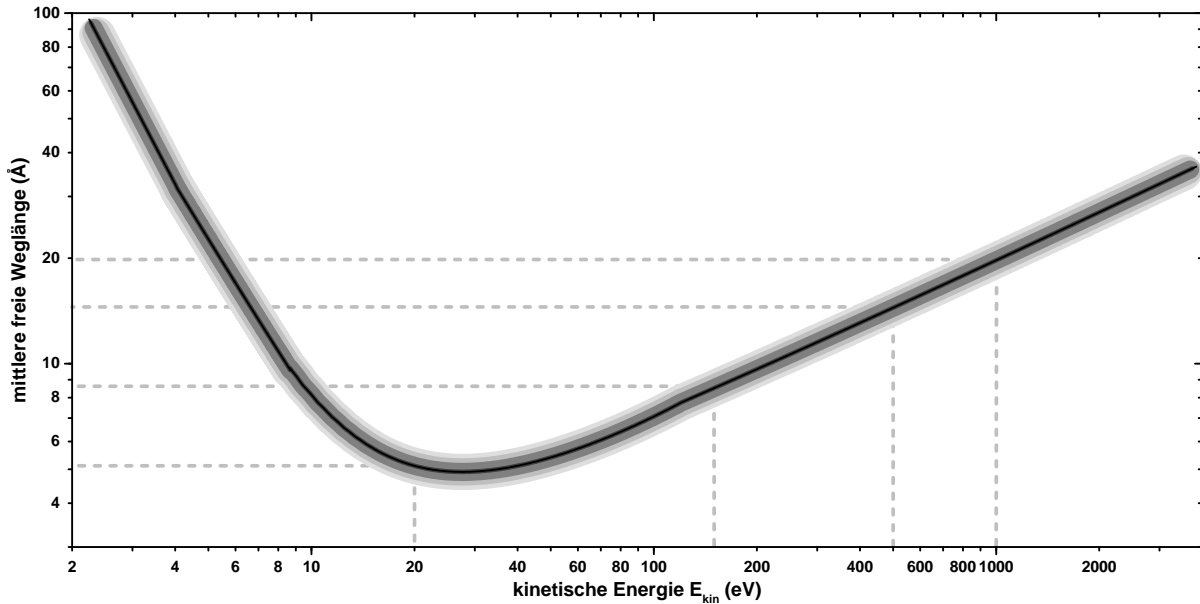


Abbildung 5.4: Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Materie nach [125]. Niederenergetische Elektronen mit einer Energie von $E_{\text{kin}} = 20 \dots 300 \text{ eV}$ besitzen eine mittlere freie Weglänge von einigen \AA , was die hohe Oberflächensensitivität von LEED erklärt.

In Abbildung 5.4 ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Festkörper als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen dargestellt [125]. In Abhängigkeit von der Energie weist die mittlere freie Weglänge von Elektronen dabei ein Minimum im Bereich von $20 \dots 40 \text{ eV}$ auf, das aufgrund der Anregungen von Plasmonen entsteht [147]. Da die Plasmonenfrequenz wiederum von der Elektronendichte abhängt und diese eine Größe ist, die für alle Materialien ungefähr gleich ist [147], zeigt die dargestellte Kurve keine signifikante Materialabhängigkeit und wird daher als universelle Kurve bezeichnet.

Eine weitere wichtige Konsequenz, die durch die starke Wechselwirkung von Elektronen mit Materie hervorgerufen wird, ist die Mehrfachstreuung, bei der ein auf einen Festkörper gerichtetes Elektron eine Wahrscheinlichkeit besitzt, mehr als einmal im Festkörper gestreut zu werden. Das gesamte Streuproblem wird daher in einer Beschreibung mit Mehrfachstreuung formuliert und ist in der dynamischen Streutheorie zusammengefasst. Dies führt im Vergleich zur Einfachstreuung (kinematische Streutheorie) zu einer beträchtlichen Komplexität. Die geometrische Beschreibung von LEED hingegen ist unabhängig von Mehrfachstreuungen und führt dazu, dass die Informationen bezüglich der Geometrie und Symmetrie der Oberflächeneinheit zelle bereits aus den LEED-Experimenten ohne eine vollständige dynamische Berechnung bzw. Simulation abgeleitet werden können [130].

5.2.3 Ewald-Konstruktion und Beugungsbilder

Eine zur Bragg-Bedingung (vgl. Gleichung (5.12) aus Abschnitt 5.2.2) äquivalente Beschreibung von Beugungseffekten an Kristallen ist die Laue-Bedingung, die Auskunft darüber gibt, wann Beugungsreflexe bei der elastischen Streuung von Elektronen an Kristallen auftreten und schließlich auf dem LEED-Schirm im Experiment detektiert werden können. Die Laue-Bedingungen lassen sich aus der zuvor vorgestellten Bragg-Bedingung ableiten, indem der Wellenvektor \vec{k}_i der einfallenden Strahlung, der Wellenvektor \vec{k}_n der gestreute Strahlung und die Bedingung $\vec{a} \cdot \vec{k} = -a \cdot k \cdot \sin(90^\circ - \sphericalangle \vec{a}, \vec{k})$ ausgenutzt werden. Betrachtet man ein dreidimensionales Gitter eines Festkörperkristalls, das durch seine drei Einheitszellenvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 im Realraum charakterisiert ist (vgl. Abschnitt 5.2.1), ergeben sich drei Bedingungen für konstruk-

tive Interferenz, die sich wie folgt zusammenfassen lassen [4, 148]:

$$\left(\frac{\vec{k}_i}{k_i} - \frac{\vec{k}_{n_j}}{k_{n_j}} \right) \cdot \vec{a}_j = n_j \lambda \quad \text{für } j = 1, 2, 3 \quad \text{und } n_j \in \mathbb{Z} \quad (5.14)$$

Geht man zusätzlich nur von elastischer Streuung aus, was gleichbedeutend ist mit $|\vec{k}_{n_j}| = |\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ und führt die Beziehung $\vec{k}_i - \vec{k}_{n_j} = \Delta\vec{k}$ ein, so ergibt sich eine einfachere Darstellung der obigen Gleichung (5.14) [4]:

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a}_j = \Delta k^x a_j^x + \Delta k^y a_j^y + \Delta k^z a_j^z = 2\pi n_j \quad \text{für } j = 1, 2, 3 \quad (5.15)$$

Durch eine geeignete Wahl des Koordinatensystems erhält man eine Bedingung für die senkrechte Komponente $\Delta k_\perp = \Delta k^z$, die insbesondere unabhängig von den beiden anderen Bedingungen für die parallelen Komponenten $\Delta\vec{k}_\parallel$ ist. Dazu konstruiert man die Oberflächeneinheitszelle so, dass die beiden Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in der x - y -Ebene liegen und der dritte Einheitszellenvektor \vec{a}_3 senkrecht dazu steht (vgl. Abbildung 5.5(a) am Beispiel eines einfachen hexagonalen Gitters). Gleichung (5.15) lässt sich anschließend zu folgenden Bedingungen umschreiben [4]:

$$\Delta\vec{k}_\parallel \cdot \vec{a}_1 = \Delta k^x a_1^x + \Delta k^y a_1^y = 2\pi n_1 \quad \text{und} \quad \Delta\vec{k}_\parallel \cdot \vec{a}_2 = \Delta k^x a_2^x + \Delta k^y a_2^y = 2\pi n_2 \quad (5.16)$$

$$\Delta k_\perp a_3^z = 2\pi n_3 \quad (5.17)$$

Die beiden Bedingungen aus Gleichung (5.16) sind dann erfüllt, wenn der Impulsübertrag der parallelen Komponente einem reziproken Gittervektor \vec{a}^* entspricht, was durch $\Delta\vec{k}_\parallel = \vec{a}^* = n_1 \vec{a}_1^* + n_2 \vec{a}_2^*$ ausgedrückt werden kann, unter gleichzeitiger Beachtung von Gleichung (5.1) [148]. Auf Gleichung (5.17) kann ein äquivalentes Argument angewendet werden, jedoch muss senkrecht zur Oberfläche ein weiterer wichtiger Aspekt der Mehrfachstreuung berücksichtigt werden.

Eine anschauliche Darstellung des Beugungsprozesses nach den Laue-Bedingungen für konstruktive Interferenz ist die sogenannte Konstruktion der Ewaldkugel, die in Abbildung 5.5(b) am Beispiel eines hexagonalen Gitters im zweidimensionalen Fall gezeigt ist. Die Ewaldkugel verknüpft dabei den realen und den reziproken Raum miteinander und wird, wie im Folgenden beschrieben, konstruiert. Der Radius der Ewaldkugel ist durch die kinetische Energie der einfallenden Elektronen vorgegeben und ist außerdem definiert durch den Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ der einlaufenden Welle. Die Richtung des Wellenvektors \vec{k}_i geht vom Mittelpunkt der Ewaldkugel aus und zeigt auf den reziproken Gitterpunkt $(0,0)$, der auf der Oberflächenebene liegt. Die Gitterstäbe, die als Linien in Abbildung 5.5(b) eingezeichnet sind und senkrecht auf der von den diskreten reziproken Gitterpunkten \vec{a}^* aufgespannten Ebene stehen [148], entsprechen dem Impulsübertrag senkrecht zur Probenoberfläche und verbinden die jeweiligen reziproken Gitterpunkte (schwarze Kreise in Abbildung 5.5(b)) in der Richtung von k_\perp . Sie entstehen aufgrund einer erniedrigten Dimension der Betrachtung, da ein Gitter im zweidimensionalen Fall als ein dreidimensionales Gitter mit unendlicher Periodizität in der dritten Raumrichtung betrachtet werden kann und dadurch der Abstand der im dreidimensionalen vorhandenen reziproken Gitterpunkte auf Null reduziert wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Vernachlässigung von Mehrfachstreuung, so dass an dieser Stelle nur die Einfachstreuung in der kinematischen Streutheorie betrachtet wird.

Mögliche Streurichtungen, unabhängig von deren Intensität, werden im kinematischen Bild der Elektronenstreuung erhalten, wenn Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den reziproken Gitterstangen entstehen. Fällt zusätzlich ein derartiger Schnittpunkt mit einem reziproken Gitterpunkt zusammen, so ist Gleichung (5.15) erfüllt und der gebeugte Strahl weist im kinematischen Bild der Elektronenbeugung eine maximale Intensität auf. Seine Richtung wird definiert, indem das Zentrum der Ewaldkugel mit dem Schnittpunkt verbunden wird, wie in Abbildung 5.5(b) durch verschiedene Wellenvektoren $\vec{k}_{n_1 n_2}$ der gebeugten Strahlen angedeutet ist.

Projiziert man anschließend die jeweiligen Schnittpunkte auf eine parallel zur Kristalloberfläche liegende Ebene, so erhält man das Beugungsmuster des untersuchten Kristalls im reziproken

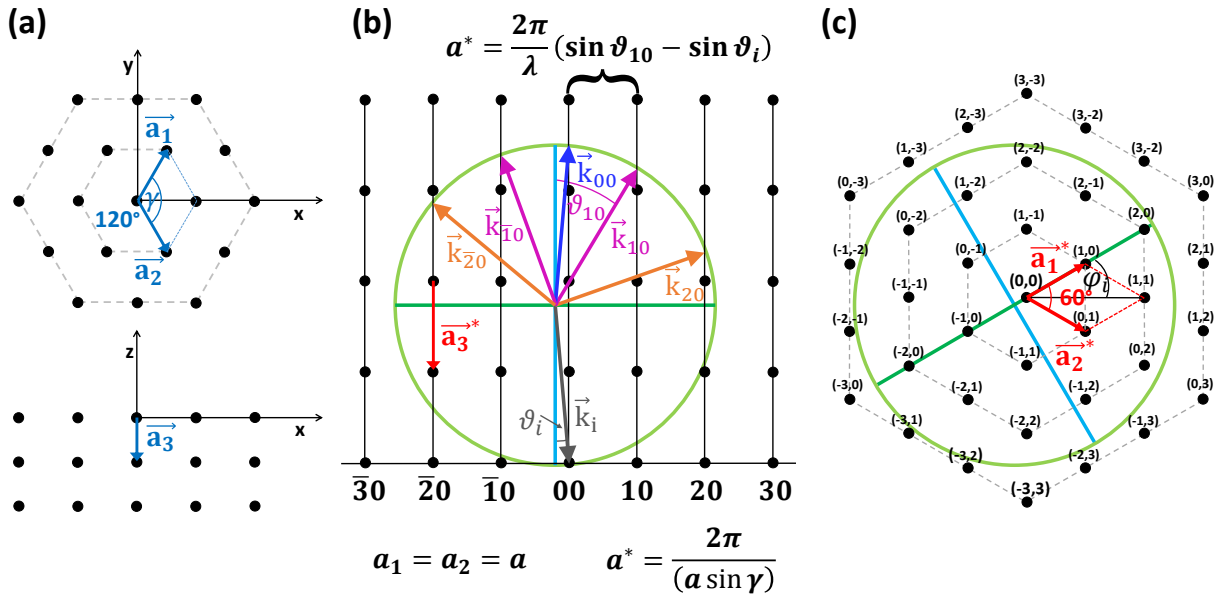


Abbildung 5.5: Ewald-Kugel-Konstruktion für LEED am Beispiel der (001)-Oberfläche eines einfachen hexagonalen Gitters. Abbildung abgeändert aus [4]. Das kartesische (x, y, z) und das sphärische (ϑ, φ) Koordinatensystem ist definiert. In Analogie zu Abbildung 5.3 wird der allgemeine Fall des nicht-normalen Elektroneneinfalls ($\vartheta_i \neq 0^\circ$) auf die Probenoberfläche gezeigt. (a) Realraumgitter mit der definierten Elementarzelle, wobei die Einheitszellenvektoren in der Farbe blau gezeichnet sind. Die reziproken Einheitszellenvektoren werden im Folgenden rot markiert. Die Beziehung von realen und reziproken Gittervektorklängen als eine Funktion ihres Winkels γ ist gegeben gemäß Gleichung (5.1). (b) Reziprokes Gitter senkrecht zu \vec{a}_3^* und \vec{a}_2^* . Die Ewald-Kugelprojektions- und -beugungsstäbe sind gezeigt. Beugungsrichtungen in der dargestellten Ebene (\vec{k}_{n0}) werden wie im Text beschrieben konstruiert. (c) Reziprokes Gitter, das parallel zu \vec{a}_3^* betrachtet wird. Die Ewald-Kugelprojektion ist gezeigt und die Indizes der Beugungsreflexe (n_1, n_2) sind angegeben.

Raum (siehe Abbildung 5.5(c)). Das erhaltene Beugungsmuster ist ein direktes Abbild des Oberflächengitters aus dem Realraum, aus dem wertvolle Informationen über die Abmessungen und die Symmetrieeigenschaften der gebildeten Einheitszelle der Oberfläche gewonnen werden können.

Darüber hinaus hängt die Lage der Reflexe auf der Ewaldkugel im LEED-Experiment davon ab, bei welchem Einfallswinkel ϑ_i der einfallenden Wellen und bei welcher Energie E_{kin} das Beugungsbild aufgenommen wird. Diese beiden experimentell zugänglichen Größen sorgen dafür, dass mit der Methode LEED an derselben Probenoberfläche zusätzliche Informationen über die atomare Anordnung der Atome im oberflächennahen Bereich der Probe gewonnen werden können. Vergrößert man die kinetische Energie der Elektronen E_{kin} , so nimmt λ über Gleichung (5.13) ab und der Radius der Ewaldkugel nimmt dementsprechend zu. Sobald die Bedingungen in Gleichung (5.16) für $n \neq 0$ erfüllt sind, schneiden sich die ersten Beugungsstäbe mit der Ewaldkugel und die ersten gebeugten Reflexe werden im Experiment auf dem LEED-Schirm sichtbar. Die Anzahl der Beugungsreflexe und deren Beugungsordnung erhöht sich mit steigender Energie E_{kin} , wobei der Winkel unter denen die einzelnen Reflexe gebeugt werden, in Abhängigkeit von der Energie abnimmt [148].

5.3 Bestimmung der atomaren Struktur mit LEED-IV

Die strukturellen Informationen, die aus den einzelnen Betrachtungen der vorangegangenen Abschnitte gesammelt werden können, reichen in den meisten Fällen nicht aus, um die vollständige atomare Struktur eines Festkörpers eindeutig zu charakterisieren, da die vertikale Abmessung der Elementarzelle, insbesondere für Strukturen mit mehreren unterschiedlichen Atomen in der Einheitszelle, nicht direkt aus den erhaltenen Beugungsmustern bei der Beugung von langsamen

Elektronen abgelesen werden kann. Dazu bietet die Analysemethode LEED, aufgrund der starken Wechselwirkung von niederenergetischen Elektronen mit den Elektronen der einzelnen Atome im Festkörper, eine andere Möglichkeit der Kristallographie, die Untersuchung der Beugungsintensität I in Abhängigkeit von der Energie E_{kin} , die insbesondere aus der Beschleunigungsspannung V der Elektronen berechnet wird, und deshalb als die Methode LEED-IV bezeichnet wird. Die Beugungsintensität eines Beugungsreflexes auf dem LEED-Schirm hängt von der Position ab, an der der zugehörige Beugungsstab die Ewald-Kugel bei der Ewald-Konstruktion schneidet (vgl. Abschnitt 5.2.3), was letztendlich durch den Strukturfaktor beschrieben wird [148]. Folglich können aus dem Intensitätsprofil eines Beugungsreflexes in Abhängigkeit von der Elektronenenergie zusätzliche Informationen über die atomare Struktur der zu untersuchenden Oberfläche und deren mit LEED sondierbaren Oberflächenbereich des Festkörpers erhalten werden [4].

Die signifikante Mehrfachstreuung, die als Folge der starken Wechselwirkung zwischen den Elektronen und dem Festkörper auftritt, verhindert dabei eine direkte Auswertung der vertikalen Abmessung der Einheitszelle aus dem Beugungsmuster, da lediglich das Bravais-Gitter auf einem LEED-Bild aufgelöst wird. Um dennoch diese für die jeweilige kristalline Struktur wichtige Strukturinformation aus den experimentellen Daten zu extrahieren, werden theoretische Intensitätskurven mit Vielfachstreuoprogrammen berechnet und mit den erzielten Resultaten aus dem Experiment verglichen. Das Ergebnis mit der vermeintlich besten Übereinstimmung für alle plausiblen Strukturvorschläge aus den einzelnen Modellgeometrien liefert anschließend die tatsächliche atomare Struktur des oberflächennahen Bereichs [139].

Im vorliegenden Abschnitt wird auf die Analysemethode LEED-IV eingegangen und gleichzeitig werden die zur Aufklärung der atomaren Struktur von Oberflächenlegierungen und Adsorbatsystemen nötigen Grundlagen gelegt. Die Streuung von Elektronen in der dynamischen Streutheorie an einer Festkörperoberfläche mit einer signifikanten Wahrscheinlichkeit an Mehrfachstreuungsprozessen steht in seiner exakten Lösbarkeit vor Problemen, so dass in der Vergangenheit Näherungen und Konzepte zur theoretischen Berechnung von LEED-IV-Kurven entwickelt wurden, um den einzelnen Problemen zu begegnen und insbesondere den Rechenaufwand mit den heutzutage leistungsstarken Computern auf ein Minimum zu reduzieren. Einige dieser Näherungen und die grundlegenden Konzepte werden neben den Annahmen zur theoretischen Behandlung von Beugungsintensitäten in LEED in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 vorgestellt. Der zentrale Aspekt der Analysemethode LEED-IV zur Quantifizierung der Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven über den R-Faktor nach J.B. Pendry R_P und insbesondere die Unterscheidbarkeit von unterschiedlich vorgeschlagenen Strukturmodellen wird anschließend in Abschnitt 5.3.3 beschrieben. Die näherungsweise Behandlung der Streutheorie zu LEED benötigt außerdem zur Berechnung von Streuintensitäten die Information über die Streuphasen der jeweiligen chemischen Elemente in den einzelnen Strukturen, auf deren Berechnung in Abschnitt 5.3.4 näher eingegangen wird. Die zusätzlichen Abschnitte befassen sich mit dem Programmpaket CLEED [149], das von G. Held (University of Reading) zur Verfügung gestellt wurde und innerhalb dieser Arbeit zur Strukturanalyse verwendet wurde, um die atomare Struktur von sauberen und rekonstruierten Festkörperoberflächen zu ermitteln. Dabei wird in Abschnitt 5.3.5 der prinzipielle Aufbau eines Strukturmodells und deren Parameterkategorien innerhalb von CLEED sowie in Abschnitt 5.3.6 die angewendete Strategie der Struktursuche und die verwendeten Optimierungsverfahren erläutert. Zum Abschluss des Kapitels der Grundlagen zu LEED und LEED-IV werden in den letzten drei Abschnitten die Besonderheiten bei der Datenaufnahme (Abschnitt 5.3.7), die Analyse von einzelnen LEED-Bildern mit ihren charakteristischen Beugungsmustern (Abschnitt 5.3.8) und die Extraktion der Intensitätsmodulationen aus den aufgenommenen LEED-Bildserien zur Gewinnung von experimentellen IV-Kurven in Abschnitt 5.3.9 vorgestellt.

5.3.1 Näherungen und Konzepte zur Berechnung von LEED-IV-Kurven

Im vorliegenden Abschnitt werden die im Programmpaket CLEED [149], das zur Simulation und zur Analyse der IV-Kurven innerhalb dieser Arbeit verwendet wurde, enthaltenen Näherungen sowie die grundlegenden Konzepte zur Berechnung von theoretischen LEED-IV-Kurven

kurz vorgestellt. Im Allgemeinen stellt die Berechnung von IV-Kurven mit ihren Intensitäten in Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlten Elektronen auf die Oberfläche eines Festkörpers die Lösung des quantenmechanischen Streuproblems von Elektronen an einer geordneten Festkörperoberfläche dar. Bei der Intensitätsberechnung von Elektronen, die der Streuung an einem Festkörper unterliegen, versagt jedoch die kinematische Streutheorie (Einfachstreuung). Zur korrekten Beschreibung des Streuprozesses werden daher die gestreuten Elektronen in der dynamischen Streutheorie (Mehrfachstreuung) behandelt, um die im Vergleich zu den einfallenden Elektronen großen elastischen Streuquerschnitte der Atomrümpfe des Festkörpers mit in das Streuproblem einzubeziehen. Im LEED sondierbaren Probenbereich des Festkörpers müssen zur konsistenten Berechnung der Intensitäten die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen den einfallenden Elektronen und allen Kristallelektronen und -kernen der atomaren Struktur in der Einheitszelle berücksichtigt werden. Aus diesem Grund weist das Streuproblem für LEED in der Schrödinger-Gleichung im Potenzialterm zwei Wechselwirkungsanteile auf, die durch die Coulombwechselwirkung und die Austauschwechselwirkung hervorgerufen werden [130]. Die Grundlage zur Lösung des elastischen Streuprozesses der einfallenden Elektronen mit den einzelnen Atomen aus dem oberflächennahen Bereich des Festkörpers bildet die Annahme von ebenen Wellen und die gleichzeitige Ausnutzung der Gitterperiodizität des Festkörpers, so dass das Streuproblem über dem Bloch-Theorem in der Hartree-Fock-Gleichung formuliert werden kann und für den allgemeinen Fall in der folgenden Gleichung dargestellt ist [130]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_{nj}|} + V_{sc}(\vec{r}) + \sum_i \int \frac{e^2 |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \phi(\vec{r}) - \sum_i \left(\int \frac{e^2 \Psi_i^*(\vec{r}_i) \phi(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (5.18)$$

wobei die Summen von $i = 1 \dots N$ laufen und der Anzahl der Elektronen in der Oberfläche entsprechen, $\Psi_i(\vec{r})$ stellen die Wellenfunktionen der N Elektronen des Festkörpers und $\phi(\vec{r})$ die entsprechenden Wellenfunktionen der einfallenden LEED-Elektronen dar. Die Größe Z_j entspricht der Kernladung des Atoms j an der Position \vec{r}_{nj} und das Potenzial der Ladung am Ort \vec{r} wird durch $V_{sc}(\vec{r})$ repräsentiert, das die einfallenden Elektronen abschirmt. Das Integral in der zweiten Klammer beschreibt die Austauschwechselwirkung.

In den Berechnungen zur dynamischen Streutheorie wird in einer ersten Näherung der Spin des Elektrons und das Potenzial der Ladung $V_{sc}(\vec{r})$ vernachlässigt [130]. Detaillierte Beschreibungen zur weiteren Vereinfachung und insbesondere zur ansatzweisen Lösung dieses Streuproblems über Gleichung (5.18) lassen sich in den Büchern von J.B. Pendry [135], M.A. van Hove und S.Y. Tong [136] und M.A. van Hove, W.H. Weinberg und C.M. Chan [130] finden, an denen die nachfolgende grobe Übersicht über die erfolgten Näherungen innerhalb von CLEED zur approximativen Lösung des Streuproblems in der Analysemethode LEED-IV angelehnt ist.

Slater-Approximation

Eine weitere Näherung zur Vereinfachung und zur Lösbarkeit des Streuproblems wird durch die sogenannte Slater-Näherung ($X\alpha$ -Approximation) [150] eingeführt, wobei der Term der Austauschwechselwirkung aus Gleichung (5.18) durch folgenden Potenzialterm ersetzt wird [130]:

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{1/3} \quad \text{mit} \quad \rho(\vec{r}) = e \sum_i |\psi(\vec{r}_i)|^2 \quad (5.19)$$

Dabei repräsentiert $\rho(\vec{r})$ die lokale Dichte der gebundenen Elektronen in der zu untersuchende Probenoberfläche und α wird als statistischer Austauschparameter bezeichnet [130]. Der Parameter α kann prinzipiell Werte zwischen $2/3$ und 1 annehmen und stellt an dieser Stelle keine Konstante dar, sondern es besteht die Möglichkeit, dass sich der Wert für α für das gleiche

Element zwischen unterschiedlichen Berechnungen und insbesondere in Abhängigkeit von den strukturellen Gegebenheiten unterscheidet. Für α wurden optimierte Werte von K. Schwarz für eine Vielzahl von Elementen des Periodensystems für freie Atome tabelliert [151, 152] und diese Werte werden bei den Berechnungen der theoretischen IV-Kurven zu LEED auf die im Festkörper gebundene Atome übertragen [130].

“muffin-tin“-Approximation

In einer weiteren Näherung, der sogenannten “muffin-tin“-Approximation, wird die kristalline Struktur der zu untersuchenden Probenoberfläche, die in Gleichung (5.18) eingeht, durch ein elastisches Streupotenzial genähert. Die “muffin-tin“-Näherung zählt dabei zu einer der am häufigsten angewendeten Methoden in quantenmechanischen Simulationen und stellt bei der hier betrachteten iterativen Methode LEED-IV einen Kompromiss zwischen der erforderlichen Genauigkeit und dem nötigen Rechenaufwand zur Lösung des Streuproblems dar. Die grundlegende Annahme dieser Näherung beruht darauf, dass die einzelnen Atome in der kristallinen Struktur mit einem sphärisch-symmetrischen Streupotenzial konstruiert werden können. Verschiedene Sphären von unterschiedlichen Atomen in der Struktur sollten sich dabei weder berühren noch darf ein Überlapp zwischen benachbarten Sphären entstehen und die potentielle Energie zwischen den einzelnen Sphären nimmt einen konstanten Wert an [130]. Der Radius der einzelnen Sphären, die auf den einzelnen Atompositionen der zu untersuchenden atomaren Struktur des Festkörpers zentriert sind, wird entsprechend mit dem “muffin-tin“-Radius R_{mt} bezeichnet und führt zu einer Aufteilung des Potenzials des Festkörpers in Regionen innerhalb und außerhalb der jeweiligen Atome. Unterschiedliche Atomsorten erhalten einen unterschiedlichen Wert für ihren “muffin-tin“-Radius. Im Außenbereich dieser “muffin-tin“-Sphären wird das Potenzial der Atomkerne durch die Elektronen des Kristalls vollständig abgeschirmt, so dass gewährleistet wird, dass in den Bereichen zwischen unterschiedlichen “muffin-tin“-Sphären ein konstantes Streupotenzial vorherrscht. Im Inneren der Sphären ist das von einem Elektron erfahrene Potenzial hingegen nicht vollständig abgeschirmt, da eine von Null verschiedene und signifikante Wahrscheinlichkeit von Elektronen existiert, sich am äußersten Ende der ausgedehnten Atomhülle eines Atoms aufzuhalten. Aus diesem Grund wird in dieser Approximation das Potenzial innerhalb der atomzentrierten Sphären als sphärisch symmetrisch angenommen. In der “muffin-tin“-Näherung wird außerdem die Kontinuität der Wellenfunktionen beim Übergang zwischen den einzelnen Sphären der Atome und den Bereichen mit konstantem Potenzial angepasst [130].

Eine bildliche Darstellung der Potenziellandschaft eines oberflächennahen Bereichs mit seinen Atomen nach der “muffin-tin“-Approximation wird in Abbildung 5.6 bereitgestellt, wobei die jeweiligen Atome der Adsorbatschicht und des Substrats durch die Streuung im “muffin-tin“-Potenzial als Punktstreuer angesehen werden [130]. Das Potenzial zwischen den Punktstreuern wird als konstanter “muffin-tin“-Untergrund aufgefasst und wird weiterhin auch als optisches Potenzial v_o bezeichnet. Den unterschiedlichen Bereichen einer Probe, wie beispielsweise dem Substrat oder den einzelnen Adsorbataatomen bei einer Adsorbat-induzierten Oberflächenrekonstruktion, können durch die Einführung von Potenzialstufen unterschiedliche Potenzialwerte für die “muffin-tin“-Konstante zugewiesen werden (siehe Abbildung 5.6) [130]. In den Simulationen und Berechnungen in CLEED zu den unterschiedlichen Adsorbatsystemen oder Oberflächenlegierungen, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden, wird nur eine einzige Potenzialstufe zwischen der Festkörperoberfläche und dem Vakuum betrachtet [139, 149].

Das optische Potenzial v_o lässt sich durch die “muffin-tin“-Näherung außerdem in einen Realteil und einen Imaginärteil aufteilen, indem das optische Potenzial als $v_o = v_{o,r} + i \cdot v_{o,i}$ geschrieben wird. Der Realteil $v_{o,r}$ des optischen Potenzials beschreibt eine Verschiebung der Energieachse, um die theoretisch berechneten IV-Kurven an die experimentellen Daten in bester Weise anzugleichen [149]. Die vom Programm CLEED selbstständig durchgeführte Anpassung von $v_{o,r}$ kompensiert dadurch einerseits die Erhöhung der kinetischen Energie der einfallenden Elektronen durch das konstante “muffin-tin“-Potenzial [149] und andererseits eine mögliche Fehlkalibrierung der Elektronenkanone des verwendeten LEED-Systems [4, 139].

Neben elastischen Streuprozessen existieren auch inelastische Streuprozesse zwischen einfallen-

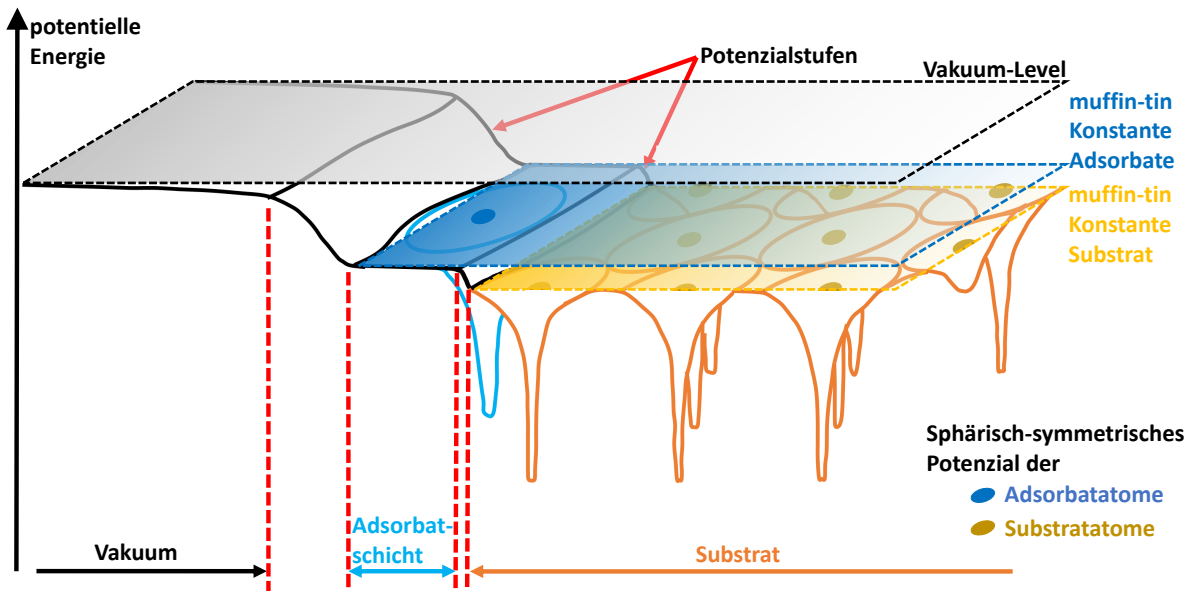


Abbildung 5.6: Darstellung der Potenziellandschaft einer Oberfläche nach der “muffin-tin“-Approximation. Abbildung adaptiert aus [130]. Die Potentiale der einzelnen Atome werden in der “muffin-tin“-Näherung als sphärisch symmetrisch angenommen. Außerdem werden die jeweiligen Sphären mit den “muffin-tin“-Radien charakterisiert, die so definiert sind, dass sich die einzelnen Sphären nicht überlappen. Zwischen den verschiedenen Sphären herrscht ein konstantes Potenzial und am Übergang zum Vakuum kommt es zu einem Potentialsprung. Weitere Details sind im Text angegeben.

dem Elektron und der Oberfläche des Festkörpers, wobei verschiedene Wechselwirkungsmechanismen (Phononen, Plasmonen und elektronische Anregungen) des Elektrons mit den Atomen des oberflächennahen Bereichs zu einem Energieverlust des Elektrons führen [130]. Für die Intensität eines Beugungsreflexes bedeutet dies, dass seine Intensität abnimmt und folglich die Wellenzahl eines Elektrons komplex wird, da seine Wellenamplitude in der ebenen Wellendarstellung gedämpft wird. Zur Beschreibung der Streuthorie in LEED reicht es aus, all diese möglichen Verluste durch eine mittlere freie Weglänge der Elektronen (vgl. Abbildung 5.4 universelle Kurve) [125] zu berücksichtigen [139]. Eine alternative und von CLEED verwendete Darstellung bietet der Imaginärteil $v_{o,i}$ des optischen Potentials, der die starke inelastische Wechselwirkung von LEED-Elektronen in einem Festkörper in die Simulation von theoretischen IV-Kurven mit einbezieht [149]. Stellt man die Intensität der LEED-IV-Kurven in Abhängigkeit von $I(\Delta k_{\perp})$ dar, dann entspricht $v_{o,i}$ der Halbwertsbreite der auftretenden Bragg-Peaks, die wiederum durch die exponentielle Dämpfung der einfallenden Elektronenwelle verbreitert sind [139]. Der Imaginärteil des optischen Potentials liegt bei den meisten strukturellen Untersuchungen mit der Methode LEED-IV oberhalb einer angelegten Elektronenenergie von 30 eV in der Größenordnung von $v_{o,i} \approx 4 \dots 5$ eV [130, 138, 139], was Eindringtiefen der Elektronen von bis zu 10 Å entspricht und vom zu betrachtenden Energiebereich der Elektronen im LEED abhängt [139]. Außerdem wird das Streuproblem durch die Einführung der sphärischen Symmetrie des “muffin-tin“-Potentials vereinfacht, da die Wellenfunktionen, die die Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen, in der Darstellung mit Kugelkoordinaten in einen Radial- und einen Winkelanteil getrennt werden können [130, 149]. Ein weiterer Vorteil, der durch die “muffin-tin“-Approximation eingeführt wird, ist, dass das Problem der Vielfachstreuung in Bereiche innerhalb und außerhalb der “muffin-tin“-Sphären aufgeteilt werden können, so dass die jeweiligen Bereiche unabhängig voneinander von geeigneten Computerprogrammen gelöst werden können. Als Folge dessen muss die Streuung innerhalb der Sphären pro Atomart unabhängig von der Position in der kristallinen Struktur nur einmal gelöst werden, da die Streuung an einem einzelnen Atom bereits die Mehrfachstreuung innerhalb des Atoms mit seinen verschiedenen inneren Elektronen beinhaltet [139]. Zwischen verschiedenen Atomarten wird die Mehrfachstreuung anschließend in den Regionen außerhalb der jeweiligen Sphären behandelt [139].

Konzept der Streuphasen

Die Einführung der sphärischen Potentiale durch die zuvor angesprochene “muffin-tin“-Approximation erlaubt die theoretische Behandlung des Streuprozesses bei der Methode LEED-IV in Kugelkoordinaten, so dass die weitere Beschreibung der Streuung innerhalb der Sphären in Form von Summen über sogenannte Streuphasen δ_l , wobei l die Drehimpulsquantenzahl ist, erfolgen kann. Im Allgemeinen nimmt die Stärke der Streuphasen δ_l mit zunehmenden Wert von l ab (siehe Abbildung 5.7), wodurch einerseits die Rechenzeit zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven minimiert werden kann, indem die Addition bis zu einem charakteristischen Wert l_{\max} eingeschränkt wird, aber andererseits leidet die Qualität der theoretisch berechneten IV-Kurven unter einem zu klein gewählten Wert l_{\max} . Aus einfachen Überlegungen kann ein vernünftiger Wert für l_{\max} mit $l_{\max} = 9$ abgeschätzt werden [130], hängt jedoch von den zu betrachtenden Energien E_{kin} der aufgenommenen LEED-Bilder in der Energieserie und dem “muffin-tin“-Radius R_{mt} der jeweiligen Atome in dem herangezogenen Strukturmodell über $l_{\max} \approx k \cdot R_{\text{mt}}$ ab [130]. Auf die Berechnung der in dieser Arbeit verwendeten Streuphasen zur Aufklärung der atomaren Struktur der jeweiligen Oberflächenlegierungen und Adsorbatsysteme wird in einem späteren Abschnitt 5.3.4 näher eingegangen.

Streuung an einem Atom

Aus den Streuphasen δ_l kann in der Drehimpulsbasis ein Streuoperator \hat{t} für die Streuung von sphärischen Wellen an einem Atom angegeben werden. Solange für die Drehimpulsquantenzahlen die Werte $0 \leq l \leq l_{\max}$ und $-l \leq m \leq l$ vorausgesetzt werden, nimmt der Streuoperator \hat{t} die Dimension $D = (l_{\max} + 1)^2$ an [139]. Im Fall der elastischen Streuung ist die Darstellung des Streuoperators \hat{t} in der (l, m) -Basis in m entartet und besitzt in seiner Matrixdarstellung aufgrund der Drehimpulserhaltung lediglich Diagonaleinträge [139]. Die einzelnen Koeffizienten der Darstellung des Streuoperators \hat{t} sind dann durch die Streuphasen δ_l eindeutig über folgende Gleichung festgelegt [130, 139]:

$$\hat{t}_l = -\frac{\hbar^2}{2m_e k} \sin \delta_l e^{i\delta_l} \quad (5.20)$$

Streuung an mehreren Atomen

Bei der Erweiterung des Streuproblems von einem einzelnen Atom auf ein geordnetes Gitter von Punktstreuern, wird die Mehrfachstreuung einbezogen, indem eine aus dem Atom i austretende sphärische Welle in Bezug auf die Position eines anderen Atoms j in der Einheitszelle der kristallinen Struktur erweitert wird. In den gängigen LEED-IV-Programmen wird dies mithilfe von Propagatoren oder Green-Funktionen \hat{G}^{ji} bewerkstelligt [139]. Zur Vereinfachung der zu betrachtenden Mehrfachstreuung werden dazu die Propagatoren auf derselben Basis wie die \hat{t} -Matrizen für die Streuung an einem einzelnen Atom dargestellt, so dass die Mehrfachstreuung als eine Abfolge von mehreren Streupfaden interpretiert werden kann. Die alternierenden Streu- und Ausbreitungsereignisse der Elektronen zwischen unterschiedlichen Atomen kann schließlich durch eine Matrixmultiplikation ausgedrückt werden. Die Summe über alle Streupfade, die am Atom n enden, werden mit dem Operator \hat{T}^n bezeichnet und können für die in einer Einheitszelle der kristallinen Struktur zu betrachtenden N Atome in folgende N Gleichungen geschrieben werden [139, 153]:

$$\begin{aligned} \hat{T}^1 &= \hat{t}^1 &+ \hat{t}^1 \hat{G}^{12} \hat{T}^2 &+ \hat{t}^1 \hat{G}^{13} \hat{T}^3 &+ \dots &+ \hat{t}^1 \hat{G}^{1N} \hat{T}^N \\ \hat{T}^2 &= \hat{t}^2 \hat{G}^{21} \hat{T}^1 &+ \hat{t}^2 &+ \hat{t}^2 \hat{G}^{23} \hat{T}^3 &+ \dots &+ \hat{t}^2 \hat{G}^{2N} \hat{T}^N \\ \hat{T}^3 &= \hat{t}^3 \hat{G}^{31} \hat{T}^1 &+ \hat{t}^3 \hat{G}^{32} \hat{T}^2 &+ \hat{t}^3 &+ \dots &+ \hat{t}^3 \hat{G}^{3N} \hat{T}^N \\ &\vdots &&\vdots &&\vdots \\ \hat{T}^N &= \hat{t}^N \hat{G}^{N1} \hat{T}^1 &+ \hat{t}^N \hat{G}^{N2} \hat{T}^2 &+ \hat{t}^N \hat{G}^{N3} \hat{T}^3 &+ \dots &+ \hat{t}^N \end{aligned} \quad (5.21)$$

In einem Streupfad bestehend aus mehreren Streu- und Ausbreitungsereignissen kann dasselbe

Atom mehrmals auftreten, mit der Ausnahme, dass dasselbe Atom in einem Streupfad nicht direkt hintereinander vorkommen darf. Diese spezielle Art der Mehrfachstreuung, bei der dasselbe Atom mehrmals direkt hintereinander im Streupfad steht, würde einer Mehrfachstreuung innerhalb eines einzelnen Atoms entsprechen und ist bereits in der Formulierung des Streuoperators \hat{t} des einzelnen Atoms enthalten [139].

Aus dem vollständigen Satz von Matrizen \hat{T}^n kann die Gesamtstreuamplitude bestimmt werden. Die Lösung des Gleichungssystems aus Gleichung (5.21) lässt sich nach [139] folgendermaßen angeben:

$$\begin{pmatrix} \hat{T}^1 \\ \hat{T}^2 \\ \hat{T}^3 \\ \vdots \\ \hat{T}^N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{I} & -\hat{t}^1 \hat{G}^{12} & -\hat{t}^2 \hat{G}^{13} & \dots & -\hat{t}^1 \hat{G}^{1N} \\ -\hat{t}^2 \hat{G}^{21} & \hat{I} & -\hat{t}^2 \hat{G}^{23} & \dots & -\hat{t}^2 \hat{G}^{2N} \\ -\hat{t}^3 \hat{G}^{31} & -\hat{t}^3 \hat{G}^{32} & \hat{I} & \dots & -\hat{t}^3 \hat{G}^{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ -\hat{t}^N \hat{G}^{N1} & -\hat{t}^N \hat{G}^{N2} & -\hat{t}^N \hat{G}^{N3} & \dots & \hat{I} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \hat{t}^1 \\ \hat{t}^2 \\ \hat{t}^3 \\ \vdots \\ \hat{t}^N \end{pmatrix} \quad (5.22)$$

mit den Einheitsmatrizen \hat{I} . Die vom verwendeten LEED-IV-Programm zu invertierende Matrix auf der rechten Seite von Gleichung (5.22) wird allgemein als Streu-Matrix bezeichnet und kann für jedes beliebig angenommene Strukturmodell zur Aufklärung der atomaren Struktur mit LEED-IV konstruiert werden. Die zur Strukturaufklärung nötigen Informationen über die chemische Zusammensetzung des zu untersuchenden Materialsystems gehen in die einzelnen atomaren Streuoperatoren \hat{t}^n ein und die jeweilige strukturelle Anordnung mit den einzelnen Positionen der Atome innerhalb der zu betrachtenden Einheitszelle werden über die Propagatoren \hat{G}^{ji} bestimmt [139].

Die rechnerische Herausforderung in der dynamischen Streutheorie zu LEED besteht hauptsächlich in der Inversion dieser Streu-Matrix, die für jedes eigenständige Strukturmodell bei jedem zu betrachtendem Energieschritt der Energieserie vom Programm CLEED durchgeführt werden muss. Die Dimension dieser Streu-Matrix hängt einerseits von der Anzahl N der Atome in der zu betrachtenden strukturellen Modellgeometrie ab, wobei lediglich die Anzahl der Atome in einer Einheitszelle betrachtet werden muss, da durch die Gitterperiodizität von Bravais-Gittern die Atome außerhalb der Einheitszelle vorgegeben sind, und zusätzlich noch von der maximalen Drehimpulsquantenzahl l_{\max} der in die Berechnung eingehenden Streuphasen der verschiedenen Atome und berechnet sich schließlich nach folgender Gleichung $D = N(l_{\max} + 1)^2$ [139].

Lagen-Streu-Matrix

Die Berechnung wird zudem weiter vereinfacht, wenn wie im Fall von Einkristallen, die in vielen Fällen als Substrate für die Abscheidung von Adsorbatatomen verwendet werden, sich Atomlagen in der vorgegebenen Struktur periodisch wiederholen, indem eine Aufteilung des Streuproblems in Streuungen innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten erfolgt. Die Streuung innerhalb einer Lage bietet zudem den Vorteil, dass sie nur einmal pro auftretendem Lagentyp in Analogie zur Streuung innerhalb und zwischen eines Atoms berechnet werden muss. Die entsprechende Lagen-Streu-Matrix für die Streuung an einer einzelnen Atomlage wird auf gleiche Art und Weise wie die Mehrfachstreuung an mehreren Atomen berechnet [130].

Streuung zwischen unterschiedlichen Atomlagen

Zur Berechnung der Streuung von niederenergetischen Elektronen zwischen atomar unterschiedlich aufgebauten Lagen existieren in der Literatur für die Methode LEED-IV grundsätzlich mehrere Ansätze [139], von denen das Programm CLEED die von J.B. Pendry eingeführte Methode des "Layer-Doubling" [135] verwendet. Bei dieser Methode werden die zu betrachtenden Streu-Matrizen für eine große Abfolge von identischen Lagen in der vorgegebenen Struktur in einer iterativen Art und Weise dargestellt und schließlich mehrere Atomlagen zu einer einzigen Lagen-Streu-Matrix zusammengefasst. Insbesondere bietet sich diese Methode aufgrund der vorhandenen Periodizität des Volumens senkrecht zur Oberfläche für Lagen einer sauberen Ober-

fläche eines Substrats an, deren Atome keinen Umordnungsprozessen aufgrund einer gebildeten Rekonstruktion unterliegen. Die Konstruktion des oberflächennahen Bereichs in der Deckschicht von CLEED wird dementsprechend als eine endliche Platte modelliert, da die Informationstiefe von Elektronen bei der Methode LEED endlich ist [139], so dass tiefliegende atomare Schichten oder Lagen unterhalb des mit LEED sondierbaren Bereichs zur Berechnung der Streuintensität nicht betrachtet werden müssen.

Streuung an mehreren Bravaisgittern

Eine weitere Methode, die im Programmpaket CLEED implementiert ist, ist die von M.A. van Hove und S.Y. Tong entwickelte “Combined Space“-Methode [136, 154]. Bei dieser Methode werden die Vorzüge, die die Darstellung von ebenen Wellen und die Darstellung von sphärischen Symmetrien mit sich bringen, miteinander kombiniert [139]. Die Streuung von mehratomigen Strukturen in ihren Einheitszellen, bei denen unterschiedliche Lagenabstände, die allerdings nicht zu klein werden dürfen, auftreten, werden bei dieser Methode am zeiteffizientesten und effektivsten in der ebenen Wellendarstellung berechnet [139].

5.3.2 Thermische Schwingungen der Atome

In der bisherigen Behandlung der dynamischen Streutheorie zu LEED wurde lediglich ein starres Gitter bestehend aus einzelnen Atomen an definierten Positionen innerhalb der Einheitszelle der zu betrachtenden Struktur angenommen. Aufgrund einer endlichen Proben temperatur – die vorgenommenen Messungen innerhalb dieser Arbeit zur Aufklärung der einzelnen atomaren Strukturen wurden allesamt bei Raumtemperatur durchgeführt – und der damit verfügbaren thermischen Energie vollführen die Atome in der kristallinen Struktur Schwingungen um ihre ideale Atomposition bzw. der Gleichgewichtslage im atomaren Gitter aus, wobei die jeweilige Amplitude dieser Gitterschwingungen stark von der Temperatur des Festkörpers abhängt [139]. Dies führt dazu, dass bei der Beugung von niederenergetischen Elektronen an einer Festkörperoberfläche, deren Atome zudem aus ihrer nominellen Gleichgewichtslage ausgelenkt sind, eine Phasenunsicherheit entsteht, die die Wellenamplitude der gestreuten Elektronen zusätzlich dämpft [130, 139]. In den zu betrachtenden LEED-IV-Kurven hat die Dämpfung der Wellenamplitude einen zusätzlichen Einfluss auf die jeweiligen Höhen und Breiten der Intensitätsmaxima und wird in konventionellen Simulationsprogrammen, die theoretische IV-Kurven ausgeben, durch eine Oberflächen-Debyetemperatur und einem Beitrag zum optischen Potential berücksichtigt [139].

In der dynamischen Streutheorie wird dieser thermisch induzierte Effekt durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor F_{DW} einbezogen, indem die kohärente Streuamplitude bzw. die Intensität der Streuung nach folgender Gleichung $I = F_{\text{DW}}I_0$ abgeschwächt wird [139]. Dabei bezeichnet die Größe I_0 die eingestrahlte Intensität des Elektrons vor dem Beugungsprozess. Mit dem Impulsübertrag $\Delta\vec{k}$ und für kleine mittlere quadratische Auslenkungen aus der Idealposition $\langle \Delta |\vec{r}|^2 \rangle$ kann der Debye-Waller-Faktor geschrieben werden als [4]:

$$F_{\text{DW}} = e \left(-|\Delta\vec{k}|^2 \langle \Delta |\vec{r}|^2 \rangle \right) \quad (5.23)$$

Die folgende Darstellung der isotropen mittleren Verschiebung von Atomen wurde im Laufe der Rechnungen zu LEED innerhalb des Programms CLEED in dieser Arbeit verwendet [139, 149]:

$$\langle \Delta |\vec{r}|^2 \rangle = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2} = \sqrt{3} \Delta r^2 \quad (5.24)$$

wobei keine separate Verschiebung für die drei kartesischen Koordinaten x , y und z ausgedrückt werden kann, sondern die kartesischen Koordinaten werden gleich behandelt [139, 149]. Würde man hingegen nicht-isotrope mittlere Verschiebungen verwenden, dann führt dies zu nicht-diagonalen Streu-Matrizen, die durch aufwendige und Zeit-raubende Prozesse diagonalisiert werden müssten. Des Weiteren wurden für die Aufklärung der atomaren Strukturen, die aus

unterschiedlichen chemischen Elementen aufgebaut waren, unterschiedliche mittlere Verschiebungen für die jeweiligen Atomsorten verwendet. Dabei wurde jedoch nicht zwischen Atomen auf Symmetrie-äquivalenten und nicht-Symmetrie-äquivalenten Positionen unterschieden.

5.3.3 Der R_P -Faktor nach Pendry

Bei der Bestimmung der atomaren Struktur von Festkörperoberflächen mittels der Analyse-methode LEED-IV werden extrahierte IV-Kurven aus dem Elektronenbeugungsexperiment, die als experimentelle IV-Kurven bezeichnet werden, mit aus Modellgeometrien berechneten Intensitätsmodulationen, den sogenannten theoretischen IV-Kurven, verglichen. Die Suche nach der besten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie führt schließlich zu einer Suche nach der optimalen Modellgeometrie, die die experimentellen IV-Kurven innerhalb des dynamischen Streufomalismus am besten wiedergibt [139]. Um dabei den Grad der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen IV-Kurven zu quantifizieren, werden etablierte Suchalgorithmen automatisiert und die qualitative Übereinstimmung wird durch eine einzelne charakteristische Zahl, die zudem von den computergestützten Algorithmen ausgewertet und letztendlich optimiert werden kann, ausgedrückt. Solche Zahlen werden Zuverlässigkeitsfaktoren genannt und werden aufgrund dessen in der Literatur zu LEED auch als R-Faktoren (reliability factor = R-Faktor) bezeichnet [139, 155].

Der in dieser Arbeit verwendete R-Faktor war der in der Fachwelt zu LEED-IV bereits anerkannte R-Faktor nach J.B. Pendry [155], der im Folgenden näher erläutert wird und weiterhin in der Kurzform mit R_P geschrieben wird. Die grundlegende Idee hinter dem Ansatz des R_P -Faktors nach Pendry besteht darin, dass beim Vergleich zweier IV-Kurven mit ihren jeweiligen charakteristischen Intensitätsmodulationen der Kurvenverläufe nicht den absoluten Intensitäten die meiste Gewichtung zukommt, sondern das Hauptaugenmerk wird auf die relative Lage der Maxima und Minima bezüglich der Energie der Elektronen gelegt. Der Schwerpunkt dieser Betrachtung liegt folglich auf der Anzahl und dem Vorhandensein von dynamischen und kinematischen Peaks in den jeweiligen IV-Kurven, unabhängig von deren einzelnen Peakhöhen [4].

Zur Lösung der R-Faktoren-Problematik hat J.B. Pendry mathematisch die Verwendung der logarithmischen Ableitung vorgeschlagen [155], die insbesondere empfindlich auf die Positionen der Extrema ist, aber gleichzeitig unempfindlich auf die Intensität der zugehörigen Extremalwerte.

$$L(E) = \frac{\frac{dI(E)}{dE}}{I(E)} \quad (5.25)$$

Für den Fall, dass die IV-Kurven Nullstellen besitzen, also $I(E) = 0$ wird, divergiert die Funktion $L(E)$ aus Gleichung (5.25). Da im Allgemeinen nicht ausgeschlossen werden kann, dass eine IV-Kurve aus dem Experiment bei einer bestimmten Energie oder auf einem ausgedehnten Energiebereich keinen oder einen vergleichsweise sehr niedrigen Intensitätswert im Vergleich zum Untergrund besitzt, hat J.B. Pendry die Y -Funktion eingeführt [155], um der Möglichkeit von auftretenden Singularitäten in der Berechnung von R_P -Faktoren vorzubeugen.

$$Y(E) = \frac{L(E)}{1 + v_{o,i}^2 L(E)^2} \quad (5.26)$$

Hierbei ist $v_{o,i}$ der Imaginärteil des optischen Potentials aus der zuvor beschriebenen "muffintin"-Approximation, der der Breite der Peaks in den IV-Kurven entspricht (siehe Abschnitt 5.3.1).

Die Definition des R-Faktors nach J.B. Pendry für den Wert von R_P lautet dann wie folgt [155]:

$$R_P = \frac{\int (Y_{\text{exp}}(E) - Y_{\text{theo}}(E))^2 dE}{\int (Y_{\text{exp}}(E)^2 + Y_{\text{theo}}(E)^2) dE} \quad (5.27)$$

wobei die beiden Indizes *exp* und *theo* jeweils die experimentellen und theoretischen IV-Daten, die in den Vergleich eingehen, bezeichnen.

Betrachtet man Gleichung (5.27), so geht R_P , der im Bereich $0 \leq R_P \leq 2$ definiert ist [148], gegen Null, je besser die Übereinstimmung zwischen der theoretischen Modellgeometrie und der atomaren Anordnung aus dem Experiment ist. Für unkorrelierte Daten tendiert der R_P -Faktor gegen den Wert 1 und nimmt schließlich bei antikorrelierten Daten den Wert 2 an [156].

Der Tatsache, dass absolute Intensitäten durch die dynamische Streutheorie mit ihren vorhandenen Näherungen weitaus schwieriger zu reproduzieren sind als lediglich der qualitative Verlauf der Kurven, wird durch die Unempfindlichkeit von R_P auf Peakhöhen Rechnung getragen. Darüber hinaus werden Unsicherheiten aus dem Experiment, wie eine Verfälschung der Intensität durch Inhomogenitäten des Leuchtschirms oder der Verarbeitung von komprimierten JPG-Bildern zur Intensitätsextraktion, kompensiert [4].

Eine weitere schwerwiegende Problematik, die bei der Berechnung des R_P -Faktors auftreten kann und große Auswirkungen auf den Wert des R-Faktors selbst hat, stellt das Rauschen in den experimentellen Daten dar [139]. Um den Einfluss des Rauschens aus dem Experiment zu minimieren, werden die experimentellen Daten geglättet und zudem vom Programm CLEED die experimentellen und theoretischen IV-Kurven intern mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite $v_{o,i}$ gefaltet, bevor sie miteinander verglichen werden. Diese Faltung stellt keine Verfälschung der relevanten Daten dar, da sowohl theoretische als auch die experimentellen IV-Kurven gleichermaßen gefaltet werden [139] und nach dem Vergleich der IV-Kurven die Faltung wieder rückgängig gemacht wird. Trotz einer solchen Glättung und Faltung ist die Berechnung des R_P -Faktors für Kurvenverläufe, bei denen die Intensität über einen großen Energiebereich sehr gering ist oder sogar in Ausnahmefällen vollständig verschwindet, schwierig. Dennoch hat sich die Anwendung des R-Faktors nach Pendry im Vergleich zu anderen in der Vergangenheit vorgeschlagenen R-Faktoren [139] in den LEED-IV-Analysen durchgesetzt und ist der am häufigsten verwendete R-Faktor bei der Analyse der LEED-IV zur Bestimmung der atomaren Struktur.

Der Gesamt-R-Faktor R_P^{tot} einer bestimmten Datenmenge und einer bestimmten Modellgeometrie eines Strukturvorschlags wird berechnet, indem die R-Faktoren jeder einzelnen in den Strukturvergleich eingehenden n IV-Kurven R_P^n , gemittelt werden. Ein geeignetes Maß für die Gewichtung der einzelnen IV-Kurven stellt der einzelne Energiebereich ΔE^n , auf dem die einzelnen in den Vergleich eingehenden IV-Kurven existieren, dar [139].

$$R_P^{\text{tot}} = \frac{\sum_{n=1}^N \Delta E^n R_P^n}{\sum_{n=1}^N \Delta E^n} \quad (5.28)$$

Zusätzlich zum R_P -Faktor schlug J.B. Pendry eine weitere Methode vor, um die erhaltenen R_P -Faktoren, nach der statistischen Signifikanz, zu beurteilen [155]. Der daraus resultierende doppelte Zuverlässigkeitsfaktor wird als R_R -Faktor bezeichnet und berechnet sich wie folgt [139]:

$$R_R = \frac{\text{var}(R_P)}{R_P} \approx \sqrt{\frac{8v_{o,i}}{\sum_{n=1}^N \Delta E^n}} \quad (5.29)$$

Der R_R -Faktor wird auch als relative Schwankung bezeichnet und sollte für eine zuverlässige Strukturanalyse kleiner als 0.2 sein [139].

Beim Vergleich von verschiedenen Strukturmodellen untereinander, ermöglicht der eingeführte R_R -Faktor die Ableitung eines Kriteriums, ob ein Modell als unwahrscheinlich eingestuft werden kann und folglich aus der Suche nach der optimalen Modellgeometrie aussortiert wird. Dazu wird folgende Gleichung angewendet [139]:

$$R_P > (1 + R_R) R_P^{\text{min}} \quad (5.30)$$

wobei R_P^{min} der kleinste erhaltene R_P -Faktor für das beste Modell der zu bestimmenden Struktur eines Materialsystems ist [139]. Dieses Kriterium wird außerdem dazu verwendet, um Fehlerbalken für die einzelnen Modellparameter abzuschätzen [155], wobei R_P als Funktion des jeweiligen Parameterwertes in unmittelbarer Nähe zum Optimum berechnet wird. Die anderen Modellparameter sollten zu diesem Zweck auf ihrem Parameterwert festgehalten werden. Ähnliche Über-

legungen von G. Held, unter der Annahme, dass der R_p -Faktor in der Nähe seines auftretendem Minimums quadratisch variiert [139, 157], liefern Fehlerbalken für die Strukturanalyse mit dem Programm CLEED.

5.3.4 Berechnung der Streuphasen δ_l

Die in Abschnitt 5.3.1 zuvor geschilderte näherungsweise Berechnung von LEED-Intensitäten in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen für die theoretischen IV-Kurven einer Modellgeometrie erfordert die Berechnung der Streuphasen δ_l (Phase shifts), die in der vorliegenden Arbeit mit dem Programmpaket von A. Barbieri und M.A. van Hove [158] erzielt wurden. Da das aus dem LEED-IV Programm CLEED ausgelagerte δ_l -Programm über eine eigene Dokumentation [158] verfügt, wird an dieser Stelle nur kurz auf die benötigten Eingaben und die zum Erhalt der Streuphasen nötigen vier Rechenschritte eingegangen.

Element	Z	Elektronenkonfiguration	α	R_{mt} (Å)	Methode
Si	14	[Ne]3s ² 3p ²	0.72751	1.10 [159, 160]	HF
Sn	50	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	0.70069	1.40 [161, 162]	HF
La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	0.69898	1.75 [9]	HF
Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	0.69845	1.75 [9][4]	LDA
Pt	78	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	0.69306	0.95 [163]	HF
Au	79	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	0.69301	1.38 [164]	HF

Tabelle 5.1: Inputparameter für die Berechnung der Streuphasen δ_l bei der “muffin-tin“-Approximation. Die Parameterwerte für den statistischen Austauschparameter α wurden aus den Veröffentlichungen von K. Schwarz [151, 152] übernommen. Die Wahl der “muffin-tin“-Radien R_{mt} ist durch Literaturreferenzen gekennzeichnet und zudem ist die Methode angegeben, nach der die Streuphasen δ_l berechnet wurden (HF oder LDA). Weiterführende Details zur Berechnung der Streuphasen δ_l sind im Text angegeben.

In einem ersten Schritt wird für alle unterschiedlichen Elemente, für die die Streuphasen in einer vorgeschlagenen Modellgeometrie berechnet werden sollen, eine selbstkonsistente Berechnung von Atomorbitalen durchgeführt, die als Ergebnis die radiale Ladungsdichteverteilung liefert [158]. Hierzu wird vom Programm separat für jedes einzelne Atom in einer Struktur die Dirac-Gleichung [165] gelöst. Als Eingabe werden lediglich die Kernladungszahlen Z der unterschiedlichen Elemente und die jeweiligen Elektronenkonfigurationen bzw. die Besetzungszahlen der Ein-Elektronenzustände $|nj\rangle$ benötigt, wobei n die Hauptquantenzahl ist und j die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses, die sich mit der Bahndrehimpulsquantenzahl l und der Spinquantenzahl s über $j = l \pm s$ ergibt. Diese Zustände sind $(2j + 1)$ -fach entartet. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter für die jeweiligen Elemente einer Modellgeometrie sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Im Normalfall wird die Berechnung ohne Näherung für die Austauschwechselwirkung im Hartree-Fock-Algorithmus (HF) durchgeführt. Für den speziellen Fall eines Ce-Atoms wurde die Lokale Dichtenäherung (LDA) verwendet, da das Programm aufgrund der starken Vermischung der $4f$ -Niveaus in der HF-Näherung Fehlermeldungen ausgibt (siehe [4]).

Beim zweiten Schritt werden die vollständigen “muffin-tin“-Potenziale nach der Methode von L.F. Mattheiss [166] konstruiert. Die dazu nötigen Eingaben sind: (i) ein Strukturmodell mit allen inäquivalenten Atomen in der Einheitszelle der atomaren Struktur, (ii) ein Wert für den Parameter α (entnommen aus [151, 152]) für das $X\alpha$ -Austauschpotenzial eines jeden Atoms in der Einheitszelle der Struktur und (iii) der “muffin-tin“-Radius R_{mt} für jedes Element in der Berechnung [158]. Die in Tabelle 5.1 angegebenen Werte für die jeweiligen “muffin-tin“-Radien R_{mt} eines chemischen Elements wurden aus Veröffentlichungen übernommen.

Im dritten Schritt werden anschließend die Streuphasen δ_l berechnet. Dazu löst das Programm die Schrödinger-Gleichung mit den “muffin-tin“-Potenzialen (aus Schritt 2) innerhalb der “muffin-tin“-Sphären und stimmt die Radialwellenfunktionen auf die Lösung in den Regionen mit konstantem Potenzial zwischen den Sphären ab [158].

Im vierten und letzten Schritt werden auftretende Diskontinuitäten entfernt, da die Streuphasen

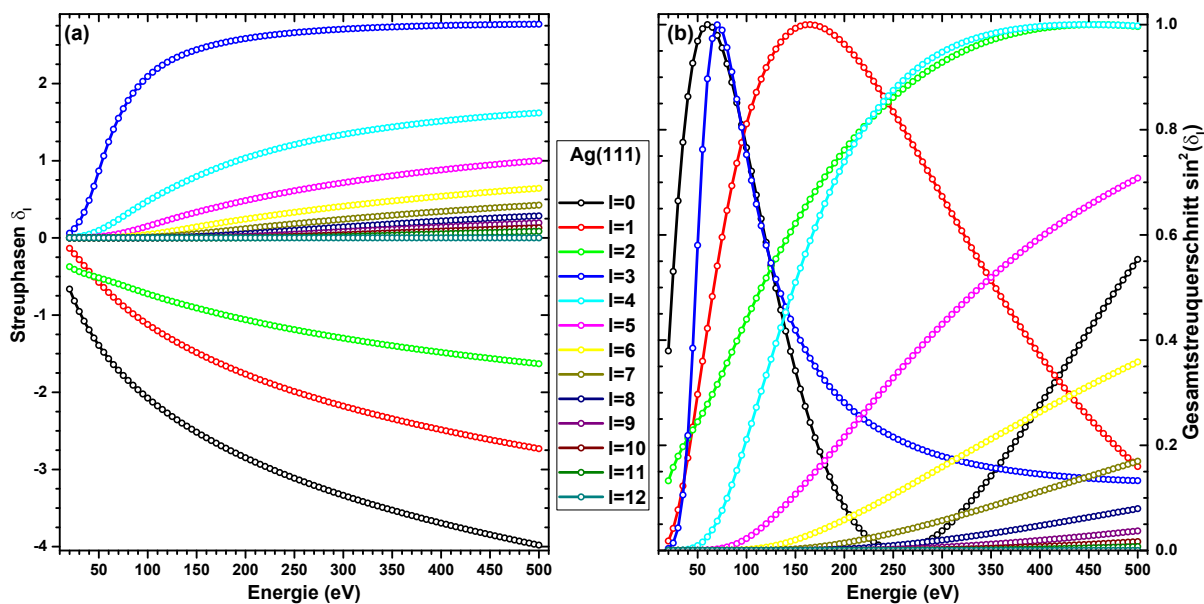


Abbildung 5.7: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Ag-Atom der Ag(111)-Oberfläche. (a) Berechnete Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

δ_l modulo π definiert sind [158]. Die so erhaltenen Streuphasen können anschließend im Programmpaket CLEED zur Berechnung und Simulation der theoretischen IV-Kurven verwendet werden [149]. In Abbildung 5.7 sind die Streuphasen δ_l zusammen mit ihrem Gesamtstreuquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie am Beispiel eines Ag-Atom in der *fcc*-Struktur einer Ag(111)-Oberfläche aufgetragen. Die anderen in dieser Arbeit verwendeten Streuphasen für die untersuchten intermetallischen Oberflächenlegierungen und die betrachteten Adsorbatsysteme können im Anhang A.1 eingesehen werden.

5.3.5 Aufbau eines Strukturmodells und die Parameterkategorien in CLEED

Eine der größten Herausforderungen der Oberflächenkristallographie mit LEED-IV bleibt immer noch die Konstruktion eines geeigneten Strukturmodells, das der exakten atomaren Umgebung aus dem Experiment möglichst sehr nahe kommt [139]. Oftmals ist es dabei hilfreich im Vorfeld der zeitaufwendigen Berechnungen der theoretischen IV-Kurven innerhalb des Streuformalismus auf Informationen zurückzugreifen, die die Anzahl der prinzipiell möglichen Strukturmodelle eingrenzt. Solche Informationen können bereits aus anderen oberflächensensitiven Charakterisierungsmethoden gewonnen werden, insofern diese Analysemethoden an das zu untersuchende Probensystem, von dem die jeweilige atomare Struktur bestimmt werden soll, angewendet wurden. Zu den wichtigen Parametern zählen neben der Stöchiometrie, die beispielsweise mittels der Auger-Elektronen-Spektroskopie (siehe Abschnitt 4.3) bestimmt werden kann, auch Symmetrieeigenschaften der zu untersuchenden Kristallstruktur aus einzelnen LEED-Bildern oder großflächigen RTM-Aufnahmen mit einer nachträglichen Fouriertransformation des gesamten aufgenommenen Bildes der Oberflächenstruktur. Ebenfalls hilfreich ist es strukturell sehr ähnliche Oberflächensysteme zu betrachten, deren atomarer Aufbau beispielsweise mittels Röntgenbeugung (XRD) bereits untersucht wurde.

In den folgenden Unterabschnitten wird zuerst auf den allgemeinen Aufbau eines Strukturmodells bei der Eingabe in das Programm CLEED eingegangen, bevor die zur Beschreibung der experimentellen Geometrie nötigen geometrischen Parameter und die Programm-internen nicht-geometrischen Parameter vorgestellt werden.

Aufbau eines Strukturmodells in CLEED

In dem Programm CLEED besteht ein Strukturmodell aus einer Liste von Atomen i mit ihren jeweiligen kartesischen Koordinaten (x_i , y_i und z_i) und dem Zusatz um welches Element es sich bei Atom i handelt, damit die zur Berechnung der Streuintensität nötigen Streuphasen aus Abschnitt 5.3.4 für das jeweilige Atom in der dynamischen Streutheorie verwendet werden [4, 149]. Die Liste enthält dabei nur Atome aus der zu untersuchenden Einheitszelle und wird mit der Angabe der Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und $\vec{c} \equiv \vec{a}_3$ im Realraum über die Gitterperiodizität von Bravais-Gitter sowohl lateral als auch vertikal periodisch fortgesetzt (siehe Abschnitt 5.2.1). Das Strukturmodell wird dabei innerhalb des Programms in zwei Teile gegliedert, wobei hiermit unterschieden wird, ob ein Atom dem Volumenanteil oder der Deckschicht angehört [149]. Atome, die dem Volumenanteil zugeschrieben werden, werden vom verwendeten Programm durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in der Ebene und $\vec{c} \equiv \vec{a}_3$ vertikal in die Richtung von der Oberfläche weg periodisch wiederholt. Dabei genügt es die Atome in der jeweiligen (1×1) -Einheitszelle anzugeben [149]. Diese Atome im Volumenanteil werden als fix betrachtet, deren x -, y - und z -Koordinate während der Optimierungsprozedur nicht vom Programm verändert wird. Bei den Atomen in der Deckschicht hingegen werden die Adsorbatatome zusammen mit einigen Lagen des periodisch fortgesetzten Volumenanteils beschrieben. Hierbei ist es nicht ausreichend die (1×1) -Einheitszelle anzugeben, sondern es müssen die Atome angegeben werden, die sich in der Überstruktur-Einheitszelle befinden [149]. Diese Atome werden durch die beiden Überstrukturvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , die aus der Überstrukturmatrix \mathcal{M} und den Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 berechnet werden (siehe Abschnitt 5.2.1), seitlich über die Gitterperiodizität von Bravais-Gittern fortgesetzt. Im Allgemeinen sind die Atome, die der Deckschicht angehören frei beweglich und können vom Programm in ihren x -, y - und z -Koordinaten variiert und schließlich optimiert werden. Die Anzahl der freien Parameter kann dabei durch Definitionen bzw. Einschränkungen reduziert werden, falls die vorhandenen Symmetrien (Rotation und Spiegelung) in einer gegebenen Kristallstruktur berücksichtigt werden sollen. Dazu werden entweder Symmetrieeigenschaften dem Programm mitgeteilt oder die einzelnen Koordinaten werden in Bezug auf anderen Koordinaten formuliert, um zu verhindern, dass Symmetrien gebrochen werden [4, 149].

Parameterkategorien

Innerhalb von CLEED lassen sich die nötigen Parameter zur theoretischen Behandlung des Streufomalismus in zwei Klassen unterteilen, indem geometrische und nicht-geometrische Parameter betrachtet werden [149]. Die zuvor genannten x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht von CLEED werden im Folgenden als geometrische Parameter geführt. Neben diesen freien und vom Programm automatisch innerhalb der Strukturoptimierung veränderbaren Parametern zählen die Gitterkonstanten a und c ebenfalls zu den geometrischen Parametern, die jedoch während einer Struktursuche als feste Parameter vorgegeben sind. Die beiden Parameter a und c können außerhalb der Strukturoptimierung verändert werden, was jedoch eine neue Struktursuche bedingt [167]. Der nötige Satz von Parametern zur theoretischen Berechnung der IV-Kurven innerhalb von CLEED wird um sogenannte nicht-geometrische Parameter erweitert. Zu den nicht-geometrischen Parametern zählen der Azimut- und der Polarwinkel ϑ_i und φ_i (siehe Abbildung 5.5), die entweder als freie Parameter in die Struktursuche aufgenommen werden und dann dementsprechend durch das Programm optimiert werden oder bei fest vorgegebenen Werten festgehalten werden und dementsprechend nicht optimiert werden [149]. Die Klasse der nicht-geometrischen Parameter wird um die Parameter den Real- und Imaginärteil des optischen Potenzials $v_{o,r}$ und $v_{o,i}$ (siehe Abschnitt 5.3.1) und dem Quadrat der temperaturbedingten durchschnittlichen Auslenkung Δr der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtslage (siehe Abschnitt 5.3.2) erweitert. Diese Parameter gelten sowohl für den Volumenanteil als auch für die Deckschicht gleichermaßen und sind fest durch die Eingabe vorgegeben [149].

Ein weiterer Parameter, der dem Programm CLEED mitzuteilen ist, ist der Parameter l_{\max} , bis zu welcher Drehimpulsquantenzahl l die Streuphasen δ_l aus Abschnitt 5.3.4 in den jeweiligen Berechnungen berücksichtigt werden sollen [149]. Dieser Wert wurde mithilfe der Abbildungen

zu den jeweiligen Gesamtstreuquerschnitten gewählt, um einerseits so wenige Informationen wie möglich zu verlieren, aber auf der anderen Seite die Rechenzeit so gering wie möglich zu halten.

5.3.6 Die Suchstrategie und Parameteroptimierungen in CLEED

Die Optimierung der jeweiligen Modellparameter einer atomaren Struktur mit der Methode LEED-IV lässt sich mit dem eingeführten R_P -Faktor aus Abschnitt 5.3.3 zu einem Optimierungsproblem für die Strukturanalyse umschreiben [139]. Die Suche nach dem globalen R_P -Faktor-Minimum, bei dem die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für ein Strukturmodell auf dem gesamten Parameterraum existiert, lässt sich in ein Verfahren, das aus zwei Teilen besteht, unterteilen. Einen Teil nimmt dabei das automatisierte Optimierungsverfahren ein, das aufgeteilt ist in drei Programmabläufe bei CLEED [149]: (i) Berechnung der theoretischen IV-Kurven für gegebene Anfangsparameter, (ii) Quantifizierung des R_P -Faktors der Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven und (iii) Verwaltung eines Downhill-Simplex-Algorithmus [4]. Der Simplex-Algorithmus dient dabei zur Variation der freien Parameter, um das vorrangige Ziel des Auffindens des globalen Minimums des R_P -Faktors im gesamten Parameterraum zu erreichen. Der Parameterraum des zu untersuchenden Oberflächensystems kann dabei je nach Anzahl der einzelnen Parameter und je nach der zu betrachtenden Komplexität einer Modellgeometrie eine Vielzahl an lokalen Minima aufweisen, die die Suche nach dem globalen Minimum erschweren. Ein zweiter Teil, die sogenannte Suchstrategie, umfasst die Suche nach dem globalen R_P -Faktor-Minimum durch eine mehrmalige Wiederholung der Optimierungsabläufe unter Variation der festen Parameter und Einstellungen, auf die der Simplex-Algorithmus keinen direkten Zugriff besitzt. Diese zwei angesprochenen Teile sollen im Folgenden näher betrachtet werden und stützen sich auf Beschreibungen aus der Dissertation von G. Held [139] und der internen Dokumentation des Programms CLEED [149].

Die automatisierte Optimierungsprozedur

Die Aufgabe, das globale Minimum und nicht ein lokales Minimum des R_P -Faktors in einem hochdimensionalen Parameterraum zu finden, wird durch numerische Optimierungsverfahren gelöst [139, 168, 169]. Die heutzutage existierenden Verfahren können unterteilt werden in Methoden, die das der Startgeometrie am nächsten liegende lokale Minimum im Parameterraum ermitteln, und Methoden, die das globale Minimum im Parameterraum relativ zuverlässig lokalisieren können [149]. Der in CLEED implementierte Downhill-Simplex-Algorithmus stellt eine der letzteren Optimierungsmethoden dar [139, 169, 170], der zwar langsamer, aber dafür wesentlich robuster und zuverlässiger als andere gerichtete Algorithmen ist [139, 149].

Im Simplex-Algorithmus ist das Optimierungsproblem mit seinen N Parametern eine N -dimensional entartete Hyperfläche aus R_P -Faktoren, die durch $(N + 1)$ -Punkte im Parameterraum definiert ist und auch Simplex genannt wird. Der anfängliche Simplex in CLEED wird aus den Startparameterwerten und durch die Variation eines jeden freien Parameters N um einen bestimmten Wert erzeugt. In darauffolgenden Schritten sucht der iterative Algorithmus auf einer Verbindungslinie zwischen dem Schwerpunkt der $(N + 1)$ -Punkte mit den bislang kleinsten R_P -Faktoren und dem Punkt mit dem niedrigsten R_P -Faktor ein neues Minimum [139]. Ein Wert im Simplex wird dabei ersetzt, wenn ein R_P -Faktor gefunden wird, dessen Wert kleiner ist, als der bisher sich im aktuellen Iterationsschritt befindliche größte R_P -Faktor des Simplex. Unterschreitet der relative Unterschied aller R_P -Faktoren im Simplex einen Toleranzwert von $R_P^N / R_P^{\min} - 1 \leq 0.01$ [149], so wurde das absolute Minimum der Hyperfläche gefunden und das Programm beendet seine Suche nach dem globalen R_P -Faktor-Minimum, indem die N -Parameter zusammen mit dem kleinsten R_P -Faktor ausgegeben werden [139].

Ein Vorteil bei der Verwendung eines gerichteten Optimierungsverfahrens in Kombination mit einem komplexen Problem in einem hochdimensionalen Parameterraum ist, dass ein einzelner Optimierungslauf wesentlich schneller durchgeführt wird, als für globale Verfahren wie Simulated Annealing [168]. Um zu überprüfen, ob dabei auch wirklich das globale Minimum der Hyperfläche aus R_P -Faktoren gefunden wurde und der Simplex nicht doch bei einem lokalen Minimum

zum Erliegen gekommen ist, müssen weitere Optimierungsläufe von verschiedenen Stellen der Hyperfläche aus gestartet werden. Der Kompromiss, den man mit einem gerichteten Optimierungsverfahren eingehen sollte, besteht aus der Verwendung einer vollständig automatisierten Optimierung und eines systematischen Rasterverfahrens des gesamten Parameterraums [4].

Die Suchstrategie

In der LEED-IV-Kristallographie stellt die Wahl einer geeigneten Suchstrategie eine weitere Herausforderung dar, wobei auf die Besonderheiten eines zu testenden Strukturmodells Rücksicht genommen werden sollte. Die Modelloptimierungen wurden in der vorliegenden Arbeit zusammen mit den automatisierten Optimierungen durch sogenannte Rasterverfahren, bei denen die optimalen Werte für die festen und vom Simplex-Algorithmus nicht erfassbaren Parameter durch eine systematische Variation bestimmt werden, durchgeführt.

Ausgehend von einer Startgeometrie wird in den meisten zu optimierenden Strukturen in dieser Arbeit der Imaginärteil des optischen Potentials $v_{o,i}$, der die Breite der Peaks in den IV-Kurven charakterisiert, zuerst variiert und auf einem eindimensionalen Raster dargestellt. Der Imaginärteil des optischen Potentials sollte dabei nicht stark von anderen Parametern abhängen und der Wert, bei dem das R_P -Faktor-Minimum gefunden wurde, diente in den nachfolgenden Rasterverfahren als fester Wert, der nicht mehr variiert wurde. In einem zweiten Schritt wurden die festen geometrischen Parameter, die laterale und vertikale Gitterkonstante a und c des Volumenmaterials in Abhängigkeit voneinander abgerastert. Durch die Darstellung einer zweidimensionalen R_P -Faktor-Karte als Funktion von a und c , konnten die optimalen Werte für die Gitterkonstante ermittelt werden und dienten in einem weiteren Schritt auch wieder als feste Parameter. Ausgehend von dem gefundenen Minimum des R_P -Faktors in a und c wurde dasselbe für die thermischen Auslenkungen der einzelnen Atome aus ihren Gleichgewichtslagen in Abhängigkeit von den in der Struktur vorhandenen Atomsorten durchgeführt.

Darüber hinaus wurde die Energieverschiebung, die von CLEED eingeführt wird, um die theoretischen mit den experimentellen IV-Kurven zu vergleichen [149], durch Anpassung des Realteils des optischen Potentials $v_{o,r}$ immer nahe Null gehalten, da im Laufe der Rechnungen festgestellt wurde, dass sich das Ergebnis auf den Wert des R_P -Faktors bemerkbar macht. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von C. Praetorius in seiner Dissertation [4]. Im Allgemeinen können die nicht-geometrischen Parameter das quantitative Ergebnis des R_P -Faktors stark beeinflussen, haben jedoch nur geringfügigen Einfluss auf die Geometrie der optimierten Struktur [167]. Dies bedeutet, dass eine mögliche Abhängigkeit zwischen den geometrischen und nicht-geometrischen Parametern berücksichtigt werden sollte, indem die Rasterverfahren auf den geometrischen Parametern wiederholt werden, insbesondere wenn nicht-geometrische Parameter variiert wurden [4].

Um eine korrekte Terminierung des Simplex-Algorithmus sicherzustellen, wird im letzten Schritt die Berechnung, mit der das beste R_P -Faktor-Ergebnis erzielt wurde, anhand der erhaltenen Ergebnisse für die freien Parameter erneut gestartet [149]. Diese Vorgehensweise wird für den verwendeten Algorithmus in CLEED empfohlen [139]. Das Ergebnis der letzten Rechnung wurde anschließend als Ergebnis der optimierten Geometrie für das getestete Strukturmodell verwendet [4].

5.3.7 Datenaufnahme der LEED-Bilder

Die Aufnahme der Beugungsmuster aus dem LEED-Experiment erfolgte in dieser Arbeit mittels einer kommerziellen Digitalkamera (Panasonic DMC-FZ28). Die Kamera wurde mithilfe einer eigens für diesen Zweck angefertigten Halterung so an die UHV-Apparatur montiert, dass die Detektorebene der Kamera parallel zum LEED-Fenster der UHV-Kammer ausgerichtet war. Mit der Annahme, dass die Fensterebene senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl der Elektronenkanone ausgerichtet ist, verbleibt eine Winkelunsicherheit von $\Delta\vartheta_{\text{Cam}} = 1^\circ$, die zu einer geringfügigen Verzerrung des Beugungsmusters auf den LEED-Bildern führt. Der Abstand zwischen dem LEED-Schirm und der Objektivlinse der Kamera betrug dabei $d_{\text{OS}} \approx 300$ mm und führt zu ma-

ximalen Verzerrungen auf den LEED-Bildern von 7% in der Nähe des LEED-Bildschirmrandes [4], die es bei quantitativen Auswertungen von Gitterkonstanten aus LEED-Bildern zu beachten gilt.

Beim Fotografieren des LEED-Schirms wurde die Blendenzahl der Kamera auf einen Wert von F5.6 eingestellt, um durch kurze Belichtungszeiten ausreichende Intensitäten zu erhalten, ohne dass eine Sättigung des Detektors erreicht wird. Der ISO-Wert der Kamera wurde auf den kleinsten verfügbaren Wert 100 der Kamera eingestellt, um die Bildqualität zu steigern und ein Bildrauschen zu verhindern, bzw. dem Verlust von Informationen vorzubeugen. Die Belichtungszeit während der Aufnahme eines Beugungsmusters lag bei 4 s. Der Fokus der Kamera wurde manuell auf einen Punkt auf dem LEED-Schirm in der Mitte zwischen Elektronenkanone und LEED-Rand eingestellt, so dass man dem scharfen Beugungsreflex seine Struktur von den feinmaschigen Gittern der LEED-Optik ansehen konnte. Zur Aufnahme der Energieserien für die LEED-IV-Analyse wurde die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen ausgehend von einer Startenergie E_S bis zur gewünschten Endenergie E_E durchgeföhren. Für die unterschiedlichen in dieser Arbeit betrachteten Probensysteme (siehe Tabelle 5.2) wurde dazu der LEED-Schirm in Elektronenenergieschritten von 1 eV abfotografiert.

Probensystem	t_{nom} (u.c.)	t_{Ad} (ML)	ϑ_i ($^\circ$)	E_S (eV)	E_E (eV)
Pt(111) Substrat	-	-	1.3	52	400
	-	-	6.9	24	400
LaPt ₅ /Pt(111)	11.0	-	0.5	10	252
CePt ₅ /Pt(111) [4, 171]	4.0	-	1.2	35	122
Si(111)-(5×2)-Au	-	0.7	1.9	31	250
	-	0.7	3.4	31	250
	-	0.7	5.7	31	250
Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn	-	0.33	1.5	40	260
	-	0.33	2.5	40	260
	-	0.33	5.0	40	260

Tabelle 5.2: Aufgenommene Energiebereiche mit der Angabe der Startenergie E_S und Endenergie E_E zur jeweiligen LEED-IV-Analyse für das in dieser Arbeit untersuchte Substrat bzw. die untersuchten Probensysteme bei abgelesenen Winkel ϑ_i am Probenmanipulator und der berechneten nominellen Dicken t_{nom} der Oberflächenlegierungen bzw. nominelle Bedeckung t_{Ad} der Adsorbatsysteme.

Ein weiteres wichtiges Detail war die Speicherung der Bilder sowohl im JPG- als auch in RAW-Format auf dem Speichermedium der Kamera. Die Speicherung der Bilder im JPG-Format alleine kann zu Verlusten von Informationen auf den Bildern durch die JPG-interne Komprimierung führen. Im RAW-Format, dem Rohbildformat der Kamera, wird keine Komprimierung der Bilder durchgeführt, sondern die Informationen in Form einer Matrix, wobei jeder Bildpunkt (Pixel) einen Wert für die Intensität erhält, abgespeichert. Mit dem RAW-Format können die Bilder mit speziellen Programmen nachbehandelt werden, um die bestmöglichen Informationen bezüglich der Intensität der LEED-Reflexe zu bekommen. Für die komplexeren in dieser Arbeit betrachteten Adsorbatsysteme Si(111)-(5×2)-Au und Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn wurden mehrere Energieserien bei unterschiedlichen Einfallswinkeln der Elektronen ϑ_i aufgenommen, um den Informationsgehalt aus dem LEED-Experiment zu steigern und dementsprechend zwischen den vorgeschlagenen Strukturmodellen aus der Literatur besser differenzieren zu können.

5.3.8 Auswertung der Gitterperiodizität aus LEED-Bildern

In der Literatur zur Beugung von langsamen Elektronen existieren verschiedene Ansätze und insbesondere wertvolle Strategien, um bei der Auswertung von Beugungsmustern dem Problem von Verzerrungen in den LEED-Bildern zu begegnen. Eine Strategie sieht eine genaue Justage der Probe im Mittelpunkt des LEED-Schirms und einem exakt senkrechten Elektroneneinfall

auf die Probenoberfläche vor. Diese Unsicherheiten in der Probenjustage können vom Experimentator, je nach zur Verfügung stehendem experimentellem Setup, gering gehalten werden, wie C. Praetorius in seiner Dissertation zeigen konnte [4]. Bei der Abbildung des LEED-Schirms auf eine Fotokopie entstehen jedoch die größten Verzerrungen, die nicht beliebig gut eingegrenzt werden können, da der Abstand zwischen dem LEED-Schirm und der Objektivlinse der Kamera in den meisten Laborräumen nicht beliebig variiert werden kann. Dieser müsste beispielsweise $d_{OS} = 1.3$ m betragen um den Fehler der Verzerrung in der Nähe des LEED-Bildschirmrandes auf 2.0 % zu reduzieren [4]. Bei einem Abstand von $d_{OS} = 2.5$ m würde man eine Genauigkeit von 1.0 % erreichen. Derart große Längenskalen sind aufgrund des begrenzt zur Verfügung stehenden Platzbedarfs für die verwendeten Kamerasysteme in den meisten Laborräumen nicht vorstellbar.

Eine weitaus bessere Strategie, um die erhaltenen Verzerrungen nachträglich zu korrigieren, wäre die Anwendung von gängigen Korrekturalgorithmen auf aufgenommenen Beugungsmuster, wie sie von F. Sojka *et al.* vorgestellt wurden [172]. Bei diesen Korrekturalgorithmen werden die durch unterschiedliche Quellen hervorgerufenen Verzerrungen in den LEED-Bildern durch ein Referenzbild eines bereits bekannten Beugungsmusters mit einer sehr großen Anzahl an Beugungsreflexen, wie sie beispielsweise bei der (7×7) -Rekonstruktion von Si(111) vorliegen (siehe Abbildung 10.1(c)), bestimmt bzw. eine Kalibrierung durchgeführt und anschließend durch Computerprogramme auf andere zu betrachtende Oberflächensysteme erweitert. Eine Kalibrierung sollte dabei für jedes einzeln verwendete LEED-System durchgeführt werden und kann nicht auf einfache Art und Weise auf ein beliebiges System übertragen werden.

In dieser Arbeit wurde jedoch ein weiterer Ansatz verwendet, der die relative Änderung der Positionen der Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern in Abhängigkeit von der Filmdicke der untersuchten Proben, die bei identischen Bedingungen aufgenommen wurden, auswertet. Die grundlegende Idee bei diesem Ansatz besteht darin, dass bei den untersuchten Oberflächenlegierungen in dieser Arbeit auf den zugehörigen LEED-Bildern das bekannte Beugungsmuster des zugrundeliegenden Substrats, bis zu einer gewissen Dicke der gebildeten Legierung, noch deutlich zu erkennen ist. Erst für den Fall, dass die Legierungsdicke die Informationstiefe von LEED erreicht, werden die Beugungsreflexe des darunterliegenden Substrats nicht mehr gleichzeitig neben den Beugungsreflexen der oben aufliegenden Legierungsfilm dargestellt. Dies führt zu einer zuverlässigen Bestimmung der lateralen Gitterkonstante, dessen Verfahren bereits in der Dissertation von C. Praetorius [4] erfolgreich angewendet wurde. Um die statistischen Fehler bei dieser Methode auf ein zufriedenstellendes Maß zu reduzieren, wurden bei der Aufnahme der gesamten LEED-Bilder in dieser Arbeit zusätzlich verschiedene Maßnahmen ergriffen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Die Aufnahme der LEED-Bilder zu unterschiedlichen Filmdicken eines Probensystems erfolgte bei identischem Messaufbau (Probe an gleicher Position vor dem LEED-Schirm, Abstand d_{OS} zwischen LEED und Kamera gleich justiert, Verwendung der gleichen Einstellungen der Kamera, gleiche kinetische Energie der Elektronen). Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei für das jeweilige Probensystem folgendermaßen gewählt, so dass die LEED-Reflexe in der Nähe des Bildschirmrandes liegen. Aus diesen LEED-Bildern werden anschließend die x - und y -Positionen der Reflexe derselben Beugungsordnung (bei hexagonalen Strukturen sind es jeweils 5 bis 6 Reflexe, falls einer von den Zuleitungen der Elektronenkanone verdeckt wird) auf den LEED-Bildern ausgelesen. Mit den erhaltenen Koordinaten der Reflexe wird der Radius des Kreises, auf dem die gebeugten Reflexe liegen, mithilfe des Kreisgleichungsproblems bestimmt. Um einer minimal anderen Fokuseinstellung der Kamera vorzubeugen, wird die gleiche Prozedur für den Bildschirmrand durchgeführt und liefert einen Wert für den Radius des Bildschirms auf dem zugehörigen LEED-Bild. Anschließend wird aus den beiden erzielten Radien der Quotient gebildet und man erhält einen auf den Bildschirm normierten relativen Abstand für die Lage der Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern. Diese Prozedur berücksichtigt auch asymmetrische Verzerrungen, die durch einen Winkelversatz hervorgerufen werden [4], da die Beugungsreflexe gleichmäßig über den gesamten Bildschirm verteilt sind. Führt man dies für (i) die Beugungsreflexe des Substrats in erster Ordnung und (ii) für die Reflexe der oben aufliegen-

den Oberflächenlegierung in zweiter Ordnung bei einer (2×2) -Überstruktur durch und teilt am Ende die beiden Ergebnisse durcheinander, erhält man einen relativen Gitterparameter a_{rel} für das jeweilige Probensystem bei der nominellen Dicke der Legierung t_{nom} . Durch die Kenntnis der Gitterkonstante des zugrundeliegenden Substrats bei der Herstellung der jeweiligen Legierungen aus der Literatur kann anschließend ein Wert für die Gitterkonstante der gebildeten Legierung berechnet werden.

5.3.9 Extraktion der Intensitätsmodulationen aus LEED-Bilderserien

Zur Erstellung der experimentellen IV-Kurven und insbesondere der Extraktion der energieabhängigen Intensitätsmodulationen der einzelnen Beugungsreflexe aus den jeweiligen JPG-Bildern, die innerhalb einer Energieserie bei jeder Energie in einer Schrittweite von 1 eV aufgenommen wurden, werden in dieser Arbeit zwei verschiedene Programme verwendet. Die Anwendung dieser zwei Programme ist der Tatsache geschuldet, dass einerseits kein Beugungsreflex-Tracking-Programm zur Verfügung stand und andererseits solche kommerziellen Tracking-Verfahren mit Unzulänglichkeiten behaftet sind, für den Fall, dass die zu extrahierende Intensität der Beugungsreflexe auf einem großen Energiebereich sehr niedrig ausfällt. Daher wurde in dieser Arbeit ein semi-automatisierter Ansatz für das Verfahren zur Intensitätsextraktion angewendet, das nachfolgend in diesem Abschnitt näher beschrieben wird.

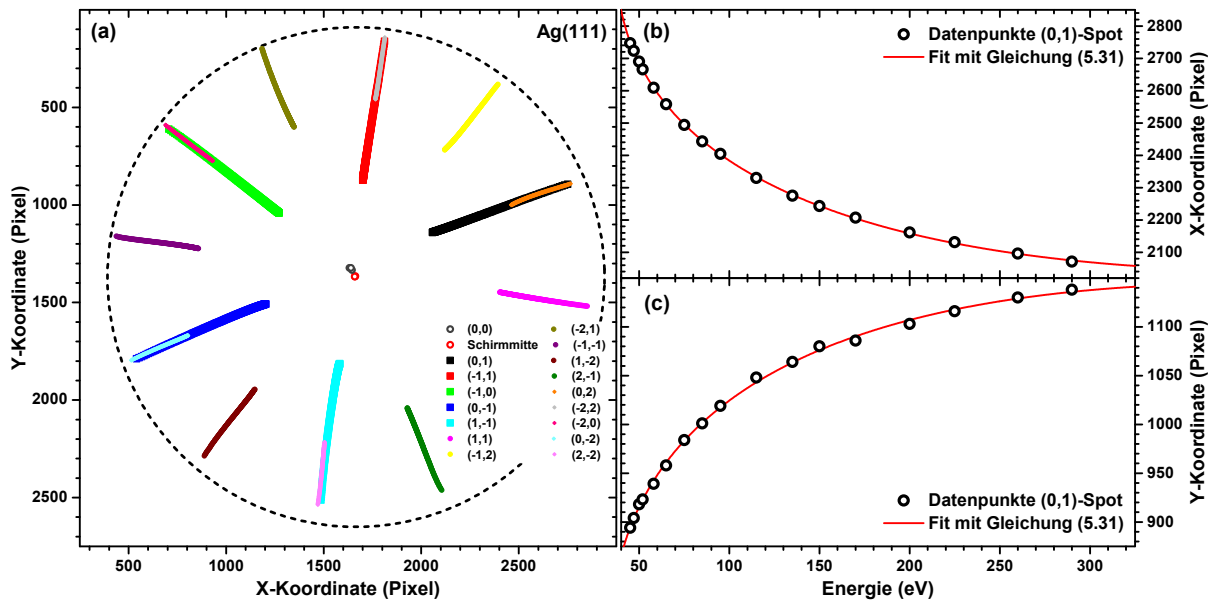


Abbildung 5.8: (a) Verlauf der einzelnen Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm in Abhängigkeit von der Energie am Beispiel des Ag(111)-Kristalls. Zusätzlich zu den Beugungsreflexen ist der LEED-Schirmrand eingezeichnet (gestrichelter Kreis). (b) und (c) Bestimmung der x - und y -Koordinate des (0,1)-Beugungsreflexes am Beispiel von Ag(111) in Abhängigkeit von der Energie durch Anpassung einiger manuell bestimmten Daten mit der Gleichung (5.31).

Bestimmung der Position der Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern

Die Positionen der einzelnen Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Elektronenenergie im LEED mit ihren x - und y -Koordinaten auf den aufgenommenen Bildern wurden mit einem eigens für diesen Zweck von K. Fauth geschriebenen Programm, dem `agf_leed` Programm, extrahiert. Dazu werden in einem ersten Schritt 9 bis 18 äquidistante Energien auf dem zu betrachtenden Energiebereich ausgesucht, bei denen die Beugungsreflexe klar und deutlich auf den LEED-Bildern zu erkennen sind. Die Anzahl der Energien hängt dabei zum einen davon ab, auf welchem Energiebereich die Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm sichtbar sind und zum anderen davon welcher Energiebereich insgesamt mit LEED-Bildern abgedeckt wurde. Bei den ausgewählten Energien werden anschließend die x - und y -Koordinaten der Beugungsreflexe auf den LEED-

Bildern ausgelesen und in einer Datei gespeichert. Dies wird für jeden Beugungsreflex, von dem eine experimentelle IV-Kurve erstellt werden soll, durchgeführt. In Abbildung 5.8(b) und (c) sind die Datenpunkte für die x - und y -Koordinate am Beispiel des (0,1)-Beugungsreflexes der Ag(111)-Oberfläche in der Auswertung gezeigt. In einem zweiten Schritt wurden die energieabhängigen Koordinaten mit einer der beiden folgenden Funktionen [173] interpoliert:

$$x(E) = c_1 (E - E_0)^{\pm 1/2} + c_2 \cdot E + c_3 \quad (5.31)$$

wobei die Anpassungsparameter E_0 und $c_{1,2,3}$ Parameter der Anpassungsfunktion darstellen. Analoge Gleichungen gelten auch für die y -Koordinate der Beugungsreflexe. Die Wahl des Vorzeichens in der Anpassungsfunktion hing davon ab, ob die einzelnen Pixel-Koordinaten der Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern in Abhängigkeit von der Energie zu- oder abnehmen (siehe Abbildung 5.8(b) bzw. (c)). Durch diese Interpolation der Datenpunkte kann für jede zu betrachtende Energie die Lage der auftretenden Beugungsreflexe, auch für den Fall, dass sich die Intensität des Beugungsreflexes nicht eindeutig vom Untergrund abhebt, in den LEED-Bildern vorhergesagt werden. Stellt man alle Beugungsreflexe mit ihren x - und y -Koordinaten bei allen zur Verfügung stehenden Energien in einer x - y -Auftragung dar (Abbildung 5.8(a)), dann sollten sich für die Trajektorien, auf denen sich die Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Energie bewegen, jeweils eine Gerade in Richtung des (0,0)-Beugungsreflexes ergeben. In erster Linie dient diese Darstellung zur Überprüfung der interpolierten Werte. Werden keine Geraden vorgefunden, dann spricht dies entweder für ein elektrisches oder für ein magnetisches Feld, das die gebeugten Elektronen auf dem Weg zwischen der Oberfläche der Probe und dem LEED-Schirm beeinflussen. Nachdem nun für jeden Beugungsreflex, für den eine experimentelle IV-Kurve erstellt werden soll, die Positionen bei jeder Energie klar definiert sind, werden die Daten an das Programm zur Extraktion der Intensitätsmodulationen übergeben, dessen Programmablauf in den folgenden Absätzen beschrieben wird.

Extraktion der Beugungsreflexintensität

Zur Extraktion der Intensität aus den digitalen Fotografien für die IV-Kurven wurde ein eigenes Computerprogramm geschrieben, das auf der von P. Sprau geschriebenen Erstversion [173] in MATLAB und der von R. Fradczyk programmierten LIVE-Software [174] in SCILAB aufgebaut ist. Die Struktur des Programms ist an eine Beschreibung eines vergleichbaren Programms zur Intensitätsextraktion aus aufgenommenen LEED-Bildern in der Dissertation von G. Held angelehnt [139, 149].

Neben der Datei mit den gesamten Positionen der Beugungsreflexe bei den auszuwertenden Energien, der Struktur einer Peak-Finder-Matrix, einem Startwert für den Integrationsradius, einem Startwert für die Energie, einem Wert für den darzustellenden Bildausschnitt, einem Wert für den Suchradius und der Form der Integrationsfläche werden dem Programm noch die Speicherorte der LEED-Bilder auf dem verwendeten Computer übergeben. Das Programm geht anschließend wie folgt vor:

Als Ausgangspunkt für eine automatisierte Suche nach dem Intensitätsmaximum dienen die zuvor extrahierten x - und y -Koordinaten des Beugungsreflexes. In dessen Umgebung auf dem LEED-Bild bei der Energie E_1 wird im Bereich des Suchradius, meist eine Pixelangabe von maximal 30 Pixeln, eine Stelle gesucht, die der Peak-Finder-Matrix ähnelt. Für Oberflächensysteme mit großen Werten in der Überstrukturmatrix \mathcal{M} , bei denen sehr nahe beieinanderliegende Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern erwartet werden, sollte ein kleinerer Suchradius verwendet werden, um zu gewährleisten, dass während eines Durchlaufs der ausgewählte Reflex betrachtet wird und der Suchalgorithmus nicht die Beugungsintensität eines direkt angrenzenden Beugungsreflexes integriert. Die Peak-Finder-Matrix ist dabei so gestaltet, dass sie den Intensitätsverlauf eines idealisierten Beugungsreflexes darstellt. Findet der Algorithmus eine geeignete Stelle auf dem ausgewählten Bildabschnitt, so werden die neuen x - und y -Koordinaten des Mittelpunkts des Beugungsreflexes in einer Datei abgespeichert und die Integration der Pixelwerte auf einem Kreis mit dem Radius $R_{\text{int}}(E_1)$ (Abbildung 5.9 Inset: roter Kreis) durchgeführt. Diese Integration

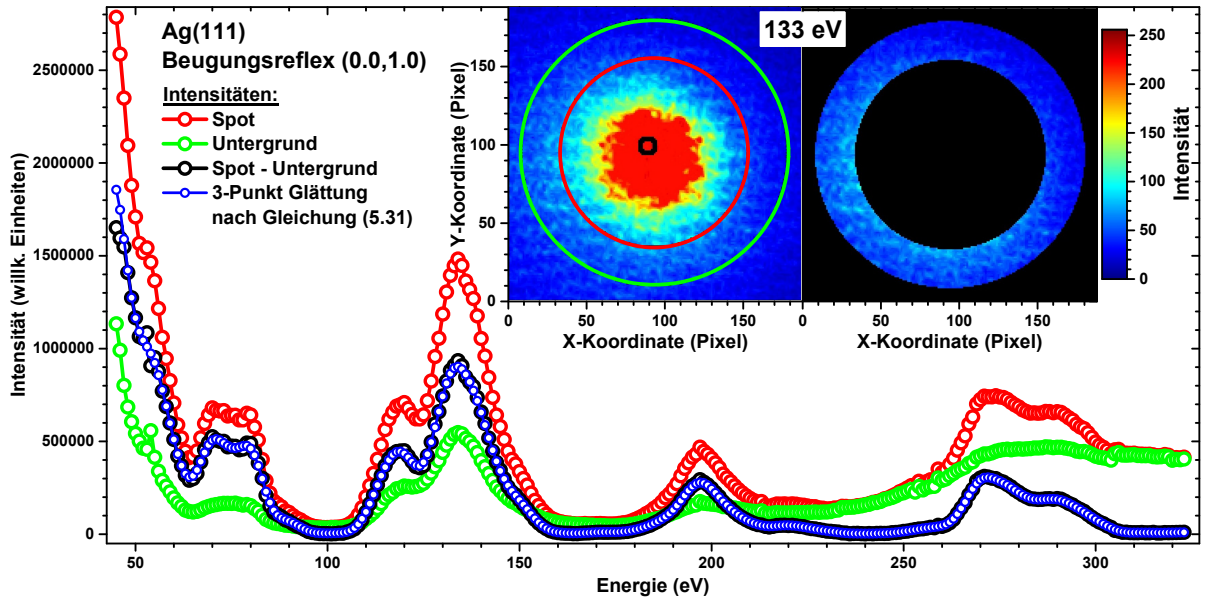


Abbildung 5.9: Rohdaten und die geglättete IV-Kurve eines (0,0,1,0)-Beugungsreflexes am Beispiel eines Ag(111)-Kristalls. Inset links: LIVE-Beugungsreflex-Bild für den Beugungsreflex bei einer Energie von $E_{\text{kin}} = 133$ eV. Die Spotintensität wurde in dem roten Kreis mit dem Radius R_{int} integriert, die Hintergrundintensität im Ring zwischen rotem und grünem Kreis (vgl. Bild 2 Inset). Zusätzlich ist die in einem separaten Verfahren interpolierte Lage des Reflexmittelpunkts auf dem LEED-Bild bei dieser Energie mit einem schwarzen Kreis angegeben.

liefert die Rohintensität für den Beugungsreflex, der noch von einem Wert für den Untergrund bereinigt werden muss. Um die Rohintensität für den Untergrund zu bestimmen, wurden an derselben Stelle die Pixelwerte innerhalb eines Rings aufsummiert. Der Ring hatte dabei einen Innendurchmesser von R_{int} und einen Außendurchmesser von $R_{\text{bg}}(E_1) = \sqrt{2} R_{\text{int}}(E_1)$ [149] (Abbildung 5.9 Inset: grüner Kreis), so dass die Fläche für den Untergrund der gleichen Anzahl an Pixel wie die der Rohintensität des Beugungsreflexes entspricht. Die bereinigte Intensität für den Beugungsreflex ergibt sich dann durch eine einfache Subtraktion der Untergrundintensität von der Rohintensität des Beugungsreflexes. Um anschließend bei der nächsten zu betrachtenden Energie E_2 die beschriebene Prozedur durchzuführen, muss zuvor noch der neue Integrationsradius berechnet werden. Dies geschieht über folgende Gleichung [149, 173]:

$$R_{\text{int}}(E_2) = \sqrt{\frac{E_1}{E_2}} R_{\text{int}}(E_1) \quad (5.32)$$

Diese Gleichung ist der Tatsache geschuldet, dass mit steigender Energie E_2 auf dem LEED-Schirm ein flächenmäßig größerer reziproker Raum abgebildet wird, so dass der Integrationsradius mit steigender Energie abnehmen muss. Die Extraktion der experimentellen Kurven wird mit dem Programm für alle zur Verfügung stehenden Beugungsreflexe bewerkstelligt, um einen möglichst großen in den LEED-IV-Vergleich einfließenden Energiebereich abzudecken.

Glättung der extrahierten IV-Kurven

Nach der Intensitätsextraktion der auftretenden Beugungsreflexe aus den LEED-Bildern, wurden die extrahierten IV-Kurven in einem letzten Schritt geglättet, um das experimentelle Rauschen, das in der Vergangenheit zu erhöhten R_{p} -Faktoren geführt hat [139], zu reduzieren. Der dafür verwendete Algorithmus war eine einfache 3-Punkt-Glättung mit unterschiedlicher Gewichtung der Datenpunkte, bei der der Wert für die Intensität des n -ten Datenpunkts mittels den Intensitätswerten der zwei benachbarten Datenpunkte durch folgende Gleichung ersetzt wird:

$$I'(E_n) = \frac{I(E_{n-1}) + 2 \cdot I(E_n) + I(E_{n+1}))}{4} \quad (5.33)$$

Ein vergleichbares Verfahren zur Glättung ohne eine unterschiedliche Gewichtung der Datenpunkte wurde bereits von C. Praetorius *et al.* [4, 171] verwendet und von M.A. van Hove *et al.* [130] vorgeschlagen.

In Abbildung 5.9 ist am Beispiel eines Ag(111)-Kristalls die Intensitätsextraktion zusammen mit der Glättung einer IV-Kurve am (0,1)-Beugungsreflex gezeigt. Die roten Datenpunkte in Abbildung 5.9 geben die extrahierte Rohintensität des Beugungsreflexes an, während die grünen Datenpunkte die Rohintensität des Untergrundes in Abhängigkeit von der Energie darstellen. Die schwarzen Datenpunkte ergeben sich anschließend aus der Subtraktion der zuvor genannten Datenpunkte zur Gewinnung der Untergrund-bereinigten Intensität des Beugungsreflexes in Abhängigkeit der Energie der Elektronen. In blau ist zusätzlich die geglättete LEED-IV-Kurve, die im Anschluss an das Extraktionsverfahren als experimentelle IV-Kurve in den Vergleich mit theoretisch berechneten IV-Kurven innerhalb des Programms CLEED zur Bestimmung der jeweiligen atomaren Struktur einging, gezeigt.

Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgenzirkulardichroismus an der Ce $M_{4,5}$ -Kante

Inhalt

6.1	Einführung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie	68
6.1.1	Quantenmechanische Betrachtung des Absorptionsprozesses	71
6.1.2	Dipolauswahlregeln	71
6.2	Grundlagen des Röntgenzirkulardichroismus	72
6.2.1	Das Zwei-Stufen-Modell nach Stöhr	73
6.2.2	Summenregeln zur Analyse der magnetischen Momente	74
6.3	Experimentelle Anforderungen zur Detektion von XA- und XMCD-Spektren	76
6.3.1	Strahlungsquellen und deren Beamlines	76
6.3.2	Detektionsmethoden für den Absorptionskoeffizienten mit XAS	78
6.3.3	Beschreibung des experimentellen Aufbaus	81
6.3.4	Aufnahme der XMCD-Daten	83
6.4	Bestimmung der Ce-Valenz aus Ce $M_{4,5}$ XA-Spektren	85
6.5	Auswertung zu den Ce $M_{4,5}$ XMCD-Daten	87
6.5.1	Korrekturverfahren zur Anwendung der Orbital-Summenregel	87
6.5.2	Absolute und relative Momentbestimmung	91

In den letzten annähernd 40 Jahren, wobei M. de Broglie bereits im Jahr 1913 ein erstes Röntgenabsorptionsspektrum veröffentlichte [175], entwickelte sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) als eine leistungsfähige und zerstörungsfreie Analysetechnik zu einem der wichtigsten Werkzeuge zur Untersuchung der elektronischen und magnetischen Struktur von Festkörpern und deren Oberflächen [176]. Die Analyse des Absorptionsprozesses mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Polarisation zählt dabei zu den wichtigsten und weit verbreitetsten Methoden zur Untersuchung von einzelnen Atomen, kleinen Partikeln, Molekülkomplexen, Gasen, Flüssigkeiten und geordneten Festkörpersystemen. Sie gibt durch die Auflösung des Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung, dessen grundlegender Effekt im Jahr 1975 von J.L. Erskine und E.A. Stern [177] in einer theoretischen Arbeit vorhergesagt wurde und erst viele Jahre später im Jahr 1987 von G. Schütz *et al.* [178] in ihrer bahnbrechenden Arbeit erstmals experimentell nachgewiesen werden konnte, tiefe Einblicke in das magnetische Verhalten

der zu untersuchenden Festkörpermaterialien und durch die Element- und Orbital-Spezifität dieser Methode erlaubt sie zudem gezielte Informationen über die chemische Zusammensetzung von Festkörpern zu gewinnen. In der Vergangenheit konnten mit dieser Methode kleinste magnetische Momente von bis zu $\mu = 10^{-5} \mu_B$ aufgelöst werden [179]. Neben der chemischen Analyse ermöglicht die Methode XAS mit ihrer abgeleiteten Methode XMCD auch den Zugriff auf relevante Energieskalen in Selten Erd-haltigen Oberflächenlegierungen [4]. Dazu zählen Bindungsenergien von Elektronen, Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien und die Stärke einer vorhandenen Hybridisierung, sowie temperaturabhängige Effekte, die in der Größenordnung von einigen meV liegen, wie die Kondo-Energieskala oder Einflüsse des Kristallfeldes, die sich auf die Multiplettstruktur der energetischen Niveaus der Elektronen von Selten Erd-Materialien bemerkbar machen. Durch theoretische Modelle mittels DFT-Rechnungen, wie den metamagnetischen Lifshitz-Übergang [64] ermöglicht die Methode XMCD zudem den Zugriff auf weitere relevante Energieskalen der Bandstruktur, die zuvor auf die Methoden der Photoelektronenspektroskopie und Rastertunnel-spektroskopie begrenzt waren. Je nach verwendetem Detektionsmodus und gewähltem Energiebereich der Röntgenstrahlung (harte und weiche Röntgenstrahlung) kann die Empfindlichkeit der Röntgenabsorptionsspektroskopie auf das Volumen oder auf den oberflächennahen Bereich eines Festkörpers gelegt werden.

Darüber hinaus erlebte die Röntgenabsorptionsspektroskopie nach der ersten experimentellen Beobachtung des XMCD-Effektes eine Renaissance, die einerseits durch die von B.T. Thole *et al.* [180] und P. Carra [181] entwickelten Summenregeln an den unterschiedlichen Absorptionskanten eines vollständigen Rumpfniveaus zur Bestimmung von quantitativen Werten für die Spin- und Orbitalmomente einer Probe über den XMCD-Effekt hervorgerufen wurde und andererseits haben neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Synchrotron-Instrumentierung dazu beigetragen. Allen voran ist hier die Verwendung von Undulatoren anstatt den herkömmlichen Ablenkmagneten zur Erzeugung von hochintensiver und brillanter Synchrotronstrahlung unterschiedlicher Polarisation und die Steigerung der Brillanz der Synchrotronstrahlung durch die Entwicklung neuartiger Synchrotronquellen (Freie-Elektronen-Laser) zu nennen.

Nach der kurzen Einführung in die Meilensteine der Röntgenabsorption werden in diesem Kapitel dieser Arbeit die Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie zusammen mit dem Röntgenzirkulardichroismus an den Ce $M_{4,5}$ -Absorptionskanten vorgestellt. Dazu wird in Abschnitt 6.1 der Absorptionsprozess eines Photons in der Elektronenhülle eines Atoms im Festkörper näher betrachtet und die zugrundeliegenden Dipolauswahlregeln für diese resonante Absorption erläutert. Abschnitt 6.2 liefert im Anschluss die theoretischen Hintergrundinformationen zur abgeleiteten Methode des Röntgenzirkulardichroismus, mit dessen Hilfe die magnetischen Momente in einer Probe durch die sogenannten Summenregeln ausgewertet werden können. Der nachfolgende Abschnitt 6.3 ist den experimentellen Anforderungen zur Detektion von Röntgenabsorptionsspektren und Röntgenzirkulardichroismen gewidmet. Dabei wird insbesondere auf die Erzeugung von Röntgenstrahlung unterschiedlicher Helizität der Polarisation eingegangen und die unterschiedlichen Detektionsverfahren für den Absorptionskoeffizienten im weichen Röntgenbereich werden vorgestellt. Außerdem wird im selben Abschnitt der experimentelle Aufbau mit den grundlegenden Komponenten zur zuverlässigen Detektion von kleinen Signalen beschrieben und wie sie an den jeweiligen Endstationen der verwendeten Beamlines eines Synchrotrons realisiert sind. Zusätzlich wird die Aufnahme von XA- und XMCD-Spektren, sowie die Aufzeichnung von Magnetisierungskurven mit der Methode XMCD vorgestellt. In Abschnitt 6.4 wird eine Methode zur Bestimmung der Ce-Valenz aus XA-Spektren, die anhand von unterschiedlich dicken CePt₅/Pt(111) Oberflächenlegierungen erhalten wurden, erläutert. Abschließend wird im letzten Abschnitt 6.5 auf die Auswertemethoden von kleinen XMCD-Signalen an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten der Röntgenabsorption eingegangen.

6.1 Einführung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die von C.W. Röntgen am 8. November 1895 in Würzburg entdeckte Röntgenstrahlung besitzt die interessante Eigenschaft einen Festkörper in Abhängigkeit von seiner Dicke d teilweise oder

ganz zu durchdringen [182]. Diese charakteristische Eigenschaft findet bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zur Untersuchung der chemischen und elektronischen Struktur eines Materials Anwendung. Je nachdem welcher Energiebereich der Röntgenstrahlung zur Analyse gewählt wird, bildet die spektroskopische Methode der Röntgenabsorption eine Oberflächensensitivität aus (mit weicher Röntgenstrahlung) oder bietet die Möglichkeit, in einer Volumenprobe die innere Struktur (mit harter Röntgenstrahlung) zu erfassen. Die Abschwächung eines auf ein Material gerichteten Röntgenstrahls beruht, wie bei allen elektromagnetischen Wellen, auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz [183, 184], das durch folgende Gleichung beschrieben wird [185, 186]:

$$I(E, d) = I_0 e^{-\mu_x(E)d} \quad (6.1)$$

Dabei ist I_0 die eingestrahelte Intensität der Röntgenstrahlung auf das zu untersuchende Material und die materialspezifische Größe $\mu_x(E)$ bezeichnet den von der Photonenenergie $E = \hbar\omega$ abhängigen linearen Absorptionskoeffizienten, der zusätzlich mit der Eindringtiefe von Röntgenstrahlen über der Beziehung $l_x = 1/\mu_x$ verknüpft ist.

Darüber hinaus handelt es sich bei der Absorption eines Röntgenphotons in einem Festkörper um ein hochgradig komplex auftretendes Vielteilchenproblem, dessen Lösung innerhalb von Simulationen nur durch Näherungen begegnet werden kann. Eine weit verbreitete Näherung ist die Single-Particle-Approximation, bei der der Absorptionsprozess als ein lokaler Prozess betrachtet wird, der zudem auf einen einzelnen Ort in einem Festkörper, dem Ort des Atoms, begrenzt ist. Gleichzeitig impliziert die Materialspezifität von $\mu_x(E)$, dass die Absorption von der Dichte eines Materials abhängt, so dass der Absorptionskoeffizient für ein homogenes Material, bestehend aus N verschiedenen chemischen Elementen, in folgender Gleichung ausgedrückt werden kann [4]:

$$\mu_x(E) = \sum_{n=1}^N \rho_n^{\text{at}} \sigma_n(E) \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnet die Größe σ_n den atomaren Absorptionsquerschnitt des n -ten chemischen Elements im Material und ρ_n^{at} seine entsprechende atomare Dichte. Die Dimension von σ lautet folglich Fläche pro Atom und ist weiterhin definiert als die Anzahl der absorbierten Photonen pro Atom dividiert durch die Anzahl der einfallenden Photonen pro Fläche [4].

Bei der Röntgenabsorption im weichen Röntgenbereich nimmt die Photoabsorption gegenüber elastischen (Rayleigh, Thompson) und inelastischen (Compton) Streuprozessanteilen oder der Paarbildung, die erst ab einer Energie von 1.022 MeV einsetzt, den dominanten Beitrag zum Absorptionskoeffizienten ein. Erst oberhalb einer Energie von mehreren 100 keV überwiegen in Abhängigkeit vom jeweiligen Element die zuvor genannten Streuprozesse. Folglich wird an dieser Stelle nur die Photoabsorption, die unter dem Begriff des photoelektrischen Effekts bekannt ist und von A. Einstein eingeführt wurde [187], näher betrachtet.

Beim Prozess der Photoionisation überträgt ein einfallendes und mit dem Festkörper wechselwirkendes Röntgenphoton seine Energie $E = \hbar\omega$ auf ein Elektron des Atoms oder Ions im Festkörperverbund. Sobald die Photonenenergie ausreicht, um die Bindungsenergie von kernnahen Elektronen E_b des Atoms zu überwinden, bildet sich ein neuer Endzustand aus, indem ein Elektron aus der Elektronenhülle des Atoms angeregt wird und mit der verbleibenden Energie $E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_b$ in einen kontinuierlichen Zustand gehoben wird. Wird ein Festkörper betrachtet, dann entsprechen die Kontinuumszustände den unbesetzten Valenzbandzuständen. Falls die eingestrahelte Photonenenergie zusätzlich dazu ausreicht, um die Austrittsarbeit des Festkörpers zu überwinden, dann verlässt das angeregte Elektron den Festkörper und kann beispielsweise über die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) als direktes Photoelektron nachgewiesen werden. Die kinetische Energie des Photoelektron ist charakteristisch für das ursprüngliche Energieniveau des Elektrons im Anfangszustand.

Die Anregung eines Elektrons aus dem Atom oder Ion mit Röntgenstrahlung in das Kontinuum äußert sich in einem Röntgenabsorptionsspektrum in einem sprunghaften Anstieg der Absorption, an den sogenannten Absorptionskanten der Kontinuumsabsorption [188]. Die markanten

Signaturen der Kontinuumsabsorption sind für die beiden chemischen Elemente Ce und Pt in Abbildung 6.1 nach B.L. Henke *et al.* [189] anhand des energieabhängigen atomaren Absorptionsquerschnitts $\sigma(E)$ im Energiebereich von $E = 30 \dots 15000$ eV gezeigt. Zusätzlich ist der atomare Absorptionsquerschnitt vom chemischen Element Gold Au der Abbildung beigelegt worden, damit er für spätere Erläuterungen zur Verfügung steht.

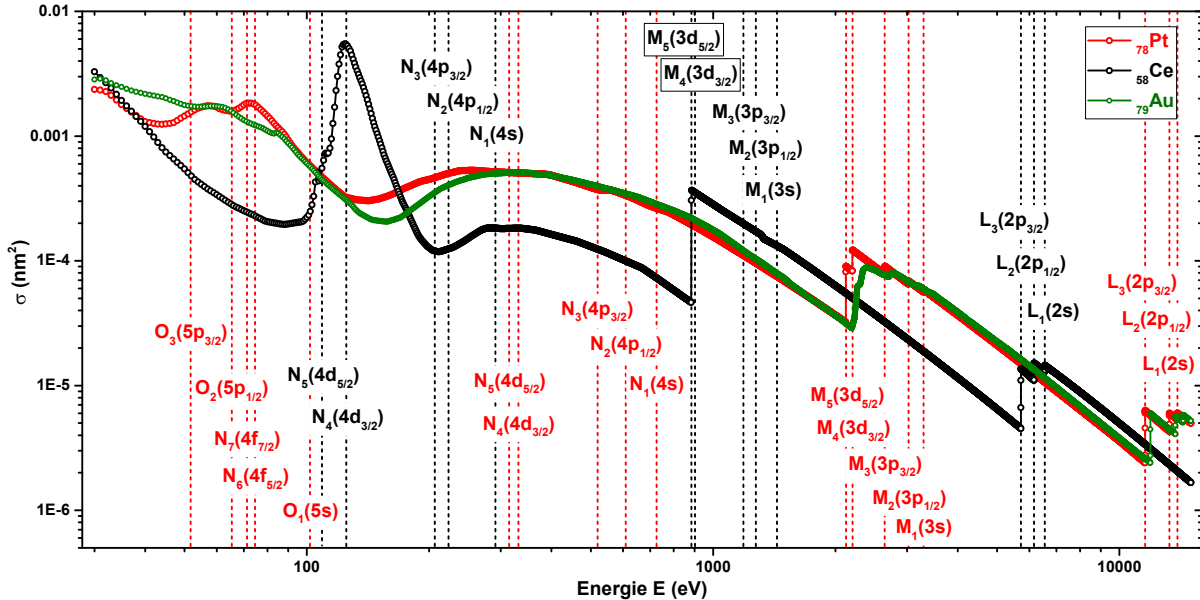


Abbildung 6.1: Beitrag der Kontinuumsabsorption zum atomaren Absorptionsquerschnitt $\sigma(E)$ für Ce und Pt auf einer logarithmischen Skala nach [189]. Der atomare Absorptionsquerschnitt von Au ist zusätzlich eingezeichnet. Sichtbare Absorptionskanten sind dabei nach der Notation von C. Barkla und W. Kossel bei den jeweiligen Bindungsenergien aus [185] gekennzeichnet.

Eine Nomenklatur zur Bezeichnung der Absorptionskanten wurde von C. Barkla und W. Kossel eingeführt und geht auf eine Zeit zurück, als das Verständnis der Quantentheorie noch Lücken aufwies [100]. Sie hat sich trotzdem bei der Röntgenabsorption durchgesetzt und wird im Folgenden näher beschrieben. Die Absorptionskanten werden dabei mit den Großbuchstaben K , L , M , ... bezeichnet, wobei diese Sequenz mit der Kante der höchsten Energie beginnt. Ein Zahlenindex von $1 \dots 7$ beschreibt dabei die Spin-Bahn-aufgespaltene Unterschale, in der das Rumpfloch generiert wurde. Beispielsweise ordnet man der K -Kante die Anregung eines Elektrons aus der $1s$ -Schale zu, der L_1 -Kante die Anregung eines Elektrons aus der $2s$ -Schale, den L_2 - und L_3 -Kanten die Anregung eines Elektrons aus den Spin-Bahn-aufgespaltenen $2p_{1/2}$ - bzw. $2p_{3/2}$ -Zuständen der $2p$ -Schale usw. für $M_1, \dots, M_5 \dots$. In Abbildung 6.1 sind dazu die auftretenden Kanten im atomaren Absorptionsquerschnitt in dem gezeigten Energiebereich beschriftet und verdeutlichen gleichzeitig, dass es sich bei der Röntgenabsorption um eine orbital- und elementspezifische Spektroskopiemethode handelt. Die abrupten Anstiege im Absorptionsquerschnitt der Kontinuumsabsorption finden bei charakteristischen Energien E_b statt und sind in der Literatur aufgelistet [185]. Sobald E_b überschritten wird, kann die Kontinuumsabsorption unabhängig von der Photonenenergie detektiert werden.

Reicht im Gegensatz zur gerade beschriebenen Kontinuumsabsorption die auf ein Elektron übertragene Energie nicht aus, um ein Atom zu ionisieren, dann kann es zu einer resonanten Absorption kommen, bei der ein Elektron in einen energetisch höher liegenden und zuvor unbesetzten gebundenen Zustand innerhalb desselben Atoms angeregt wird, falls die Photonenenergie groß genug ist, um den Übergang des Elektrons zu ermöglichen. Der Absorptionsquerschnitt steigt in diesem Fall um mehrere Größenordnungen an und stellt im Vergleich zur Kontinuumsabsorption den dominanten Beitrag in einem Röntgenabsorptionsspektrum dar. Die resonanten Übergänge von Elektronen innerhalb eines Atoms tragen jeweils nur in einem engen Energiebereich nahe ihrer diskreten Übergangsenergie zum Spektrum bei.

6.1.1 Quantenmechanische Betrachtung des Absorptionsprozesses

Der durch ein Röntgenphoton hervorgerufene Absorptionsprozess in einem Atom wird in einer quantenmechanischen Betrachtungsweise durch Übergangswahrscheinlichkeiten P_{if} zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ der Energie E_i und einem Endzustand $|f\rangle$ der Energie E_f formuliert. Sowohl der Anfangszustand als auch der Endzustand ist durch einen Vielteilchenzustand charakterisierbar, wobei es sich beim Anfangszustand um den thermisch stabilen Zustand des ungestörten Atoms bzw. Ions handelt. Beim Endzustand hingegen wird ein Elektron durch das einfallende Röntgenphoton in einen energetisch höher liegenden Zustand gehoben und gleichzeitig bleibt ein Rumpfloch in der Elektronenhülle eines Atoms zurück.

In der ersten Ordnung der Störungstheorie kann der geschilderte Wechselwirkungsprozess zwischen dem zeitlich oszillierenden elektromagnetischen Feld des einfallenden Photons und den Elektronen eines Atoms aus dem Festkörper quantenmechanisch über die berühmte ‘‘Fermi’s Goldene Regel‘‘ beschrieben werden. Die erstmals im Jahr 1927 von P.A.M. Dirac hergeleitete Gleichung für den Absorptionsprozess mit dem Wechselwirkungs-Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}' e^{-i\omega\tau}$ und den beiden beteiligten Zuständen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ lässt sich wie folgt darstellen [190, 191]:

$$P_{if}(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{H}' | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - E) \rho_{\text{DOS}}(E_f) \quad (6.3)$$

wobei die Delta-Funktion $\delta(E_f - E_i - E)$ in Gleichung (6.3) garantiert, dass die Energieerhaltung zwischen der Energie des Anfangszustandes E_i und der Energie des Endzustandes E_f mit der eingestrahlten Energie E des Photons gewährleistet ist und $\rho_{\text{DOS}}(E_f)$ symbolisiert die Zustandsdichte (DOS) der Endzustände mit den Energien E_f [188], die für die resonante Absorption zumeist oberhalb der Fermi-Energie liegen.

Der totale Absorptionsquerschnitt $\sigma(E)$ wird erhalten, indem die Übergangswahrscheinlichkeiten auf den einfallenden Photonenfluss Φ_0 normiert werden und gleichzeitig über alle charakteristischen Übergänge, die mit einer vorgegebenen Photonenenergie angesprochen werden können, aufsummiert wird. Dies verdeutlicht die nachfolgende Gleichung [4]:

$$\sigma(E) = \sum_{E_f - E_i \leq E} \frac{P_{if}(E)}{\Phi_0} \quad (6.4)$$

Die Analyse des totalen Absorptionsquerschnitts $\sigma(E)$ in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie wird als Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bezeichnet und wird über der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$, der proportional zu $\sigma(E)$ ist, bewerkstelligt.

6.1.2 Dipolauswahlregeln

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden lokal stattfindende elektronische Übergänge in einem Atom betrachtet, bei denen der Anfangs- und der Endzustand des angeregten Elektrons über die Dipolauswahlregeln gekoppelt sind. Um dabei wichtige Informationen bezüglich der am Absorptionsprozess beteiligten und insbesondere mit XAS detektierbaren Endzustände $|f\rangle$ erzielen zu können, müssen die Übergangsmatrixelemente $M_{if} = \langle f | \hat{H}' | i \rangle$ aus Gleichung (6.3) einer genauen Betrachtung unterzogen werden. Ein Übergang kann nur dann beobachtet werden, wenn das Matrixelement $M_{if} \neq 0$ ist. Die zeitabhängige harmonische Störung zwischen den Elektronen und der elektromagnetischen Strahlung des Röntgenphotons, ausgedrückt durch den Wechselwirkungs-Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}' e^{-i\omega\tau}$, ist proportional zum Skalarprodukt des Vektorpotentials \hat{A} des elektromagnetischen Feldes und des Gesamtimpulses \hat{p} der Elektronen [192]:

$$H' \propto \hat{A} \cdot \hat{p} \propto \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (6.5)$$

Dabei beschreibt $\vec{\epsilon}$ den Einheitsvektor der Polarisation des mit der Wellenzahl $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ und der Frequenz $\omega = E/\hbar$ charakterisierten elektrischen Feldes der einfallenden Röntgenstrahlung. Darüber hinaus kann bei dieser Betrachtung der Endzustand $|f\rangle$ entweder im Kontinuum

(Kontinuumsabsorption) liegen oder er entspricht einem zuvor unbesetzten gebundenen Zustand im Atom (resonante Absorption). Lässt man nun die Emission eines Elektrons ins Kontinuum außer Acht und betrachtet nur die Absorption, dann kann das Übergangsmatrixelement durch eine Reihenentwicklung des Exponentialterms in folgende Gleichung umgeschrieben werden:

$$M_{if} \propto \langle f | e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\epsilon} \hat{e} \hat{p} | i \rangle = \langle f | (1 + i\vec{k}\vec{r} + \mathcal{O}^2 + \dots) \vec{\epsilon} \hat{e} \hat{p} | i \rangle \quad (6.6)$$

Die Reihenentwicklung führt zu den Multipoltermen der elektronischen Übergänge (Dipolübergänge, Quadrupolübergänge,...), wobei die in den Absorptionsspektren auftretenden Übergänge einerseits quantenmechanischen Auswahlregeln und andererseits der Paritätserhaltung unterliegen. Eine ausführliche Herleitung der Dipolauswahlregeln kann dazu in der Dissertation von C. Praetorius [4] nachgeschlagen werden.

Da Photonen den Drehimpuls $l^{\text{ph}} = q\hbar$ mit $q = 0$ für linear polarisiertes Licht und $q = \pm 1$ für zirkular polarisiertes Licht besitzen [193], sind bei dem Prozess der Röntgenabsorption in der Dipolnäherung nur Übergänge erlaubt, bei denen sich der Drehimpuls des angeregten Elektrons um den Wert $\Delta l = \pm 1$ und die magnetische Quantenzahl um $\Delta m_l = 0, \pm 1$ gegenüber dem Anfangszustand ändert. Dies spiegelt sich in der Parität wieder, da nur Übergänge erlaubt sind, wenn der Anfangszustand $|i\rangle$ und der Endzustand $|f\rangle$ eine unterschiedliche Parität besitzen. Photonen tragen außerdem keinen Spin, so dass die Spinquantenzahl während des Absorptionsprozesses erhalten bleiben muss ($\Delta m_s = 0$). Aus der Drehimpulserhaltung und der Erhaltung der Spinquantenzahl folgt gleichzeitig, dass der Gesamtdrehimpuls der Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ unterliegt. Die Regel für Δm_l wird direkt auf Δm_j übertragen, da der Dipoloperator keinen Einfluss auf den Spin hat. Für die Hauptquantenzahl n erfolgt durch die Dipolauswahlregeln keine Einschränkung.

Die zuvor angesprochenen Dipolauswahlregeln für die Absorption eines Röntgenphotons lassen sich folgendermaßen zusammenfassen [4, 108]:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta s = 0; \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m_l = 0, \pm 1; \Delta m_s = 0; \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (6.7)$$

6.2 Grundlagen des Röntgenzirkulardichroismus

Dichroische Effekte lassen sich in atomaren Spektren von Festkörpern detektieren, sobald interne Wechselwirkungsmechanismen (hervorgerufen durch Spin-Bahn-Kopplung oder Kristallfelder in chemischen Verbindungen) oder äußere Einflüsse (elektrische oder magnetische Felder) die sphärische Symmetrie der Elektronendichte eines Probensystems aufheben oder eine Anisotropie der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände bereits vor dem Absorptionsprozess vorhanden ist. Letzteres ist gleichbedeutend mit einer bevorzugte Population von Zuständen mit einem bestimmten Vorzeichen von m_l . Unter dem Begriff Dichroismus lassen sich die auftretenden Effekte zusammenfassen, wobei der Dichroismus-Effekt, ungeachtet seiner Ursache, in Kombination mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie die Eigenschaft eines Materials beschreibt, die einstrahlte Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Polarisation bei der resonanten Absorption unterschiedlich stark zu absorbieren. Hierbei stellt der magnetische Röntgenzirkulardichroismus einen speziellen Fall von Dichroismus dar, da er aus der Differenz von zwei unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten gebildet wird, die jeweils bei entgegengesetzter Helizität der zirkular polarisierten Strahlung (rechts und links zirkulare Polarisation) für magnetisch polarisierbare Proben aufgenommen werden. Durch eine detaillierte Analyse des magnetischen Zirkulardichroismus können dabei nicht nur wertvolle und element-selektive Informationen über die chemische Umgebung eines spektroskopierten chemischen Elements in einem Material gewonnen werden, sondern sie gibt auch einen quantitativen und orbital-spezifischen Aufschluss über den intrinsischen Magnetismus und die magnetische Momente im untersuchten Materialsystem.

Der Fokus der nachfolgenden Betrachtung zu den Grundlagen des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus liegt innerhalb dieser Arbeit insbesondere auf den Ce $M_{4,5}$ -Kanten, da mittels dieser beiden Absorptionskanten die induzierten Phänomene der $4f$ -Elektronen in Ce-haltigen Oberflächenlegierungen näher untersucht werden können. Bei der resonanten Absorption von

Röntgenstrahlung an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten wird der Übergang $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$ in einem Ce-Atom des kristallinen Festkörpers spektroskopiert, wobei die gezielte Detektion der magnetischen Eigenschaften auf der Element- und Orbital-Spezifität der Röntgenabsorptionsspektroskopie beruht.

6.2.1 Das Zwei-Stufen-Modell nach Stöhr

Eine anschauliche Beschreibung des XMCD-Effekts lässt sich durch einen zwei-stufigen Absorptionsprozess nach J. Stöhr [188] angeben, deren zwei Stufen jeweils getrennt voneinander betrachtet werden. In der ersten Stufe wird beim Übergang $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$ ein Elektron der vollständig besetzten $3d$ -Schale mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 2$ und den magnetischen Quantenzahlen $m_l \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$ durch den Absorptionsprozess eines zirkular polarisierten Röntgenphotons angeregt. Die $3d$ -Schale verliert ein Elektron und ist somit nicht mehr vollständig besetzt, so dass die $3d$ -Zustände aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in $3d_{3/2}$ - und $3d_{5/2}$ -Zustände zerfallen. In der zweiten Stufe wird das angeregte Elektron der $3d$ -Schale in die zuvor mit einem einzelnen Elektron besetzte Ce $4f$ -Schale mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 3$ und den magnetischen Quantenzahlen $m_l \in \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$ angehoben. Die $4f$ -Schale ist im Endzustand mit zwei Elektronen besetzt.

Aus der Erhaltung des Drehimpulses für Dipolübergänge aus Abschnitt 6.1.2 lässt sich folgern, dass sich im Anregungsprozess für zirkular polarisiertes Licht die magnetische Quantenzahl des angeregten Elektrons um $\Delta m = \pm 1$ ändern muss. In Abhängigkeit von der Helizität der Röntgenstrahlung können daher nicht alle Zustände für links oder rechts zirkular polarisierte Strahlung angesprochen werden. Das bedeutet, dass mittels der Dipolwahlregeln im Fall von links zirkular polarisiertem Licht ($\Delta m = -1$) die erlaubten $4f$ -Endzustände mit $m_l \in \{-3, -2, -1, 0, 1\}$ gegeben sind, wohingegen für rechts zirkular polarisiertem Licht ($\Delta m = +1$) das mit Röntgenlicht angeregte Elektron nur $4f$ -Endzustände mit $m_l \in \{-1, 0, 1, 2, 3\}$ einnehmen kann. Die jeweiligen $4f$ -Endzustände unterscheiden sich daher in Abhängigkeit von der Helizität und führen zu einer Bevorzugung der Orbitalpolarisation und schließlich zur Aufhebung der sphärischen Symmetrie und zu einem detektierbaren Dichroismus-Signal bei einem von außen angelegten Magnetfeld. Das während des Absorptionsprozesses erzeugte Rumpfloch im Endzustand in der Elektronenhülle unterliegt außerdem bei kernnäheren Schalen, die zudem einen von Null verschiedenen Bahndrehimpuls aufweisen müssen, der Spin-Bahn-Kopplung, so dass es neben der Bevorzugung der Orbitalpolarisation auch zusätzlich zu einer bevorzugten Ausrichtung des Spinnmoments in den spektroskopierten Ce-Atomen kommt.

Zur Veranschaulichung des oben angesprochen Effekts sind in Abbildung 6.2 anhand der Ce $M_{4,5}$ -Kanten nochmals die möglichen Übergänge schematisch dargestellt. Die Abbildung enthält im unteren Teil die Zustände der $3d$ -Elektronen, die infolge der Spin-Bahn-Kopplung in Zustände mit $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ aufgespalten sind und in der $|l = 2, m_l\rangle |s = 1/2, m_s\rangle$ - oder kurz $|m_l, m_s\rangle$ -Basis geschrieben werden. Im oberen Teil sind die insgesamt 14 $4f$ -Zustände, die ein Elektron in der $4f$ -Schale einnehmen kann, durch $|l = 3, m_l\rangle |s = 1/2, m_s\rangle$ -Kombinationen dargestellt, wobei es zu berücksichtigen gilt, dass beim Übergang bereits ein Elektron im Anfangszustand in der $4f$ -Schale vorhanden ist. Die Verbindungslinien (in den Farben blau und rot) zwischen den beteiligten Zuständen geben die Dipol-erlaubten Übergänge für links zirkular polarisiertes Licht ($\Delta m_l = -1$ in blau) und für rechts zirkular polarisiertes Licht ($\Delta m_l = +1$ in rot) nach den Dipolwahlregeln aus Abschnitt 6.1.2 an. Die zusätzlich in der Abbildung angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten zu den einzelnen Verbindungslinien können in einer einfachen Art und Weise durch die Verwendung der $3j$ -Symbole von Wigner [105] berechnet werden. Die in Prozent angegebenen Wahrscheinlichkeiten für jeden einzelnen Übergang können aus Fermi's Goldener Regel gemäß Gleichung (6.3) erhalten werden, indem die Quadrate der $3j$ -Symbole und der Clebsch-Gordan-Koeffizienten des Rumpflochzustandes auf die Summe aller Übergangsstärken für jede Spin-Bahn-aufgespaltene $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Unterschale separat normiert werden [4].

Während der gemittelte Erwartungswert für die z -Komponente des Bahndrehimpulses $\langle \hat{l}_z \rangle = -2\hbar$ für beide $3d$ -Unterschalen beträgt, unterscheidet sich der Erwartungswert für das Spinnmoment in Abhängigkeit von der Polarisation an den beiden Kanten. Die Wahrscheinlichkeit ein

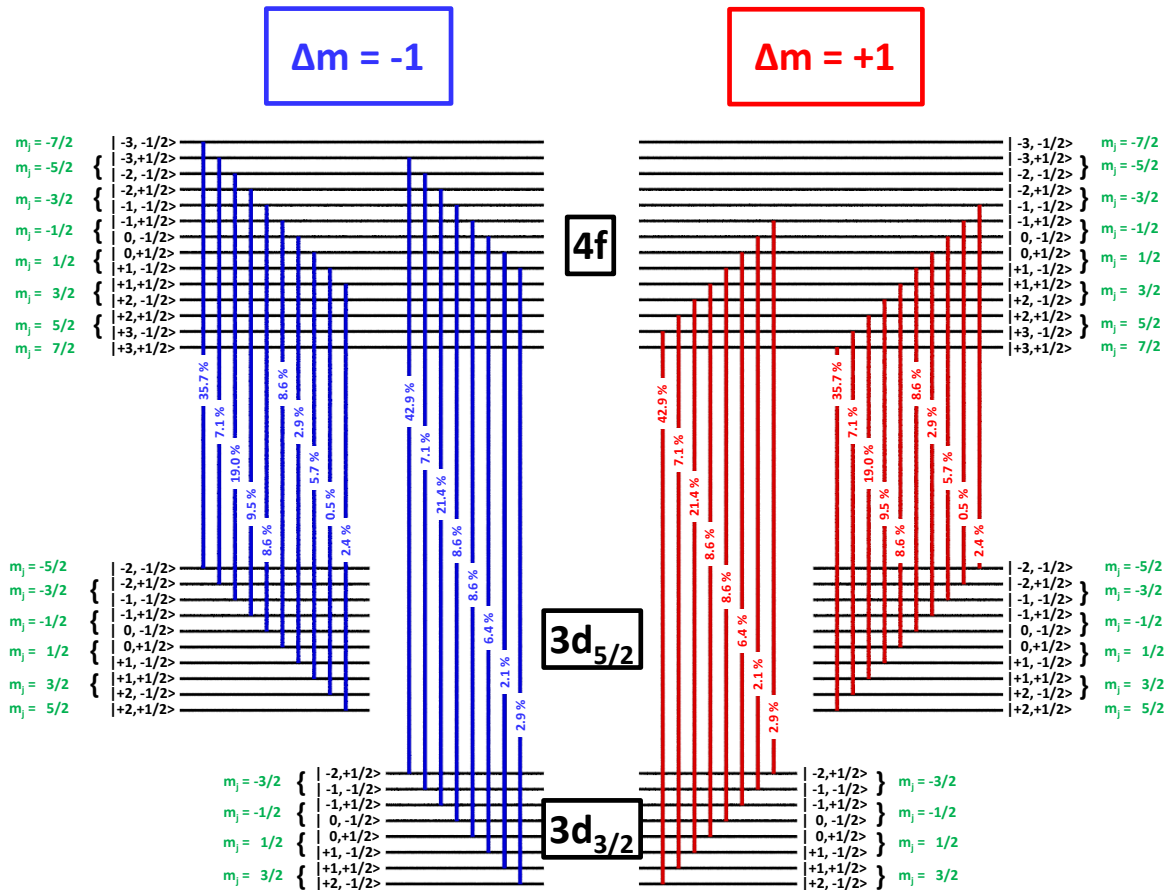


Abbildung 6.2: Ein-Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeiten von den Spin-Bahn-aufgespaltenen Zuständen der 3d-Elektronenhülle zu den Zuständen der 4f-Valenzhülle (Ce M_{4,5}-Kanten) in einer $|l, m_l\rangle |s, m_s\rangle$ -Basis für links-zirkular polarisiertes Licht ($\Delta m_l = -1$) und rechts-zirkular polarisiertes Licht ($\Delta m_l = +1$). Die Zustände werden in einer verkürzten Schreibweise $|m_l, m_s\rangle$ angegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für jede Kante sind in Prozent angegeben. Das Bild für die Übergänge mit rechts-zirkular polarisiertem Licht ($\Delta m_l = +1$) erhält man durch die Umkehrung der Vorzeichen aller m -Quantenzahlen des Überganges mit links-zirkular polarisiertem Licht.

Elektron im Endzustand mit $m_s = +1/2$ bei einer Anregung mit links zirkular polarisiertem Licht zu erhalten, beträgt an der M₄-Kante 75 % und an der M₅-Kante wird ein Wert von 33.3 % erhalten. Dies führt zu unterschiedlichen Erwartungswerten des Spinnmoments, so dass $\langle \hat{s}_z \rangle_{M_4} = 1/4 \hbar$ an der M₄-Kante und $\langle \hat{s}_z \rangle_{M_5} = -1/6 \hbar$ an der M₅-Kante ist. Für den Fall der Absorption mit rechts zirkular polarisiertem Licht führt die Symmetrie der Formulierung zu einer Umkehrung der Vorzeichen aller m -Quantenzahlen (siehe Abbildung 6.2), weshalb sich bei den Erwartungswerten nur die Vorzeichen ändern [4].

6.2.2 Summenregeln zur Analyse der magnetischen Momente

Die Analyse der spektralen Form und des durch Integration bestimmten Werts des Spektralgewichts vom XMCD-Signal erlauben nicht nur qualitative Aussagen über das Vorhandensein eines magnetischen Moments für ein chemisches Element in einem Material zu treffen, sondern sie ermöglichen auch eine quantitative Analyse der Spin- und Bahnmomente der Valenzschale im Ausgangszustand mittels den sogenannten Summenregeln. Um auf einer einheitlichen Grundlage das Analyseverfahren zur Auswertung der magnetischen Momente bei der Momentanalyse zu erleichtern, wurden von B.T. Thole *et al.* [180] und P. Carra *et al.* [181] in den 90er Jahren für verschiedene Absorptionskanten die Summenregeln eingeführt. Sie konnten in ihren Arbeiten zeigen, dass sich aus der Analyse der Absorptions- und XMCD-Spektren eines vollständigen Rumpfniveaus sowohl ein mittlerer Erwartungswert des Bahndrehimpulsoperators $\langle \hat{l}_z \rangle$ als auch

ein mittlerer Erwartungswert des Spinoperators $\langle \hat{s}_z \rangle$ getrennt voneinander aus experimentellen Daten extrahieren lassen. Für die in dieser Arbeit betrachteten Absorptionsspektren an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten ergeben sich folgende Gleichungen zur Bestimmung des Orbital- $\langle \mu_l \rangle$ und des Spinnmoments $\langle \mu_s \rangle$ in der Einheit μ_B [4]:

$$\langle \mu_l \rangle = - \frac{\int_{(M_5+M_4)} \Delta\mu_x(E) dE}{\int_{(M_5+M_4)} \mu_x^{iso}(E) dE} N_h \mu_B \quad (6.8)$$

$$\langle \mu_s \rangle = - \left(\frac{\int_{M_5} \Delta\mu_x(E) dE - \frac{3}{2} \int_{M_4} \Delta\mu_x(E) dE}{\int_{(M_5+M_4)} \mu_x^{iso}(E) dE} N_h + 6 \langle \hat{T}_z \rangle \right) \mu_B \quad (6.9)$$

Hierbei stellt $\Delta\mu_x(E) = \mu_x^-(E) - \mu_x^+(E)$ das XMCD-Signal an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten dar, wobei das Vorzeichen von $\Delta\mu_x(E)$ durch eine Konvention festgelegt worden ist [193]. Das jeweilige Absorptionssignal $\mu_x^{iso}(E)$ im Nenner der beiden Gleichungen ist das entsprechende isotrope Röntgenabsorptionsspektrum des betrachteten Übergangs und die Größe N_h entspricht der Anzahl der unbesetzten Zustände (Rumpflöcher) im Anfangszustand in der $4f$ -Schale. Für den Fall, dass kein isotropes Spektrum aufgenommen wurde, kann $\mu_x^{iso}(E)$ durch ein helizitätsgemittelttes Absorptionsspektrum $1/2 (\mu_x^+(E) + \mu_x^-(E))$ approximiert werden [180, 194], wobei diese Relation streng genommen nur für polykristalline Proben Gültigkeit besitzt und für das in dieser Arbeit untersuchte Probensystem CePt₅/Pt(111) eine Näherung darstellt, auf die in einem späteren Abschnitt 6.5.1 noch näher eingegangen wird. Der Vorteil der Verwendung des Integrals über dem isotropen Spektrum $\mu_x^{iso}(E)$, anstatt die helizitätsgemittelten Spektren zu verwenden, besteht weiterhin darin, dass sich zur Auswertung der Summenregeln durch die jeweilige Normierung der integrierten Intensität des XMCD-Signals auf das Integral des isotropen Spektrums einige Vorfaktoren herauskürzen und lediglich N_h als semi-bekannter Faktor betrachtet werden muss. Die beiden angegebenen Gleichungen (6.8) und (6.9) sind nur zur Analyse der magnetischen Momente an den $M_{4,5}$ -Kanten gültig, für andere Übergänge bzw. Absorptionskanten, wie beispielsweise die $L_{2,3}$ -Kanten, ergeben sich vergleichbare Gleichungen jedoch mit jeweils anderen Vorfaktoren.

Während das Orbitalmoment $\langle \mu_l \rangle$ aus Gleichung (6.8) proportional zum Integral über dem gesamten XMCD-Spektrum an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten ist, erhält man das Spinnmoment $\langle \mu_s \rangle$ aus Gleichung (6.9) für den betrachteten Übergang aus der Differenz der integrierten Signale der zwei getrennten Spin-Bahn-aufgespaltenen Kanten. Zusätzlich muss für die Spinsummenregel aus Gleichung (6.9) ein Beitrag vom magnetischen Dipoloperator $\langle \hat{T}_z \rangle$ betrachtet werden, der nicht von $\langle \mu_s \rangle$ getrennt werden kann. Dieser repräsentiert die anisotrope Spindichte im Atom, deren ursprüngliche sphärische Symmetrie der elektronischen Ladungsdichtewolke durch Effekte aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung und des vorherrschenden Kristallfeldes in dem zu untersuchenden Material aufgehoben wird [181, 195]. Dies verdeutlicht gleichzeitig, dass die Polarisation des zu untersuchenden Orbitals des angeregten Elektrons für beide Kanten dasselbe Vorzeichen besitzt, während die Vorzeichen der Spinpolarisation unterschiedlich sind (vgl. Abbildung 6.2 und Erläuterungen im Text).

Zur Anwendung der Summenregeln auf experimentelle Daten sei noch angemerkt, dass beide Gleichungen (6.8) und (6.9) Näherungen darstellen, da die Herleitung der Summenregeln auf einem vereinfachten Bild von Übergänge zwischen Zuständen von freien Atomen beruht und im Experiment hingegen in den meisten Fällen die Atome in einem kristallinen Gitter gebunden sind. Außerdem wird in der Herleitung der Summenregeln eine vollständige energetische Trennung der Spin-Bahn-aufgespaltenen Anfangszustände vorausgesetzt und die exakte Bestimmung der Anzahl der Rumpflöcher N_h ist ebenfalls mit Unsicherheiten behaftet aufgrund einer Hybridisierung zwischen den $4f$ -Zuständen und dem Valenzband. Im Fall von Seltenen Erden mit einer weniger als halbgefüllten $4f$ -Schale, wie es bei Ce-Atomen der Fall ist, führt die Austauschwechselwirkung zwischen den $3d$ - und $4f$ -Elektronen dazu, dass sich im angeregten Zustand die $3d_{5/2^-}$ und $3d_{3/2^-}$ -Zustände stark vermischen und die beiden $M_{4,5}$ -Kanten nicht mehr getrennt

voneinander betrachtet werden können [196]. Anhand von experimentellen Daten konnten T. Jo und Y. Teramura *et al.* zeigen, dass bei der Bestimmung des Spinmoments bei leichten Elementen der Seltenen Erden mit Abweichungen von bis zu 235% und bei schweren Seltenen Erden mit Abweichungen von bis zu 1-10% von theoretisch zu erwartenden Werten zu rechnen ist [196, 197]. Aus diesem Grund wird die Auswertung der Spinsummenregel aus Gleichung (6.9) für das in dieser Arbeit betrachtete chemische Element Ce erschwert und in der vorliegenden Arbeit wird sogar komplett auf eine Auswertung von $\langle\mu_s\rangle$ verzichtet.

Trotz der zahlreichen Annahmen, die bei der Auswertung der Summenregeln gemacht werden, liefern ihre Ergebnisse bei der Anwendung auf XMCD-Daten wichtige Erkenntnisse über die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben. Insbesondere spielt die Element- und Orbitalselektivität des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus für komplexe Materialsysteme eine wichtige und entscheidende Rolle zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens.

6.3 Experimentelle Anforderungen zur Detektion von XA- und XMCD-Spektren

Um den materialspezifischen Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ zuverlässig detektieren zu können, zusätzlich den zumeist geringen XMCD-Effekt in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie und der jeweiligen Polarisation der verwendeten Röntgenstrahlung auflösen zu können und zu guter Letzt die Anwendbarkeit der Summenregeln aus Abschnitt 6.2.2 zur Bestimmung der magnetischen Momente und der magnetischen Eigenschaften einer Probe zu gewährleisten, werden hohe Ansprüche an den verwendeten experimentellen Aufbau gestellt. Neben einer Quelle für Röntgenstrahlung, deren erzeugte Strahlung in der Photonenenergie variabel und gleichzeitig die Helizität und der Grad der Polarisation der verwendeten Röntgenstrahlung einstellbar sein muss, erfordert die Aufnahme von $\mu_x(E)$ -Spektren gleichzeitig eine spezielle Mess- und Signalverarbeitung.

Eine kurze und einführende Beschreibung, wie Röntgenstrahlung für die durchgeführten Experimente in dieser Arbeit mit einer hohen Brillanz erzeugt wurde, wird in Abschnitt 6.3.1 gegeben. Dabei wird kurz auf die Funktionsweise eines Synchrotrons zur Erzeugung von Röntgenstrahlung eingegangen und die optischen Elemente einer Beamline, die anschließend zur Monochromatisierung und Fokussierung der Synchrotronstrahlung nötig sind, vorgestellt. In Abschnitt 6.3.2 erfolgt eine kurze Vorstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten der Detektion des Absorptionskoeffizienten eines Materials. Die Realisierung der jeweiligen Detektionsmethoden in den jeweiligen experimentellen Aufbauten, die zum Erhalt der Ergebnisse in dieser Arbeit geführt haben, wird in Abschnitt 6.3.3 näher beschrieben. Der abschließende Abschnitt 6.3.4 der experimentellen Anforderungen befasst sich mit den speziellen Messtechniken und der Signalverarbeitung zur zuverlässigen Erkennung von kleinen XMCD-Signalen und der angewendeten Methode zur Aufnahme von Magnetisierungskurven $\mu(B)$.

6.3.1 Strahlungsquellen und deren Beamlines

Zur Aufnahme von Röntgenabsorptionsspektren in einer guten Qualität ist es zwingend erforderlich, eine Quelle für Röntgenstrahlung zur Verfügung zu haben, deren Strahlung in der Photonenenergie variabel ist, außerdem eine hohe spektrale Reinheit aufweist und zur Auflösung des XMCD-Effekts zusätzlich einen sowohl kontrollierbaren als auch hohen zirkularen Polarisationsgrad besitzt. Diese hohen Anforderungen an die Einstellmöglichkeiten von Röntgenstrahlung werden heutzutage ausschließlich durch moderne Synchrotronanlagen oder vor einigen Jahren entwickelte Freie-Elektronen-Laser erfüllt. Daraus ergibt sich auch gleichzeitig ein Nachteil für die zuverlässige Messung von XA-Spektren und der Detektion von kleinen XMCD-Signalen in einer hohen Qualität, da diese somit nur in Verbindung mit Synchrotronstrahlungsquellen aufgezeichnet werden können und die dazu erforderlichen Messzeiten durch die stetig steigende Nachfrage an diesen Forschungseinrichtungen begrenzt ist. Bei Synchrotronstrahlungsquellen handelt es sich um große Speicherringe mit geladenen Teilchen (in den meisten Fällen werden Elektronen

verwendet) an Großforschungseinrichtungen, dessen grundlegendes Layout zur Gewinnung von intensiver und monochromatischer Röntgenstrahlung kurz vorgestellt wird.

In einem ersten Schritt werden freie Elektronen in einer Elektronenkanone durch thermische Emission generiert. Anschließend werden die Elektronen zu Elektronenpaketen gebündelt, in einem Linearbeschleuniger oder ein Mikrotron auf eine Energie von ≈ 100 MeV vorbeschleunigt und in ein angrenzendes kleines Booster-Synchrotron eingespeist. In diesem Booster-Synchrotron, das als zusätzlicher Vorbeschleuniger eingesetzt wird, werden die Elektronenpakete auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und im Anschluss daran in den größeren Hauptspeicherring injiziert. Im Speicherring selbst werden die Elektronen, die durch die zuvor genannten Beschleuniger eine Energie E_{el} von einigen GeV besitzen, durch speziell entwickelte Ablenkmagnete auf einer stabilen quasi-kreisförmigen Umlaufbahn gehalten. Streng genommen stellt der Speicherring keinen Kreis dar, sondern ein regelmäßiges Polygon bestehend aus geraden Abschnitten und einer gleichen Anzahl an gekrümmten Ablenkmagneten, die sich in ihrer Abfolge gegenseitig abwechseln.

Werden Elektronen des Speicherrings in einem Magnetfeld, wie das eines Ablenkmagneten, abgelenkt, dann strahlen die Elektronen in Bewegungsrichtung Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung, der sogenannten Synchrotronstrahlung, ab. Bei Elektronen im Bereich von relativistischen Energien bildet diese Synchrotronstrahlung einen engen Emissionskegel tangential zur Umlaufbahn der Elektronen aus, sodass die Experimente an den jeweiligen Endstationen, die diese Strahlung zur Analyse der magnetischen Eigenschaften einer Probe ausnutzen, am Ende einer tangentialen Verbindung, den sogenannten Beamlines, zum Speicherring stattfinden. Das Spektrum der emittierten Strahlung ist ein sehr breites Kontinuum hochkollimierter Röntgenstrahlung, deren Güte und Intensität im Vergleich zu den besten Röntgenröhren aus dem Laborbedarf um einige Größenordnungen höher ist. Die Strahlung, die an einem einfachen Ablenkmagneten gewonnen werden kann, besitzt eine wohldefinierte Polarisierung [198], die vom Betrachtungswinkel in Bezug auf die Elektronenbahnebene im Synchrotron abhängt. Eine lineare Polarisierung der Strahlung wird in der Ebene der Elektronenbahnen emittiert. Während der Grad der zirkularen Polarisierung zur Bestimmung des XMCD-Effekts oberhalb und unterhalb der Strahlmitte drastisch zunimmt, fällt die Intensität hingegen deutlich ab [179]. Die Richtung der zirkularen Polarisierung (rechts oder links) hängt von der Richtung der eingeführten Winkelverschiebung ab und der Grad der zirkularen Polarisierung von der Größe der jeweiligen Verschiebung [179]. An einem Synchrotron kann bereits bei kleinen Winkelverschiebungen aufgrund des relativistischen Emissionskegels eine hohe Polarisationsrate erreicht werden [179]. Um der Intensitätsverringerung durch das Schrägsichtverfahren entgegen zu steuern, werden heutzutage zur Gewinnung von Synchrotronstrahlung mit einem höheren Photonfluss, als sie an Ablenkmagneten gewonnen werden kann, flexiblere Vorrichtungen in den Elektronenstrahl eingeführt, wie helikale Wiggler oder Undulatoren, bei denen eine zusätzliche oszillierende Bewegung der Elektronen innerhalb der speziellen und veränderbaren Magnetstrukturordnung induziert wird [199]. Die Wiggler oder Undulatoren werden dazu in den geraden Abschnitten zwischen zwei Ablenkmagneten in den Speicherring eingebaut. Bei Undulatoren führt eine kohärente Überlappung jeder Bewegungsperiode zu einer zusätzlichen Abgabe von Synchrotronstrahlung. Die Polarisierung der Strahlung ist durch die relative horizontale Position der oberhalb und unterhalb der Elektronenbahn liegenden Magnetstruktur einstellbar [200]. Aufgrund der hohen Steuerbarkeit und der allgemein besseren Leistungsfähigkeit von Undulatoren gegenüber den Ablenkmagneten sind in der heutigen Zeit die meisten XAS-Beamlines in den Großforschungsanlagen mit Undulatoren ausgestattet. Falls diese Vorteile für ein gegebenes Experiment nicht erforderlich sind, dann bietet ein Ablenkmagnet eine kostengünstigere und leicht verfügbare Alternative [4].

Die in dieser Arbeit mit Synchrotronstrahlung gewonnenen Absorptionskoeffizienten wurden an der PM3-Beamline [201–203] bei BESSY II in Berlin, Deutschland an einem Ablenkmagneten aufgenommen, während an der I10 BLADE-Beamline bei DIAMOND in Didcot, Großbritannien ein Undulator zum Einsatz kam. Die relevanten Parameter der beiden Beamlines an den beiden Synchrotroneinrichtungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Beide Einrichtungen ste-

hen für externe Nutzer zur Verfügung, sobald ein Forschungsantrag für einen entsprechenden Messaufenthalt durch ein Expertengremium bewilligt wurde.

Einrichtung	E_{el} (GeV)	Injektionsmodus	Beamline	E_{ph} (eV)
BESSY II	1.7	Top-Up, decay	PM3 (BM)	20 - 1900
DIAMOND	3.0	Top-Up	I10 BLADE (U)	500 - 1600

Tabelle 6.1: Eigenschaften der zwei Synchrotroneinrichtungen und deren verwendete Beamline, an denen die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten XAS- und XMCD-Experimente stattgefunden haben. Die Namen der Synchrotronanlagen werden zusammen mit der Elektronenenergie E_{el} , dem Injektionsmodus, dem Namen der Beamline und dem verfügbaren Bereich der Photonenenergie E_{ph} angegeben. BM: Ablenkmagnet, U: Undulator.

Die Verwendbarkeit der Synchrotronstrahlung im Experiment erfordert jedoch zusätzlich eine Reihe von Röntgenoptiken, um den Röntgenstrahl aus den Ablenkmagneten bzw. Undulatoren zu führen, zu monochromatisieren und letztlich auf die zu untersuchende Probe zu fokussieren. Neben einfachen Blenden bestehen die optischen Elemente ausschließlich aus Gittern und polierten Spiegeln, da herkömmliche Linsen und Prismen zur Fokussierung und Spektralzerlegung für den Einsatz von Röntgenstrahlung nicht geeignet sind. Zur Monochromatisierung der Strahlung werden drehbare Gitter verwendet und dabei die Theorie der Beugung von Licht ausgenutzt. Während zu diesem Zweck an der Ablenkmagnet-Beamline PM3 ein Plane Grating Monochromator (PGM) [204] mit einer Kombination aus guten Leistungen und hoher Robustheit implementiert war, wurde an der I10 BLADE Undulator-Beamline ein Spherical Grating Monochromator (SGM) genutzt. Außerdem sollten die eingesetzten optischen Elemente in geeigneter Weise gekühlt werden, da die zumeist sehr intensiv auf diese Elemente eingestrahlte Röntgenstrahlung dazu führen kann, dass sich aufgrund von thermischen Effekten die Charakteristika der einzelnen optischen Elemente verändern.

6.3.2 Detektionsmethoden für den Absorptionskoeffizienten mit XAS

Zur Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ eines Materials mit der Methode XAS in Abhängigkeit von der Energie der Photonen existieren in der Literatur insgesamt drei unterschiedliche Detektionsverfahren, wobei bei der Wahl der anzuwendenden Messmethode auf die individuellen Details der zu untersuchenden Probe Rücksicht genommen werden sollte. Zu den individuellen Details einer Probe zählen neben den geometrischen Abmessungen und dabei insbesondere die Dicke t der Probe auch die vorkommenden chemischen Elemente, da die relative Stärke der Röntgenabsorption an einer vorgegebenen elementspezifischen Absorptionskante von der Ordnungszahl Z eines chemischen Elements abhängt [205]. Die drei prinzipiell möglichen Detektionsmethoden für $\mu_x(E)$, die außerdem in eine direkte und zwei indirekte Methoden unterteilt werden können, sind dazu in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Während es sich bei der direkten Messung der transmittierten Strahlung, die nur bei hinreichend dünnen Proben eingesetzt werden kann, um die verhältnismäßig einfachste von den drei Methoden handelt, bietet die indirekte Messung von $\mu_x(E)$ über sekundär auftretende Prozesse bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie zwei alternative Möglichkeiten.

Bei der Absorption von Röntgenphotonen werden angeregte Atomzustände mit Rumpflöchern in der Elektronenhülle erzeugt (siehe Abschnitt 6.1), bei deren Relaxation in einen energetisch günstigeren Zustand, vorzugsweise dem Grundzustand des Systems, es zur Abgabe von zusätzlicher Energie kommt. Die Energieabgabe beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand kann dabei auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Erstens, die Abgabe erfolgt durch Strahlungsrelaxation in Form eines emittierten Photons mit einer für den Übergang charakteristischen Energie, dann spricht man von Fluoreszenz, die im Allgemeinen bei schweren Elementen mit einer hohen Kernladungszahl überwiegt [205]. Der zweite Fall beinhaltet die Freisetzung von Energie in Form eines Elektrons, indem ein zusätzliches Auger-Elektron (siehe Abschnitt 4.3) das Atom bzw. Ion neben den direkt erzeugten Elektronen infolge des photoelektrischen Effekts, die wiederum durch die Kontinuumsabsorption beschrieben werden, verlässt. Dieser Fall

überwiegt hingegen bei leichten Elementen des Periodensystems [205]. Die beiden indirekten Detektionsmethoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ mit der Beteiligung von Fluoreszenz- bzw. Auger-Elektronen-Prozessen werden in der Literatur auch als Methoden der Fluoreszenz- bzw. Elektronenausbeute bezeichnet [4].

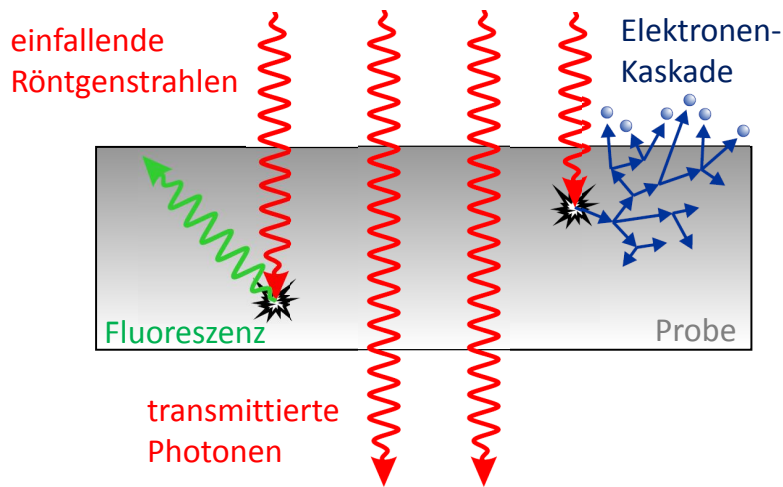


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der drei prinzipiell möglichen Detektionsmethoden für den Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$: Transmission (rot), Elektronenausbeute (blau) und Fluoreszenzausbeute (grün). Röntgenphotonen, die auf eine Probe gerichtet sind, können die Probe entweder durchdringen oder werden von ihr absorbiert. Ein Maß für die Stärke der Absorption ist sowohl die im Vergleich zur Anzahl der ankommenden Röntgenphotonen reduzierte Anzahl der transmittierten Photonen als auch die Anzahl der von der Probe über Sekundärprozesse emittierten Photonen und Elektronen, die als Folge von Absorptionsereignissen entstehen. Abbildung adaptiert aus [4].

Im Folgenden werden die drei möglichen Detektionsmethoden näher vorgestellt, wobei nur zwei dieser Methoden in dieser Arbeit bei den durchgeführten Experimenten Anwendung fanden.

Transmission

Bei der traditionellen Detektionsmethode der Transmission wird der lineare Absorptionskoeffizient $\mu_x(E)$ eines Materials durch die direkte Messung der durchgelassenen Lichtintensität in Abhängigkeit von der eingestrahelten Intensität der Röntgenstrahlung gemäß Gleichung (6.1) bestimmt. Um die Anwendung dieses Messverfahrens zu gewährleisten, sollte sichergestellt werden, dass die Probendicke t die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung $l_x(E) = 1/\mu_x(E)$ nicht überschreitet. Beispielsweise liegt die Eindringtiefe für typische Metalle in der Größenordnung von $10 \dots 100$ nm [189] und variiert in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlung. Die verhältnismäßig kleine Eindringtiefe wird vielmehr auch dadurch verursacht, dass Röntgenstrahlung eine hohe Absorption in Festkörpern besitzt und somit die Transmissionsmethode nur für homogene Dünnschichtproben mit einer maximalen Dicke von $1 \mu\text{m}$ geeignet ist [108]. Für die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme einer intermetallischen Oberflächenlegierungen, die auf der Grundlage eines 2 mm dicken Pt(111)-Substrats hergestellt werden, stellt dieses Messverfahren keine geeignete Messmethode dar.

Total Fluorescence Yield (TFY)

Eine weitaus bessere Alternative, um den linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ eines Materials in Abhängigkeit von der Energie zu bestimmen, ist die Messung der von dem Probenmaterial emittierten Photonen, die nach der eigentlichen Anregung mit Röntgenstrahlung durch den Übergang eines angeregten Elektrons in einen energetisch günstigeren Zustand entstehen und als Fluoreszenzausbeute (Fluorescence Yield = FY) bezeichnet wird. Die Relaxation eines durch Röntgenabsorption angeregten Atoms in Form von Strahlung kann aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie des Prozesses in analoger Weise zur Anregung mit Röntgenstrahlung beschrieben werden

[4]. Die Dipolwahlregeln für die Absorption von Röntgenstrahlung aus Abschnitt 6.1.2 gelten daher auch für die Emission eines Photons und führen zu einer reduzierten Anzahl an möglichen Endzuständen, die gleichzeitig eine Betrachtung der gewonnenen Messdaten erleichtert. Die von der Probe emittierten Photonen tragen dabei entweder die gesamte Anregungsenergie oder in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur der untersuchten Atome im Festkörper kann es zu Teilrelaxationen der angeregten Atome kommen, unter Aussendung mehrerer Photonen mit charakteristischen und elementspezifischen Energien. Im sogenannten Modus der gesamten Fluoreszenzausbeute (Total Fluorescence Yield = TFY) werden alle Fluoreszenzzerfallsprodukte in einem weitem Energiebereich durch eine Photodiode oder durch einen Elektronenvervielfacher gemessen [206]. Neben dem häufig angewandten TFY-Modus existiert auch noch eine Methode der partiellen Fluoreszenzausbeute (PFY), bei der der Detektor jeweils auf eine bestimmte Absorptionsenergie abgestimmt werden kann [207–211]. In diesem Fall führt dies zu einer Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens im Messmodus der Fluoreszenz.

Die TFY-Detektion kann außerdem auch als eine volumensensitive Detektionsmethode angesehen werden, da die charakteristische Längenskala, auf der die fluoreszierenden Röntgenstrahlen im Festkörper gedämpft werden, die Gleiche ist, wie für das einfallende Röntgenlicht, nämlich $l_x(E) = 1/\mu_x(E)$. Ein Vorteil der Detektion des TFY-Signals ist, dass keine Sekundärphotonen betrachtet werden müssen aufgrund eines vernachlässigbar kleinen Anteils von inelastischen Wechselwirkungsprozessen zwischen Strahlung und Materie [188]. Eine ernsthafte Problematik bei der Detektion des TFY-Signals für schwere Elemente des Periodensystems wird jedoch durch den Effekt der Selbstabsorption eingeführt [100], da sich eine Dämpfung bei Energien in unmittelbar spektraler Nähe zu den Absorptionskanten mit einem großem $\mu_x(E)$ stärker auswirkt als bei Energien in Bereichen mit kleinem $\mu_x(E)$. Das gemessene Signal erscheint bei Energien auf den Absorptionskanten verringert, da eine endliche Wahrscheinlichkeit existiert, dass die Fluoreszenzphotonen auf ihrem Weg zum Detektor erneut von Atomen aus der Probe absorbiert werden und nicht zum gemessenen Signal beitragen. Um diesen Effekt der Selbstabsorption in den Röntgenabsorptionsmessungen zu reduzieren, sollten die zu untersuchenden Proben eine viel kleinere Sondierungstiefe als die Eindringtiefen des Röntgenlichts aufweisen, wie es bei den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenlegierungen der Fall ist. Für Volumenproben hingegen müsste eine mühsame und aufwendige Korrektur der gemessenen Signale durchgeführt werden.

Total Electron Yield (TEY)

Die am häufigsten verwendete Methode zur Messung des Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ - ebenso bei den in dieser Arbeit vorgestellten XAS-Studien - ist der Messmodus der Gesamtelektronenausbeute (Total Electron Yield = TEY). Wie aus dem Namen dieser Methode bereits hervorgeht, werden bei diesem Messverfahren alle von der Probe emittierten Elektronen gemessen, die beim Übergang von einem angeregten Zustand in einen energetisch günstigeren Zustand nach dem Absorptionsvorgang von Röntgenstrahlung in einem Festkörper entstehen. Zum TEY-Signal tragen dabei sowohl Photoelektronen infolge des photoelektrischen Effekts, primär erzeugte Auger-Elektronen als auch zusätzlich Elektronen mit niedrigeren Energien bei [212], da die Auger-Elektronen auf ihrem Weg zur Oberfläche in der Probe inelastischen Streuprozessen ausgesetzt sind und dabei eine Lawine von Sekundärelektronen erzeugen (siehe Abbildung 6.3). Der Anteil der am TEY-Signal beteiligten Elektronen wird von den Sekundärelektronen dominiert, da bei einem einzigen Absorptionsereignis nur ein einzelnes Primärelektron erzeugt werden kann, wohingegen durch die Elektronenkaskade mehrere Sekundärelektronen mit niedrigerer kinetischer Energie die Probe verlassen können. Eine Grundvoraussetzung für die Detektierbarkeit dieser Elektronen besteht darin, dass sie eine ausreichend große Energie aufweisen, im Vergleich zur vorgegebenen Austrittsarbeit der Probe, damit sie diese Potenzialbarriere zum Vakuum überwinden können. Solche Prozesse für die Primärelektronen finden auf der Längenskala der inelastischen mittleren freien Weglängen von Elektronen statt [125], die in der Größenordnung von einigen nm liegen und zusätzlich noch von der zu betrachtenden Energie abhängen (siehe Abbildung 5.4). Für Sekundärelektronen hingegen wird eine größere Informationstiefe angenommen, sodass die TEY-Ausdringtiefe in theoretischen Modellen durch einen einzigen in der Energie

gemittelten Parameter λ_e beschrieben wird [4, 188]. Die TEY-Detektion mit ihrer Sondierungstiefe von 1 . . . 10 nm [4, 108] ist daher im Gegensatz zur TFY-Detektion eine Detektionsmethode für den Absorptionskoeffizienten mit einer hohen Empfindlichkeit auf den oberflächennahen Bereich einer Probe, da nur Elektronen aus oberflächennahen Absorptionsprozessen zum Signal beitragen [179].

Zur indirekten Messung des Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ im TEY-Modus werden daher in einer einfachen Konfiguration alle aus der Probe austretenden Elektronen, unabhängig von ihrer Energie und ungeachtet ihres Ursprungs (Photoelektronen, Primärelektronen oder Sekundärelektronen der Elektronenkaskade), durch einen Probenstrom $Y(E)$ mit einem hochempfindlichen Amperemeter gemessen. In Kombination mit der Auflösung des XMCD-Effekts stellt die Detektion des Probenstroms die geeignetste Methode dar, da die zum Teil sehr hohen von außen angelegten Magnetfelder einen direkten Nachweis der aus der Probe austretenden Elektronen stark erschweren würden. Ein Magnetfeld würde zu einer Abschwächung des TEY-Signals führen, da Elektronen, die die Probe ins Vakuum verlassen, aufgrund der Lorentzkraft auf Spiralbahnen gezwungen werden und unter speziellen Bedingungen in die Probe zurückkehren könnten und somit nicht zum Signal beitragen. Dieser Effekt kann mit der Richtung des angelegten Magnetfelds asymmetrisch ausfallen und führt zu einer Verfälschung des XMCD-Signals [213]. Der asymmetrische Beitrag hängt von geometrischen Aspekten wie den Details der Messanordnung, der Oberflächenrauheit der Probe und dem Einfallswinkel der Röntgenstrahlen auf der Probe ab [214, 215]. Abhilfe schafft hier eine ausreichend hohe an die Probe angelegte negative Vorspannung, deren elektrisches Feld die aus der Probe ausgetretenen Elektronen von der Oberfläche weg beschleunigt, damit sie ungeachtet der Stärke des Magnetfeldes nicht mehr in die Probe zurückkehren können [179, 193, 215]. Unter Vernachlässigung von Sättigungseffekten hängt der Proportionalitätsfaktor zwischen $Y(E)$ und $\mu_x(E)$ nur von der Umwandlungsrate der Anzahl der absorbierten Photonen und der Anzahl der erzeugten Elektronen, die zum gemessenen Probenstrom beitragen, ab [4]. Abweichungen von der Proportionalität durch Sättigungseffekte stellen auch in dieser Messmethode ein ernst zu nehmendes Problem dar, wobei C. Praetorius in seiner Dissertation, auf der die in dieser Arbeit gemessenen Probensysteme aufgebaut sind, eine Abschätzung der Sättigung von 2 . . . 7 % für dicke Ce-haltige Oberflächenlegierungen liefert [4].

6.3.3 Beschreibung des experimentellen Aufbaus

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten XMCD-Setups bei den Synchrotroneinrichtungen BESSY II und DIAMOND zur Messung der XAS- und XMCD-Signale im TEY- und TFY-Modus sind schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt und beinhaltet die grundlegenden Komponenten, die zur Detektion eines Absorptionskoeffizienten durch die beiden indirekten Messmethoden nötig sind. Zu den Grundelementen eines XMCD-Setups zählen [4]:

- Eine Röntgenquelle, die zur Auflösung des XMCD-Effekts eine zirkular polarisierte und monochromatisierte Röntgenstrahlung variabler Energie zur Verfügung stellt. Die Monochromatisierung, die Fokussierung und die Einstellung der Polarisation der an den Ablenkmagneten oder Undulatoren abgegebenen Röntgenstrahlung wird vom jeweiligen Aufbau der verwendeten Beamline vorgenommen (siehe Abschnitt 6.3.1). Für die Ablenkmagnet-Beamline PM3 bei BESSY II sind die einzelnen Parameter in mehreren Veröffentlichungen zusammengefasst [201–203].
- Eine sowohl in der Temperatur als auch im Einfallswinkel einstellbare Probenvorrichtung mit der Aufnahmemöglichkeit der zu untersuchenden Probe. Zu diesem Zweck werden die Proben innerhalb des UHV-Systems auf spezielle Kupferhalter angebracht und diese anschließend auf Standard-UHV-Manipulatoren mit einer differentiell gepumpten Drehdurchführung montiert. Zur vertikalen Positionierung der Probe im Magneten wird ein z-Hub verwendet und die horizontale Positionierung wird über einen Port-Aligner bewerkstelligt. In beiden Fällen, bei BESSY II und bei DIAMOND, konnte der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Probe im Bereich von $\theta = 0 \dots 90^\circ$ eingestellt werden. Die tiefs-

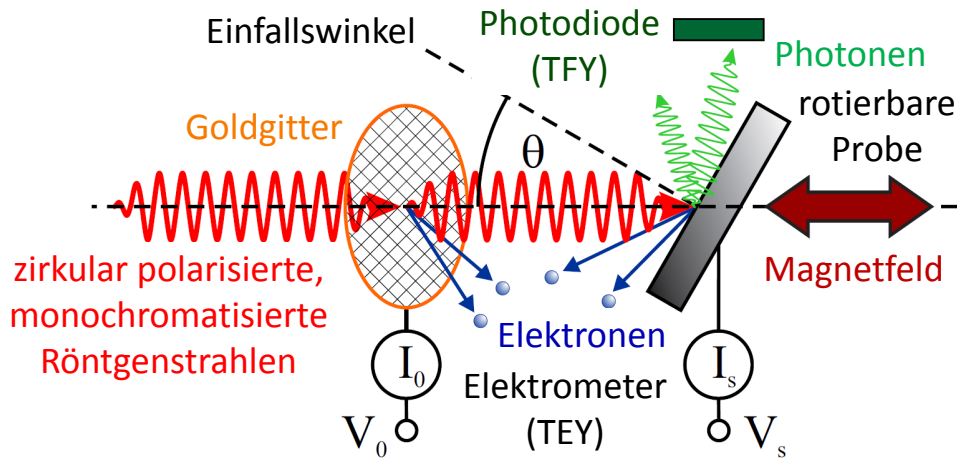


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit angewendeten Versuchsaufbaus für die XAS- und XMCD-Messungen nach [4]. Neben den benötigten Grundelementen zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten im TEY- oder TFY-Modus ist zusätzlich der Einfallswinkel θ zwischen den einfallenden Röntgenstrahlen und der Probenormalen definiert, während die Richtung der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung kollinear zur Magnetfeldrichtung ist.

te erreichbare Temperatur mit dem XMCD-Setup bei BESSY II betrug in dieser Arbeit $T_b \approx 4 \dots 5$ K und bei DIAMOND konnte eine Temperatur von $T_b \approx 2$ K erreicht werden.

- Ein variabel einstellbares äußeres Magnetfeld, dessen Magnetisierungsrichtung kollinear zum einfallenden Röntgenstrahl ausgerichtet sein sollte, um den maximalen XMCD-Effekt zu erzielen. Während mit dem Setup bei BESSY II ein Magnetfeld $B_{max} = 3$ T an die Probe angelegt werden konnte, betrug die maximal einstellbare Magnetfeldstärke bei DIAMOND $B_{max} = 14$ T.
- Ein Elektrometer zur Detektion des TEY-Signals der von der Probe infolge des Absorptionsprozesses emittierten Elektronen über den Probenstrom I_s (siehe Abschnitt 6.3.2). Mit der integrierten Spannungsquelle des Elektrometers wurde die Probe im XMCD-Setup bei BESSY II auf ein Potenzial von $V_s = -100$ V gegenüber Erdpotenzial gelegt. Beim Setup von DIAMOND konnte die Probe auf ein Potenzial von $V_s = -10$ V gelegt werden.
- Eine Photodiode zur Detektion des TFY-Signals der von der Probe infolge des Absorptionsprozesses emittierten Fluoreszenzphotonen (siehe Abschnitt 6.3.2). Die Aufnahme des TFY-Signals über zwei Photodioden war nur im XMCD-Setup bei DIAMOND implementiert.
- Ein zusätzliches Elektrometer zur Messung der einfallenden Lichtintensität der Beamline auf die Probe. Dabei wird über das Absorptionsverhalten eines mit Gold beschichteten feinmaschigen Gitters, das ebenfalls auf ein Potenzial von $V_0 = -100$ V gegenüber Erdpotenzial gelegt wurde, ein Referenzstrom I_0 gemessen, der gleichzeitig eine Möglichkeit zur Normierung der TEY- bzw. TFY-Signale darstellt. Das Element Gold wurde hier als Referenzmaterial verwendet, da der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{Au}(E)$ von Au im Bereich der Ce $M_{4,5}$ -Kanten im weichen Röntgenbereich keine scharfen Peaks aufweist (siehe Abbildung 6.1). Diese Normierungsmöglichkeit war nur im XMCD-Setup bei BESSY II verfügbar.
- Eine alternative Möglichkeit zur Normierung der TEY- bzw. TFY-Signale bietet der während der Aufnahme der TEY- bzw. TFY-Signale detektierte Ringstrom des Synchrotrons I_r . Diese Möglichkeit wird sowohl bei BESSY II als auch bei DIAMOND den Nutzern der jeweiligen Beamline zur Verfügung gestellt.

In Tabelle 6.2 sind neben den verfügbaren Detektionsmethoden der jeweiligen Beamlines bzw. XMCD-Aufbauten, bei denen Röntgenabsorptionsmessungen für die vorliegende Arbeit vorge-

nommen wurden, die Parameter des maximal einstellbaren Magnetfelds und der niedrigsten erreichbaren Proben temperatur noch einmal zusätzlich zusammengefasst.

Einrichtung	Beamline	Detektion	B_{\max} (T)	T_b (K)
BESSY II	PM3	TEY	3	4...5
DIAMOND	I10 BLADE	TEY, TFY	14	2.0

Tabelle 6.2: Parameter der verschiedenen XAS- und XMCD-Setups, die für die vorliegenden Experimente verwendet wurden. Für beide Synchrotroneinrichtungen (siehe Abschnitt 6.3.1, insbesondere Tabelle 6.1) werden die verwendeten Detektionsmethoden, das maximale Magnetfeld B_{\max} und die erreichbare Basistemperatur T_b angegeben.

6.3.4 Aufnahme der XMCD-Daten

Im Experiment wird das maximale XMCD-Signal erhalten, wenn die beiden Vektoren des an die Probe angelegten Magnetfeldes und die Ausrichtung des Drehimpulses der eingestrahlteten zirkular polarisierten Röntgenphotonen kollinear zueinander stehen, wobei die Stärke des XMCD-Signals vom Kosinus des Winkels zwischen den beiden Vektoren abhängt [193]. Mit den experimentellen Aufbauten aus dem vorherigen Abschnitt können je nach verwendetem Messmodus insgesamt vier verschiedene Orientierungen zwischen den beiden kollinear zueinander stehenden Vektoren eingestellt werden. Dabei sind jeweils zwei dieser Konstellationen paarweise gleich, sodass eine Unterscheidung zwischen paralleler und antiparalleler Orientierung zueinander ausreicht. Für die in dieser Arbeit untersuchten paramagnetischen Proben spielt es zudem keine Rolle, ob bei der Aufnahme des XMCD-Signals die Polarisation des zirkular polarisierten Lichts gedreht wird (bei konstantem Magnetfeld) oder die Probenmagnetisierung umgekehrt wird (bei konstanter Helizität des Lichts). Die beiden Spektren zur Erfassung des XMCD-Effektes werden als $\mu_x^+(E)$ und $\mu_x^-(E)$ für die parallele bzw. die antiparallele Orientierung bezeichnet.

Der Messmodus XMCD bei BESSY II

Der speziell entwickelte Messmodus, der in der Vergangenheit zu einer zuverlässigen Detektion von sehr kleinen XMCD-Signalen mit dem XMCD-Setup bei BESSY II geführt hat, soll nun näher betrachtet werden und folgt einer Beschreibung aus [4, 216]. Das Aufkommen des Messmodus ist vielmehr der Tatsache geschuldet, dass mit dem besonderen Design des verwendeten supraleitenden Magneten eine Umkehrung der Magnetfeldrichtung auf einer kürzeren Zeitskala bewerkstelligt werden konnte, als für eine Umkehrung der Helizität der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung an der PM3-Ablenkmagnet-Beamline über einen Spiegel nötig wäre. Bezeichnet die Größe ΔE eine Änderung der Photonenenergie der Röntgenstrahlung, ΔB die Umpolung des Magnetfeldes und $Y(E)$ die Messung des Probenstroms, dann lässt sich die verwendete Reihenfolge des Messmodus folgendermaßen darstellen [4]:

$$\Delta E_1, Y^-(E_1), \Delta B, Y^+(E_1), \Delta E_2, Y^+(E_2), -\Delta B, Y^-(E_2), \Delta E_3, Y^-(E_3), \Delta B, Y^+(E_3), \dots$$

Die jeweiligen Datenpunkte $Y^-(E)$ und $Y^+(E)$ der beiden Absorptionsspektren $\mu_x^-(E)$ und $\mu_x^+(E)$ werden bei jeder zu messenden Photonenenergie E bei einer Umkehrung der Magnetfeldrichtung direkt hintereinander aufgenommen. Der Vorteil dieses Messmodus besteht darin, dass zeitliche Effekte, die nicht mit einer Änderung der magnetischen Eigenschaften verbunden sind, ausgeschlossen werden können. In den erhaltenen Rohdaten ist eine Zick-Zack-artige Modulation bei jedem Energieschritt zu erkennen, der auf ein kleines Kriechverhalten des Monochromators hinweist [4]. Durch ein Glättungsverfahren mit einer unterschiedlichen Gewichtung der Datenpunkte, wie es bereits in Gleichung (5.33) aus Abschnitt 5.3.9 zur LEED-IV-Analyse vorgestellt

wurde, kann die Modulation weitestgehend aus den Daten eliminiert werden.

$$Y'(E_n) = \frac{Y(E_{n-1}) + 2 \cdot Y(E_n) + Y(E_{n+1}))}{4} \quad (6.10)$$

Diese Glättung im verwendeten Messmodus führt jedoch auch zu Artefakten im detektierten Signal, wenn die Schrittweite zwischen zwei aufeinanderfolgenden Energien nicht konstant ist, insbesondere wenn $\Delta E_{n-1} \neq \Delta E_n$ in einem Bereich, in dem das Spektrum keine konstante Intensität aufweist, vor allem auf den resonanten Absorptionsspeaks.

Der Messmodus XMCD bei DIAMOND

An der Undulator-Beamline BLADE bei DIAMOND konnte hingegen die Helizität der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung wesentlich schneller umgekehrt werden, als die Orientierung des Magnetfeldes, so dass bei DIAMOND ein abgeänderter Messmodus verwendet wurde. Bezeichnet hier $\Delta\epsilon$ die Umkehrung der Helizität und $\mu(E)^\pm$ die Aufnahme eines kompletten Absorptionsspektrums, dann lässt sich der Messmodus wie folgt angeben:

$$\mu_1^-(E), \Delta\epsilon, \mu_1^+(E), \mu_2^+(E), \Delta\epsilon, \mu_2^-(E)$$

Dabei wurde die Stärke des Magnetfeldes während der Aufnahme der insgesamt vier Absorptionsspektren, wobei jeweils zwei Spektren gleich sind, auf einen konstanten Wert eingestellt. Mittels der mehrfach aufgenommenen Spektren lässt sich einerseits das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern und andererseits lassen sich Artefakte in den jeweiligen Spektren aufgrund von Strahl-inhomogenitäten in den Spektren identifizieren und gegebenenfalls korrigieren. Für den Fall, dass keine Artefakte auftreten, wurden in der Auswertung zuerst die Spektren bei gleicher Helizität der Röntgenstrahlung gemittelt, bevor das Dichroismus-Signal aus der Differenz der beiden gemittelten Spektren unterschiedlicher Helizität gebildet wurde.

$$\Delta\mu_x(E) = \left(\frac{\mu_1^- + \mu_2^-}{2} - \frac{\mu_1^+ + \mu_2^+}{2} \right) \quad (6.11)$$

Aufnahme von XMCD-Magnetisierungskurven bei DIAMOND

Die Möglichkeit der Aufzeichnung von Magnetisierungskurven über den XMCD-Effekt besitzt in dieser Arbeit bei sehr tiefen Temperaturen und mit sehr hohen von außen angelegten Magnetfeldern einen sehr hohen Stellenwert, da sich anhand der Form der Magnetisierungskurven ein Nachweis des metamagnetischen Lifshitz-Übergangs [64] aus Abschnitt 2.4 für das Schwerfermionensystem CePt₅/Pt(111) erbringen lässt. Da außerdem der Absolutwert des magnetischen Moments durch die Anwendung der Summenregeln auf ein XMCD-Spektrum und dem entsprechenden isotropen Spektrum mit der Stärke der Probenmagnetisierung verbunden ist (siehe Abschnitt 6.2), kann das Spektralgewicht des XMCD-Spektrums in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfelds dazu verwendet werden, um die für den Nachweis benötigten Magnetisierungskurven aufzuzeichnen. Dies setzt natürlich voraus, dass sich in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke sowohl die spektrale Form des isotropen Spektrums als auch die Spektralform des XMCD-Signals nicht verändert, sondern nur das Spektralgewicht der beiden Spektren darf unter Variation des Magnetfelds eine Abhängigkeit zeigen. Eine Überprüfung, ob diese Voraussetzungen für die in dieser Arbeit untersuchten Proben gegeben sind, wurde bereits durchgeführt [4], wobei sich keine Linienformänderung in den zur Auswertung herangezogenen Spektren feststellen ließ. Die Anwendbarkeit des im Folgenden beschriebenen Verfahrens zur Aufnahme von Magnetisierungskurven stützt sich auf keine weiteren Annahmen und beruht einzig und allein auf der B -Abhängigkeit des Absorptionssignals.

Prinzipiell reicht es zur Aufnahme von Magnetisierungskurven aus, bei jeweils zwei festgelegten Energiewerten den Absorptionskoeffizienten für ein Material mit jeweils entgegengesetzter Helizität des zirkular polarisierten Lichts bei einer äquidistanten Abfolge von Magnetfeldstärken zu bestimmen. Die beiden Photonenenergien sollten dabei so festgelegt werden, dass eine Messung

im Bereich der Vorkante der M_5 -Absorptionskante durchgeführt wird, bei der kein XMCD-Effekt auftritt und somit zur Normierung eingesetzt werden kann und die zweite Energie sollte in einem Bereich des XMCD-Spektrums liegen, bei dem der maximale XMCD-Effekt erzielt werden kann. Die Differenz der beiden polarisationsabhängig gemessenen Werte für den Absorptionskoeffizienten, normiert auf den zugehörigen Wert der Vorkante, entspricht anschließend dem relativen magnetfeldabhängigen Verlauf der Probenmagnetisierung $\mu(B)$ [4].

Die Aufzeichnung einer Magnetisierungskurve bei DIAMOND wurde nicht nur anhand von zwei Energiewerten durchgeführt, sondern sie wurde auf zusätzliche Energiewerte erweitert, um qualitativ bessere und zugleich zuverlässigere Datensätze zu generieren. In der Vorkante wurde dazu die Anzahl der Energiewerte auf insgesamt vier Werte erhöht und im Bereich maximaler Intensität des XMCD-Signals erfolgte die Aufnahme der beiden Absorptionskoeffizienten bei insgesamt sechs nahe beieinanderliegenden Energiewerten. Entgegen dem in der Literatur normalerweise üblichen Verfahren zur Aufzeichnung von Hysteresekurven bei positivem und negativem Magnetfeld für ferromagnetische Materialien wurden in dieser Arbeit die Magnetisierungskurven nur bei positivem Magnetfeld aufgenommen und im Anschluss daran wurden die einzelnen Kurven zu negativem Magnetfeld symmetrisiert. Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist auf paramagnetische Materialien beschränkt. Um im Anschluss den relativ aufgenommenen Magnetisierungskurven eine absolute Einheit zuzuweisen, wurde beim höchsten angelegten Magnetfeld der Magnetisierungskurve ein komplettes Referenzspektrum an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten aufgenommen und durch die Summenregelanalyse ein Wert für das magnetische Moment bestimmt.

6.4 Bestimmung der Ce-Valenz aus Ce $M_{4,5}$ XA-Spektren

Aus Röntgenabsorptionsspektren an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten lässt sich unter gewissen Annahmen ein quantitativer Wert für die in Abschnitt 3.4 eingeführte Ce-Valenz v extrahieren, wie C. Praetorius in seiner Dissertation [4] erfolgreich zeigen konnte. Während eindeutige spektrale Signaturen von den beiden zur Bestimmung nötigen Übergängen $f^0 \rightarrow f^1$ und $f^1 \rightarrow f^2$ aufgrund ihrer energetischen Lage in den Spektren zugeordnet werden können, erschwert jedoch ein spektraler Überlapp zwischen diesen beiden Übergängen in den experimentell aufgenommenen Daten eine konsistente Bewertung. Zusätzlich kommt hinzu, dass noch keine klare Gewissheit besteht, ob für das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem CePt₅/Pt(111) zwischen dem spektralen Beitrag $f^0 \rightarrow f^1$ und dem Beimischungskoeffizient c_{f^0} aus Gleichung (3.4) ein linearer Zusammenhang besteht oder ein komplexeres Verhalten zu erwarten ist. Darüber hinaus wird die spektrale Linienform der $f^1 \rightarrow f^2$ -Beiträge in den XA-Spektren von mehreren Faktoren beeinflusst. Einen Einfluss haben neben den in Kapitel 2 und Kapitel 3 vorgestellten Wechselwirkungsmechanismen zusätzlich noch die Dicke der CePt₅/Pt(111) Oberflächenlegierung, reine Temperatur-Effekte, eine Lebensdauererweiterung, die insbesondere für die beiden zu betrachtenden Übergänge an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten unterschiedlich ausfallen kann, und die Messgeometrie, so dass ein einfaches Verfahren, das die reinen Peakintensitäten der $f^0 \rightarrow f^1$ - und $f^1 \rightarrow f^2$ -Übergänge miteinander vergleicht nicht notwendigerweise zu einem korrekten Ergebnis für die Ce-Valenz führt [4]. Trotz dieser aufgezählten Unzulänglichkeiten wurde von C. Praetorius in seiner Dissertation [4] ein Verfahren entwickelt, um unter gezielten Annahmen dennoch zu einem zuverlässigen Wert für die Ce-Valenz v bzw. die $4f$ -Besetzung n_f für die Ce-Atome in den Oberflächenlegierungen unterschiedlicher Dicke aus den aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren zu gelangen. Das Näherungsverfahren wird im Folgenden vorgestellt.

Der Vergleich von XA-Spektren unterschiedlicher nomineller CePt₅-Filmdicke t_{nom} oder unterschiedlicher Temperatur T basiert auf einem Vergleich zwischen einem Spektrum $\mu(E)$ unbekannter Valenz v und einem festgelegten in Abbildung 6.5 dargestellten Referenzspektrum $\mu_{\text{ref}}(E)$, das hinsichtlich seiner jeweiligen Spektralgewichte der $f^1 \rightarrow f^2$ - und $f^0 \rightarrow f^1$ -Übergänge $w^{1 \rightarrow 2}$ bzw. $w^{0 \rightarrow 1}$ an den beiden Ce $M_{4,5}$ -Kanten bereits ausgiebig charakterisiert ist. Die jeweiligen Werte für die einzelnen Spektralgewichte konnten für das Referenzspektrum aus Simulationen basierend auf vollständigen Multiplettrechnungen bestimmt werden und führten zu Referenzwerten für das Vergleichsverfahren von: $n_f = 0.942$, $v = 3.058$ und $w_{\text{rel,ref}}^{0 \rightarrow 1} = 0.066$

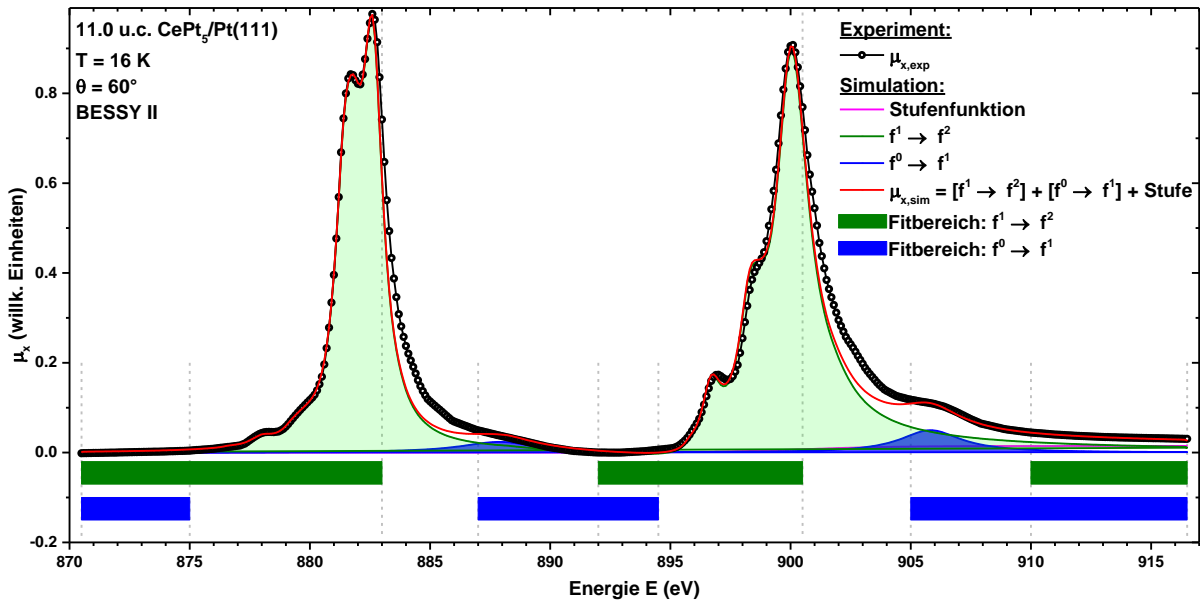


Abbildung 6.5: Darstellung des Referenzspektrums an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten zur Bestimmung der Ce-Valenz bei unterschiedlichen Filmdicken t_{nom} oder in Abhängigkeit der Temperatur T von Ce-haltigen Oberflächenlegierungen. Neben dem experimentell aufgenommenen Spektrum einer $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Probe der Dicke $t_{\text{nom}} = 11$ u.c. bei einer Temperatur $T = 16$ K und unter einem Winkel von $\theta = 60^\circ$ bei BESSY II sind die Beiträge $f^1 \rightarrow f^2$ und $f^0 \rightarrow f^1$ zum Spektrum durch Simulationsergebnisse aus Multipliettrechnungen aus der Dissertation von C. Praetorius [4] gezeigt. Das Referenzspektrum dient im Folgenden dazu, die spektralen Gewichte der Übergänge $f^1 \rightarrow f^2$ und $f^0 \rightarrow f^1$ durch Anpassen an Spektren von unterschiedlich dicken $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ Oberflächenlegierungen in den farblich markierten Bereichen zu gewinnen und aus den separierten Beiträgen die Ce-Valenz zu bestimmen.

[4]. Für die Multipliettsimulationen wurde dabei ein Spektrum bei einem Winkel von $\theta = 60^\circ$ und einer tiefen Temperatur gewählt, da ein Spektrum bei diesem Winkel sehr nahe am isotropen Spektrum liegt und somit thermische Veränderungen der einzelnen Peakhöhen aufgrund von Kristallfeldeinflüssen vernachlässigbar sind. Eine zusätzliche Variation der Peakhöhen in den XA-Spektren kann somit nur noch von der Kondo-Energieskala verursacht werden. Dieser Effekt kann ebenfalls als gering bzw. vernachlässigbar eingestuft werden, indem lediglich Spektren in die Auswertung aufgenommen werden, die bei der tiefsten erreichbaren Temperatur weit unterhalb der Kondo-Temperatur erhalten wurden. Die relativen Spektralgewichte der beiden Übergänge aus jedem anderen Spektrum der Filmdicke t_{nom} bzw. der Temperatur T werden anschließend durch eine Modellanpassung mit diesem Referenzspektrum bestimmt. Die $f^1 \rightarrow f^2$ - und $f^0 \rightarrow f^1$ -Beiträge werden dazu in den jeweiligen Energiebereichen der $f^0 \rightarrow f^1$ - und $f^1 \rightarrow f^2$ -Übergänge (vgl. Abbildung 6.5) durch separate Anpassungen eines Multiplikationsfaktors \mathcal{A} , einer Energieverschiebung E_0 und eines linearen aber nicht notwendigerweise konstanten Untergrunds (Parameter: b und c) mit folgender Gleichung durchgeführt [216].

$$\mu(E) = \mathcal{A} \cdot \mu_{\text{ref}}(E - E_0) + b \cdot E + c \quad (6.12)$$

Das beschriebene Verfahren zur Auswertung der Ce-Valenz liefert als Ergebnis zwei parameterabhängige Anpassungsamplituden $\mathcal{A}^{n \rightarrow n+1}(t_{\text{nom}}, T)$ für $n = 0, 1$, die jeweils ein Maß für die Änderung der relativen Spektralgewichte darstellen. Unter den obigen Annahmen lässt sich die relative Änderung der jeweiligen spektralen Gewichte ausdrücken durch $w^{n \rightarrow n+1}(t_{\text{nom}}, T)/w_{\text{ref}}^{n \rightarrow n+1}$ und bietet einen näherungsweisen Zugang zu qualitativen Ergebnissen für die Ce-Valenz. Mit diesem Näherungsverfahren kann das parameterabhängige $f^0 \rightarrow f^1$ -Gewicht eines Spektrums anschließend aus den beiden Anpassungsamplituden und den spektralen Gewichten des

Referenzspektrums mit folgender Gleichung bestimmt werden [4]:

$$w_{rel}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T) = \frac{w^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)}{w^{1 \rightarrow 2}(t_{nom}, T)} = \frac{\mathcal{A}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)}{\mathcal{A}^{1 \rightarrow 2}(t_{nom}, T)} \cdot \frac{w_{rel,ref}^{0 \rightarrow 1}}{w_{rel,ref}^{1 \rightarrow 2}} \quad (6.13)$$

Eine Verbindung zwischen $w_{rel}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)$ und der Besetzung der $4f$ -Niveaus n_f oder der Valenz v wird dabei mit folgender Gleichung erzielt [4]:

$$v(t_{nom}, T) = 4 - n_f(t_{nom}, T) = 4 - \frac{1}{1 + \frac{13}{14} w_{rel}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)} \quad (6.14)$$

wobei im Nenner der Gleichung (6.14) der Faktor $13/14$ zusätzlich eingefügt wurde, um eine Normierung der jeweiligen spektralen Gewichte für die $f^1 \rightarrow f^2$ - und $f^0 \rightarrow f^1$ -Beiträge in den Spektren auf die Anzahl der vorhandenen Rumpflöcher im Anfangszustand einzuführen, die der Ladungssummenregel entspricht. Gleichung (6.14) stellt hier lediglich eine Näherung dar, da zur korrekten Umrechnung von $w_{rel}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)$ in n_f oder v der GS-Modellparameter Δ für das zu behandelnde Material nötig wäre [118, 217], dieser jedoch einer zusätzlichen Abhängigkeit von der Filmdicke t_{nom} unterliegt und insbesondere für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem CePt₅/Pt(111) nicht bekannt ist. Trotz dieser Näherungen kann mit Gleichung (6.14) eine gleichwertige Verwendung von $w_{rel}^{0 \rightarrow 1}(t_{nom}, T)$, n_f und v erzielt werden [4].

6.5 Auswertung zu den Ce $M_{4,5}$ XMCD-Daten

In diesem Abschnitt wird kurz auf die einzelnen Schritte eingegangen, die bei einer zuverlässigen Bestimmung der magnetischen Momente aus Röntgenabsorptionsspektren mittels den Summenregeln beachtet werden sollten. Dabei wird der Einfluss von Sättigungseffekten, der Grad der zirkularen Polarisation, die Verwendung von nicht-isotropen Röntgenabsorptionsspektren, die Definition des Kontinuumuntergrunds, die Isolierung des resonanten Übergangs und der in die Berechnung einfließende Integrationsbereich angesprochen. Zum Abschluss wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem eine absolute und relative Bestimmung des magnetischen Moments einer Probe in dieser Arbeit bewerkstelligt wurde.

6.5.1 Korrekturverfahren zur Anwendung der Orbital-Summenregel

Mit der Orbital-Summenregel aus Gleichung (6.8) wird das Orbitalmoment berechnet, indem das spektrale Gesamtgewicht des XMCD-Signals und das dazugehörige spektrale Gewicht des isotropen Spektrums des untersuchten Absorptionsprozess an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten aus experimentellen Daten bestimmt werden. Bei der Anwendung auf experimentelle Daten ist die auf den ersten Blick einfache Bestimmung von zwei Integralwerten jedoch mit Unzulänglichkeiten verbunden, so dass auch bei der Orbital-Summenregel zusätzliche Annahmen gemacht werden, um einen korrekten Wert für das Orbitalmoment zu erhalten. Die Anwendung ist dabei nur für Spektren gültig, die entweder im Transmissions-Modus oder im TEY-Modus aufgenommen wurden und schließt eine Anwendbarkeit auf Daten im TFY-Modus aus [218]. Eine der Annahmen ist, dass das im TEY-Modus experimentell gemessene Spektrum proportional zum energieabhängigen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_x(E)$ ist, wobei jedoch Sättigungseffekte oder nicht-resonante Übergänge eine korrekte Auswertung erschweren können und daher durch geeignete Verfahren korrigiert werden sollten, bevor die beiden nötigen Integralwerte bestimmt werden. Zusätzlich geht die Anzahl der Rumpflöcher im Anfangszustand N_h in die Momentberechnung ein, wobei außerdem mit der Hybridisierung zwischen dem $4f$ -Niveau und den Zuständen des Valenzbandes eine weitere Unsicherheit in die Berechnung eingeht. In den folgenden kurzen Abschnitten werden einige Korrekturverfahren zur Berechnung des Orbitalmoments vorgestellt, die in der Dissertation von C. Praetorius [4] ausführlicher diskutiert sind und hier nur kurz angesprochen werden.

Sättigungseffekte

Die zur Auswertung der Summenregeln geforderte Proportionalität zwischen dem im TEY-Modus aufgenommenen Absorptionssignal und dem Absorptionskoeffizienten ist gewährleistet, wenn die Dämpfungslänge der einfallenden Röntgenphotonen $l_x(E)$ viel größer ist, als die Austrittstiefe der Elektronen λ_e aus der Probe (siehe Abschnitt 6.3.2). Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben bleibt diese Proportionalität auch für unter verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommenen Spektren erhalten, lediglich bei den größten untersuchten CePt₅-Filmdicken nähert sich $l_x(E)$ an λ_e an, so dass Sättigungseffekte auftreten und die Absorptionsspektren unter der Selbstabsorption leiden. Diese Sättigungseffekte können zwar durch geeignete Verfahren korrigiert werden, aber in dieser Arbeit wurde keine Korrektur für Sättigungseffekte auf die erhaltenen Spektren angewendet, da das Hauptaugenmerk auf dünne CePt₅-Filme gelegt wird, bei denen sich die Sättigungseffekte im Bereich von maximal 5% abschätzen lassen. Für die erhaltenen Spektren bei den größten Filmdicken, die zusätzlich unter einem Winkel von $\theta = 75^\circ$ aufgenommen wurden, können hingegen Sättigungseffekte in der Größenordnung von maximal 11% auftreten, die es bei der Interpretation der erhaltenen Werte aus den Summenregeln zu berücksichtigen gilt.

Grad der zirkularen Polarisation

Darüber hinaus müssen für den Fall, dass die verwendete zirkular polarisierte Röntgenstrahlung nicht zu 100% polarisiert ist, die Absorptionsspektren um den Grad der zirkularen Polarisation korrigiert werden. Die an einer Undulator-Beamline aufgenommenen Spektren sind davon nicht betroffen, da mithilfe der Undulatoren eine vollständige zirkulare Polarisation erzielt werden kann. An einem Ablenkmagneten wird jedoch keine vollständige zirkulare Polarisation erreicht, sondern der von der Beamline bei BESSY II zur Verfügung gestellte Grad der zirkularen Polarisation beträgt nur 93% an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten [4]. Eine angemessene Polarisationskorrektur wird erst am Ende einer Summenregelauswertung auf den Wert des magnetischen Moments durchgeführt, indem der erhaltene Wert für das magnetische Moment aus der Summenregel durch den Faktor 0.93 dividiert wird.

Das isotrope Spektrum

Eine weitere wichtige Grundlage, auf die die Analyse des Orbitalmoments aus Gleichung (6.8) aus experimentellen Daten aufgebaut ist, bildet die Normierung des spektralen Gewichts des XMCD-Spektrums durch das Spektralgewicht des isotropen Spektrums. Für CePt₅/Pt(111) mit seiner hexagonalen Kristallsymmetrie wird das isotrope Spektrum gemessen, wenn mit zirkular polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von $\theta = 54.7^\circ$ auf die Probe das Röntgenabsorptionsspektrum aufgenommen wird [4, 9, 11, 219]. Es stellt gleichzeitig den isotropen Durchschnitt über alle räumlichen Polarisationskonfigurationen dar und entspricht einem Spektrum, das anhand einer sphärisch symmetrischen Ladungsdichteverteilung, wie sie bei einem nicht-entarteten $j = 5/2$ -Zustand ohne Einfluss eines Kristallfeldes (siehe Abbildung 3.3) gemessen werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch nicht immer bei einem Einfallswinkel von $\theta = 54.7^\circ$ mit zirkular polarisiertem Licht ein Absorptionsspektrum aufgenommen, sondern es wurden auch Spektren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln gemessen. Je nach physikalischer Fragestellung wurden verschiedene Geometrien verwendet, indem bei Einfallswinkeln von $\theta = 0^\circ$, $\theta = 60^\circ$ oder im extremsten Fall bei $\theta = 75^\circ$ gemessen wurde. In Abhängigkeit von der gewählten Geometrie kann jedoch das Kristallfeld (vgl. Abschnitt 3.3) aufgrund seiner anisotropen und insbesondere der nicht-sphärischen Symmetrie der Elektronenverteilung in den untersuchten Proben die Linienform des Röntgenabsorptionsspektrums stark beeinflussen und eine einheitliche Summenregelauswertung erschweren. Für zirkular polarisiertes Licht bei $\theta = 60^\circ$ erhält man nahezu den isotropen Fall der Kristallstruktur von CePt₅/Pt(111) [4]. Daher stellen die helizitätsgemittelten Röntgenabsorptionsspektren bei $\theta = 60^\circ$, die durch Mittelwertbildung von $\mu_x^-(E)$ und $\mu_x^+(E)$ erhalten werden, die geeignetsten Spektren für die Summenregelauswertung dar [180, 194] (siehe Abschnitt 6.2.2), falls keine Spektren beim magischen Winkel von $\theta = 54.7^\circ$ aufgenommen

wurden.

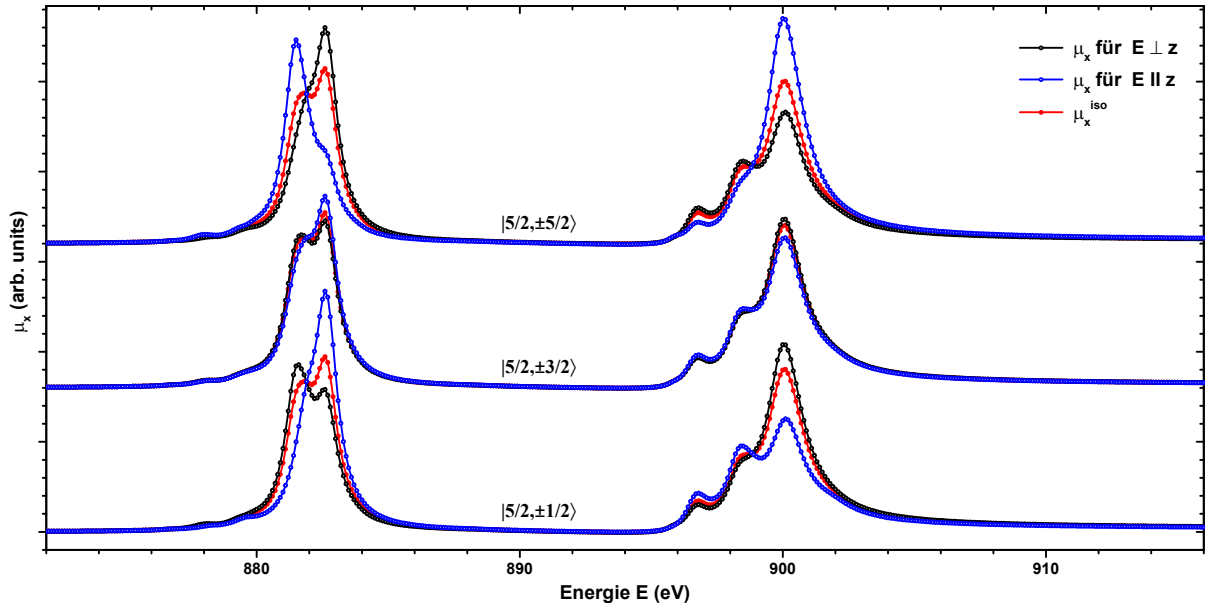


Abbildung 6.6: Berechnete Spektren des $f^1 \rightarrow f^2$ -Übergangs an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten für linear polarisiertes Licht mit \vec{E} senkrecht und parallel zur Quantisierungsachse (z), sowie die resultierenden isotropen Spektren für die drei zu betrachtenden $|j = 5/2, \pm m_j\rangle$ -Anfangszustände. Die Spektren mit verschiedenen m_j -Werten sind gegeneinander in der Intensität vertikal versetzt. Die aus Simulationen erhaltenen Daten wurden aus [4] entnommen.

Im Fall von $\theta = 75^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$ und zirkular polarisiertem Licht ist die Polarisation nahezu parallel bzw. senkrecht zur c -Achse der Kristallstruktur der CePt₅-Filme. In Abbildung 6.6 sind zur weiteren Betrachtung simulierte Spektren des $f^1 \rightarrow f^2$ -Übergangs an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten der unterschiedlichen $|j = 5/2, \pm m_j\rangle$ -Anfangszustände für linear polarisiertes Licht \vec{E} senkrecht und parallel zur z -Achse, sowie die isotropen Spektren aus [4] gezeigt. Für die Summenregelauswertung von Spektren bei $\theta = 75^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$ bedeutet dies nun, dass die durch Mittelwertbildung erhaltenen Röntgenabsorptionsspektren von $\mu_x^-(E)$ und $\mu_x^+(E)$ ebenfalls zur Momentanalyse geeignet sind, wie nachfolgend begründet werden kann. Das Spektralgewicht, das in die Auswertung des Orbitalmoments eingeht, weicht zwar für die reinen m_j -Zustände um maximal 3.5% vom isotropen Spektrum ab [4], aber im experimentell zugänglichen Temperaturbereich dieser Arbeit enthält ein gemessenes Spektrum nicht nur Beiträge von einem einzelnen m_j -Zustand, sondern es tragen je nach Proben temperatur durch thermische Besetzung verschiedene m_j -Zustände bei. Die Abweichung vom isotropen Spektrum für die vorliegenden Proben fällt dementsprechend noch geringer aus und führt in der Summenregelauswertung zu einem geringfügig zu kleinen magnetischen Moment, da das Spektralgewicht des nahezu isotropen Spektrums überschätzt wird. Auf eine umfangreiche Korrektur des magnetischen Orbitalmoments, die anhand von Spektren unter $\theta = 75^\circ$ bzw. $\theta = 0^\circ$ ausgewertet wurden, wurde daher in dieser Arbeit verzichtet, da die eingeführte Unsicherheit im Vergleich zu anderen Fehlerquellen klein ist.

Abzug des Kontinuumuntergrunds

Eine der größten Herausforderungen bei der Anwendung der Summenregel auf experimentelle Daten stellt die Subtraktion des Kontinuumuntergrunds dar, der hauptsächlich durch Photoelektronen beim Absorptionsprozess verursacht wird und gleichzeitig spektrale Beiträge von Übergängen in die $6s$ -Schale beinhaltet und daher vom Übergang $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$ getrennt werden sollte, bevor das Integral über dem isotropen Spektrum gebildet wird [4]. Der exakte energetische Verlauf des Untergrunds an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten ist bisher noch wenig erforscht,

so dass auf kein etabliertes Verfahren aus der Literatur zurückgegriffen werden kann, wie es bereits für andere Absorptionskanten (insbesondere die $L_{2,3}$ -Kanten [220, 221]) erfolgreich mittels theoretischer Simulationen eingeführt wurde [222]. C. Praetorius lieferte zwar in seiner Dissertation [4] eine erste Approximation einer Stufenfunktion für den Untergrundabzug, aber ob diese Funktion sich in Zukunft für die Ce $M_{4,5}$ -Kanten durchsetzen wird, bleibt offen. Eine weitere Vorgehensweise sieht zwei abrupte Stufen für den Untergrund an den Energiepositionen der Hauptmaxima der beiden Kanten M_4 und M_5 vor [216]. Das Verhältnis der beiden Stufenhöhen ergibt sich aus einem Ein-Elektronen-Bild aus den Multiplizitäten der Spin-Bahn-aufgespaltenen Rumpfniveau-Anfangszustände zu $S_{M_5} : S_{M_4} = 6 : 4$ [220], aber eine erste Anwendung auf Röntgenabsorptionsspektren an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten der intermetallischen Oberflächenlegierung CeAg₅/Ag(111) konnte den theoretisch abgeleiteten Wert für das Verhältnis nicht bestätigen [216]. Um die Daten aus der vorliegenden Arbeit mit den dokumentierten Daten aus [4] für das Probensystem CePt₅/Pt(111) besser vergleichen zu können, wird die in [4] entwickelte Stufenfunktion für den Untergrundabzug verwendet. Die Gleichung für die Stufenfunktion, wobei im Gegensatz zu anderen Verfahren nur eine Stufe unter der M_4 -Kante generiert wird, lautet [4]:

$$f_s(E) = \mu_x^1 - \frac{\mu_x^0 - \mu_x^1}{2} \tanh\left(\frac{E - E_{st}}{2\Gamma_{st}}\right) = \mu_x^1 + \frac{\mu_x^0 - \mu_x^1}{1 + e^{\frac{E - E_{st}}{\Gamma_{st}}}} \quad (6.15)$$

dabei bezeichnet $\Gamma_{st} = 2$ eV den Energiebereich, über den sich die Stufe erstreckt und $E_{st} \approx 900$ eV stellt die Energie dar, bei der sich die Mitte der Stufe befindet. Hinweise auf eine energetisch ausgedehntere Stufe im Vergleich zu einer abrupten Stufe lassen sich bereits in [223] finden, so dass der Parameter Γ_{st} nicht zu klein gewählt werden sollte. Die Stufe wurde an die jeweiligen Spektren sowohl an den nicht-resonanten Untergrund zwischen der M_4 - und der M_5 -Kante mit μ_x^0 und an den Untergrund bei höheren Energien nach der M_4 -Kante mit μ_x^1 angepasst [4].

Isolierung des Übergangs $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$

Weitere Unsicherheiten bei der Summenregelauswertung entstehen dadurch, dass lediglich der Anteil des Spektrums in die Auswertung eingehen sollte, der dem resonanten Übergang $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$ entspricht. Laut Dipolwahlregeln (siehe Abschnitt 6.1.2) stellt dieser Übergang zwar den dominanten Beitrag in einem Ce $M_{4,5}$ -Spektrum dar, aber in einem Spektrum können auch Anteile beobachtet werden, die nicht von der Dipolapproximation erfasst werden. Zu diesen Übergängen zählen Dipol-verbotene Übergänge, die bei Energien unterhalb der Hauptpeaks der Dipol-erlaubten Übergänge liegen [4, 223] und Dipol-erlaubte Übergänge, die bei höheren Energien durch die Anregung in die $5p$ -Schale entstehen [100]. Zusätzlich führen Fluktuationen der Valenz zu Beiträgen, die einem Übergang $f^0 \rightarrow f^1$ entsprechen und keinen XMCD-Effekt zeigen (vgl. Abschnitt 6.2), aber neben den $f^1 \rightarrow f^2$ -Beiträgen im Spektrum beobachtet werden und sich die beiden Spektralbeiträge in den Spektren zusätzlich stark überlappen (siehe Abschnitt 6.4 zur Bestimmung der Ce-Valenz v aus Röntgenabsorptionsspektren). Für die Auswertung der Summenregeln sollte prinzipiell nur der Anteil im Spektrum verwendet werden, der einen Übergang von $f^1 \rightarrow f^2$ entspricht und dementsprechend die Anzahl der Rumpflöcher im Anfangszustand in Gleichung (6.8) durch $N_h = 14 - n_f$ angepasst werden [4]. Von diesem Ansatz wurde in dieser Arbeit jedoch abgesehen, da eine energetische Trennung des $f^1 \rightarrow f^2$ -Anteils im Spektrum vom $f^0 \rightarrow f^1$ -Anteil sich als schwierig gestaltet.

Der Integrationsbereich

Eine zusätzliche Unsicherheit bei der Summenregelauswertung ist der in die Auswertung einfließende Energiebereich auf dem die jeweiligen Absorptions- und XMCD-Spektren an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten integriert werden sollen. Prinzipiell werden die untere und obere Energiegrenzen eines zu integrierenden Spektrums bei den Energiewerten festgelegt, bei denen das XMCD-Signal vor dem M_5 -Peak und nach der M_4 -Resonanz den Wert Null annimmt. Auf einer theoretischen Grundlage mag dies zwar richtig sein, jedoch existieren im Experiment Unzulänglichkeiten die zu kleine Offsets im XMCD-Signal führen und daher eine eindeutige Definition der Grenzwerte für

die Integration der spektralen Intensität erforderlich machen. Erste Auswertungen bezüglich der spektralen Intensität eines XMCD-Spektrums, das bis $E \approx 23$ eV hinter dem M_4 -Maximum gemessen wurde, zeigte eine Abweichung von 15% von einem um $E \approx 45$ eV erweiterten Spektrum [4]. Gründe für die erhöhte XMCD-Spektralintensität sind zum einen Dipol-erlaubte Übergänge zu höheren n oder zum anderen die Hybridisierung des $4f$ -Niveaus mit dem Leitungsband. All diese Effekte können zusammen mit der asymmetrischen Linienform der M_4 -Kante aufgrund von Autoionisationseffekten die erhöhte Gesamtintensität des XMCD-Signals erklären. In [4] wird weiterhin argumentiert, dass ein um $E \approx 45$ eV erweitertes isotropes Spektrum den Effekt entgegenwirkt, jedoch wird keine konkrete Angabe gemacht inwieweit sich die beiden Effekte der spektralen Intensitäten aufheben oder nicht. Um die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit der Arbeit von C. Praetorius [4] besser vergleichen zu können, wird der Grenzwert für den Energiebereich ebenfalls auf $E \approx 23$ eV hinter der M_4 -Kante gesetzt.

6.5.2 Absolute und relative Momentbestimmung

Unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt 6.5.1 angesprochenen Näherungs- und Korrekturverfahren wird die Anwendung der Orbital-Summenregel auf die numerische Bestimmung von zwei Integralwerten zur Berechnung des magnetischen Moments gemäß Gleichung (6.8) reduziert. Das Verfahren ist zwar für hochwertige experimentelle Daten mit einem kleinen Anteil an Rauschen unkompliziert, wie Abbildung 6.7 anhand eines $CePt_5/Pt(111)$ -Spektrums aus [4, 216] zeigt, aber für kleinere XMCD-Signale, wie sie beispielsweise für Spektren eines Paramagneten bei höheren Temperaturen erwartet werden, stellt ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ein Problem bei der Bestimmung der Integralwerte dar. Die hohe Empfindlichkeit des Integralwerts für das XMCD-Spektrum gegenüber experimentellen Instabilitäten liegt dabei insbesondere im alternierenden Vorzeichen des XMCD-Signals begründet.

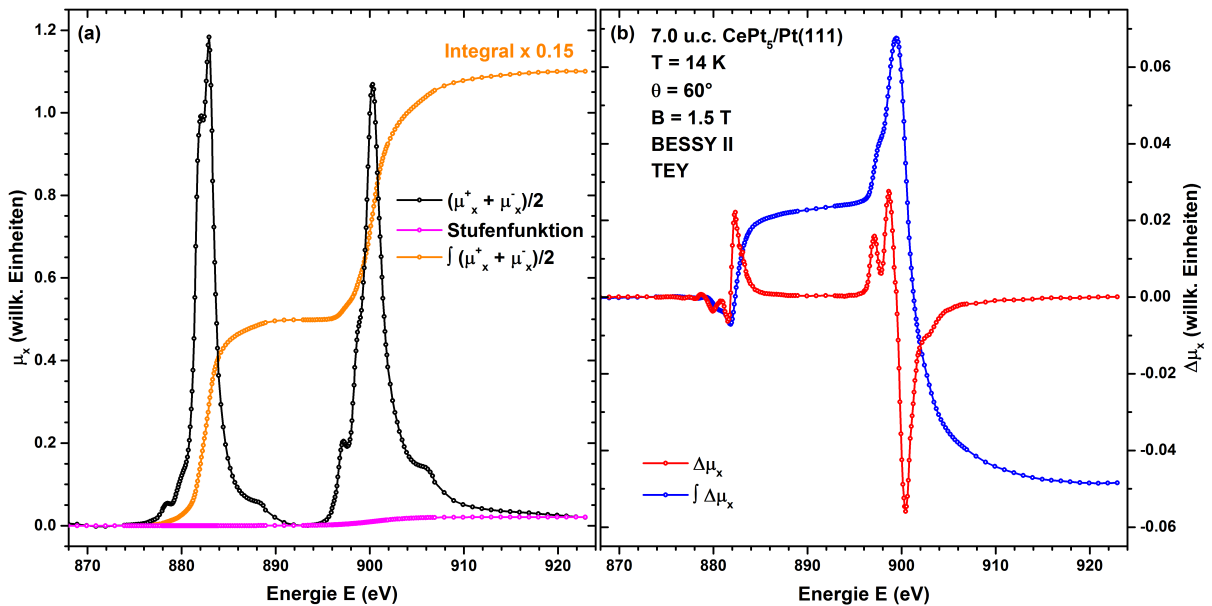


Abbildung 6.7: Das verwendete Referenzspektrum der Röntgenabsorption an den Ce $M_{4,5}$ -Kanten für das in dieser Arbeit untersuchte Probensystem $CePt_5/Pt(111)$ zur Summenregelauswertung. (a) Gemitteltes nahezu isotropes Spektrum $(\mu_x^+ + \mu_x^-)/2$ aufgenommen anhand einer $CePt_5/Pt(111)$ -Probe einer Filmdicke von $t_{nom} = 7.0$ u.c., $\theta = 60^\circ$, $T = 14$ K und $B = 1.5$ T zur Auswertung der Orbital-Summenregel aus [4, 216]. Zusätzlich zum isotropen Spektrum ist die Stufenfunktion aus Gleichung (6.15) für die Subtraktion des angenommenen Kontinuumsuntergrunds und das Integral über dem gesamten Spektrum eingezeichnet. (b) Zugehöriges XMCD-Signal des XA-Spektrums aus (a) zusammen mit dem Integral über dem XMCD-Spektrum. Die Einheit der integrierten Intensitäten ist jeweils $eV/\mu m$.

Abhilfe schafft hier ein einheitliches Verfahren zur Bestimmung des magnetischen Orbitalmoments für unterschiedliche Datensätze, die bei unterschiedlichen $CePt_5$ -Filmdicken t_{nom} , ver-

schiedenen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung θ und unterschiedlichen Temperaturen T aufgenommen wurden und gleichzeitig je nach gewähltem Parameter mit mehr oder weniger Rauschen behaftet sind. Ein geeignetes Verfahren dazu wurde bereits in [216] entwickelt, in [4] verfeinert und findet ebenfalls in der vorliegenden Arbeit Anwendung. Das in Abbildung 6.7 abgebildete nahezu isotrope Referenzspektrum bietet bei diesem Verfahren mit seinem zugehörigen XMCD-Signal die Grundlage der Auswertung, indem auf eine einfache Art und Weise die jeweiligen Spektren unterschiedlicher Filmdicke, unterschiedlicher Temperatur und unter verschiedenen Einfallswinkel numerisch aneinander angepasst werden. Das Verfahren ist dabei nur für Spektren zulässig, deren Linienform sich unter den jeweiligen Parametern nicht signifikant ändert, was bereits für das Probensystem CePt₅/Pt(111) ausgiebig untersucht wurde und hinreichend gewährleistet ist [4]. Bei dem Verfahren werden zwei Spektren aneinander angepasst, wobei in einer Fitprozedur jeweils die beiden hochwertigen Spektren aus Abbildung 6.7 an Rausch-anfälligere Spektren angefitet werden. Zur Anpassung des isotropen Spektrums wurde eine Amplitude $\mathcal{A}_{\text{XAS}}(t_{\text{nom}}, T, \theta)$, eine Energieverschiebung E_0 und ein linearer aber nicht notwendigerweise konstanter Untergrund (Parameter: b und c) berücksichtigt (siehe Gleichung (6.12)). Für die Anpassung der XMCD-Signale hingegen sind aufgrund derselben Linienform der jeweiligen Signale nur zwei Anpassungsparameter notwendig, so dass ein Multiplikationsfaktor $\mathcal{A}_{\text{XMCD}}(t_{\text{nom}}, T, \theta)$ und eine Energieverschiebung E_0 , die der Verschiebung aus der Anpassung des isotropen Spektrums entsprechen sollte, ausreicht (siehe Gleichung (6.12) ohne Parameter b und c) [4]. Das magnetische Moment des mit Rauschen behafteten Spektrums wird anschließend durch das Verhältnis der beiden Anpassungsamplituden ohne zusätzliche Korrekturen nach folgender Gleichung erhalten:

$$\langle \mu(t_{\text{nom}}, T, \theta) \rangle = \frac{\mathcal{A}_{\text{XMCD}}(t_{\text{nom}}, T, \theta)}{\mathcal{A}_{\text{XAS}}(t_{\text{nom}}, T, \theta)} \cdot \langle \mu_{\text{ref}} \rangle \quad (6.16)$$

Dabei bezeichnet $\langle \mu_{\text{ref}} \rangle$ den detailliert ausgewerteten Wert des magnetischen Momentes des Referenzspektrums aus Abbildung 6.7. Die jeweiligen Fehlerbalken, die in der Auswertung der jeweiligen Oberflächenlegierung in Kapitel 9 angegeben sind, wurden durch Fehlerfortpflanzung der Standardabweichungen der Anpassungsamplituden erhalten, die vom Anpassungsalgorithmus zurückgegeben werden.

Das in Abbildung 6.7(a) dargestellte isotrope Referenzspektrum μ_{ref} des zuvor geschilderten Verfahrens zur Bestimmung der magnetischen Momente zusammen mit seinem XMCD-Signal in Abbildung 6.7(b) für eine CePt₅/Pt(111)-Probe bei einer Filmdicke von $t_{\text{nom}} = 7.0$ u.c. wurde bei einer Temperatur von $T = 14$ K, einem Einfallswinkel des zirkular polarisiertem Lichts von $\theta = 60^\circ$ und einem Magnetfeld von $B = 1.5$ T bei BESSY II aufgenommen. Laut Summenregelauswertung des Orbitalmoments besitzt dieses Spektrum ein magnetisches Gesamtmoment von $\langle \mu_l \rangle = 0.08582 \mu_B$ [4]. Für die Daten, die bei BESSY II aufgenommen worden sind, muss wie bereits zuvor erwähnt das magnetische Moment zusätzlich noch um den Polarisationsfaktor von 0.93 korrigiert werden, so dass das magnetische Gesamtmoment einen Wert von $\langle \mu_l \rangle = 0.09228 \mu_B$ [4] besitzt. Ein um 3.4% höherer Wert und somit ein geringfügig abweichendes Ergebnis für das magnetische Moment konnte dazu bereits in einer früheren Veröffentlichung [216] erzielt werden und verdeutlicht, dass mithilfe der Summenregeln trotz unterschiedlicher Vorgehensweisen anhand eines selben Datensatzes das magnetische Moment relativ zuverlässig ausgewertet werden kann.

Kapitel

7

Raman-Spektroskopie

Inhalt

7.1	Einführung in die Raman-Spektroskopie	94
7.1.1	Makroskopische Betrachtung der Wechselwirkung inelastischer Lichtstreuung an Phononen	96
7.1.2	Quantenmechanische Betrachtung der Raman-Streuung an Phononen	98
7.1.3	Quantenmechanische Betrachtung der elektronische Raman-Streuung	99
7.1.4	Raman-Tensoren und Auswahlregeln	100
7.2	Anforderungen an den experimentellen Aufbau	100
7.3	Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln für CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111)	102
7.3.1	Beobachtbare Schwingungsmoden mit der Raman-Streuung	103
7.3.2	Beobachtbare elektronische Übergänge mit der Raman-Streuung	104
7.4	Auswertestrategien	106
7.4.1	Kalibrierung der Raman-Verschiebung durch Laser-Plasmalinien	106
7.4.2	Anpassung von Gauß-Profilen an die Untergrund-bereinigten Spektren	107

Im letzten Jahrhundert entwickelte sich die Raman-Spektroskopie (RS) als eine leistungsfähige und insbesondere zerstörungsfreie optische Technik zu einer empfindlichen Detektionsmethode von elementaren Anregungen von Festkörpern, wie beispielsweise Gitterschwingungen des Kristalls (Phononen) oder elektronischen Übergängen im Zusammenhang mit Kristallfeldaufspaltungen von Selten-Erd-basierten Materialien. Die Raman-Spektroskopie zählt dabei zu den wichtigsten und am weit verbreitetsten optischen Methoden zur Untersuchung von Molekülen und Festkörpersystemen [224, 225]. Sie gibt durch die inelastische Streuung von Licht mit Materie tiefe Einblicke in die physikalischen Eigenschaften von Festkörpermateriale und durch die Analyse der Gitterschwingungen erlaubt sie zudem Informationen über die chemische Zusammensetzung von Festkörpern zu gewinnen. Die starke Empfindlichkeit der Schwingungseigenschaften des zu untersuchenden Materials gegenüber Änderungen in der Struktur und der Stöchiometrie ermöglichen die Untersuchung einer Vielzahl von Effekten. Anfangs diente die RS hauptsächlich zur Untersuchung von Phononen in Halbleitern und Schichtsystemen, wie sogenannte Halbleiterheterostrukturen [226]. In den letzten 20 Jahren wurde sie mit dem Aufkommen der resonanten Raman-Streuung in Kombination mit empfindlicheren Detektoren auf reine Oberflächen sowie auf geordnete Adsorbatschichten im sub-Monolagenbereich oder auf ultra-dünne Filme, die auf der Basis von unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind, ausgedehnt [227–232]. Durch die in der Vergangenheit erzielten spektralen Auflösungen von $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ einerseits und durch die Verwendung von tabellierten Raman-Tensoren [233, 234] zur Bestimmung der Symmetrieeigenschaften der einzelnen Schwingungszustände aus der Intensitätsabhängigkeit von der Lichtpolarisation andererseits wurde die Interpretation der erhaltenen Raman-Spektren wesentlich vereinfacht.

Darüber hinaus bietet die Raman-Spektroskopie auch die Möglichkeit tiefliegende Energieniveaus eines Grundzustandsmultipletts, wie beispielsweise von Atomen der Seltenen Erden in einem metallischen Wirtsmaterial, die aufgrund von Kristallfeldenergien aufgespalten sind, durch die elektronische Raman-Streuung in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen [235]. Dies beruht darauf, dass bei dem zugrundeliegenden Zwei-Photonen-Prozess zum einen die elektronischen Übergänge den Symmetrierauswahlregeln folgen und zum anderen mit modernen Geräten schwache Signale einfach und direkt detektiert werden können [236]. Bisher veröffentlichte Raman-Studien an Festkörpermateriale mit einer Beteiligung von Seltenen Erd-Atomen mit ihrem charakteristischen Verhalten von $4f$ -Elektronen stammen ausschließlich von Volumenproben [110, 111, 237, 238] und werden in dieser Arbeit auf ultra-dünne intermetallische Legierungsfilme an der Oberfläche eines Metallsubstrats erweitert.

Der innewohnende Mechanismus der Raman-Spektroskopie ist der sogenannte Raman-Effekt, der im Jahr 1923 von A. Smekal [239] in einer theoretischen Beschreibung zur inelastischen Streuung von Licht vorhergesagt wurde. Die zugrundeliegende Theorie der Streuung von Strahlung an Atomen wurde außerdem wenige Jahre später im Jahr 1925 von H.A. Kramers und W. Heisenberg verfeinert [240]. Unabhängig vom experimentellen Nachweis durch den indischen Physiker C.V. Raman mit seinen Co-Autoren an mehreren Flüssigkeiten im Jahr 1928, entdeckten zur selben Zeit G. Landsberg und L. Mandelstam den Effekt an Kristallen [241].

Der Raman-Effekt ist ein sehr schwacher Effekt, der aufgrund der Verfügbarkeit hochintensiver monochromatischer Lichtquellen in Form von Lasern und durch das Aufkommen von leistungsfähigen Spektrometern mit hochauflösenden Gittern heutzutage relativ leicht untersucht werden kann. Die Analyse der Raman-Spektren liefert dabei Informationen über die Molekülstruktur im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand [242, 243]. Zu einer häufigen Anwendung der RS hat neben der Beobachtung der resonanten Raman-Streuung auch die Beobachtung von Oberflächenverstärkungseffekten beigetragen. Darüber hinaus erlebte die Schwingungsspektroskopie im letzten Jahrhundert eine Renaissance, die durch neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Raman-Instrumentierung (Hochleistungslichtquellen, leistungsfähige Spektrometer, Blazegitter, Spektroskopie-optimierte CCD-Kameras) angeregt wurde und daher zunehmend an Bedeutung in der Forschung und Industrie gewonnen hat.

Die für das Verständnis nötigen Grundlagen und Hintergrundinformationen der in den Kapiteln 8 und 9 durchgeführten Analysen von Raman-Spektren an den Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

7.1 Einführung in die Raman-Spektroskopie

Unter der Raman-Spektroskopie versteht man die Analyse von inelastisch gestreutem Licht an Festkörpern, Flüssigkeiten, Molekülen oder Gasen, das durch die Wechselwirkung des einfallenden monochromatischen Lichts mit der zu untersuchenden Probe entsteht. Dabei werden elementare Anregungen (Quasiteilchen), die in einem Festkörper durch Gitterschwingungen (Phononen), optische Magnonen, Exzitonen, Plasmonen oder elektronischen Übergängen in Form von Kristallfeldenergien beschrieben werden, erzeugt (Stokes-Prozess) oder vernichtet (Anti-Stokes-Prozess).

Zur Beschreibung des Raman-Effektes an einem Festkörper mit der Anregung von niedrigen Energien dient Abbildung 7.1, in der die drei möglichen Anregungen des Grundzustandes $|i\rangle$ in einen virtuellen Zwischenzustand $|a\rangle$ oder $|b\rangle$ in einem einfachen quantenmechanischen Bild veranschaulicht ist. Regt man einen Festkörper mit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich mit Energien im Bereich von 1 bis 4 eV an, so können unterschiedliche Streuprozesse im Festkörper stattfinden. Die Energie der einfallenden Photonen $\hbar\omega_1$ ist dabei stets größer, als die der Phononen in den meisten Festkörperzuständen, die wiederum Energien im Bereich von 1 bis 100 meV besitzen können. Bei den Streuprozessen wird zwischen elastischen und inelastischen Prozessen unterschieden, wobei die elastischen Streuprozesse eine höhere Wahrscheinlichkeit aufweisen, als die inelastische Streuung. Bei einem elastischen Streuprozess wird ein Elektron des Festkörpers durch die Einstrahlung von Licht in einen kurzlebigen virtuellen Zustand angehoben, aus dem

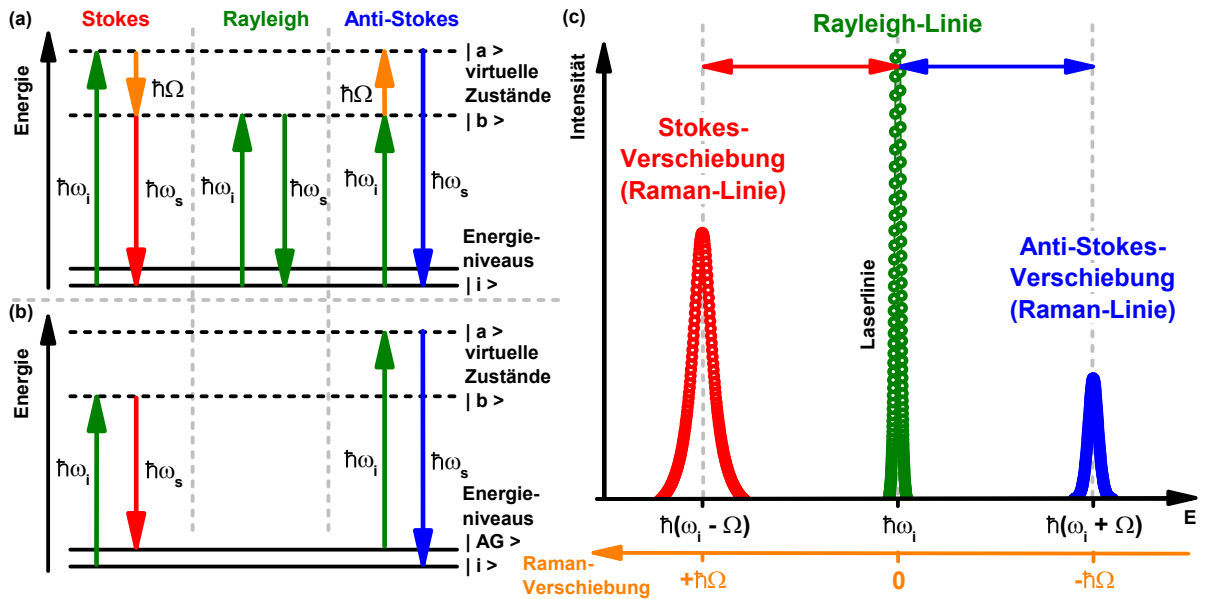


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Anregungspfade des Raman-Streuprozesses in der Stokes-, der Anti-Stokes-Streuung und der Rayleigh-Linie. (a) Vibronische Raman-Streuung. (b) Elektronische Raman-Streuung. (c) Das dazugehörige Raman-Spektrum, das die Position der Stokes- und der Anti-Stokes-Linie in Bezug auf die Rayleigh-Linie wiedergibt.

es in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt, unter Aussendung eines Photons mit der gleichen Energie $\hbar\omega_s$, wie die des eingestrahnten Photons. Dieser Vorgang wird Rayleigh-Streuung genannt, bei der sich lediglich die Richtung des gestreuten Photons in Bezug auf die des eingestrahnten Photons ändert.

Im Gegensatz zum elastischen Streuprozess findet bei den inelastischen Prozessen eine Energieübertragung statt, wobei zwei Fälle unterschieden werden. Im ersten Fall, der Stokes-Streuung, führt die Anregung mit Licht dazu, dass ein Elektron des Festkörpers in einen virtuellen Zustand $|a\rangle$ angeregt wird, aus dem es unter Erzeugung eines Phonons in einen anderen virtuellen Zustand $|b\rangle$ übergeht. Ein zusätzliches gestreutes Photon mit der Energie $\hbar\omega_s = \hbar(\omega_i - \Omega)$ wird dabei emittiert, indem der Festkörper in den elektronischen Grundzustand übergeht. Der umgekehrte Fall, die Anti-Stokes-Streuung, kann eintreten, wenn sich ein Elektron des Festkörpers bereits in einem angeregten Zustand befindet, beispielsweise aufgrund von thermischer Anregung und ein zusätzliches Phonon im Festkörper vor der Anregung vorhanden ist. Durch die Absorption von Licht wird das Elektron in einen virtuellen Zustand angehoben und relaxiert anschließend in den Grundzustand unter Vernichtung eines Phonons und der Emission eines Photons mit höherer Energie $\hbar\omega_s = \hbar(\omega_i + \Omega)$. Die beiden Streuprozesse der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung bilden den Raman-Effekt, wobei die Energie des gestreuten Photons durch folgende Gleichung beschrieben wird [244]:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \quad (7.1)$$

Da der Anti-Stokes-Prozess voraussetzt, dass ein angeregter Zustand bereits besetzt ist, bevor es zum eigentlichen Streuprozess kommt, ist die Wahrscheinlichkeit des Anti-Stokes-Prozesses im Vergleich zum Stokes-Prozess im Normalfall sehr viel geringer, wobei dies von der betrachteten Temperatur des Festkörpers abhängt [226]. Aufgrund dessen wird in den meisten Raman-Experimenten – wie auch in dieser Arbeit – nur der Stokes-Prozess untersucht. Im Experiment wird schließlich die Frequenzverschiebung bzw. die Energieänderung des inelastisch gestreuten Photons in Bezug zur eingestrahnten Laserlinie detektiert. In einem typischen Raman-Spektrum wird daher die Intensität des gestreuten Lichts, die proportional zur Anzahl der am Detektor auftreffenden Photonen ist, in Abhängigkeit von der sogenannten Raman-Verschiebung $\hbar\Omega$ aufgetragen (siehe Abbildung 7.1(c)). Dabei ist das inelastisch gestreute Licht in seiner Intensität um mehrere Größenordnungen geringer als das elastisch gestreute Laserlicht. Die Detektion der

geringen Intensität des gestreuten Lichts durch den Raman-Effekt einerseits und die Unterdrückung des Beitrags des elastisch gestreuten Laserlichts andererseits gehören zu den großen experimentellen Herausforderungen. Auf die speziellen Anforderungen für den experimentellen Aufbau wird in einem späteren Abschnitt 7.2 gesondert eingegangen.

7.1.1 Makroskopische Betrachtung der Wechselwirkung inelastischer Lichtstreuung an Phononen

Der Raman-Streuprozess in einem Festkörper bzw. Kristall wird in der makroskopischen Theorie als Wechselwirkung zwischen der einfallenden Lichtwelle und dem Festkörper über die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ beschrieben, wobei ein Quasiteilchen angeregt wird [225]. Die einfallende Lichtwelle, dargestellt durch den elektrischen Feldvektor

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \quad (7.2)$$

erzeugt im Festkörper eine periodische Polarisation

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \quad (7.3)$$

mit der Frequenz ω_i und dem Wellenvektor \vec{k}_i der einfallenden elektromagnetischen Welle. Die Polarisation ist dabei über die dielektrische Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ mit der elektrischen Feldstärke verknüpft [245]:

$$\vec{P}_i(\vec{k}_i, \omega_i) = \epsilon_0 \cdot \tilde{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \quad (7.4)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 . Im Festkörper kann demnach die dielektrische Suszeptibilität durch atomare Schwingungen moduliert werden. In der makroskopischen Beschreibung erzeugen Atomschwingungen im Festkörper eine atomare Verschiebung $\vec{Q}(\vec{r}, t)$, die mit Gitterauslenkungswellen der Form [245]

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \Omega) \cdot \cos(\vec{q} \vec{r} - \Omega t) \quad (7.5)$$

beschrieben werden, wobei \vec{q} den Phononenwellenvektor und Ω die Frequenz der atomaren Schwingung darstellt. Unter der Annahme, dass die charakteristischen elektronischen Frequenzen, die $\tilde{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i)$ bestimmen, viel größer sind als die Phononenfrequenz Ω , kann $\tilde{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i)$ als eine Funktion abhängig von \vec{Q} angenommen werden (quasi-statische Approximation). Die dielektrische Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ kann dann durch eine Taylorreihe nach \vec{Q} entwickelt werden [225]:

$$\tilde{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \tilde{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \mathcal{O}(\vec{Q}(\vec{r}, t)^2) \quad (7.6)$$

Der erste Summand aus Gleichung (7.6) entspricht dabei der ungestörten dielektrischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}_0$ des Festkörpers ohne Gitterschwingungen, der zweite Summand hingegen beschreibt die mit der Frequenz der Gitterschwingungen modulierte dielektrische Suszeptibilität. Unter Berücksichtigung der Terme bis zur ersten Ordnung erhält man für die Gesamtpolarisation $\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ des Festkörpers folgenden Ausdruck:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (7.7)$$

Die Gesamtpolarisation setzt sich aus der ungestörten Polarisation $\vec{P}_0(\vec{r}, t)$ und der durch Gitterschwingungen induzierten Polarisation $\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ zusammen. Die ungestörte Polarisation, die in gleicher Phase wie die einfallende Lichtwelle oszilliert, lässt sich ausdrücken durch

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \cdot \tilde{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \quad (7.8)$$

Sie stellt den elastisch gestreuten Anteil des Lichts dar (Rayleigh-Streuung). Der zweite Sum-

mand aus Gleichung (7.7), die induzierte Polarisation $\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q})$, wird durch Schwingungen der Gitteratome hervorgerufen und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \epsilon_0 \cdot \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \quad (7.9)$$

Die induzierte Polarisation stellt den inelastisch gestreuten Anteil der Lichtwelle vom Festkörper dar und wird als Raman-Streuung bezeichnet. Um nun die Raman-Verschiebung, die im Experiment gemessen wird, darzustellen, wird die Frequenz und der Wellenvektor von $\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ betrachtet. Mit Hilfe des Additionstheorems erhält man folgende Gleichung für $\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ [246, 247]:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q}) &= \epsilon_0 \cdot \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q}(\vec{q}, \Omega) \cdot \cos(\vec{q} \vec{r} - \Omega t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q}(\vec{q}, \Omega) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i, t) \\ &\quad \times \left\{ \underbrace{\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \vec{r} - (\omega_i + \Omega) t]}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \vec{r} - (\omega_i - \Omega) t]}_{\text{Stokes}} \right\} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Die beiden möglichen inelastischen Streuprozesse aus Abschnitt 7.1 sind anhand von Gleichung (7.10) sofort zu erkennen. Die vom Festkörper ausgesandte Strahlung, die durch die Polarisation $\vec{P}_{\text{ind}}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ induziert wird, setzt sich aus dem Stokes-Signal der Frequenz $(\omega_i - \Omega)$ und dem Anti-Stokes-Signal der Frequenz $(\omega_i + \Omega)$ zusammen (siehe Abbildung 7.1). Dabei werden die jeweiligen Stokes- bzw. Anti-Stokes-Verschiebungen erklärt durch die Emission oder die Absorption eines Phonons. Gleichzeitig muss für den Raman-Streuprozess die Energie und der Impuls erhalten sein, was durch die beiden Erhaltungsregeln dargestellt wird [225, 234, 248]:

$$\hbar \vec{k}_i = \hbar \vec{k}_s \pm \hbar \vec{q} \quad \text{und} \quad \hbar \omega_i = \hbar \omega_s \pm \hbar \Omega \quad (7.11)$$

Im Fall der Rückstreugeometrie ($\vec{k}_i = -\vec{k}_s$) - wie bei den vorliegenden Experimenten in dieser Arbeit der Fall - kann für den maximalen Impulsübertrag $|\vec{q}_{\text{max}}|$ eine Näherungsformel angewendet werden, unter der Annahme, dass sich die Photonenenergien bei den Raman-Streuprozessen nur geringfügig ändert ($|\vec{k}_i| \approx |\vec{k}_s|$):

$$|\vec{q}_{\text{max}}| = |\vec{k}_i| + |\vec{k}_s| \approx 2 \cdot |\vec{k}_i| \ll \frac{2\pi}{a_0} \quad (7.12)$$

wobei a_0 die Gitterkonstante des zu untersuchenden Festkörpers darstellt. Informationen, die mit Raman-Streuung in erster Ordnung gewonnen werden können, stammen daher allesamt aus der ersten Brillouin-Zone des Festkörpers [226]. Der Bereich, aus dem diese Informationen erhalten werden, kann sogar noch weiter eingegrenzt werden, wie das folgende einfache Rechenbeispiel zeigt. Im sichtbaren Spektralbereich des Lichts liegt der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}_i|$ des einfallenden Lichts sowie $|\vec{k}_s|$ des gestreuten Lichts in der Größenordnung von $\approx 1.3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \approx 488 \text{ nm}$). Im Gegensatz dazu erhält man k -Werte am Brillouin-Zonenrand für einen Festkörper mit einer Gitterkonstanten von $a_0 \approx 5.5 \text{ \AA}$ in der Größenordnung von $2\pi/a_0 \approx 1.1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Die beiden Werte unterscheiden sich um den Faktor $\approx 10^3$, so dass die Anregung einzelner Phononen mit sichtbarem Licht bei $\vec{q} \approx 0$ im Vergleich zur Brillouin-Zone auftreten. Die Anregungen, die mit der Raman-Streuung in erster Ordnung angesprochen werden können, liegen folglich in unmittelbarer Umgebung des Γ -Punktes im Zentrum der Brillouin-Zone

der Phononendispersionsrelation [226]. Bei Raman-Streuprozessen handelt es sich demnach um optische Phononen, die eine von Null verschiedene endliche Energie am Γ -Punkt besitzen. Akustische Phononen hingegen können mit RS in erster Ordnung nicht detektiert werden, da sie am Γ -Punkt der Phononendispersionsrelation Energien nahezu Null aufweisen.

7.1.2 Quantenmechanische Betrachtung der Raman-Streuung an Phononen

In der Quantenmechanik wird der Raman-Streuprozess mikroskopisch und auf eine andere Art und Weise betrachtet. Die Beschreibung basiert dabei auf der zeitabhängigen Störungstheorie der Raman-Streuung. Die Wechselwirkung von Licht mit einem Phonon erfolgt anhand der inelastischen Streuung über ein virtuelles Elektron-Loch-Paar (Exziton) und kann in einem einfachen Bild des Streuprozesses durch drei Stufen beschrieben werden [225, 226, 249]. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Realisierung eines solchen Streuprozesses sind in Abbildung 7.1(a) dargestellt, wobei die folgende Beschreibung der drei Stufen auf den Stokes-Prozess beschränkt ist:

- In einem ersten Schritt wird das eingestrahlte Licht in Form eines Photons der Energie $\hbar\omega_i$ vom Festkörper absorbiert. Dabei wird ein Elektron des Festkörpers aus dem Grundzustand $|i\rangle$ der Energie E_i in einen virtuellen Zwischenzustand $|a\rangle$ angeregt, unter Erzeugung eines Exzitons. Die Energie des virtuellen Zustandes $|a\rangle$ beträgt E_a und die Wechselwirkung des Lichts mit dem Elektron wird durch den Hamilton-Operator H_{e-r} beschrieben.
- Im zweiten Schritt wechselwirkt das angeregte Elektron mit dem Festkörper, so dass das Exziton unter Emission eines Phonons die Energie $\hbar\Omega$ verliert und in einen anderen virtuellen Zwischenzustand $|b\rangle$ übergeht. Der virtuelle Zwischenzustand $|b\rangle$ liegt beim Stokes-Prozess energetisch tiefer als der virtuelle Zwischenzustand $|a\rangle$. Gleichzeitig wird die freigeordnete Energie $\hbar\Omega = E_a - E_b$ auf das emittierte Phonon übertragen. Der angeregte Zustand $|b\rangle$ besitzt eine Energie von E_b . Dieser Übergang wird durch den Hamilton-Operator H_{e-p} , der die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Phonon beschreibt, ausgedrückt.
- In der letzten Stufe rekombiniert das sich im virtuellen Zwischenzustand $|b\rangle$ befindende Elektron-Loch-Paar unter Emission eines gestreuten Photons mit der Energie $\hbar\omega_s$ in den Endzustand, der durch den elektronischen Grundzustand $|i\rangle$ dargestellt wird. Die Wechselwirkung des Exzitons mit der elektromagnetischen Strahlung wird wiederum durch den Hamilton-Operator H_{e-r} beschrieben.

Zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Streuprozesses muss über alle möglichen virtuellen Zustände aufsummiert werden. Da es sich wie bereits erwähnt um einen drei-stufigen Prozess handelt, müssen die Terme bis zur dritten Ordnung Störungstheorie herangezogen werden. Die Wahrscheinlichkeit dieser Streuprozesse wird schließlich über Fermi's Goldene Regel abgeleitet und führt zu folgender Gleichung [225]:

$$P_{\text{ph}}(\omega_i, \omega_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle i | H_{e-r}(\omega_s) | b \rangle \langle b | H_{e-p} | a \rangle \langle a | H_{e-r}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - \hbar\Omega - (E_b - E_i)] [\hbar\omega_i - (E_a - E_i)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - \hbar\omega_s) \quad (7.13)$$

Gleichung (7.13) beinhaltet dabei die beiden Hamilton-Operatoren H_{e-r} und H_{e-p} für die Wechselwirkungen zwischen Elektron und Strahlung sowie Elektron und Phonon. Die Summe zur Wahrscheinlichkeitsberechnung läuft über alle möglichen Zwischenzustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$, deren Energien mit E_a und E_b dargestellt werden. Dem Grundzustand $|i\rangle$ wird die Energie E_i zugeschrieben. $\hbar\omega_i$ ist die Energie des einfallenden, $\hbar\omega_s$ die des gestreuten Lichts und $\hbar\Omega$ ist die Energie, die auf das Phonon übertragen wird. Die Delta-Funktion $\delta(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - \hbar\omega_s)$ aus Gleichung (7.13) gewährleistet die Energieerhaltung.

Liegt zudem entweder das einfallende (ω_i) oder das gestreute Licht (ω_s) energetisch nahe an einer elektronischen Anregungsenergie, dann führt dies zu sogenannten Resonanzeffekten, wie

im Nenner der Gleichung (7.13) entnommen werden kann. Im Resonanzfall geht dabei der Nenner gegen Null und der Raman-Streuquerschnitt bzw. die Streuwahrscheinlichkeit $P_{\text{ph}}(\omega_i, \omega_s)$ steigt um mehrere Größenordnungen an. In diesem Fall spricht man dann von der resonanten Raman-Streuung [248].

7.1.3 Quantenmechanische Betrachtung der elektronische Raman-Streuung

Im vorherigen Abschnitt wurde die Raman-Streuung an Phononen quantenmechanisch betrachtet. In diesem Abschnitt soll nun auf die elektronische Raman-Streuung innerhalb der quantenmechanischen Formulierung eingegangen werden. Im Vergleich zur Raman-Streuung an Phononen müssen bei der elektronischen Raman-Streuung zwei wesentliche Unterschiede betrachtet werden. Erstens, bei der elektronischen Raman-Streuung reicht die Behandlung des Streuprozesses in der zweiten Ordnung der quantenmechanischen Störungstheorie aus, da der gesamte Streuprozess in einem zwei-stufigen Prozess interpretiert werden kann. Der zweite Unterschied besteht darin, dass der elektronische Endzustand bei der elektronischen Raman-Streuung nicht mehr identisch mit dem Grundzustand ist. Der Zweistufenprozess mit den beteiligten Energieniveaus besteht aus einem Grundzustand $|i\rangle$, einem virtuellen Zwischenzustand $|a\rangle$ und einem angeregten Endzustand $|AG\rangle$ und setzt sich analog zum letzten Abschnitt aus folgenden Teilprozessen zusammen (siehe Abbildung 7.1(b)):

- Wie bei der Raman-Streuung an Phononen wird das eingestrahelte Photon mit der Energie $\hbar\omega_i$ vom Festkörper absorbiert. Durch die Absorption wird ein Elektron des Festkörpers aus dem Grundzustand $|i\rangle$ der Energie E_i in einen virtuellen Zustand $|a\rangle$ angeregt. Die Energie des virtuellen Zustandes $|a\rangle$ beträgt E_a und die Wechselwirkung des Lichts mit dem Elektron wird wiederum durch den Hamilton-Operator H_{e-p} beschrieben.
- Die Kopplung des Elektrons an ein Phonon entfällt für die elektronische Raman-Streuung, so dass das angeregte Elektron aus dem virtuellen Zustand $|a\rangle$ unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega_s$ in den angeregten Zustand $|AG\rangle$ überführt wird. Die Wechselwirkung des Elektrons mit der elektromagnetischen Strahlung wird ebenfalls mit dem Hamilton-Operator H_{e-p} beschrieben. Der Zustand $|AG\rangle$ mit der Energie E_{AG} ist aber nicht mehr identisch mit dem Grundzustand $|i\rangle \neq |AG\rangle$.

Die Energiedifferenz E_{CF} zwischen dem eingestrahelten Photon und dem gestreuten Photon lässt sich durch eine Aufspaltungsenergie des Kristallfeldes beschreiben (siehe Abschnitt 3.3). Elektronische Raman-Streuung kann daher zur Charakterisierung von Übergängen innerhalb der Multiplettstruktur von Selten Erd-Ionen herangezogen werden.

Im Folgenden wird wiederum nur der Stokes-Prozess betrachtet, da dieser in der gegebenen Messgeometrie beobachtet wurde. Der weniger intensive Anti-Stokes-Prozess kann auf eine analoge Art und Weise beschrieben werden, indem ein Pluszeichen anstatt einem Minuszeichen in die nachfolgenden Gleichungen eingeführt wird. Für die elektronische Raman-Anregung gilt analog zu Gleichung (7.11) der Anregung von Phononen ebenfalls die Energieerhaltung der Form:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - (E_{AG} - E_i) \quad (7.14)$$

In der Quantenmechanik wird die Wahrscheinlichkeit der elektronischen Raman-Streuung ebenfalls über Fermi's Goldene Regel abgeleitet und führt zu folgender Gleichung:

$$P_{\text{ph}}(\omega_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_a \frac{\langle AG | H_{e-r}(\omega_s) | a \rangle \langle a | H_{e-r}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_a - E_i)]^2} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - E_{CF} - \hbar\omega_s) \quad (7.15)$$

Die Delta-Funktion $\delta(\hbar\omega_i - E_{CF} - \hbar\omega_s)$ aus Gleichung (7.15) gewährleistet, wie im Fall der Raman-Streuung an Phononen, die Energieerhaltung. Für die Symmetrienauswahlregeln der elektronischen Raman-Streuung gelten hingegen andere Auswahlregeln als bei den phononischen Raman-Moden. Diese werden für die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächenlegierungen im Abschnitt 7.3 näher betrachtet.

7.1.4 Raman-Tensoren und Auswahlregeln

In der Regel hängt die Anregung von Phononen bzw. von elektronischen Übergängen mitunter von der eingestrahnten Polarisation des Lichts ab. Außerdem gilt es die Symmetrieeigenschaften des Festkörpers bei der Betrachtung mit einzubeziehen. Im Gegensatz zu einem perfekt geordneten Kristall können hierbei Veränderungen in der kristallinen Struktur durch beispielsweise Verunreinigungen zu einer Reduktion der Symmetrie führen und folglich kommt es zu einer Erweichung der Raman-Auswahlregeln [250]. Das eingestrahlte Licht des Lasers mit einer bestimmten Polarisationsrichtung \vec{e}_i trifft auf den Festkörper und wird durch den Raman-Effekt an einem Phonon gestreut oder führt zu einem Übergang eines Elektrons des Festkörpers in ein höheres elektronisches Niveau. Die Polarisationsrichtung des gestreuten Photons wird mit \vec{e}_s bezeichnet und mit Hilfe von Polarisationsfiltern vor dem Detektor analysiert. Im klassischen Bild der beiden vorherigen Abschnitte gilt für die Intensität des Raman-gestreuten Lichts I_s folgender Zusammenhang für die beiden Polarisationsrichtungen [225]:

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \mathcal{R} \cdot \vec{e}_s|^2 \quad \text{mit} \quad \mathcal{R} = \left(\frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \hat{Q}(\Omega) \quad (7.16)$$

Hierbei stellt \hat{Q} den Einheitsvektor entlang der Phononenauslenkung dar. \mathcal{R} wird als Raman-Tensor bezeichnet und ist ein Tensor zweiter Stufe, der die Änderung der dielektrischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ durch eine Gitterschwingung der Amplitude \vec{Q} beschreibt [251]. Erfolgt durch eine Gitterschwingung eine Änderung der dielektrischen Suszeptibilität $\tilde{\chi}$ durch die Raman-Polarisierbarkeit aufgrund von $\partial \tilde{\chi} / \partial \vec{Q} \neq 0$, dann ist die Phononenmode Raman-aktiv. Der Raman-Tensor weist dabei die gleiche Symmetrie wie die des Phonons auf und kann im Experiment unter bestimmten Bedingungen bezüglich der einfallenden und der gestreuten Polarisation gemessen werden, wie aus Gleichung (7.16) hervorgeht. Mit dieser Auswahlregel kann schließlich die Symmetrie des Raman-Tensors und damit die Symmetrie des gestreuten Phonons mit verschiedenen Streugeometrien identifiziert werden. Durch die Auswahl der Polarisationsrichtungen können unterschiedliche Komponenten des Raman-Tensors angesprochen werden. Die Raman-Tensoren unterscheiden sich dabei für jede einzelne Punktgruppe von Festkörpern und können in [233, 234] nachgeschlagen werden. Für den Fall der beiden mit der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie untersuchten intermetallischen Oberflächenlegierungen CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111) wird in Abschnitt 7.3 näher auf den Raman-Tensor \mathcal{R} unter Berücksichtigung der vorliegenden Symmetrieeigenschaften der Punktgruppen eingegangen.

Um darüber hinaus die Streugeometrie innerhalb eines Raman-Experimentes zu charakterisieren, müssen die Richtungen des einfallenden und des gestreuten Lichts (\vec{k}_i und \vec{k}_s) sowie deren Polarisationen (\vec{e}_i und \vec{e}_s) berücksichtigt werden. In der Raman-Spektroskopie hat sich dazu eine kompakte Schreibweise entwickelt, um die Richtungen aus dem Experiment zu definieren. Gemäß [225, 234] gilt:

$$\vec{k}_i (\vec{e}_i, \vec{e}_s) \vec{k}_s \quad (7.17)$$

Diese Notation ist als Porto-Notation bekannt und enthält alle Informationen zur Geometrie des Raman-Streuexperimentes [252, 253]. Die quantitative Berechnung der Raman-Streuintensität über Gleichung (7.16) stellt jedoch eine große Herausforderung dar, so dass in den meisten Fällen eine Überprüfung, ob Komponenten des Raman-Tensors ungleich Null sind, ausreicht, um eine konsistente Interpretation der experimentellen Daten vorzunehmen. Zur quantitativen Auswertung von Streuintensitäten in jeglicher Streugeometrie sei auf die Bücher von H. Kuzmany [248], sowie P.Y. Yu und M. Cardona [225] verwiesen.

7.2 Anforderungen an den experimentellen Aufbau

Der für die Raman-Messungen verwendete optische Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 7.2 dargestellt. Der Aufbau besteht dabei aus einer monochromatischen Lichtquelle, verschie-

denen Linsen zur Strahlführung und -fokussierung, einem Spektrometer und einem Detektor. Auf die einzelnen Komponenten wird im Folgenden näher eingegangen. Das kartesische Koordinatensystem wurde so gewählt, dass die z -Richtung mit der c -Achse der zu untersuchenden hexagonalen Oberflächenlegierungen (CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111)) zusammenfällt. Die Oberfläche der zu untersuchenden Proben liegt folglich in der (x,y) -Ebene.

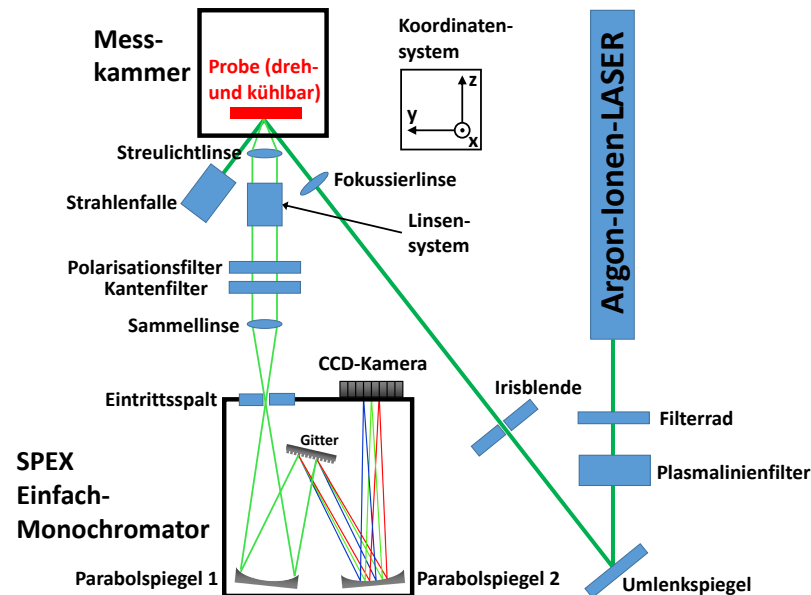


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs des Lasers vor und nach dessen Streuung an einer Probe in der Raman-Messkammer. Das Laserlicht wird auf die Probe fokussiert und das inelastisch gestreute Licht mit einer Streulichtlinse zu einem Parallelstrahl gebündelt, bevor es auf den Eintrittsspalt des Einfachmonochromators fokussiert wird. Als Detektor steht eine CCD-Kamera zur Verfügung. Abbildung abgeändert aus [254].

Lichtquelle

Als monochromatische Lichtquelle wurde ein Argon-Ionen-Gaslasers (Coherent Innova 90) eingesetzt, der Photonenenergien von 2.54 eV ($\lambda = 488$ nm) und 2.41 eV ($\lambda = 514.5$ nm) lieferte und zu einem Spotdurchmesser in der Größenordnung von 100 μm auf der Probenoberfläche führte. Während der Detektion des Raman-Signals wurden die Proben mit einer Laserleistung von 100 mW bestrahlt. Die Polarisationsrichtung des Lasers war vertikal $e_1 = v$ orientiert, d.h die Polarisation des Laserlichts zeigt in x -Richtung für das eingeführte Koordinatensystem.

Fokussierung und Strahlengang

Die Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche wurde durch eine Fokussierlinse (bikonvex, $f = 250$ mm), dessen Brennpunkt mit der Probenoberfläche zusammenfällt, bewerkstelligt. Das sehr intensive von der Probenoberfläche direkt reflektierte Laserlicht wurde in einem separaten Fenster der Messapparatur (UHV-Kammer) durch eine Strahlenfalle geblockt und geometrisch vom inelastisch gestreuten Raman-Signal getrennt. Das gestreute Licht und ein kleiner Anteil an elastisch gestreutem Licht wurde in nahezu Rückstreugeometrie mit einem Streulichtlinsensystem (Achromat, $f = 120$ mm) eingesammelt und zu einem Parallelstrahl gebündelt. Für eine möglichst effiziente Lichteinsammlung mit einem möglichst großen Öffnungswinkel wurde das sogenannte $f/3$ -Linsensystem möglichst nahe an der Probe angebracht. Auf den Eintrittsspalt des Einfachmonochromators wird das parallel gebündelte Streulicht schließlich von einer Sammellinse (bikonvex, $f = 75$ mm) abgebildet.

Spektrometer und Detektor

Die Intensität des Raman-Signals ist im Vergleich zum diffus reflektierten Laserlicht von der Probe sehr gering, so dass eine Trennung des Raman-Signals vom unerwünschten Untergrund des Laserstreulichts nötig war. Die Voraussetzungen für die spektrale Auflösung und die Streulichtunterdrückung wurden durch den Einfachmonochromator (SPEX 1000M) in Czerny-Turner-Konfiguration (Brennweite 1.0 m und Apertur $f/8$) erfüllt. Die Czerny-Turner-Konfiguration besteht dabei aus einem Eintrittsspalt (Breite 100 μm), einem ersten Kollimatorspiegel, einem Gitter (holographisches Blazegitter mit 1500 Linien/mm) und einem zweiten Kollimatorspiegel. Da sich im verwendeten Aufbau die Detektorfläche der CCD-Kamera in der Fokalebene befindet, entfällt ein normalerweise übliche Austrittsspalt aus dem Spektrometer zur CCD-Kamera in dieser Konfiguration. Die aufgefächerten Strahlen im Monochromator werden anschließend mit einem kühlbaren CCD-Detektor (ANDOR iDus DU401A), der eine Quanteneffizienz von $\approx 85\%$ aufwies, analysiert.

Zusätzliche optische Elemente

Durch das Einfügen von zusätzlichen optischen Elementen in den Strahlengang des Laserlichts vor und nach der Streuung an der Probe wurde die Qualität der gemessenen Spektren verbessert. In der folgenden Auflistung werden die Zusatzelemente kurz beschrieben.

- **Plasmalinenfilter:** Mit dem Plasmalinenfilter (Semrock MaxLine) werden die Plasmalinen des Lasers unterdrückt, so dass nur die Hauptlinie des Lasers auf die Probe trifft und dort gestreut bzw. reflektiert wird. Zur Kalibrierung der Raman-Verschiebung wird der Filter aus dem Strahlengang genommen und die Plasmalinen im Spektrum mitgemessen (siehe Abschnitt 7.4).
- **Kantenfilter:** Zur Unterdrückung der intensiven Laserlinie ohne störende Einflüsse auf das Raman-Signal wurde ein Kantenfilter vor dem Monochromator in den Strahlengang eingebaut. Der Langpassfilter (SEMROCK RazorEdge) erlaubte dabei Raman-Signale bis zu 9 meV (entspricht 75 cm^{-1}) an die Laserlinie auf der Seite der Stokes-Prozesse zu detektieren.
- **Polarisationsdreher:** Polarisationsdreher können optional in den Strahlengang eingefügt werden, um anstatt mit vertikal $e_i = v$ polarisiertem Licht des Lasers (Polarisation des Laserlichts in x -Richtung) mit horizontal $e_i = h$ polarisiertem Licht (Polarisation des Laserlichts in y -Richtung) zu messen.
- **Polarisationsfilter:** Mit dem Polarisationsfilter werden polarisationsabhängige Messungen möglich und nur eine Polarisation zum Detektor durchgelassen, so dass mit dem einfallenden vertikal polarisierten Licht vom Laser entweder vertikal $e_s = v$ (Polarisation des gestreuten Lichts in x -Richtung) oder horizontal $e_s = h$ (Polarisation des gestreuten Lichts in y -Richtung) detektiert werden kann. Für aufgenommene Spektren ohne den Polarisationsfilter im Strahlengang wird ein unpolarisiertes Raman-Signal detektiert, das sowohl Anteile von v als auch h Polarisation aufweist und in der vorliegenden Arbeit als (u = unpolarisiert) gekennzeichnet wird.

7.3 Symmetrieeigenschaften und Auswahlregeln für CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111)

Die beiden in dieser Arbeit mit der Raman-Spektroskopie untersuchten hexagonalen Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111) bilden geordnete intermetallische Filme auf einem Pt(111)-Substrat. Im Volumen kristallisieren die dünnen Filme dabei in der hexagonalen CaCu₅-Struktur mit 6 Atomen in der Einheitszelle. Die entsprechende Kristallsymmetrie wird

mit D_{6h} ($P6/mmm$, Nr. 191) angegeben [11, 113, 114]. Infolge von 6 Atomen in der Einheitszelle können laut Gruppentheorie insgesamt 18 mögliche Schwingungsmoden auftreten, wobei 15 davon durch optische Schwingungen beschrieben werden und drei durch akustische Moden dargestellt werden. An der Oberfläche der Legierungsfilm hingegen wird die Struktur nicht periodisch fortgesetzt, sondern in den Pt-Kagomé-Löchern befindet sich im Vergleich zu den Kagomé-Lagen im inneren Volumen der Filme ein zusätzliches Pt-Atom, so dass die Oberfläche aus einer vollständigen Pt(111)-Abschlusslage besteht [171, 255] (siehe LEED-IV-Analysen an den beiden Legierungen in den Abschnitten 8.4 und 9.3). Für das Ce-Atom bzw. das La-Atom in der obersten Einheitszelle bedeutet dies aber auch, dass seine Symmetrie aufgrund des zusätzlichen Pt-Atoms reduziert ist und sich von den tieferliegenden Ce-Atomen bzw. La-Atomen in den Filmen unterscheidet. Die Beschreibung der oberflächennahen Region der Filme erfolgt deswegen mit einer reduzierten Kristallsymmetrie von C_{6v} ($P6mm$, Nr. 183), da die Inversionsymmetrie an der Oberfläche erlischt, wie LEED-IV Ergebnisse aus [4, 171] und Kapitel 8 für $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ sowie aus Kapitel 9 für $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ zeigen. Für die Ce- bzw. La-Atome aus dem Bereich zwischen dem Pt(111)-Substrat und der tiefsten CePt_2 - bzw. LaPt_2 -Lage der Filme lässt sich ebenfalls eine reduzierte Symmetrie im Vergleich zum Volumen finden, so dass diese Grenzschicht mit der gleichen Symmetrie von C_{6v} ($P6mm$, Nr. 183) beschrieben werden kann. Durch eine Reduktion der Symmetrie können im Allgemeinen zusätzliche Schwingungsmoden Raman-aktiv werden [256] und führen zu zusätzlich beobachtbaren Raman-Moden.

In den folgenden zwei Abschnitten soll nun geklärt werden, welche und wie viele Schwingungsmoden bzw. elektronische Übergänge mit der Raman-Spektroskopie durch den gegebenen experimentellen Aufbau in nahezu Rückstreugeometrie für die beiden Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ theoretisch detektiert werden können.

7.3.1 Beobachtbare Schwingungsmoden mit der Raman-Streuung

Die Schwingungsmoden von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ werden mit Hilfe der jeweiligen Wyckoff-Positionen der Atome in der Struktur bestimmt [257]. In der Symmetriegruppe D_{6h} befinden sich die Ce/La-Atome im Volumen der Legierung auf $1a$ -Positionen, während die Pt-Atome $2c$ - und $3g$ -Positionen einnehmen [258].

Durch die Reduzierung der Symmetrie auf die Symmetriegruppe C_{6v} besetzen die Ce/La-Atome im oberflächennahen Bereich zwar immer noch die $1a$ -Position, aber bei den Pt-Atomen ändert sich die Position in $2b$ - und $3c$ -Positionen. Aufgrund der Wyckoff-Positionen lassen sich die auftretenden optischen und akustischen Moden bestimmen [257] und sind in Tabelle 7.1 zusammengetragen.

D_{6h}							
Wyckoff-Position	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2g}	E_{2u}
3g	1		1	1	2		1
2c	1	1			1	1	
1a	1				1		
C_{6v}							
Wyckoff-Position		A_1	B_1	B_2	E_1	E_2	
3g		1	1	1	2	1	
2b		1	1		1	1	
1a		1			1		

Tabelle 7.1: Auflistung der optischen zusammen mit den akustischen Moden der Symmetriegruppen D_{6h} und C_{6v} . Die Moden A und B sind dabei nicht entartet und die Moden E besitzen eine zweifache Entartung. Die Raman-aktiven Moden sind in rot gekennzeichnet [259]. Neben den optischen Moden enthält diese Tabelle auch die akustischen Schwingungsmoden A_{2u} und E_{1u} .

Nicht alle Moden aus Tabelle 7.1 sind Raman-aktiv, sondern nur die mit der Farbe rot gekennzeichneten Moden. Dazu zählen die E_{2g} -Mode aus der Symmetriegruppe D_{6h} und die A_1 -

E₁- und E₂-Moden der Symmetriegruppe C_{6v}. Das bedeutet weiterhin, dass im Fall der Volumenstruktur der beiden Oberflächenlegierungen lediglich eine aktive Raman-Mode vorhanden ist, wohingegen aus dem oberflächennahen Bereich der Legierungen insgesamt 7 Moden Raman-aktiv sein können. Von den 7 Moden aus der Symmetriegruppe C_{6v} lassen sich außerdem 3 Moden durch den verwendeten experimentellen Aufbau ausschließen, da die E₁-Mode in Rückstreugeometrie aufgrund eines *z*-Anteils in der Basisfunktion nicht gemessen werden kann. Für den in dieser Arbeit verwendeten Raman-Aufbau können demnach insgesamt 5 Moden, die in Tabelle 7.2 zusammengefasst sind, beobachtet werden.

Punktgruppe	Mode	Anzahl	Basisfunktion	Polarisation	Streugeometrie
D _{6h}	E _{2g}	1	(x ² -y ² ,xy)	vv, vh	$z(x,x)\bar{z}, z(x,y)\bar{z}$
C _{6v}	A ₁	2	(x ² +y ² , z ²)	vv	$z(x,x)\bar{z}$
C_{6v}	E₁	3	(xz,yz)	-	-
C _{6v}	E ₂	2	(x ² -y ² ,xy)	vv, vh	$z(x,x)\bar{z}, z(x,y)\bar{z}$

Tabelle 7.2: Auflistung der Raman-aktiven Schwingungsmoden von CePt₅ und LaPt₅ der jeweiligen Punktgruppe zusammen mit der Angabe der Symmetrieeigenschaft, der möglichen Anzahl und der Basisfunktionen der jeweiligen Moden. Außerdem sind die Polarisationskonfiguration zusammen mit der Streugeometrie, in der die jeweiligen Moden unter Rückstreuung im experimentellen Aufbau gemessen werden können, eingetragen.

Die zu betrachtenden Raman-Tensoren für die aus Tabelle 7.2 aufgelisteten Moden, die in der verwendeten Messgeometrie detektiert werden können, lauten nach [233, 259, 260] wie folgt:

$$\mathcal{R}_{E_{2g}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{E_{2g}}^{(2)} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_{A_1}^{(1)} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (7.18)$$

Die Schwingungsmode E_{2g} der Symmetriegruppe D_{6h}, deren irreduzible Darstellung Γ_6^+ ist, ist zweifach entartet und besitzt daher zwei Raman-Tensoren $\mathcal{R}_{E_{2g}}^{(1)}$ und $\mathcal{R}_{E_{2g}}^{(2)}$. Für die E₂-Mode der Symmetriegruppe C_{6v} gelten dieselben Raman-Tensoren wie für die E_{2g}-Mode. Die A₁-Mode der Symmetriegruppe C_{6v} ist hingegen nicht entartet und weist daher nur einen Raman-Tensor in Gleichung (7.18) auf.

Mit den Raman-Tensoren, den beiden Polarisationsvektoren \vec{e}_i und \vec{e}_s und dem Koordinatensystem aus Abbildung 7.2 lassen sich nun die Konfigurationen über Gleichung (7.16) bestimmen, in denen die jeweiligen Moden im Spektrum sichtbar sein sollten. Die *z*-Achse wurde, wie bereits erwähnt, entlang der Oberflächennormalen der Kristallstruktur gewählt, so dass die Oberfläche der untersuchten Proben in der (*x,y*)-Ebene liegt. Die Richtung der eingestrahlten Polarisation war mit $\vec{e}_i = v$ vorgegeben und die Detektion der Spektren erfolgte entweder mit $\vec{e}_s = v$ oder $\vec{e}_s = h$ oder keiner Einschränkung der gestreuten Polarisation $\vec{e}_s = u$. Die Raman-Moden besitzen nach Gleichung (7.16) Intensität, wenn die Multiplikation ungleich Null ergibt. In Tabelle 7.2 sind zusätzlich zu den einzelnen Moden die Streugeometrie bzw. die Polarisationskonfiguration, in der die Moden theoretisch auftreten, angegeben.

7.3.2 Beobachtbare elektronische Übergänge mit der Raman-Streuung

Für die elektronische Raman-Streuung zur Detektion von Kristallfeldaufspaltungen gelten andere Symmetrie- bzw. Auswahlregeln als bei der Raman-Streuung an Phononen. Um Rückschlüsse auf die Symmetrie der am Raman-Streuprozess beteiligten elektronischen Zustände zu ziehen, müssen die Matrixelemente aus Gleichung (7.15) betrachtet werden. Das Ziel der folgenden Betrachtung ist, unter welchen Bedingungen der Polarisation von einfallendem und gestreutem Licht ein elektronischer Raman-Übergang zwischen dem Anfangszustand $|i\rangle$ und Endzustand $|AG\rangle$ erlaubt ist, also im Experiment detektiert werden kann.

Bei der elektronischen Raman-Streuung gelten die Quadrupolauswahlregeln, da der zweistufige

Prozess der Anregung und der Emission in einer Abfolge von zwei aufeinanderfolgende Dipol-übergänge betrachtet werden kann [261]. Die Auswahlregeln ergeben sich dann zu $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta m_j = 0, \pm 1, \pm 2$ [235, 236]. Zusätzlich muss die Parität, die durch die Paritätsauswahlregel (auch Laporte-Regel genannt) definiert ist, bei den elektronischen Übergängen erhalten bleiben. Die Parität eines elektronischen Zustands ist für die in dieser Arbeit betrachteten Kristallstrukturen, die eine Inversionssymmetrie aufweisen, über $(-1)^l$ definiert [236]. Durch die Erhaltungsregel für die Parität müssen demnach der Anfangs- und der Endzustand, die an der elektronischen Raman-Streuung beteiligt sind, die gleiche Parität aufweisen.

In einem einfachen Bild zur Kristallfeldaufspaltung von Ce-Atomen mit hexagonaler Symmetrie spaltet das $j = 5/2$ -Multipllett auf in drei entartete Kramers-Dubletten $|j, m_j\rangle$. Die drei Dubletts werden mit $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$ und $\pm 5/2$ charakterisiert [115] (vgl. Abbildung 3.3) und gehören jeweils der Doppelgruppenrepräsentationen Γ_7^-, Γ_9^- und Γ_8^- an [235, 252]. Aufgrund der Quadrupol-Auswahlregel im experimentellen Aufbau für elektronische Raman-Übergänge von $\Delta m_j = \pm 2$ (Zwei-Photonen-Prozess) sind nicht alle möglichen Übergänge zwischen den Energieniveaus zulässig bzw. detektierbar. Durch die Symmetrierauswahlregel sind demnach nur Übergänge in oder aus dem $m_j = \pm 1/2$ Energieniveau möglich. Im konkreten Fall bedeutet dies, dass die Übergänge $|5/2, \pm 1/2\rangle \leftrightarrow |5/2, \mp 3/2\rangle$ ($\Gamma_7^- \leftrightarrow \Gamma_9^-$) und $|5/2, \pm 1/2\rangle \leftrightarrow |5/2, \pm 5/2\rangle$ ($\Gamma_7^- \leftrightarrow \Gamma_8^-$) Raman-erlaubt sind.

Im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Lichtpolarisation müssen die direkten Produkte der irreduziblen Repräsentationen betrachtet werden. Für die beiden möglichen Übergänge lauten sie folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \Gamma_7^- \otimes \Gamma_8^- &= \Gamma_3^- + \Gamma_4^- + \Gamma_6^- && \text{und} \\ \Gamma_7^- \otimes \Gamma_9^- &= \Gamma_5^- + \Gamma_6^- && \text{für die Symmetriegruppe } D_{6h} \end{aligned} \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_7 \otimes \Gamma_8 &= \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6 && \text{und} \\ \Gamma_7 \otimes \Gamma_9 &= \Gamma_5 + \Gamma_6 && \text{für die Symmetriegruppe } C_{6v} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Da alle direkten Produkte der irreduziblen Repräsentation der elektronischen Übergänge Γ_6^- für die Symmetriegruppe D_{6h} bzw. Γ_6 für die Symmetriegruppe C_{6v} aufweisen, besitzen sie die gleiche Polarisationsabhängigkeit wie die E_{2g^-} - bzw. E_2 -Moden der phononischen Raman-Streuung und lassen sich in der folgenden Tabelle zusammenfassen:

Punktgruppe	Übergang	direktes Produkt	Polarisation	Streugeometrie
D_{6h}	$\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$	$\Gamma_7^- \otimes \Gamma_9^-$	vv, vh	$z(xx)\bar{z}, z(xy)\bar{z}$
D_{6h}	$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	$\Gamma_7^- \otimes \Gamma_8^-$	vv, vh	$z(xx)\bar{z}, z(xy)\bar{z}$
C_{6v}	$\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_9$	vv, vh	$z(xx)\bar{z}, z(xy)\bar{z}$
C_{6v}	$\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_8$	vv, vh	$z(xx)\bar{z}, z(xy)\bar{z}$

Tabelle 7.3: Auflistung der erlaubten Raman-aktiven elektronischen Übergänge von CePt₅ der jeweiligen Punktgruppe zusammen mit der Angabe der Polarisationskonfiguration bzw. der Streugeometrie, in der die jeweiligen elektronischen Übergänge unter Rückstreuung im experimentellen Aufbau gemessen werden können.

Die elektronischen Übergänge sollten daher im Experiment sowohl in vv als auch in vh Konfiguration zu messen sein. Außerdem lassen sich die elektronischen Übergänge von den Beiträgen von Phononen unterscheiden, indem Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. In den meisten Fällen sind elektronische Übergänge in den Spektren bei sehr tiefen Temperaturen eindeutig zu erkennen, wohingegen bei Raumtemperatur die elektronischen Übergänge nahezu verschwinden [235, 262]. Außerdem sollte sich die spektrale Position, also die Raman-Verschiebung, zwischen den beiden Temperaturen innerhalb des vorhandenen Auf-

lösungsvermögens des optischen Raman-Aufbaus nicht ändern [235]. Für Schwingungsmoden hingegen gelten andere Überlegungen. Beim Übergang von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen sollten die Phononen-assoziierten Merkmale in den Spektren zum einen eine kleinere Halbwertsbreite aufweisen und zum anderen sollte die Raman-Verschiebung zu höheren Frequenzen tendieren [263, 264].

7.4 Auswertestrategien

In diesem Abschnitt wird kurz auf die nötigen Schritte eingegangen, die zur Auswertung der Spektren, die bei unterschiedlichen Legierungsdicken der Oberflächenlegierungen $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ sowie bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden, angewendet wurden. Die Auswertestrategie lässt sich in verschiedene Schritte aufteilen, wie die Kalibrierung der Raman-Verschiebung, die Normierung der Spektren und der Subtraktion des Untergrunds aus den Spektren. Mit den verschiedenen Schritten sollen in einem einheitlichen Verfahren die ungewollten Einflüsse des experimentellen Aufbaus aus den aufgenommenen Daten eliminiert werden. Zu den Einflüssen während der Aufnahme der Spektren zählen Schwankungen der Laserleistung, unterschiedliche Integrationszeiten der Spektren, geringfügige Änderungen in der Probenjustage, unterschiedliche Einstellungen der Fokussierung und die Position des Kantenfilters im experimentellen Aufbau.

7.4.1 Kalibrierung der Raman-Verschiebung durch Laser-Plasmalinien

Wie in Abschnitt 7.2 des experimentellen Aufbaus kurz angesprochen, wird das Raman-Signal mit einem CCD-Detektor detektiert. Der CCD-Detektor misst dabei die Anzahl der ankommenden Photonen pro Pixel des CCD-Chips. Um nun den Pixelkoordinaten eine Raman-Verschiebung zuzuweisen, werden zur Kalibrierung die Plasmalinien des verwendeten Lasers in einem Spektrum mitgemessen. Ein typisches Plasmalinien-Spektrum ist in Abbildung 7.3(c) über der relativen Position des CCD-Chips in Pixel dargestellt. Mit Hilfe der tabellierten Plasma-Linien

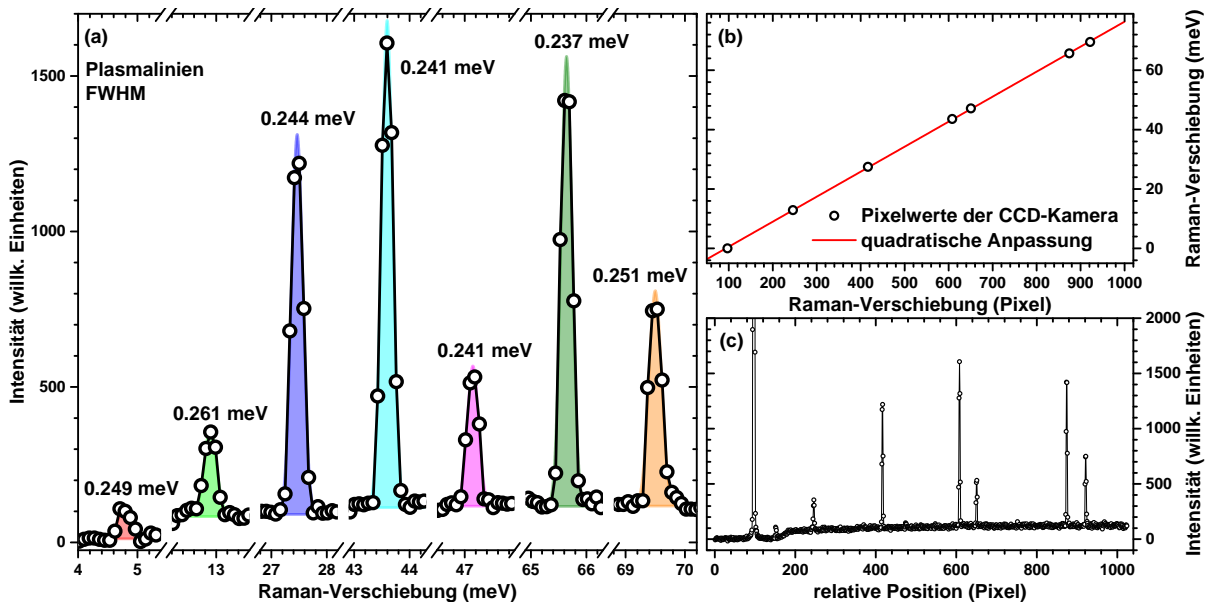


Abbildung 7.3: Kalibrierungsprozedur zur Bestimmung der Raman-Verschiebung durch die aufgenommenen Plasmalinien des Ar^+ -Argon-Ionen-Gaslasers. (a) Anpassung von Gauß-Profilen an die Plasmalinien mit der Angabe der Halbwertsbreite FWHM der jeweiligen Gauß-Kurve. (b) Anpassung der Pixelwerte der Kamera mittels einer quadratischen Funktion für die tabellierten Werte der Plasmalinien des Argon-Ionen-Lasers aus [265] zur Umrechnung der Pixelwerte in Energien der Raman-Verschiebung. (c) Ausgegebenes rohes Plasmalinien-Spektrum der CCD-Kamera in Intensität pro Pixel aufgenommen auf einer $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ Probe.

des verwendeten Argon-Ionen-Gaslasers aus der Literatur [265] kann die Achse der Raman-

Verschiebung kalibriert werden. Dazu sind die intensivsten Plasma-Linien in Tabelle 7.4, die im gemessenen Bereich auftreten, zusammengefasst. In Abbildung 7.3(b) sind die Pixelwerte der CCD-Kamera, bei denen die Plasmalinien auftreten, zusammen mit den tabellierten Werten der Wellenzahl oder Energie aufgetragen. Durch eine Anpassung mittels einer quadratischen Funktion an die erhaltenen Werte wird jedem Pixelwert der Kamera eine Wellenzahl bzw. Energie der Raman-Verschiebung zugewiesen, je nachdem in welcher Einheit die Raman-Verschiebung betrachtet werden soll.

Ursprung	relative Intensität	Verschiebung relativ zu 488.0 nm in (cm^{-1})	Verschiebung relativ zu 488.0 nm in (meV)
Ar ⁺	5000	0	0
Ar ⁺	200	38.4	4.76
Ar ⁺	130	104.0	12.89
Ar ⁺	970	221.5	27.46
Ar ⁺	960	351.6	43.59
Ar ⁺	1500	529.5	65.65
Ar ⁺	620	560.0	69.43

Tabelle 7.4: Ausgewählte Werte für die Plasmalinien des verwendeten Argon-Ionen-Lasers aus [265] zur Kalibrierung der Raman-Verschiebung in den jeweiligen Spektren.

Zudem kann die Auflösung des verwendeten Versuchsaufbaus aus den Plasmalinien ermittelt werden. Dazu wird in Abbildung 7.3(a) an jede Plasmalinie ein Gauß-Linienprofil angepasst und aus der Halbwertsbreite der Gauß-Kurven die Auflösung bestimmt. Die Auflösung beträgt demnach ≈ 0.25 meV bzw. ≈ 2.0 cm^{-1} , je nachdem in welcher Einheit die Raman-Verschiebung angegeben wird.

7.4.2 Anpassung von Gauß-Profilen an die Untergrund-bereinigten Spektren

Um die Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen von unterschiedlich dicken Legierungsfilmen der beiden untersuchten Probensysteme CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111) miteinander zu vergleichen, sollte ein einheitliches Verfahren zur Auswertung der Spektren verwendet werden. Dazu werden die Spektren zum einen normiert und zum anderen der Untergrund, der durch Streulicht verursacht wird, das nicht durch den Raman-Prozess selbst, sondern beispielsweise von der Oberflächenrauigkeit und bei Metallen durch Beiträge der Leitungselektronen an der elektronischen Raman-Streuung der verwendeten Proben hervorgerufen wird, subtrahiert. Außerdem werden damit gleichzeitig Schwankungen, die durch eine unterschiedliche Probenjustage oder durch eine andere Fokussiereinstellung hervorgerufen werden, während den unterschiedlichen Integrationszeiten bei der Aufnahme der Spektren berücksichtigt.

In Abbildung 7.4(a) ist dazu exemplarisch ein Raman-Spektrum in einem Energiebereich in dem die Schwingungsmoden und die elektronischen Übergänge auftreten an einer 18.0 u.c. dicken CePt₅/Pt(111)-Probe bei tiefen Temperaturen gezeigt. Zur Normierung der Peakintensitäten wird ein Wert gesucht, der weder durch eine spektrale Intensität der Schwingungsmoden noch durch Spektralintensität von elektronischen Übergängen beeinflusst wird. Dabei bietet sich ein Intensitätswert bei einer Raman-Verschiebung von ≈ 20 meV an, der zum einen in der Mitte des untersuchten Spektrums liegt und zum anderen nicht vom Kantenfilter durch dessen oszillierendes Signal direkt hinter der Abschneidekante im Spektrum beeinflusst wird. Das gesamte Spektrum wird durch diesen individuellen Intensitätswert, der für jedes Spektrum zu ermitteln ist, dividiert.

Um außerdem die Untergrundsubtraktion zu vereinheitlichen, wird eine Gerade als Untergrund angenommen. Diese wird an das Raman-Spektrum folgendermaßen angepasst, bevor sie vom Spektrum subtrahiert wird. Die beiden Bereiche der Raman-Verschiebung, in denen keine elektronischen Übergänge oder Schwingungspeaks beobachtet werden, zwischen 18 und 21 meV und der zweite Bereich bei höheren Raman-Verschiebungen zwischen 29 und 32 meV werden als Re-

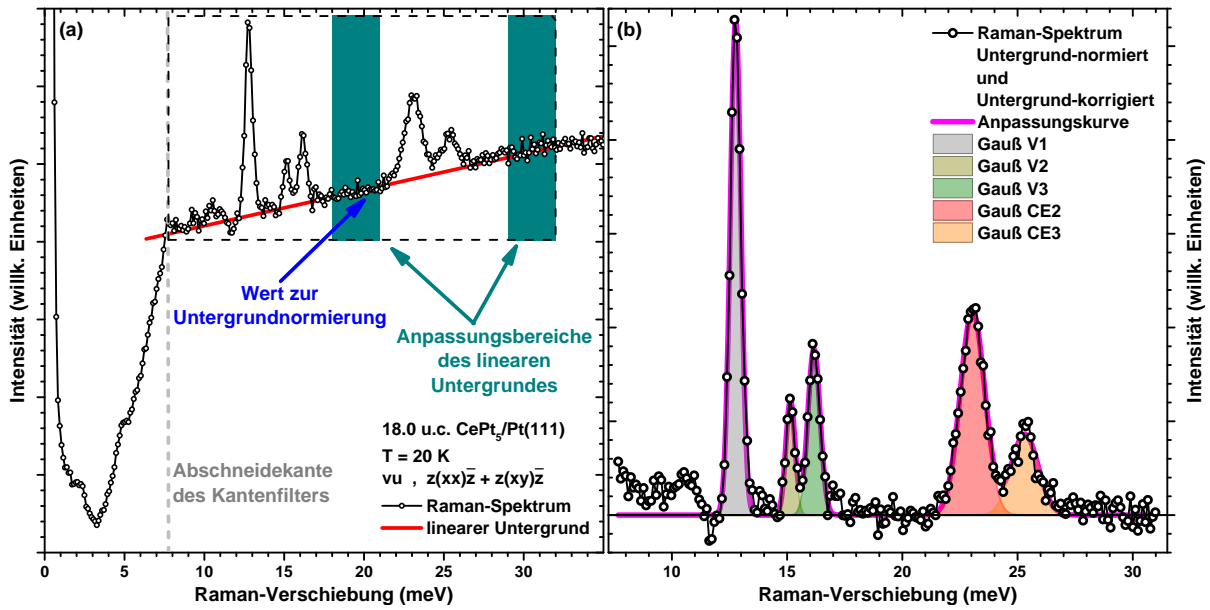


Abbildung 7.4: (a) Gemessenes Raman-Spektrum mit dem linearen Untergrund und der Bestimmung des Werts zur Normierung. (b) Anpassung von Gauß-Profilen an die jeweiligen Peaks im Untergrund-normierten und Untergrund-korrigierten Raman-Spektrum aus (a).

ferenzbereiche für die Erstellung der Geraden verwendet, wie in Abbildung 7.4(a) dargestellt. Diese Gerade, die für jedes einzelne Spektrum bestimmt wird, wird vom Spektrum subtrahiert und man erhält ein Untergrund-bereinigtes Raman-Spektrum. Dabei wird das oszillierende Signal des Kantenfilters direkt nach der Abschneidekante nicht herausgefiltert, sondern ist immer noch im Spektrum enthalten. Eine Bestimmung der Peakintensitäten von Peaks in der Nähe der Abschneidekante wird dadurch erschwert, da nicht eindeutig zu klären war, ob die Peaks bei Raman-Verschiebungen bis ≈ 11 meV vom Kantenfilter verursacht werden oder realen Peaks, hervorgerufen durch Phononen oder elektronischen Übergängen, zugeordnet werden konnte. Ein letzter Schritt zur Analyse der spektralen Intensität der jeweiligen Peaks im Spektrum ist in Abbildung 7.4(b) gezeigt. Zur Bestimmung der spektralen Intensität der Schwingungsmoden oder der elektronischen Übergänge werden Gauß-Profile an das gemessene Spektrum angepasst. Die spektrale Position der Peaks, die der Raman-Verschiebung entspricht, die Halbwertsbreite und die Fläche der jeweiligen Gauß-Kurven liefern dabei wichtige Informationen über die auftretenden Schwingungsmoden bzw. elektronischen Übergänge der zu untersuchenden Oberflächenlegierungen. Außerdem wird ein zusätzlicher kontinuierlicher Untergrund angenommen, der mit zunehmenden Abstand zur Laserlinie abnimmt.

Teil

II

Experimentelle Resultate der intermetallischen Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111)

Kapitel

8

Wachstum, atomare Struktur und elektronische Eigenschaften des Referenzsystems $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$

Inhalt

8.1	Probenpräparation und Bildung der Oberflächenlegierung	113
8.2	Auswertung der Stöchiometrie der LaPt_5 -Filme über den Auger-Intensitäten	113
8.3	Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm	116
8.4	Strukturbestimmung der LaPt_5 -Filme mit LEED-IV	121
8.4.1	Das $\text{Pt}(111)$ -Substrat	121
8.4.2	LEED-IV-Kurven bei unterschiedlichen LaPt_5 -Filmdicken	125
8.4.3	Strukturmodelle für die LEED-IV-Analyse von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$	127
8.4.4	LEED-IV-Analyse anhand einer 11.0 u.c. dicken $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Probe .	130
8.5	in situ Raman-Spektroskopie an $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$	135
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zu $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$	139

In der Literatur blickt der Vergleich von isostrukturellen La- und Ce-Verbindungen auf eine langanhaltende Tradition zurück, indem er in der Vergangenheit mit wertvollen Erkenntnissen zur Charakterisierung der Eigenschaften, die in den Ce-Verbindungen durch die Wechselwirkungen der $4f$ -Elektronen mit den Elektronen des Wirtsmaterials hervorgerufen werden, beigetragen hat. Dabei werden oftmals Ce-Atome durch La-Atome substituiert oder sogar die Ce-Atome in den unterschiedlichsten Verbindungen komplett durch La-Atome ersetzt, in der Hoffnung, dass sich keine großartigen strukturellen Veränderungen ergeben. Ein ähnlicher Vergleich wurde in der Vergangenheit auch schon des Öfteren für die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ mit der Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$, als geeignetes Referenzsystem durchgeführt [6, 114, 255, 266–268]. Die interessanten Phänomene bezüglich des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens im Fall der Oberflächenlegierungen $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ resultieren von den lokalisierten $4f$ -Elektronen der Ce-Atome [4, 6] (siehe außerdem Kapitel 2 und 3), die in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ nicht vorhanden sind, da die La-Atome in ihrer Elektronenhülle keine $4f$ -Elektronen vorweisen können. Somit könnte die Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ dazu dienen die induzierten Eigenschaften, die durch die $4f$ -Elektronen der Ce-Atome von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ hervorgerufen werden, näher zu bestimmen bzw. gegenüber anderen Effekten, die auf geringfügige

Unterschiede in den strukturellen Gegebenheiten zurückgehen, abzugrenzen. Dies gilt nur solange die atomare Struktur von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ gleich ist. Eine derartige strukturelle Übereinstimmung wurde jedoch noch nie in vollem Umfang für die beiden zu betrachtenden Oberflächenlegierungen überprüft, so dass die Frage, ob die Einstufung von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ als ein geeignetes Referenzsystem zu der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ gerechtfertigt ist, bisher offen blieb.

Erste Ergebnisse bezüglich einer vergleichbaren Strukturbildung für die beiden Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ lieferte P. Tereshchuk *et al.* [255] in einer DFT+U Studie anhand einer ultradünnen Oberflächenlegierung auf einem $\text{Pt}(111)$ -Substrat, in der lediglich die zweite Atomschicht La- bzw. Ce-Atome beinhaltet. Dies kann als eine Bildung einer einzelnen Elementarzelle (1.0 u.c.) aus LaPt_5 bzw. CePt_5 auf dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat verstanden werden, wobei die Oberflächenterminierung eine dichte $\text{Pt}(111)$ -ähnliche Atomlage umfasst, im Gegensatz zu den Pt-Kagomé-Netzen, die in den jeweiligen Volumenstrukturen von LaPt_5 bzw. CePt_5 auftreten. Im Experiment hingegen werden in den meisten Fällen dickere Legierungsfilm mit einer größeren Anzahl an Elementarzellen der beiden intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ bzw. $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ betrachtet, so dass die theoretische Behandlung von P. Tereshchuk *et al.* [255] nicht ausreicht, um den vollständigen Dickenbereich von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ abzudecken. Außerdem erscheinen in manchen Bereichen der Filmdicke beim Vergleich der beiden Selten Erd-Systeme unterschiedliche Ausrichtungen des Oberflächengitters bei der Betrachtung der hergestellten Legierungen im LEED.

In diesem Kapitel soll nun aufgezeigt werden, dass die Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ in dem in dieser Arbeit untersuchten Dickenbereich der LaPt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat vom strukturellen Aufbau her der Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ gleichen. Darüber hinaus ist eine detaillierte strukturelle Charakterisierung der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ erforderlich, um die erhaltenen experimentellen Resultate hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften der La-Verbindungen zu interpretieren. Um dazu einen detaillierten Einblick in die Kristallstruktur von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ zu erhalten, wurden die untersuchten Proben in dieser Arbeit mit unterschiedlicher LaPt_5 -Filmdicke auf einem $\text{Pt}(111)$ -Substrat in einer Ultrahochvakuum-Anlage unter sehr guten Bedingungen hergestellt. Die einzelnen Schritte zu einer zuverlässigen, sauberen und reproduzierbaren Probenpräparation mit unterschiedlicher Menge an La-Atomen werden in Abschnitt 8.1 vorgestellt. Während der Präparation wurde die Sauberkeit der Oberflächen durch die Auger-Elektronen-Spektroskopie und LEED überwacht. Aus der Entwicklung der Auger-Intensitäten der La- und Pt-Peaks im Spektrum über der jeweiligen Filmdicke wird in Abschnitt 8.2 die Stöchiometrie der Filme mit Hilfe eines geeigneten Modells unter der expliziten Berücksichtigung der Elementverteilung in den Filmen und dem Substrat bestimmt. Die unterschiedlichen Mengen an abgeschiedenen La-Atomen beeinflussen außerdem das Beugungsbild im LEED stark, so dass ein Phasendiagramm, das die unterschiedlichen LEED-Beugungsbilder in Abhängigkeit von der LaPt_5 -Filmdicke darstellt, entwickelt wurde und in Abschnitt 8.3 zusammen mit einer Entwicklung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Filmdicke näher betrachtet wird. Im darauffolgenden Abschnitt 8.4 wird die atomare Struktur des verwendeten $\text{Pt}(111)$ -Substrats mit LEED-IV näher analysiert (Abschnitt 8.4.1), bevor sich eine Filmdicken-abhängige Untersuchung der aufgenommenen experimentellen IV-Kurven an $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ in Abschnitt 8.4.2 anschließt, um einen tieferen Einblick in das strukturelle Verhalten der LaPt_5 -Filme gegenüber der Legierungsdicke zu erhalten. In Abschnitt 8.4.4 wird eine quantitative LEED-IV-Analyse vorgestellt, die die Bildung einer geordneten LaPt_5 -Legierung bestätigt, mit einer Modifikation der Oberflächenterminierung im Vergleich zu einer einfachen Fortführung des Volumens des Films. Abschließend werden die erzielten strukturellen Ergebnisse in Abschnitt 8.5 auf polarisierte in situ Raman-Messungen bezüglich der Schwingungsmoden angewendet, um mit diesen die $4f$ -Beiträge zum Raman-Spektrum bei der Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ aus dem nächsten Kapitel abzugrenzen. Den Abschluss des Kapitels zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ bildet eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen physikalischen Erkenntnisse dieser bemerkenswerten Oberflächenlegierung in Abschnitt 8.6.

8.1 Probenpräparation und Bildung der Oberflächenlegierung

Die Herstellung der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ ist in der Literatur gut dokumentiert [6, 114, 266–268] und folgt den gleichen Präparationsprozessen wie die Präparation der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ [4, 7, 9, 171, 219, 266, 269–272], die im nächsten Kapitel behandelt wird. Das Herstellungsverfahren für $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ umfasst mehrere Schritte und lässt sich wie folgt kurz zusammenfassen.

Das verwendete Pt(111)-Substrat (MaTeck GmbH, Reinheit 99.999 %, Orientierungsgenauigkeit $< 0.1^\circ$, Rauhtiefe $< 0.03 \mu\text{m}$, Hutform Durchmesser 10 (8) mm \times Höhe 2 (1) mm) wurde durch Standardreinigungsverfahren gesäubert. Das Reinigungsverfahren der Pt(111)-Oberfläche umfasste dabei wiederholte Zyklen aus Sputtern mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von $E = 1.0 \text{ keV}$ und das anschließende Tempern auf eine Temperatur von $T = 1170 \text{ K}$ für einige Minuten. Die Temperatur des Pt(111)-Kristalls wurde während der Präparation mit einem Infrarot-Pyrometer überwacht. Das Aufheizen des Substrats diente dabei zur Glättung der Oberfläche, die durch das Sputtern in Mitleidenschaft gezogen wird. Die Dauer der Sputterzyklen hing zum einen vom Zustand des Pt(111)-Kristalls selbst ab und andererseits davon, ob sich noch Reste von früheren Präparationen im LEED oder in den Auger-Spektren detektieren ließen. Um jegliche unerwünschte Oxidation des La-Verdampfermaterials, das in derselben UHV-Kammer installiert war, zu vermeiden, wurde auf ein Tempern in Sauerstoffatmosphäre verzichtet, wie es oftmals zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen [273, 274] eingesetzt wird. Die Sauberkeit des Substrats wurde anschließend durch (i) ein scharfes hexagonales (1×1) -LEED-Beugungsbild (siehe Abbildung 8.2) mit dreizähliger Rotationssymmetrie bei normaler Einfallsgometrie der Elektronen, (ii) der Abwesenheit von zusätzlichen Überstrukturbeugungsreflexen, wie sie beispielsweise bei oxidierten $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Proben im LEED auftreten [4, 275–277], und durch (iii) die Abwesenheit von Signaturen durch Sauerstoff und Kohlenstoff in der Auger-Elektronen-Spektroskopie (siehe Abbildung 8.1) bestätigt.

Lanthan La (Reinheit 99,9%, MaTeck GmbH) wurde aus einem gründlich ausgegasteten Wolfram-Tiegel mit einem handelsüblichen wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3i) auf das Substrat bei annähernd Raumtemperatur aufgedampft. Die Verdampfungsrate wurde vor der Abscheidung mit einer wassergekühlten Quarzmikrowaage (Verfahren siehe Abschnitt 4.2) gemessen, die an die Probenposition bewegt wurde, um eine reproduzierbare Kalibrierung der La-Dosis zu erhalten. Die Zeit des Aufdampfens von La-Atomen auf die Pt(111)-Oberfläche wurde aus dem Frequenzgradienten der Quarzmikrowaage unter Verwendung von Gleichung (4.4) bestimmt. Je nach gewünschter Dicke der Oberflächenlegierung wurde die Verdampfungsrate bzw. Aufdampfzeit so gewählt, dass die Zeit zum Aufdampfen im Bereich von 1 und 10 min lag, um das Risiko von Oberflächenkontaminationen während des Wachstums zu minimieren.

Nach der La-Abscheidung auf das Pt(111)-Substrat wurde die Probe anschließend für 5 bis 10 min auf eine Temperatur von $T \approx 920 \text{ K}$ geheizt. Durch die Erwärmung der gesamten Probe können sich die La-Atome energetisch günstig im Pt(111)-Substrat anlagern, was zu der bemerkenswert inerten intermetallischen Oberflächenverbindung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ mit seinen unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen aus Abbildung 8.2 führt. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur konnte die Qualität der erhaltenen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Legierungen hinsichtlich Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Sauerstoff mit LEED und AES überprüft werden, bevor weitere Charakterisierungen folgten.

8.2 Auswertung der Stöchiometrie der LaPt_5 -Filme über den Auger-Intensitäten

Während der Herstellung von LaPt_5 -Filmen unterschiedlicher Dicke wurde die Oberflächenreinheit der präparierten Proben mit AES mittels einem Zylinderspiegelanalysator in normaler Elektroneneinfallsgometrie überprüft. Unter äquivalenten Bedingungen wurden Auger-Spektren von den Proben nach (i) dem Pt(111)-Reinigungsverfahren, (ii) dem Aufdampfen von La auf dem Pt(111)-Substrat und schließlich nach (iii) dem Legierungsverfahren aufgenommen. Um

zu verhindern, dass die Proben während der Aufnahme der Auger-Spektren eine unerwünschte Kohlenstoff-Kontamination aufweisen, war eine schnelle Datenerfassung anstelle einer hohen spektralen Auflösung erforderlich. Auf diese Weise enthalten diese Messungen zum einen detaillierte spektroskopische Informationen über mögliche Kontaminationen aus Sauerstoff und Kohlenstoff und außerdem kann die Hauptfragestellung nach der Zusammensetzung der intermetallischen Oberflächenlegierungen mit AES gelöst werden.

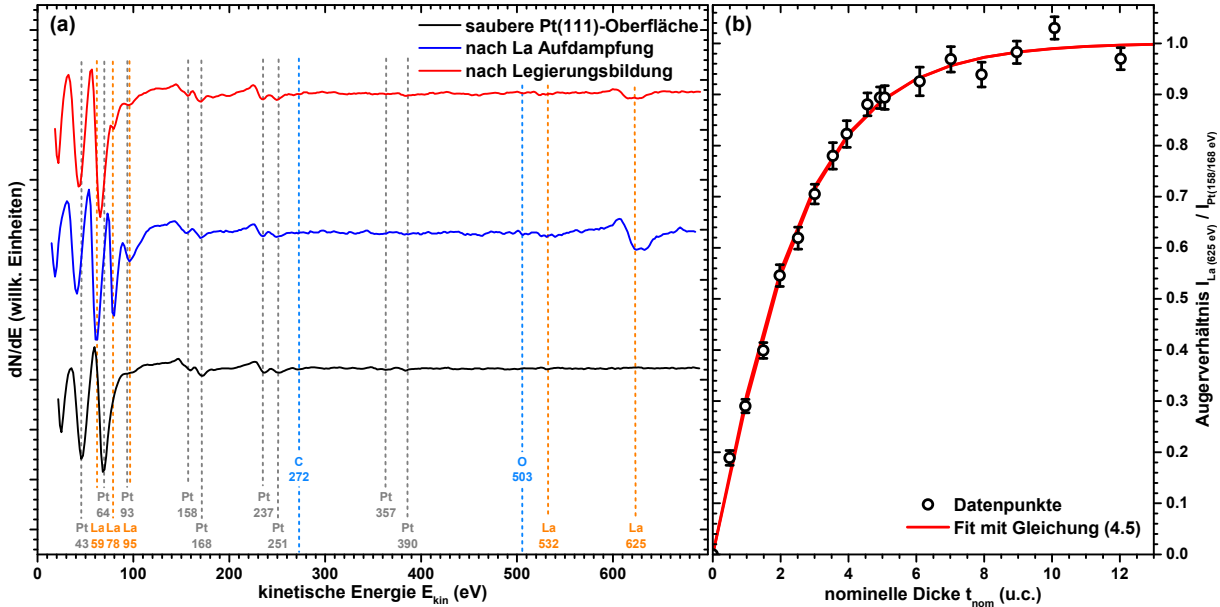


Abbildung 8.1: (a) Sequenz von Auger-Elektronen-Spektren, die mit einer Primärenergie von $E_p = 2.5$ keV während der Präparation einer LaPt₅-Probe mit nomineller Filmdicke von $t_{nom} = 12.0$ u.c. aufgenommen wurden. Alle Spektren wurden auf die gleiche Größe des Pt-Auger-Signals bei $E_{kin} = 158/168$ eV skaliert und zur besseren Übersicht vertikal gegeneinander versetzt. Die nach dem Aufdampfen beobachteten starken La-Signaturen werden nach dem Legierungsvorgang stark verringert. Die Abwesenheit von C- und O-Signaturen in allen Auger-Spektren stehen für gute Herstellungsbedingungen. Details zur Stöchiometrie-Auswertung sind im Text angegeben.

(b) Verhältnis von La-(625 eV) zu Pt-(158/168 eV) Auger-Intensität als Funktion der nominellen intermetallischen LaPt₅-Dicke (Symbole). Die durchgezogene Linie (in rot) zeigt das Ergebnis der Modellanpassung nach Gleichung (4.5) mit den Best-Fit-Parametern.

In Abbildung 8.1(a) sind AES-Datensätze, die während der Probenpräparation einer $t_{nom} = 12.0$ u.c. dicken LaPt₅/Pt(111)-Probe aufgenommen wurden, gezeigt. Von unten nach oben folgen die Spektren dem in dieser Arbeit angewandten Präparationszyklus aus Abschnitt 8.1. Dazu ist das Spektrum der sauberen Pt(111)-Oberfläche, gefolgt von dem Spektrum nach dem Aufdampfen der erforderlichen Menge an La-Atomen vor dem Legieren und schließlich das Spektrum nach dem Legierungsverfahren dargestellt. Alle drei Spektren zeigen keine Signaturen von Kohlenstoff oder Sauerstoff (dazu sind die Energiepositionen der C- und O-Peaks [131] in Abbildung 8.1(a) eingezeichnet), was für die guten Herstellungsbedingungen während der Präparation der Oberflächenlegierung spricht. Die dargestellten AES-Spektren aus Abbildung 8.1(a) wurden zudem auf gleiche Höhe der Pt-Auger-Intensität bei 158/168 eV skaliert. Auf diese Weise ist leicht ersichtlich, dass aufgrund der Interdiffusion von La und Pt beim Legieren die relative Größe der La-Peaks um annähernd einen Faktor von ≈ 3 reduziert wird.

In dem gezeigten Dickenbereich des Spektrums aus Abbildung 8.1(a) sind die Auger-Intensitäten nach dem Legieren an die Dickengrenze konvergiert, so dass das darunterliegende Pt(111)-Substrat nicht mehr zum Spektrum beiträgt, sondern lediglich die Atome des LaPt₅-Films die Intensitäten im Spektrum hervorrufen (siehe Abbildung 8.1(b)). Die prominentesten abgeleiteten energiearmen Auger-Peaks von La bei einer Energie von 78 eV [131] und von Pt bei einer Energie von 64 eV [131] überlappen sich erheblich und können somit nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Zur Stöchiometrie-Bestimmung dienen daher die eigenständigen Beiträge im Spektrum von La bei der Energie von 625 eV und von Pt bei Energien von 158/168 eV. Auf-

grund einer etwa viermal höheren Elektronenenergie für die La-Peaks als für die Pt-Peaks muss mit unterschiedlichen effektiven Auger-Elektronenaustrittstiefen für beide Elemente gerechnet werden.

Verwendet man einen einfachen Ansatz zur Bestimmung der scheinbaren Stöchiometrie des 12.0 u.c. dicken LaPt₅-Films, dann erhält man eine Zusammensetzung des Films von LaPt₈₋₉. Dabei wurden veröffentlichte Datensätze für elementares La bzw. Pt aus [131] zusammen mit den Sensitivitätsfaktoren (S_{La} für La und S_{Pt} für Pt ebenfalls aus [131]) auf das oberste Spektrum in Abbildung 8.1(a) angewendet. Die entsprechenden Sensitivitätsfaktoren wurden aufgrund der stark unterschiedlichen Atomvolumina im Film im Vergleich zu elementarem La oder Pt neu skaliert. Auf diese Weise wird der Pt-Gehalt des intermetallischen Films aufgrund einer vollständigen Pt-Abschlusschicht an der Oberfläche in Kombination mit den kleinen effektiven Auger-Elektronenaustrittstiefen $\Lambda_{\text{Pt}}^{\text{eff}}$ für Pt bzw. $\Lambda_{\text{La}}^{\text{eff}}$ für La überschätzt. Des Weiteren sollte die Inhomogenität der Elementverteilung in der Legierung explizit berücksichtigt werden, um die Stöchiometrie mit einem Strukturmodell zu bestimmen.

Das in Abschnitt 4.3.3 beschriebene Modell zur Bestimmung der Stöchiometrie wird nun auf die experimentellen Daten in Abbildung 8.1(b) angewendet. Mit Gleichung (4.5), die die angepasste Kurve in Abbildung 8.1(b) darstellt, wird das wesentliche Verhalten der Auger-Intensitätsverhältnisse der Messungen offensichtlich erfasst. Bei der Anpassung konnten die Dämpfungsfaktoren pro Schicht für La und Pt ihre optimalen Werte annehmen, wobei sich $\Lambda_{\text{Pt,L}}^{\text{eff}} = (5.1 \pm 0.4) \text{ \AA}$ und $\Lambda_{\text{La,L}}^{\text{eff}} = (9.8 \pm 1.1) \text{ \AA}$ als am besten passende Parameter ergaben. Wie bereits in Abschnitt 4.3.3 erwähnt, enthält das Modell aus Gleichung (4.5) zwei Möglichkeiten die Grenzfläche zwischen dem LaPt₅-Film und dem Pt(111)-Substrat zu konstruieren. Aufgrund nur geringfügiger Änderungen des Verhältnisses der La- zu Pt-Auger-Intensität der beiden Interface-Konstellationen (Bereich zwischen Substrat und Film) als Funktion der Filmdicke im Modell kann keine Aussage über die dortige Zusammensetzung getroffen werden, insbesondere ob der Pt-Gehalt an der Grenzflächenschicht reduziert ist, verglichen mit einer vollständigen Pt(111)-Lage.

Um weiterhin aus den eben erhaltenen Werten für La und Pt die entsprechenden mittleren freien Weglänge zu erhalten, dient Gleichung (4.6) für Pt und Gleichung (4.7) für La, unter Berücksichtigung der Abschwächung der Primärelektronen und des Startwinkels der in dem CMA detektierten Elektronen. Die bestimmten Werte für die mittlere freien Weglängen von Pt betragen demnach $\Lambda_{\text{el,Pt}} \approx (8.5 \pm 1.1) \text{ \AA}$ und für La erhält man $\Lambda_{\text{el,La}} \approx (21.6 \pm 4.4) \text{ \AA}$. Die beiden Werte liegen in einem angemessenen Bereich, was anhand von Abbildung 5.4 und mit der Literatur [125] leicht überprüft werden kann.

Die Ergebnisse der Auger-Analyse der Peak-Intensitäten von La und Pt bestätigen demnach die Annahme, dass LaPt₅ die tatsächliche Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung ist, die sich ausbildet, wenn La-Atome auf einem Pt(111)-Substrat legiert werden. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Arbeiten von M. Garnier *et al.* [114, 266], A. Ramstad *et al.* [267, 268] und P. Tereshchuk *et al.* [255], in denen ähnliche Oberflächenstrukturen und ähnliche elektronische Eigenschaften des intermetallischen Systems LaPt₅/Pt(111) gefunden wurden, überein.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass das Modell aus Abschnitt 4.3.3 aus einem LaPt₅-Film mit einer vollständige Pt₄-Terminierung besteht, so dass an der Oberfläche die Löcher der Kagomé-Lage mit zusätzlichen Pt-Atomen gefüllt sind. Für den Fall einer Pt₃-Kagomé-Lage als Terminierung in dem Modell zur Stöchiometrie-Auswertung kann im Vergleich zur Pt₄-Terminierung kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, so dass die Frage nach dem Pt-Gehalt der Abschlusslage mit AES alleine nicht endgültig geklärt werden kann. Die Tatsache einer reinen Pt-Terminierung an der Oberfläche führt weiterhin zu einer bemerkenswerten Robustheit der LaPt₅/Pt(111)-Proben gegenüber einer Oxidation der Legierungen, obwohl Selten Erd-Atome gerne dazu neigen in einem schlechten Vakuum zu oxidieren, wie es beispielsweise für die intermetallische Verbindungen aus LaPt₂ beobachtet wurde [268].

8.3 Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen, die sich im LEED entwickeln, wenn metallisches La auf einem Pt(111)-Substrat aufgedampft und anschließend zum Legieren erhitzt wird, vorgestellt. Aus der Literatur sind bisher nur zwei Phasen für $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ bekannt, wie die (2×2) -artige Phase, die sich bei Bedeckungen von $4 \text{ ML} \approx 8 \text{ u.c.}$ [6, 114, 266] und bei Bedeckungen von $3 \text{ ML} \approx 6 \text{ u.c.}$ [267, 268] ausbildet. Außerdem wird in der Literatur von einer (1×1) -Phase, die bei Bedeckungen von $\leq 0.5 \text{ ML} \approx 1 \text{ u.c.}$ auftritt, berichtet [267, 268]. Im Vergleich zu diesen beiden Phasen aus den genannten Referenzen stellen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ein komplettes Bild der $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung im Filmdickenbereich bis $t_{\text{nom}} = 12.0 \text{ u.c.}$ dar.

Um die Dynamik der strukturellen Phasen zu erfassen sind in Abbildung 8.2 LEED-Bilder bei verschiedenen LaPt_5 -Filmdicken gezeigt, die insgesamt sechs verschiedene LaPt_5 -Phasen beinhalten. Um dabei zwischen den einzelnen strukturellen Phasen zu unterscheiden, sind in Abbildung 8.2 mehr LEED-Bilder als auftretende Phasen dargestellt, da in den meisten nominellen Dickenbereichen mehr als eine Phase mit anderen strukturellen Phasen koexistieren.

Nach einer kurzen Einführung in das saubere Pt(111)-Substrat werden Daten vorgestellt und diskutiert, die mit Filmen bei verschiedenen intermetallischen LaPt_5 -Dicken im Bereich von 0.5 u.c. bis 12.0 u.c. erzielt wurden. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind in einem Viertel eines jeden LEED-Bildes die auftretenden Beugungsreflexe im LEED mit einem Farbcode versehen. Die verschiedenen Farben zeigen jeweils die Beugungsreflexe an, die zu derselben Phase gehören. Zusätzlich zu den bei einer Energie von $E_{\text{kin}} = 55 \text{ eV}$ sichtbaren Beugungsreflexen sind auch die Beugungsreflexe im LEED in dem Viertel des LEED-Bildes eingezeichnet, die nur bei anderen Energien eine nicht verschwindende Intensität besitzen, allerdings auf den zugehörigen Positionen auf dem LEED-Bild zu $E_{\text{kin}} = 55 \text{ eV}$. Außerdem wird die Abmessung der resultierenden reziproken Elementarzellen in der jeweiligen Farbe der zugehörigen Phase eingezeichnet. Die verschiedenen Farben werden im Folgenden zusammen mit den auftretenden Phasen näher beschrieben.

Pt(111)-Substrat – Phase A – (1×1)

Die in Abschnitt 8.1 beschriebene Präparation des Pt(111)-Substrats führt zu einem Beugungsbild im LEED, das durch scharfe hexagonale (1×1) -Beugungsreflexe und einer niedrigen Hintergrundintensität gekennzeichnet ist, wie in Abbildung 8.2 gezeigt. Bei Variation der Elektronenstrahlenergie macht sich die dreifache Rotationssymmetrie von Pt(111) bemerkbar (hier nicht dargestellt, kann in Abschnitt 8.4.1 zur LEED-IV-Analyse am Pt(111)-Substrat am Winkel 1 nahe normalem Elektroneneinfall nachvollzogen werden). Zusätzlich sind zwei Pt(111)-LEED-Reflexe mit einem violetten Kreis markiert. Dies wird auch für andere LEED-Bilder bei unterschiedlichen LaPt_5 -Dicken durchgeführt, bei denen die Pt(111)-Beugungsreflexe beobachtet werden können. Die Abmessungen der Einheitszelle des Pt(111)-Substrats a_{Pt} lässt sich aus dem LEED-Bild aus Abbildung 8.2 zu $a_{\text{Pt}} = 2.775 \text{ \AA}$ extrahieren.

0 - 3.5 u.c. – Phase A – (1×1)

Bei kleinen anfänglichen La-Bedeckungen führt die Präparation von Proben mit einer nominellen LaPt_5 -Filmdicke zwischen $0 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 0.5 \text{ u.c.}$ zu keinen strukturellen Veränderungen der Oberfläche, die mit LEED wahrgenommen werden können. In den beobachteten LEED-Bildern (nicht gezeigt) befinden sich keine Hinweise auf die Bildung von zusätzlichen Überstrukturreflexen. Das (1×1) -LEED-Beugungsmuster bleibt im Vergleich zum Beugungsmuster des Substrats unverändert und die dreizählige Rotationssymmetrie der Beugungsreflexe bleibt sichtbar. Diese strukturelle Phase ist mit „Phase A“ oder (1×1) gekennzeichnet und in Abbildung 8.2 in derselben Farbe violett wie das Pt(111)-Substrat dargestellt. Die (1×1) -Rekonstruktion des Pt(111)-Substrats bleibt bis zu einer LaPt_5 -Filmdicke von $\approx 3.5 \text{ u.c.}$ in den LEED-Bildern erhalten.

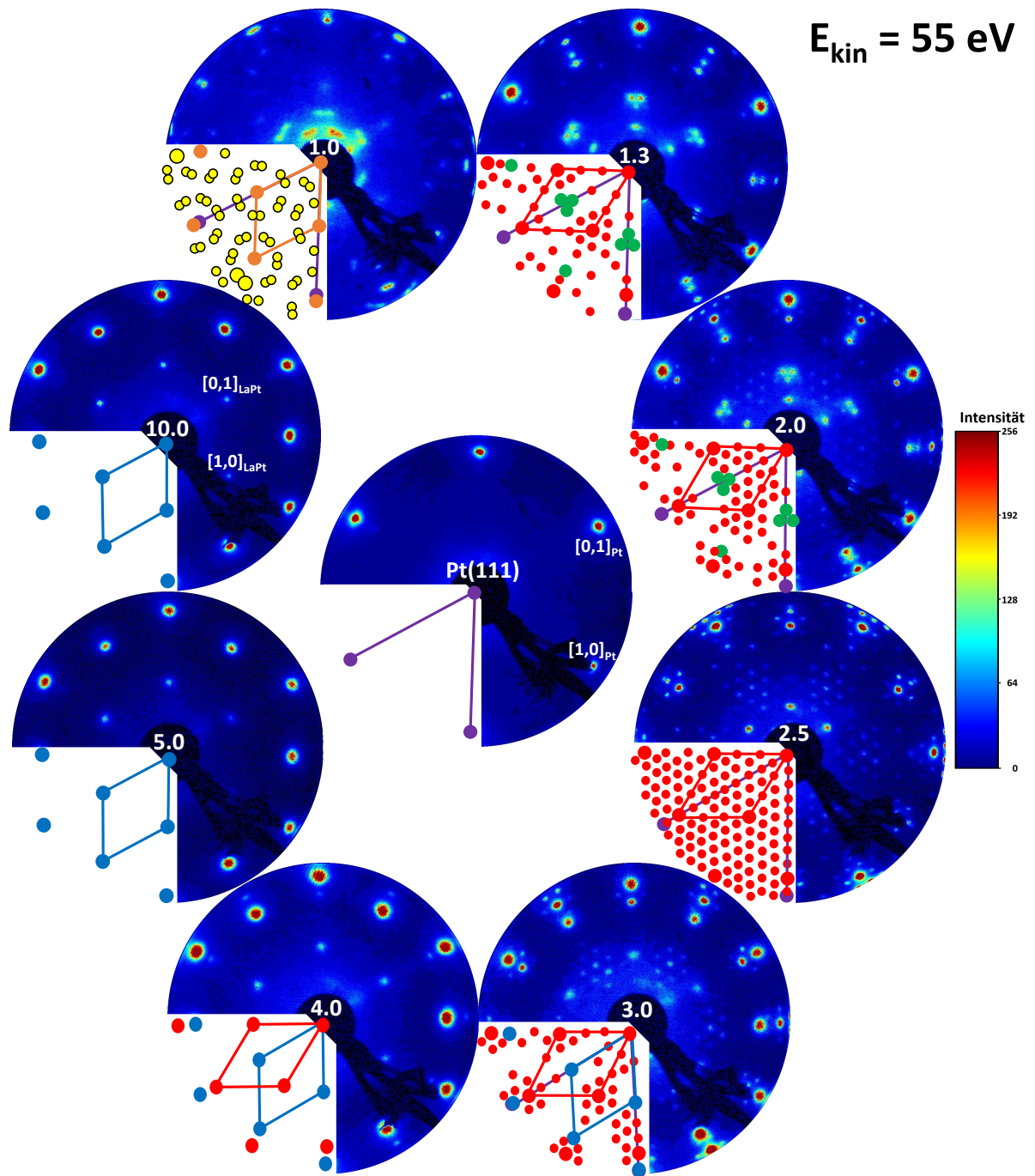


Abbildung 8.2: LEED-Phasendiagramm von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. Zusammenstellung von LEED-Bildern verschiedener LaPt_5 Legierungsdicken auf $\text{Pt}(111)$ im Vergleich zum ursprünglichen (1×1) -Beugungsmuster des $\text{Pt}(111)$ -Substrates bei einer Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} = 55 \text{ eV}$. Es können insgesamt sechs verschiedene Phasen in unterschiedlichen Dickenbereichen beobachtet werden. Die Ausrichtung der LEED-Beugungsbilder soll den glatten Übergang zwischen den koexistierenden Phasen veranschaulichen (Phasen sind mit verschiedenen Farben in einem Viertel des jeweiligen LEED-Bildes markiert). Die Legierungsdicken der LEED-Bilder betragen (a) reines $\text{Pt}(111)$ (Phase A), (b) $t_{\text{nom}} = 1.0$ u.c. (Phasen A, B, C), (c) $t_{\text{nom}} = 1.3$ u.c. (Phasen A, D, E), (d) $t_{\text{nom}} = 2.0$ u.c. (Phasen A, D, E), (e) $t_{\text{nom}} = 2.5$ u.c. (Phasen A, E), (f) $t_{\text{nom}} = 3.0$ u.c. (Phasen A, E, F), (g) $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c. (Phasen E, F), (h) $t_{\text{nom}} = 5.0$ u.c. (Phase F) und (i) $t_{\text{nom}} = 10.0$ u.c. (Phase F).

0.5 - 1.0 u.c. – Phase B – (2×2)

Eine weitere Erhöhung der La-Bedeckung im Bereich der LaPt_5 -Filmdicke mit $0.5 \text{ u.c.} \lesssim t_{\text{nom}} \lesssim 1.0 \text{ u.c.}$ führt dazu, dass sehr schwache Überstrukture reflexe zusätzlich zum Beugungsmuster

des Substrats erscheinen. Die Gitterkonstante der (2×2) -Überstruktur-Elementarzelle beträgt das Doppelte der von Pt(111) $a_{\text{Film}} = 2a_{\text{Pt}}$ innerhalb der ermittelten Fehlerbalken, und die Orientierung der Überstruktur-Einheitszelle ist entlang der Gittervektoren des Substrats ausgerichtet. Die Zuordnung dieser Phase (in Abbildung 8.2 sind die Beugungsreflexe mit der Farbe orange markiert und werden als „Phase B“ bezeichnet) enthält Unsicherheiten, da die Überstruktureffekte zum einen beträchtlich breit sind und zum anderen eine geringe Intensität im Vergleich zum Hintergrund aufweisen. Im Gegensatz zur dreizähligen Rotationssymmetrie des Pt(111)-Substrats zeigt die Überstruktur eine sechszählige Rotationssymmetrie unter Variation der Elektronenenergie. In diesem Dickenbereich wurde durch A. Ramstad *et al.* lediglich ein (1×1) -Phase beobachtet [267, 268], was dafür spricht, dass diese Phase sehr schwache Intensitäten besitzt und nur bei genauer Betrachtung gefunden werden kann. Außerdem zeigt die verwandte intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111), die im Vergleich zu den hier untersuchten Oberflächenlegierungen lediglich ein zusätzliches 4f-Elektron besitzt, in einem vergleichbaren Dickenbereich ein konsistentes LEED-Bild mit den sehr breiten und in ihrer Intensität schwachen Beugungsreflexen (siehe dazu auch Abbildung 9.1 des nächsten Kapitels).

1.0 - 1.3 u.c. – Phase C – (? × ?)

Mit dem Abschluss einer Dicke von $t_{\text{nom}} = 1.0$ u.c. der LaPt₅-Filme werden im LEED Unterschiede gegenüber dem Regime mit niedriger Dicke beobachtet, wie in Abbildung 8.2 gezeigt. Neben den breiten und mit geringer Intensität beobachtbaren (2×2) -Überstrukturbeugungsreflexen aus „Phase B“ (orange Beugungsreflexe in Abbildung 8.2) gibt es noch eine weitere Phase, die im Folgenden unter „Phase C“ (gelb markierte Stellen in Abbildung 8.2) geführt wird. Die gelb markierten Punkte, die in zwei hexagonalen Formen mit etwas unterschiedlichen Winkeln um die (2×2) -Beugungsreflexe von „Phase B“ angeordnet sind, sind ein Merkmal von „Phase C“. Diese langgezogenen Beugungsreflexe, die bei genauer Betrachtung aus zwei Beugungsreflexen bestehen, zeigen eine polare Fehlorientierung der Überstruktur-Einheitszelle in Bezug auf die Substrateinheitszelle von $\approx (4 \pm 1)^\circ$. Auf eine genauere Angabe der Überstruktur wird verzichtet, da in späteren Betrachtungen zur Raman-Spektroskopie (siehe Abschnitt 8.5) keine Probe in diesem Dickenbereich mit dieser Phase untersucht wurde.

1.3 - 2.0 u.c. – Phase D – (1.92 × 1.92)-artig

Die Filmdicke von LaPt₅ führt im Bereich von 1.3 u.c. $\lesssim t_{\text{nom}} \lesssim 2.0$ u.c. zur Bildung von drei scharfen Beugungsreflexen an der Position der Reflexe erster Ordnung des unrotierten (2×2) -Beugungsmusters (siehe grün markierte Stellen in Abbildung 8.2). Diese drei Beugungspunkte bilden ein Dreieck und werden in der Farbe grün in Abbildung 8.2 markiert und als „Phase D“ bezeichnet. Eine grobe Auswertung der Abstände der grünen Beugungsreflexe führt zu einer (1.92×1.92) -Überstruktur.

1.3 - 4.7 u.c. – Phase E – $(\frac{10}{9}\sqrt{3} \times \frac{10}{9}\sqrt{3})R30^\circ + (10 \times 10)$ Satellitenreflexe

Die „Phase E“ ist bei La-Bedeckungen im Bereich der LaPt₅-Filmdicke von 1.3 u.c. $< t_{\text{nom}} \lesssim 4.7$ u.c. sichtbar (siehe Abbildung 8.2 rot markierte Beugungsreflexe) und ist bei einer LaPt₅-Filmdicke von 2.5 u.c. voll ausgeprägt, bei der es die einzige beobachtete Überstruktur (siehe Abbildung 8.2) neben den sehr schwachen Pt(111)-Beugungsreflexen ist, die nicht mit den LaPt₅-Überstruktureffekten zusammenfallen. Da die Überstruktureffekte des LaPt₅-Films und die Reflexe des darunter liegenden Pt(111)-Substrats getrennt voneinander betrachtet werden können, kann man sofort erkennen, dass sich die Gitterkonstante erheblich geändert hat. Diese Phase ist gegenüber dem Pt(111)-Substrat um einen Winkel von 30° gedreht und enthält sehr scharfe Beugungsreflexe, die von mehreren Satellitenreflexen in hexagonaler Anordnung begleitet werden. Die Schärfe dieser Beugungsreflexe kann analog wie im CePt₅/Pt(111)-Phasendiagramm [4, 272, 274] und im Vergleich zu früher auftretenden Phasen als deutlich reduzierte Wellung der Oberfläche interpretiert werden. Diese „Phase E“ mit ihren Beugungsreflexen im LEED,

die eine sechsfache Rotationssymmetrie aufweisen, ist in Abbildung 8.2 durch die Farbe rot gekennzeichnet. Analysiert man bei einer Legierungsdicke von 2.5 u.c. die Abstände zwischen den Hauptreflexen und den Satellitenreflexen, dann erhält man einen Wert, der 0.193 –mal dem Abstand zwischen den Hauptreflexen dieser Phase entspricht. Innerhalb der Fehlerbalken entspricht dieser Wert $1/(3\sqrt{3})$. Das erhaltene Beugungsmuster der Satellitenreflexe kann somit als Ergebnis einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Überstruktur der intermetallischen Oberflächenverbindung interpretiert werden. Des Weiteren beobachteten J. Kemmer und C. Praetorius *et al.* dieselbe Phase in einem ähnlichen Dickenregime von intermetallischen $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenverbindungen [4, 272, 274]. Sie interpretierten die Satellitenreflexe im LEED und das Moiré-Muster im RTM als Ergebnis einer Kombination aus Streuung am Substrat und gedrehtem Film, was auch bei den hier untersuchten Proben der Fall ist. Die Bildung des Moiré-Musters, das ein (10×10) -Gitter bildet, wird durch die Tatsache verursacht, dass die Gitterkonstanten des intermetallischen LaPt_5 -Films und des $\text{Pt}(111)$ -Substrats geringfügig voneinander abweichen, im Bereich von einigen Prozent. Darüber hinaus erhalten sie bei einer genauen Betrachtung eine $(\frac{10}{9}\sqrt{3} \times \frac{10}{9}\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion in Bezug auf das Substrat [4, 272, 274], was sich anhand von Abbildung 8.2 leicht nachvollziehen lässt und auf die LaPt_5 -Filme übertragen wird.

2.6 - 12.0 u.c. – Phase F – (1.94×1.94)

Bei Erhöhung der LaPt_5 -Dicke über 2.6 u.c. erscheint eine weitere Phase, die als „Phase F“ bezeichnet wird und in nicht-rotierter Ausrichtung mit dem Substrat (siehe Abbildung 8.2 blau markierte Beugungsreflexe) beobachtet werden kann. Die Intensität dieser Beugungsreflexe nimmt mit zunehmender Dicke auf Kosten der Struktur von „Phase E“ $(\frac{10}{9}\sqrt{3} \times \frac{10}{9}\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ zu. Für $t_{\text{nom}} > 5.0$ u.c. ist es die einzig verbleibende Überstruktur, die beobachtet werden kann. Sie entspricht der in der Literatur angegebenen (2×2) -artigen Phase [114, 266–268]. Eine genauere Betrachtung der Abstände der Beugungsreflexe dieser Phase führt allerdings zu einer (1.94×1.94) -Phase. Dies gilt bis zu einem Wert für die LaPt_5 -Filmdicke von 12.0 u.c., was die Obergrenze des in dieser Arbeit untersuchten Dickenbereichs der LaPt_5 -Filme darstellt. Unter Variation der Elektronenstrahlenergie zeigen die Beugungsreflexe im LEED eine sechszählige Rotationssymmetrie wie jeder durch den LaPt_5 -Film hervorgerufene Beugungsreflex im gesamten untersuchten Dickenbereich.

Entwicklung der LaPt_5 -Gitterkonstanten a_{LaPt} bzw. des LaPt_5 -Gitterparameters a_{rel} als Funktion der Filmdicke t_{nom}

Um die Entwicklung der LaPt_5 -Gitterkonstanten a_{LaPt} als Funktion der intermetallischen Filmdicke t_{nom} darzustellen, wird das beschriebene Verfahren aus Abschnitt 5.3.8 auf jede Probe angewendet. Die Gitterkonstante des LaPt_5 -Films wird aus den LEED-Bildern, die bei einer Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} = 55$ eV aufgenommen wurden, ausgewertet. Dabei liegen die LEED-Reflexe der ersten Ordnung des $\text{Pt}(111)$ -Substrats und die zweite Ordnung der LaPt_5 -Filme nahe am Rand des Fluoreszenzschirms (siehe Abbildung 8.2). Um die Fehlerbalken bei diesem Verfahren klein zu halten, ist es wichtig, dass die LEED-Bilder unter gleichwertigen Bedingungen erzeugt werden. Insbesondere die Fehlstellung der Probe vor dem Fluoreszenzschirm sollte nahe bei Null gehalten werden, um entstehende Verzerrungen des Beugungsmusters im LEED durch ungleichmäßige Rotations- und Translationsausrichtungen zu verhindern [4]. Dabei wird der Fehler bei der Bestimmung der absoluten Gitterkonstante auf $\approx 1\%$ abgeschätzt, was eine Obergrenze des Verfahrens für die verwendete Apparatur darstellt. Diese Unsicherheit ist etwa 5-mal kleiner als die von der Filmdicke abhängige Änderung der Gitterkonstanten für die intermetallische $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung auf $\text{Pt}(111)$, die in der vorliegenden Studie untersucht wird.

Eine nähere Betrachtung von Abbildung 8.3 gibt Aufschluss über die Verspannungen, die aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen den LaPt_5 -Filmen und dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat entstehen. Bei geringen Bedeckungen bis zu einer nominellen LaPt_5 -Filmdicke von $t_{\text{nom}} = 1.0$ u.c. können nur sehr geringe Unterschiede zwischen dem Gitterparameter des LaPt_5 -Films und dem $\text{Pt}(111)$ -

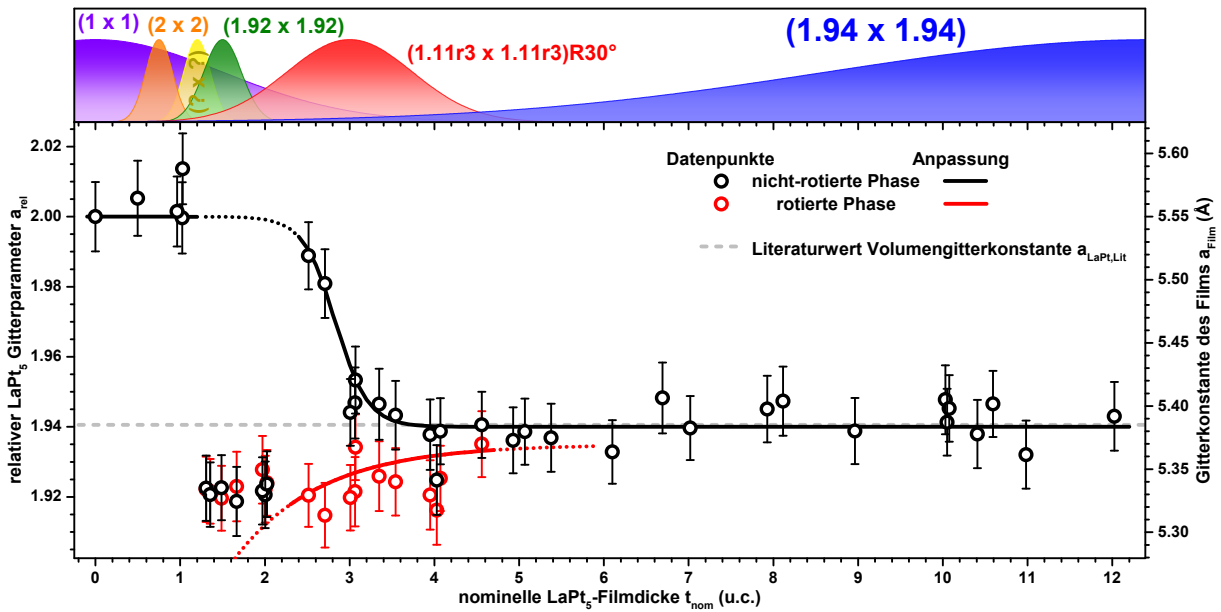


Abbildung 8.3: Entwicklung des LaPt_5 -Gitterparameters a_{rel} als Funktion der intermetallischen Filmdicke t_{nom} der $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Filme, relativ zu der von reinem $\text{Pt}(111)$. Symbole repräsentieren die Gitterparameter, die aus relativen LEED-Beugungsreflexpositionen über dem in dieser Arbeit untersuchten Filmdickenbereich $t_{\text{nom}} = 0 \dots 12$ u.c. abgeleitet werden. Die eingezeichneten Linien sind Orientierungshilfen für die progressive Gitterrelaxation der abwechselnden nicht-rotierten ($\varphi = 0^\circ$, schwarz) und rotierten ($\varphi = 30^\circ$, rot) Phasen. Die Gitterkonstante vom Volumenmaterial LaPt_5 , an die sich die Gitterkonstante der LaPt_5 -Filme für Dicken $t_{\text{nom}} \gtrsim 3.5$ u.c. anschmiegt, ist zusätzlich eingetragen (grau gestrichelte Linie). Der Farbcode oben in der Abbildung gibt die insgesamt 6 sichtbare Phasen an, die sich jeweils in einem separaten Dickenbereich befinden und miteinander vermischen (siehe Abbildung 8.2). Die Helligkeit der spezifischen Farbe der Gauß-Kurven für jede Phase spiegelt die Zunahme und Abnahme der jeweiligen Phase wider.

Substrat beobachtet werden. In diesem Dickenbereich erfährt der La enthaltende Film die durch das Substrat ausgeübte Spannung, so dass der LaPt_5 -Film mit der zweifachen Gitterkonstante $a_{\text{Film}} = 2a_{\text{Pt}}$ wie $\text{Pt}(111)$ wächst. Erhöht man die La-Bedeckung geringfügig über 1.0 u.c. der LaPt_5 -Filmdicke, so verringert sich der Gitterparameter und es bildet sich eine gedrehte Struktur aus, die gleichzeitig mit einer nicht gedrehten Überstruktur beobachtet wird. Die um einen Winkel von 30° gedrehte Struktur versucht der ausgeübten Dehnung des LaPt_5 -Films aufgrund des $\text{Pt}(111)$ -Substrats entgegenzuwirken und würde gerne eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung eingehen. Der Gitterparameter fällt dabei sogar auf Werte unterhalb des LaPt_5 -Volumenwerts von $a_{\text{LaPt}} = 5.385 \text{ \AA}$ [258] ab. Diese Koexistenz von gedrehten und nicht-gedrehten Strukturen verdeutlicht die existierenden Spannungen in dieser Konfiguration, so dass die gedrehte und die nicht-gedrehte Struktur die gleiche Gitterkonstante annehmen. Bei einer nominellen Filmdicke im Bereich zwischen $1.3 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 2.5 \text{ u.c.}$ bleibt die Gitterkonstante stabil bei $\approx 5.32 \text{ \AA}$. Wird die LaPt_5 -Filmdicke weiter erhöht, so treten zwei Effekte auf: (i) die gedrehte Struktur bleibt bis zu einer LaPt_5 -Filmdicke von $t_{\text{nom}} \approx 4.7$ u.c. erhalten und ändert seine Gitterkonstante kaum noch. (ii) Die nicht-gedrehte Struktur versucht die Gitterverspannungen, die durch eine kleinere Gitterkonstante entstehen, zu kompensieren und springt auf einen Wert für den Gitterparameter auf annähernd des Ausgangswertes des $\text{Pt}(111)$ -Substrat zurück. Eine weitere Erhöhung der Filmdicke führt dazu, dass die gedrehte Struktur mit ihrem nicht variierenden Gitterparameter verschwindet, bis eine intermetallische Filmdicke von 4.7 u.c. erreicht ist. Gleichzeitig nimmt die Gitterkonstante der nicht gedrehten Struktur ab und stimmt ab einer Filmdicke von 4.0 u.c. innerhalb der Fehlerbalken mit dem Volumenwert aus der Literatur [258] überein. Über 4.0 u.c. kann für den Gitterparameter kein signifikanter Unterschied im Vergleich zu Gitterparametern bei höheren Filmdicken festgestellt werden.

Die Entwicklung der Gitterkonstante der Oberfläche mit der LaPt_5 -Filmdicke lässt sich sowohl durch eine Dehnung als auch durch eine Kompression in Bezug auf den entspannten Wert, der

sich bei ≈ 4.0 u.c. einstellt, zusammenfassen. Für dünne Filme versucht die Periodizität des Substrats einen gedrehten Film dazu zu zwingen sich in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung anzupassen, wohingegen ein nicht-gedrehter Film eine (2×2) -artige Anordnung bevorzugen würde. Vergleichbare Ergebnisse für die Anpassung der Gitterkonstante an das $\text{Pt}(111)$ -Substrat lassen sich in der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ finden [4, 9, 272, 274], bei der strukturell vergleichbare Phasen beobachtet werden, wie später in Abbildung 9.1 des Kapitels 9 über $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ noch zu sehen sein wird.

8.4 Strukturbestimmung der LaPt_5 -Filme mit LEED-IV

In den bisherigen Abschnitten konnte lediglich die laterale Gitterkonstante a_{LaPt} der LaPt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat betrachtet werden. Die vertikale Gitterkonstante c_{LaPt} kann aus einem einzigen LEED-Bild zu jeder Legierungsdicke der intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ nicht ausgewertet werden. Mit LEED-IV, bei der die Intensitäten der verschiedenen Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie betrachtet werden, besteht die Möglichkeit die vertikale Gitterkonstante c der LaPt_5 -Filme zu erfassen. Dadurch kann die Abmessung der Elementarzelle sowohl in der Ebene, als auch in c -Richtung angegeben werden.

Bevor eine detaillierte LEED-IV-Studie an einem LaPt_5 -Film mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c. präsentiert und aus drei unterschiedlichen Modellen mit unterschiedlichen Oberflächen-Terminierungen unterschieden wird, wird zuerst auf das $\text{Pt}(111)$ -Substrat innerhalb der dynamischen Streutheorie eingegangen. Zudem werden in diesem Abschnitt von verschiedenen dicken LaPt_5 -Filmen die experimentellen IV-Kurven aus den LEED-Bildern extrahiert und in einer Zusammenstellung die Gemeinsamkeiten der erhaltenen IV-Kurven aufgezeigt.

8.4.1 Das $\text{Pt}(111)$ -Substrat

Für einen guten Einstieg in den Umgang mit dem verwendeten CLEED-Programm zur Berechnung von theoretischen LEED-IV-Kurven und dem anschließenden Vergleich mit experimentellen IV-Kurven bietet sich die recht gut etablierte atomare Struktur der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche an, bevor die Struktursuche auf strukturell komplexere Systeme wie $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ (siehe Abschnitt 8.4.4) oder $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ (siehe Abschnitt 9.3 des nächsten Kapitels) ausgedehnt wird. Außerdem wird gleichzeitig die saubere Substratoberfläche, die für die Legierungsbildung von LaPt_5 - und CePt_5 -Filmen verwendet wird, betrachtet.

$\text{Pt}(111)$ kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter ($fcc = \text{face centered cubic}$) mit einer einatomigen Basis und einer Gitterkonstanten von $a = 3.924 \text{ \AA}$ [273]. Spaltet man einen fcc -Kristall entlang der (111) -Netzebene, so entsteht die hexagonal dichte Atompackung als Oberfläche, die in Abbildung 8.4(a) von oben und in Abbildung 8.4(b) von der Seite abgebildet ist. Die Stapelfolge der einzelnen Atomlagen lässt sich durch die Reihenfolge ABCABC wiedergeben, so dass sich die Lagen erst wieder nach der dritten Atomlage gleichen. Der Abstand zwischen zwei nächsten Nachbar-Atomen beträgt in der Ebene $a_{\text{Pt}} = 2.774 \text{ \AA}$ und der Netzebenenabstand berechnet sich zu $d_{\text{Pt}} = 2.266 \text{ \AA}$. Die Struktur weist eine dreizählige Symmetrie C_{3v} auf, wie es LEED-Bilder durch ihre dreizählige Rotationssymmetrie erwarten lassen.

Für die Strukturanalyse der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche wurden LEED-Bilder bei zwei unterschiedlichen Winkeln aufgenommen. Die beiden Winkel sind zusammen mit den betrachteten Energiebereichen in Tabelle 5.2 in Abschnitt 5.3.7 angegeben. Auf diese Weise werden zwei Fälle betrachtet: (i) Bei nahezu normalem Elektroneneinfall (Winkel 1) sollten die Symmetrie-äquivalenten Beugungsreflexe im LEED die gleichen Maxima und Minima in den IV-Kurven aufweisen. Außerdem sollte die dreizählige Symmetrie der $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche sich in den IV-Kurven widerspiegeln. (ii) Bei großen Einfallswinkeln (Winkel 2) hingegen wird erwartet, dass zusätzliche Informationen aus dem zuvor durch die Elektronenkanone verdeckten $(0,0)$ -Spot erhalten werden können und in den IV-Kurven von Symmetrie-äquivalenten Beugungsreflexen sollten systematische Unterschiede auftreten, die später durch die LEED-IV-Simulationen reproduziert werden sollten, um ein gutes Ergebnis über den R_P -Faktor zu erzielen.

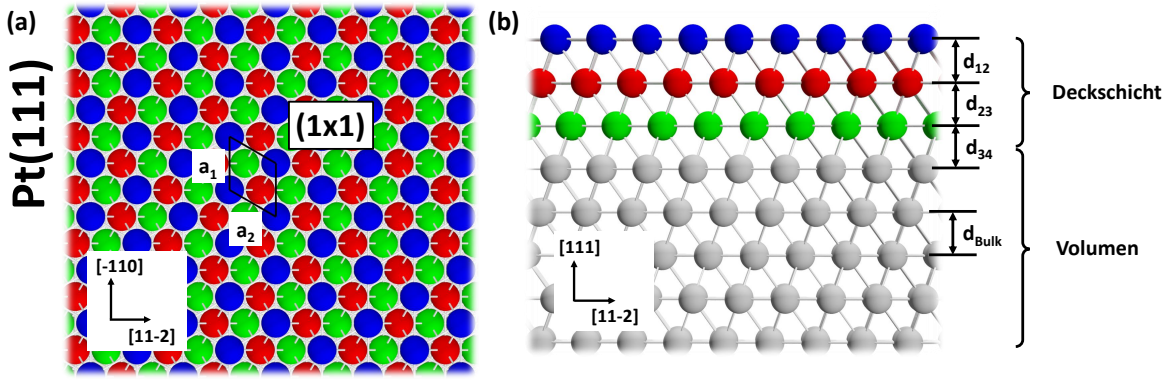


Abbildung 8.4: Darstellung der Anordnung der Atome des Pt(111)-Substrats in (a) der Draufsicht und (b) der Seitenansicht. Die Stapelfolge der einzelnen Lagen sind deutlich zu erkennen (ABCABC). Zusätzlich sind die relevanten Parameter, die im Text näher eingeführt werden, für die LEED-IV-Analyse gekennzeichnet.

Für den kleineren der beiden Einfallswinkel wurde die LEED-IV-Analyse auf dem in Tabelle 5.2 angegebenen Energiebereich mit insgesamt 16 IV-Kurven durchgeführt, während für den großen Winkel insgesamt 23 IV-Kurven zur Verfügung standen. Der Intensitätsverlauf der experimentellen IV-Kurven wurde, wie in Abschnitt 5.3.9 beschrieben, aus den aufgenommenen LEED-Bildern extrahiert und anschließend durch Gleichung (5.33) mit unterschiedlicher Gewichtung der Datenpunkte geglättet. Als Startgeometrie für die Struktursuche wurden die Atompositionen in ihren x -, y - und z -Koordinaten innerhalb der Einheitszelle aus der oben angegebenen Gitterkonstante für die Pt(111)-Oberfläche berechnet, so dass die unterschiedlichen Netzebenenabstände $d_{12} = d_{23} = d_{34} = d_{\text{Bulk}}$ aus Abbildung 8.4 jeweils gleich sind. Als Startwerte für die nicht-geometrischen Parameter, wie das optische Potenzial ($v_{o,r} = -10.0$ eV und $v_{o,i} = 4.0$ eV) und die temperaturbedingten durchschnittlichen Auslenkungen der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtslage ($\Delta r = 0.050$ Å) wurden Erfahrungswerte verwendet [167]. Für die Pt(111)-Oberfläche besteht zudem die Möglichkeit auf Werte aus bereits existierenden LEED-IV-Untersuchungen zurück zu greifen [163, 278, 279]. Der azimutale und polare Einfallswinkel der Elektronen wurde aus den LEED-Bildern zu $\vartheta_1 = 1.3^\circ$ und $\varphi_1 = 20.0^\circ$ für Winkel 1, sowie $\vartheta_2 = 6.9^\circ$ und $\varphi_2 = 330.0^\circ$ für Winkel 2 aus einer Betrachtung des jeweiligen LEED-Bildes abgeschätzt. Die verwendeten Streuphasen für Pt sind in Abbildung A.1 des Anhangs A.1 dargestellt und wurden bis zu einer maximalen Drehimpulsquantenzahl von $l_{\text{max}} = 9$ in die Rechnungen einbezogen.

Ausgehend von den Startparametern wurden die geometrischen zusammen mit den nicht-geometrischen Parametern durch die in Abschnitt 5.3.6 beschriebenen Optimierungsschritte (automatisierte Optimierungsprozedur und Suchstrategie) variiert. Die letzten drei Optimierungen für die beiden Winkel sind in Abbildung 8.5 dargestellt. Dabei wurde der Imaginärteil des optischen Potentials im Bereich von $2.0 \text{ eV} \leq v_{o,i} \leq 10.0 \text{ eV}$ (Abbildung 8.5(a) und (d)), die Gitterkonstante im Bereich von $3.872 \text{ Å} \leq a_{\text{Pt}} \leq 3.932 \text{ Å}$ (Abbildung 8.5(b) und (e)) und die thermische Auslenkung der Pt-Atome der ersten Atomlage im Bereich $0.040 \text{ Å} \leq \Delta r_{\text{Pt1}} \leq 0.070 \text{ Å}$, der zweiten Atomlage im Bereich $0.030 \text{ Å} \leq \Delta r_{\text{Pt2}} \leq 0.060 \text{ Å}$ und der restlichen Atome im Bereich $0.020 \text{ Å} \leq \Delta r_{\text{Pt3}} \leq 0.050 \text{ Å}$ (Abbildung 8.5(c) und (f)) variiert.

Während dieser Optimierungen änderte sich die grundlegende Struktur nicht signifikant, lediglich der Pendry-R-Faktor zur Bestimmung der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie konnte wesentlich verbessert werden. Die Endergebnisse der Strukturanalysen für die beiden Winkel sind in Tabelle 8.1 zusammengetragen und die IV-Kurven der optimierten Struktur in Abbildung 8.6 für Winkel 1 und in Abbildung 8.7 für Winkel 2 zusammen mit der Angabe der individuellen R_{P} -Faktoren der einzelnen IV-Kurven dargestellt. Anhand von Abbildung 8.6 für den Winkel 1 lässt sich die dreizählige Symmetrie der Symmetrie-äquivalenten Beugungsreflexe sehr gut erkennen, wohingegen beim Winkel 2 in Abbildung 8.7 nicht sofort Rückschlüsse bezüglich der auftretenden Symmetrie gezogen werden können.

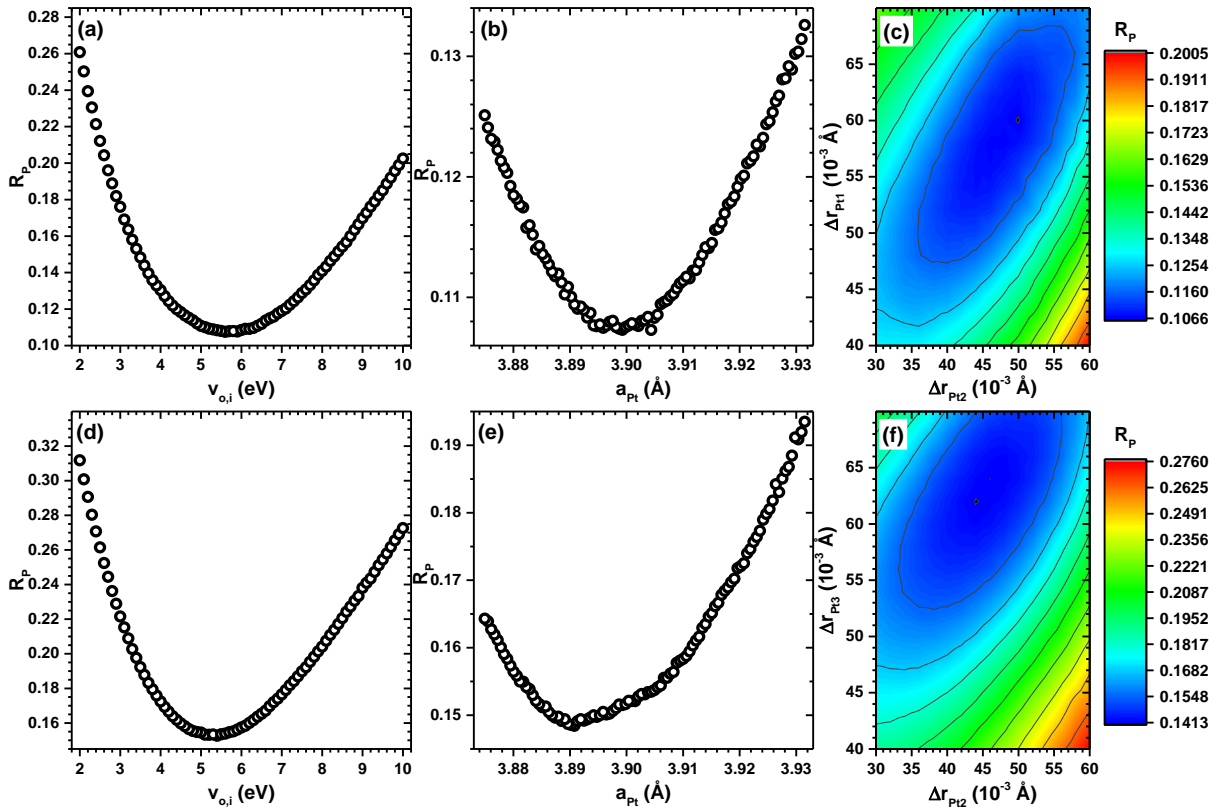


Abbildung 8.5: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_P während der einzelnen Optimierungsschritte zur Bestimmung der atomaren Struktur von Pt(111) durch LEED-IV bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 400$ eV bei den zwei Winkeln (oben: Winkel 1 und unten: Winkel 2). (a) und (d) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) und (e) Optimierung der Gitterkonstante von Pt(111) (a_{Pt}) sowie (c) und (f) Optimierung der thermischen Auslenkungen der Pt-Atome der ersten und zweiten Lage aus ihrer Gleichgewichtslage ($\Delta r_{\text{Pt}1}$ und $\Delta r_{\text{Pt}2}$).

Die Fehlerbalken die zusätzlich in Tabelle 8.1 zusammen mit den Bestfitwerten eingetragen sind, wurden wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, berechnet. Anhand der erzielten Ergebnisse kann nun ein Vergleich mit Literaturwerten durchgeführt werden. Die Gitterkonstante von Pt aus den beiden betrachteten Winkeln ist innerhalb der bestimmten Fehlerbalken vereinbar und besitzt eine relative Abweichung von 0.51 % für Winkel 1 bzw. 0.84 % für Winkel 2 vom Literaturwert 3.924 \AA [273]. Zusätzlich zur Struktur können Aussagen über die Lagenabstände im oberflächennahen Bereich erzielt werden. Für den Lagenabstand zwischen der ersten und der zweiten Pt-Lage ergibt sich ein Wert von $(2.281 \pm 0.014) \text{ \AA}$ für Winkel 1 und $(2.274 \pm 0.014) \text{ \AA}$ für Winkel 2, die darauf schließen lassen, dass die oberste Lage um $\approx 0.027 \text{ \AA}$ in Richtung Vakuum verschoben ist. Dieses Verhalten wurde bereits von anderen LEED-IV-Untersuchungen an der Pt(111)-Oberfläche von D.L. Adams *et al.* [278], M.A. van Hove *et al.* [279] und N. Materer *et al.* [163] beobachtet und stimmt innerhalb der Fehler mit den angegebenen Werten überein. Darüber hinaus liegt der R_P -Faktor in einem sehr akzeptablen Bereich von 0.096 bzw. 0.141, was im Vergleich zu früheren Arbeiten, die R_P -Faktoren von 0.15 [163] angeben, ein sehr gutes Ergebnis darstellt. Dadurch wird jedoch auch klar, dass bei komplexeren Systemen, die im späteren Verlauf dieser Arbeit mit LEED-IV untersucht werden, mit schlechteren R_P -Faktoren gerechnet werden muss, da die Pt(111)-Oberfläche eine Oberfläche mit einer weitreichenden Ordnung darstellt, was bereits aus den scharfen Beugungsreflexen in den LEED-Bildern geschlossen werden kann. Aus den beiden Werten für den Imaginärteil des optischen Potentials lassen sich Eindringtiefen der Elektronen zu $\approx 10 \text{ \AA}$ bestimmen [138, 139], die mit früheren Arbeiten an Pt(111) übereinstimmen [163, 278].

Parameter	Winkel 1	Winkel 2
a_{Pt} (Å)	3.904 ± 0.011	3.891 ± 0.013
$v_{o,i}$ (eV)	5.60 ± 0.70	5.40 ± 1.00
$v_{o,r}$ (eV)	-13.50 ± 4.00	-14.25 ± 7.00
ϑ_i (°)	1.34 ± 0.16	6.92 ± 0.17
φ_i (°)	23.80 ± 6.83	319.45 ± 1.34
Δr_{Pt1} (10^{-3} Å)	60 ± 5	62 ± 7
Δr_{Pt2} (10^{-3} Å)	50 ± 5	44 ± 8
Δr_{Pt3} (10^{-3} Å)	38 ± 7	38 ± 9
R_P	0.0963	0.1411
R_R	0.0876	0.0799
shift (eV)	-1.00	0.00
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	4170	5009
d_{Bulk} (Å)	2.2542 ± 0.0064	2.2463 ± 0.0075
d_{12} (Å)	2.281 ± 0.014	2.274 ± 0.014
d_{23} (Å)	2.246 ± 0.011	2.251 ± 0.012
d_{34} (Å)	2.250 ± 0.013	2.250 ± 0.017

Tabelle 8.1: Ergebnisse der LEED-IV-Analyse für Pt(111) unter den beiden betrachteten Winkeln. Optimierte geometrische Parameter, wie sie in Abbildung 8.4 definiert sind, zusammen mit den nicht-geometrischen Parametern und den Pendry-R-Faktoren.

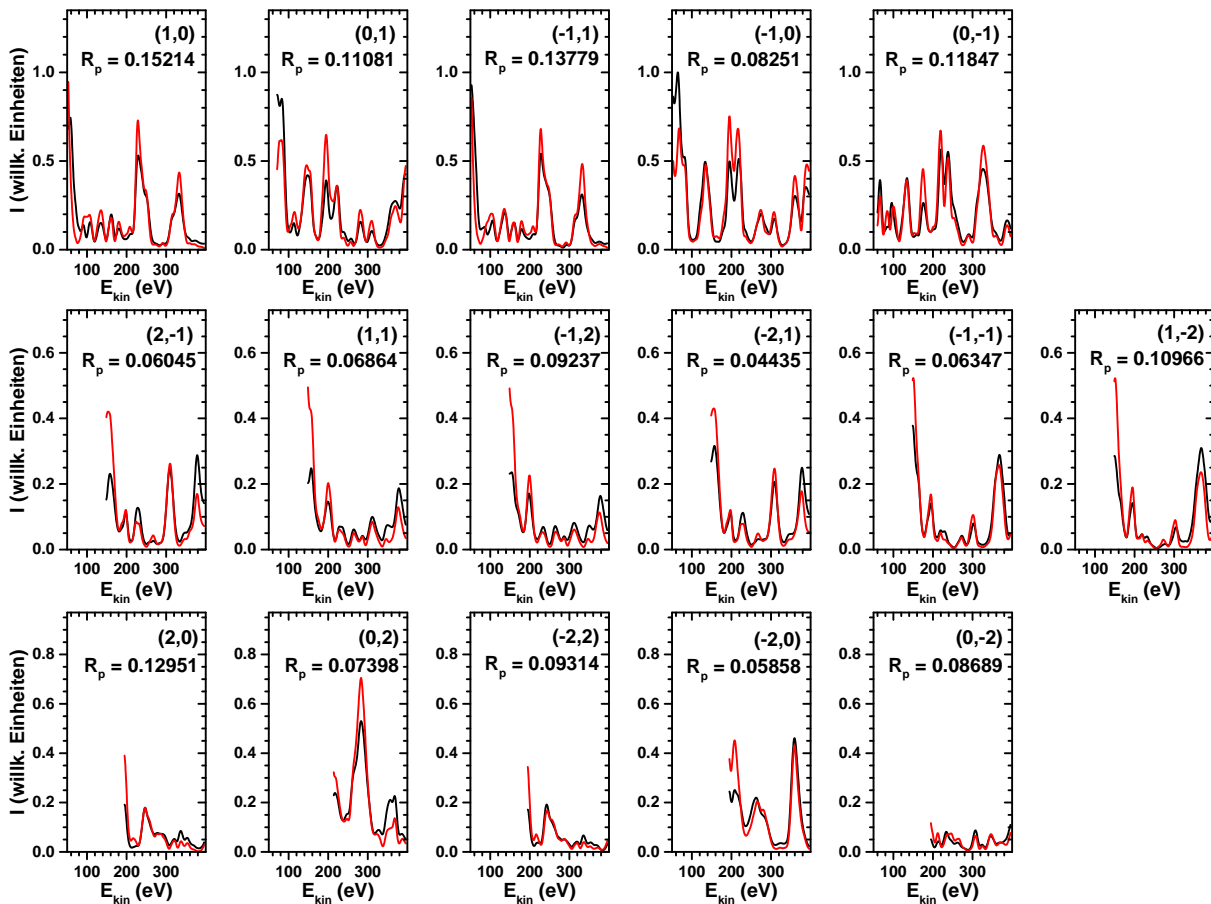


Abbildung 8.6: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse von Pt(111) nach den Optimierungsschritten bei einem Einfallswinkel von 1.3° bis zu einer Energie von $E_{kin} = 400$ eV. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

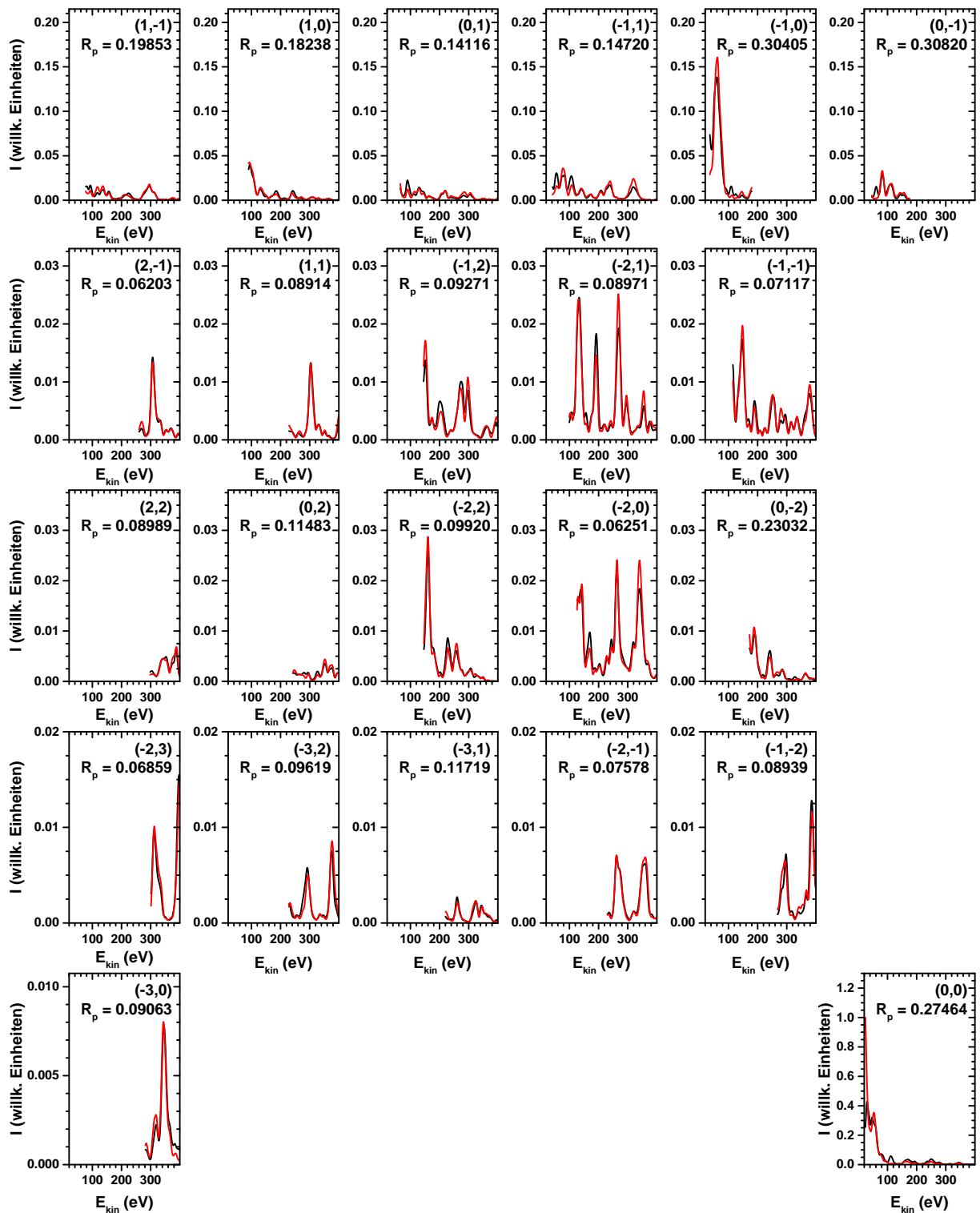


Abbildung 8.7: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse von $\text{Pt}(111)$ nach den Optimierungsschritten bei einem Einfallswinkel von 6.9° bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 400$ eV. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

8.4.2 LEED-IV-Kurven bei unterschiedlichen LaPt_5 -Filmdicken

In diesem Abschnitt soll die starke strukturelle Ähnlichkeit der verschiedenen Phasen aus Abbildung 8.2, die bei unterschiedlicher Filmdicke der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ auftreten, gezeigt werden. Dazu enthält Abbildung 8.8 die gemittelten energieabhängigen Intensitätsprofile der nominell äquivalenten experimentellen Beugungsreflexe. Wie bereits

erwähnt, konnte der polare Einfallswinkel der Elektronen während der Aufnahme der LEED-Bilder aufgrund von Begrenzungen der Apparatur nicht mit großer Genauigkeit eingestellt werden, so dass die Einfallswinkel für die LEED-IV-Kurven der unterschiedlich dicken LaPt₅-Filme aus Abbildung 8.8 nicht gleich ist. In dieser Hinsicht besitzen die LEED-IV-Kurven kleine und systematische Unterschiede aufgrund unterschiedlicher Einfallswinkel.

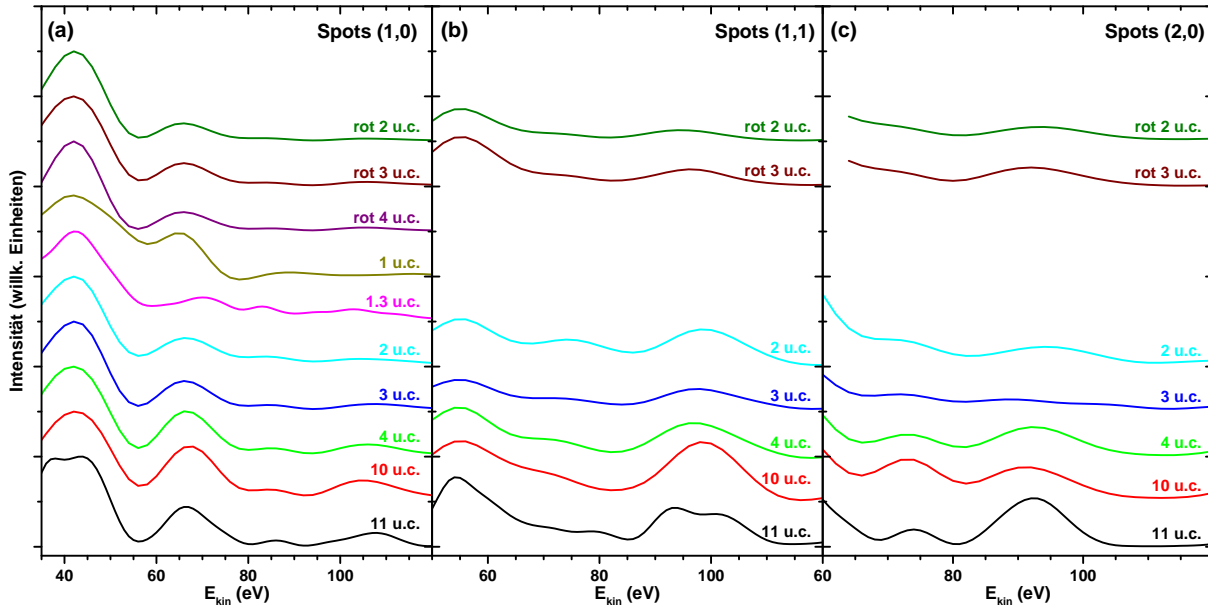


Abbildung 8.8: Gemittelte experimentelle IV-Kurven von LaPt₅-Proben mit unterschiedlichen nominellen Dicken t_{nom} . (a) Beugungsreflexe der (1,0) Ordnung, (b) Beugungsreflexe der (1,1) Ordnung und (c) Beugungsreflexe der (2,0) Ordnung. Die IV-Kurven wurden so skaliert, dass sie beim Peak bei etwa 42 eV gleiche Höhe besitzen und der Übersicht halber gegeneinander versetzt sind.

Eine Möglichkeit, die systematischen Unterschiede der IV-Kurven zu reduzieren, besteht darin, alle Symmetrie-äquivalenten Beugungsreflexe derselben Ordnung über den beobachteten Energiebereich zu mitteln. Dies wurde für alle Kurven aus Abbildung 8.8 durchgeführt und ist nur für kleine Unterschiede im Einfallswinkel erlaubt, wie aus LEED-IV-Simulationen hervorgeht. Aus den zugehörigen LEED-Bildern lässt sich der Azimutwinkel der Proben vor dem Fluoreszenzschirm abschätzen und die Winkelvariation liegt für die untersuchten Proben in der Größenordnung von 0.5° , so dass die durch unterschiedliche Einfallswinkel der Elektronen verursachten Unterschiede in den IV-Kurven gering ausfallen für den Fall, dass Symmetrie-äquivalente Beugungsreflexe gemittelt werden.

In Abbildung 8.8(a) sind die Beugungsreflexe der ersten Ordnung (1,0) und in Abbildung 8.8(b) und (c) die der zweiten Ordnung (1,1) bzw. (2,0) gezeigt. Dabei werden nur die Beugungsreflexe betrachtet, die nicht durch die Überlagerung mit den Reflexen des Pt(111)-Substrats in den LEED-Bildern beeinflusst werden. Im Falle einer Überlagerung wird von einer Analyse der IV-Kurven abgesehen und es wird dementsprechend auch keine IV-Kurve in Abbildung 8.8 angegeben. Bei kleinen Filmdicken (im Bereich von $1.0 \text{ u.c.} \lesssim t_{\text{nom}} \lesssim 3.0 \text{ u.c.}$) sind die Pt(111)-Substratreflexe erster Ordnung und die Reflexe der zweiten Ordnung des LaPt₅-Films nicht mehr getrennt voneinander detektierbar (siehe Abbildung 8.2) und die Substratreflexe bei Filmdicken über 3.5 u.c. nicht mehr zu erkennen. Eine nähere Betrachtung der IV-Kurven im Dickenbereich von $2.0 \text{ u.c.} \lesssim t_{\text{nom}} \lesssim 4.0 \text{ u.c.}$, bei dem gleichzeitig ein nicht-gedrehtes und ein gedrehtes Beugungsmuster auftritt, zeigt einen interessanten Einblick in die atomare Struktur der LaPt₅-Filme. Die gemittelten LEED-IV-Kurven in diesem Dickenbereich verhalten sich relativ ähnlich, nur geringfügige Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten und leicht unterschiedlichen Einfallswinkeln sind sichtbar. Eine Auswertung der R-Faktoren nach Pendry R_p zwischen den unterschiedlichen IV-Kurven ergeben Werte im Bereich von 0.09 bis 0.16

In dieser Hinsicht beobachtet man eine starke Ähnlichkeit zwischen den LEED-IV-Kurven des gesamten Dickenbereichs, so dass die Annahme einer atomaren Struktur, die bei allen Proben

gleich ist, bestätigt wird. Um mehr über die atomare Struktur und die Oberflächenterminierung der Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) zu erfahren, dient eine 11.0 u.c. dicke LaPt₅/Pt(111)-Probe, die mit LEED-IV untersucht und im nächsten Abschnitt näher betrachtet wird.

8.4.3 Strukturmodelle für die LEED-IV-Analyse von LaPt₅/Pt(111)

Die Grundlage der LEED-IV-Analyse von LaPt₅/Pt(111) bildet ein geeignetes Strukturmodell, in dem die jeweiligen Atome mit ihren x -, y - und z -Koordinaten in einer Einheitszelle angeordnet sind. Aus der vorangegangenen Betrachtung in Abschnitt 8.2 zur Abhängigkeit der Auger-Intensitäten der La- und Pt-Peaks von der Filmdicke der intermetallischen Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) konnte bereits die Stöchiometrie der Legierungen zu La:Pt=1:5 mit einer Pt-reichen Abschlusslage bestimmt werden. Wie dabei die Pt-reiche Terminierung im Einzelnen aufgebaut ist, lässt sich aus den AES-Auswertungen nicht entnehmen. Außerdem dient das LEED-Phasendiagramm zusammen mit der Betrachtung der Gitterkonstante von LaPt₅/Pt(111) über der Filmdicke aus Abschnitt 8.3, in dem hauptsächlich (2×2)-artigen hexagonale Überstrukturen gefunden wurden, als eine weitere Informationsquelle, um die in der Literatur bekannten binären La-Pt-Phasen [280] einzugrenzen. Aus den dort aufgeführten LaPt-Stöchiometrien kommt demnach lediglich LaPt₅ in einer CaCu₅-Struktur in Frage. Die Frage, wie die LaPt₅/Pt(111)-Proben terminiert sind, bleibt jedoch weiterhin offen.

In einer Pt(111)-(2×2)-Einheitszelle befinden sich 4 Pt-Atome in jeder Lage, so dass zur Bildung des LaPt₅-Films in der Einheitszelle mindestens zwei Lagen nötig sind, um die sechszählige hexagonale Symmetrie der Beugungsreflexe im LEED zu gewährleisten. Eine Möglichkeit dabei wäre diese zwei Lagen mit der gleichen Anzahl an Atomen zu konstruieren, was zu alternierenden LaPt₂- und Pt₃-Lagen führt. Andererseits würde auch eine Betrachtung mit unterschiedlicher Anzahl an Atomen in den beiden Lagen in Frage kommen, was gleichbedeutend ist mit alternierenden LaPt- und Pt₄-Lagen. Diese Lagenabfolge bzw. Struktur würde jedoch die sechszählige hexagonale Symmetrie brechen, so dass für diese Struktur bei den LEED-IV-Analysen mit drei unterschiedlichen Domänen, die sich im oberflächennahen Bereich ausbilden und mit denen die Oberfläche gleichmäßig bedeckt sein sollte, gerechnet werden muss. Da im LEED-Phasendiagramm die Einheitszellen des LaPt₅-Films gegenüber dem Pt(111)-Substrat einer gewissen Spannung unterstehen, bildet sich keine reine (2×2)-Überstruktur, sondern eher eine Überstruktur mit kleineren Werten für $S_1 \approx 1.94$ und $S_2 \approx 1.94$ anstatt $S_1 = S_2 = 2$, so dass keine vier Pt-Atome sich in einer Lage formieren können. Dies führt dazu, dass die Bildung einer Struktur mit alternierenden LaPt- und Pt₄-Lagen aus der Struktursuche ausgeschlossen werden kann. Weitere Konstellationen können aufgrund der zu großen Anzahl an Atomen in einer Lage ebenfalls ausgeschlossen werden, da für mehr als vier Pt-Atome (also Pt₅- und La-Lagen) bzw. drei Pt-Atome und ein La-Atom (also Pt₂- und LaPt₃-Lagen) nicht genügend Platz in einer Pt(111)-(2×2)-Lage zur Verfügung stünde.

Die hexagonale Volumenstruktur von LaPt₅ kristallisiert in der CaCu₅-Struktur [280, 281]. Dabei besteht die LaPt₅-Struktur aus alternierenden Lagen von LaPt₂ und reinem Pt₃, in der die drei Pt-Atome in einer Kagomé-Struktur angeordnet sind (siehe dazu Abbildung 8.9(a)). Die laterale und vertikale Gitterkonstanten betragen im Volumenmaterial $a = 5.385\text{Å}$ und $c = 4.376\text{Å}$ [258, 281]. Diese Struktur würde auch gleichzeitig die sechsfache Rotationssymmetrie der Beugungsreflexe im LEED erklären, da die CaCu₅-Struktur eine Symmetrie von D_{6h} aufweist. Eine Betrachtung von unterschiedlichen Domänen müsste demnach für diese Struktur nicht durchgeführt werden.

Mit diesen Vorüberlegungen und der Beschränkung auf die Stöchiometrie von LaPt₅ lässt sich ein Strukturmodell konstruieren, dessen Startparameter aus den Volumen-Gitterkonstanten abgeleitet werden. Das Ziel der nachfolgenden LEED-IV-Analyse war, den Pendry-R-Faktor R_P durch die Anpassung der Modellparameter zu optimieren und gleichzeitig die Oberflächenterminierung abschließend zu bestimmen. Dies ermöglicht gleichzeitig die Beobachtung der Verschiebungen der einzelnen Atome in den jeweiligen Schichten zu jeder gestarteten Modellgeometrie. Dabei wurden außerdem drei verschiedene Oberflächen-Terminierungen getestet, da die oberflächennahen Atomlagen den größten Beitrag zu den LEED-IV-Kurven leisten, aufgrund der geringen

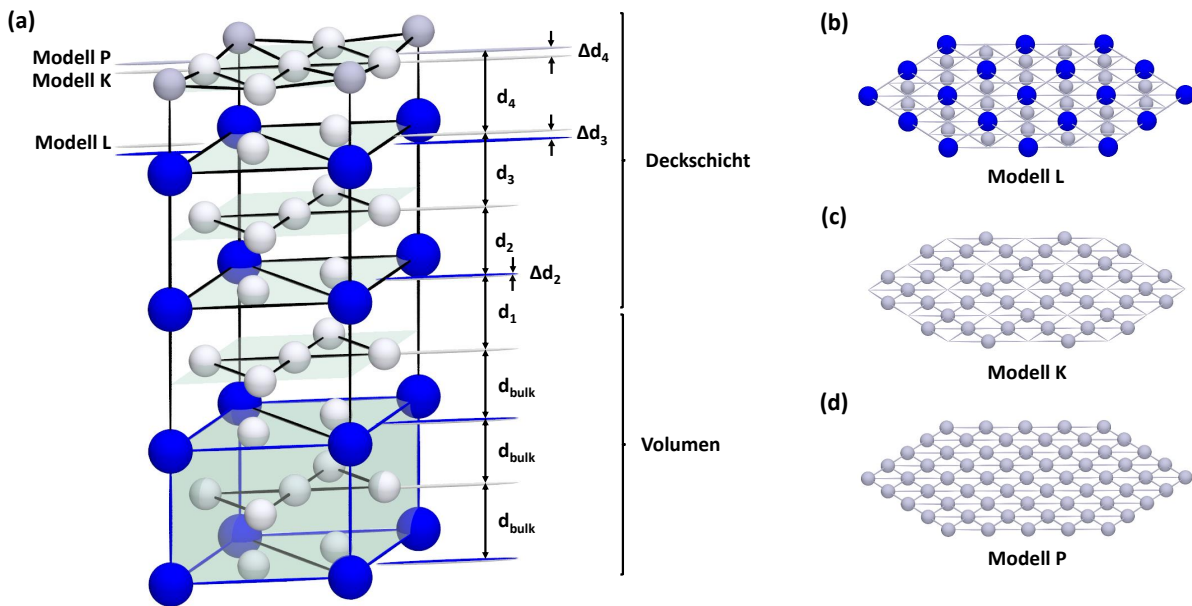


Abbildung 8.9: Die drei verschiedenen Terminierungslagen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, werden zusammen mit der in den LEED-IV-Berechnungen verwendeten Stapelfolge der unterschiedlichen Lagen veranschaulicht. La-Atome werden durch große blaue Kugeln dargestellt, Pt-Atome in hellgrau und die zusätzlichen Pt-Atome, die die Kagomé-Löcher der obersten Terminierungslage im Modell P füllen in dunkelgrau. (a) Illustration der drei verwendeten Strukturmodelle für $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ zusammen mit der Nomenklatur der in den LEED-IV-Berechnungen verwendeten Parameter. Die verwendeten Terminierungslagen bestehend aus einer (b) LaPt_2 -Lage („Modell L“), (c) Pt-Kagomé-Lage („Modell K“) und einer (d) Pt-Abschlusslage mit gefüllten Kagomé-Löchern („Modell P“).

Ein- bzw. Ausdringtiefe von LEED-Elektronen. Erste theoretische Untersuchungen bezüglich der atomaren Struktur und der Oberflächen-Terminierung von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ an einem 1 u.c. dicken Film mit LDA+U begünstigen eine vollständige Pt_4 -Terminierung mit einer Lagenabfolge von $\text{Pt}_4/\text{LaPt}_2/\text{Pt}_3/\text{Pt}(111)$ [255]. Dies impliziert gleichzeitig, dass die La-Atome in tieferen Schichten liegen. Außerdem liefert die Auger-Elektronen-Spektroskopie an dünnen Filmen aus Abschnitt 8.2 bereits den Hinweis auf eine Pt-reiche Terminierung. Die in der LEED-IV-Analyse einbezogenen unterschiedlichen Terminierungen werden im Folgenden näher betrachtet.

- **LaPt_2 -Terminierung:** Obwohl als sehr unwahrscheinlich geltend, wird ein Modell L mit einer LaPt_2 -Lage als Terminierung versehen (siehe Abbildung 8.9(b)). Die La-Atome, die wie alle Selten Erd-Atome, als reaktiv mit Sauerstoff gelten, liegen bei dieser Abschlusslage direkt an der Oberfläche, umgeben von einem Hexagon aus Pt-Atomen.
- **Pt_3 -Terminierung:** Die Pt_3 -Terminierung besteht aus einer reinen Pt-Lage, in der die drei Pt-Atome zu einem Kagomé-Netz angeordnet sind (siehe Abbildung 8.9(c)). Diese Pt_3 -Terminierungslage ist dabei analog der Kagomé-Schichten des Volumenmaterials aufgebaut. Bezüglich einer Reaktion der La-Atome mit Restgasmolekülen des Vakuums sind die La-Atome durch die Pt_3 -Terminierung nicht vollständig abgeschirmt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das konstruierte Strukturmodell mit einer Pt_3 -Terminierung mit Modell K bezeichnet.
- **Pt_4 -Terminierung:** Durch zusätzliche Pt-Atome in den Löchern der Kagomé-Netze aus der Pt_3 -Terminierung entsteht eine Terminierungslage aus Pt_4 , die gleichbedeutend mit einer vollständigen $\text{Pt}(111)$ -Lage einer (2×2) -Einheitszelle ist (siehe Abbildung 8.9(d)). Sie stellt die Pt-reichste Terminierung dar, die in der gegebenen Struktur erzielt werden kann. Die La-Atome aus den tieferen Schichten sind im Vergleich zu einer Pt-Kagomé-Lage noch stärker gegen eine mögliche Oxidation geschützt. Das Strukturmodell mit einer Pt_4 -Terminierung wird als Modell P bezeichnet.

Da zur vollständigen LEED-IV-Analyse eine sehr dicke LaPt₅/Pt(111)-Probe mit einer nominalen Dicke des LaPt₅-Films von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c. ausgewählt wurde, können die Modelle in ihrer Eingabe für den Programm-Code in CLEED weiter vereinfacht werden. Der Vorteil in diesem Dickenbereich besteht darin, dass Beiträge zum Streupotenzial der Elektronen im LEED aus dem Pt(111)-Substrat vernachlässigt werden können, da zum LEED-Signal nur gestreute Elektronen aus den obersten Schichten bis zu einer Tiefe von ≈ 10 Å beitragen und das Pt(111)-Substrat mit seiner z -Koordinate sehr weit entfernt von diesem Wert liegt. Außerdem zeigt das LEED-Bild in Abbildung 8.2 nur die Phase F und keine Beiträge von Phase E in Form von Satelliten-Reflexen, die als Streusignaturen des Substrats interpretiert werden. Zusätzlich haben Testreihen an der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) mit den gleichen Modellen gezeigt, dass bei der Berücksichtigung von mehreren Einheitszellen ($N_{\text{u.c.}} \geq 3$) in der Deckschicht der Modelle die Atomkoordinaten als freie Suchparameter erheblichen statistischen Störungen unterliegen [4]. Die Strukturmodelle werden daher ausschließlich aus reinen LaPt₅-Einheitszellen mit den angegebenen Terminierungen aus den Modellen L, K und P konstruiert, ohne Berücksichtigung des Pt(111)-Substrats.

Wählt man schließlich ein Koordinatensystem so, dass die c -Achse der Struktur mit der z -Achse übereinstimmt, dann liegen die zu betrachteten einzelnen Lagen in der x - y -Ebene. Um weiterhin die sechszählige Rotationssymmetrie des Beugungsbildes in der Struktursuche zu berücksichtigen, werden die x - und y -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht (siehe Abbildung 8.9) als feste Parameter betrachtet, die vom Programm CLEED nicht variiert werden können, sondern von der vorgegebenen Gitterkonstante einer vorgegebenen Startgeometrie abhängen. Dies geschieht um zu verhindern, dass bei einer Verschiebung eines Atoms aus der Deckschicht in x - oder y -Richtung die sechszählige Symmetrie gebrochen wird. Lediglich die z -Koordinaten der Atome dienen als freie Suchparameter der LEED-IV-Analyse, wobei nicht jedes Atom beliebige Verschiebungen in z ausführen darf, da sonst wiederum die sechszählige Rotationssymmetrie erlischt. Grundlegend können die Atome in der betrachteten Struktur in vier verschiedene Gruppen unterteilt werden: (i) La-Atome aus den LaPt₂-Lagen, (ii) Pt-Atome aus den LaPt₂-Lagen, (iii) Pt-Atome aus den Pt₃-Kagomé-Lagen und (iv) zusätzliche Pt-Atome in den Löchern der Pt₃-Kagomé-Lagen aus der Pt₄-Terminierung. Bevor näher auf Einschränkung der zu betrachteten z -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht der Struktur eingegangen wird, werden zuerst die Modelle, die mit LEED-IV getestet wurden, beschrieben.

Die drei untersuchten Modelle mit den zuvor genannten Terminierungs-Möglichkeiten sind in Abbildung 8.9(a) zusammen mit der eingeführten Koordinaten-Notation dargestellt und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- **Modell L:** Im Modell L (siehe Abbildung 8.9(a)) wird die sogenannte Deckschicht im LEED-IV-Programm aus der Terminierungslage LaPt₂ (siehe Abbildung 8.9(b)) und den darunterliegenden Schichten mit einer Abfolge von Pt₃/LaPt₂/Pt₃ konstruiert, so dass sich eine Schichtabfolge von LaPt₂/Pt₃/LaPt₂/Pt₃ für die Deckschicht ergibt. Diese besteht demnach aus zwei kompletten Einheitszellen der zugrundeliegenden LaPt₅-Struktur.
- **Modell K:** Im Modell K (siehe Abbildung 8.9(a)) ist die Deckschicht durch die Terminierungslage Pt₃ (siehe Abbildung 8.9(c)) und zwei weiterer Einheitszellen LaPt₅ aufgebaut. Eine Einheitszelle besteht dabei aus den beiden Lagen von LaPt₂ und Pt₃, so dass insgesamt eine Lagenabfolge von Pt₃/LaPt₂/Pt₃/LaPt₂/Pt₃ in der Deckschicht entsteht.
- **Modell P:** Im Modell P (siehe Abbildung 8.9(a)) wird im Vergleich zu Modell K ein zusätzliches Pt-Atom in die Terminierungslage eingefügt, so dass sich die Deckschicht aus einer Pt₄-Terminierung (siehe Abbildung 8.9(d)) und ebenfalls zwei weiteren Einheitszellen von LaPt₅ zusammensetzt. Es entsteht eine Lagenabfolge von Pt₄/LaPt₂/Pt₃/LaPt₂/Pt₃ für die Deckschicht der LEED-IV-Berechnungen.

In der jeweiligen Deckschicht können sich innerhalb einer jeden LaPt₂-Lage die La-Atome in ihrer z -Koordinate unterschiedlich bewegen als die beiden Pt-Atome, die eine andere z -Koordinate erhalten. In den Pt-Kagomé-Lagen Pt₃ der Deckschicht erhalten die drei Pt-Atome während

der Strukturoptimierung dieselbe z -Koordinate. Die zusätzlichen Pt-Atome, die bei einer Pt₄-Terminierung die Löcher der Pt-Kagomé-Lagen Pt₃ auffüllen, dürfen im LEED-IV-Programm eine unterschiedliche z -Koordinate als die Pt-Kagomé-Atome annehmen. Mit diesen Überlegungen wird die sechszählige hexagonale Rotationssymmetrie in den IV-Berechnungen für die drei Modelle gewährleistet und dieses Verfahren führt gleichzeitig zu einer unterschiedlichen Anzahl an Parametern für die jeweiligen Modelle. Für Modell L führt dies zu 5 z -Koordinaten, für Modell K ergibt sich eine Anzahl von 6 z -Koordinaten und schließlich für Modell P eine Anzahl von 7 z -Koordinaten. Zusätzlich konnte bei den drei Modellen der Einfallswinkel im LEED-Experiment mit seinen zwei Parametern ϑ und φ von CLEED optimiert werden, so dass insgesamt 7, 8 bzw. 9 freie Parameter bei den Modellen L, K und P optimiert werden konnten. Die anderen, nicht-freien Parameter der Deckschicht werden durch die Wahl der Startgeometrie zu jeder betrachteten Gitterkonstante a und c vorgegeben. Dies gilt ebenfalls für den Volumenanteil in den Rechnungen, der aus der Schichtabfolge LaPt₂/Pt₃/LaPt₂/Pt₃/.../LaPt₂/Pt₃ konstruiert wurde, jedoch ohne unterschiedliche z -Koordinaten der Atome innerhalb der einzelnen Atomlagen.

8.4.4 LEED-IV-Analyse anhand einer 11.0 u.c. dicken LaPt₅/Pt(111)-Probe

Die Startparameter für die x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht und im Volumen der jeweiligen Modelle aus dem vorherigen Abschnitt für die LEED-IV-Berechnungen wurden aus den Gitterkonstanten $a_{\text{LaPt}} = 5.385 \text{ \AA}$ und $c_{\text{LaPt}} = 4.376 \text{ \AA}$ des Volumenmaterials LaPt₅ [258, 281] berechnet. Die einzelnen Ebenenabstände d der alternierenden LaPt₂- und Pt₃-Lagen aus Abbildung 8.9 wurden in der Startgeometrie auf den gleichen Wert gesetzt: $d_{\text{bulk}} = d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 1/2 \cdot c_{\text{LaPt}}$. Die Abweichungen der Atome, die sich während den Optimierungen innerhalb ihrer Atomlage unterschiedlich stark in ihrer z -Koordinaten bewegen durften, wurden von $\Delta d_2 = \Delta d_3 = \Delta d_4 = 0$ gestartet (siehe vorheriger Abschnitt und Abbildung 8.9).

Als Anfangswerte für die nicht-geometrischen Parameter, wie den Imaginärteil des optischen Potentials und die thermischen Auslenkungen der einzelnen Atome aus ihren Gleichgewichtslagen in Abhängigkeit von den in der Struktur vorhandenen Atomsorten für die Pt- und La-Atome wurden anfängliche Werte von $v_{o,i} = 4.0 \text{ eV}$ und $\Delta r_{\text{Pt,La}} = 0.050 \text{ \AA}$ verwendet, die als Standardwerte in CLEED eingesetzt werden und aus Erfahrungswerten resultieren [167]. Die beiden Einfallswinkel der Elektronen im LEED-Experiment während der Aufnahme der LEED-Bilder wurden anhand einer groben Abschätzung aus dem LEED-Bild bei 55 eV zu $\vartheta_i = 0.5^\circ$ und $\varphi_i = 30^\circ$ ausgewertet und dienen als Startwerte in den LEED-Berechnungen. Die verwendeten Streuphasen (aus Abschnitt 5.3.4) zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven sind in Abbildung A.2 für die Pt-Atome und in Abbildung A.3 für die La-Atome im Anhang A.1 dargestellt und wurden im Energiebereich bis 122 eV bis $l_{\text{max}} = 6$ verwendet. Wird auf einem erweiterten Energiebereich bis 252 eV analysiert, dann werden die Streuphasen bis $l_{\text{max}} = 9$ in die Berechnungen einbezogen. Die hier angegebenen Werte für l_{max} resultieren aus der Betrachtung der zugehörigen Gesamtstreuquerschnitte für die jeweiligen Atome. Trägt auf dem betrachteten Energiebereich der LEED-IV-Kurven eine Streuphase δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt bei, dann wird diese Streuphase noch in die LEED-IV-Berechnungen einbezogen ($l_{\text{max}} \leq l$).

In dieser Studie wird die Eingrenzung von verschiedenen Strukturmodellen zuerst auf einem kleineren Energiebereich durchgeführt, bevor das beste Modell zur Struktursuche auf den gesamten aufgenommenen Energiebereich ausgedehnt wird. Dies beruht darauf, dass zum einen die LEED-IV-Simulationen auf einem eingeschränkten Energiebereich weniger Rechenzeit benötigen und gleichzeitig weniger Streupotentiale betrachtet werden müssen. Das beste Modell wird dabei im Fall von LaPt₅/Pt(111) zuerst auf dem Energiebereich bis 122 eV gesucht und im Anschluss anhand dieses Modells die strukturellen Parameter auf dem ausgeweiteten Energiebereich bis 252 eV unter Berücksichtigung von zusätzlichen IV-Kurven verfeinert. Gleichzeitig wird somit ein direkter Vergleich der LEED-IV-Studie an LaPt₅/Pt(111) mit der LEED-IV-Analyse an einer 4.0 u.c. CePt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung, die auf dem eingeschränkten Energiebereich bis 122 eV durchgeführt wurde [4, 171], möglich. Hier soll gleich angemerkt werden, dass die LEED-IV-Studie an der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) zwar mit dem gleichen

Programm CLEED durchgeführt wurde [4, 171], jedoch wies der Programm-Code zum damaligen Zeitpunkt einen Fehler auf, der in der Zwischenzeit behoben wurde [167]. Deshalb werden die LEED-IV-Rechnungen mit den in [4, 171] angegebenen experimentellen Kurven noch einmal mit dem fehlerfreien Programm CLEED in Kapitel 9 wiederholt, um (i) Nachzuprüfen inwieweit sich der Fehler auf die Ergebnisse aus [4, 171] bemerkbar machen und um (ii) gleichzeitig zwischen den beiden Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zu finden.

Auf dieser Grundlage wurden die Optimierungszyklen bestehend aus (i) einer Variation des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (ii) einer gleichzeitigen Variation der lateralen und vertikalen Gitterkonstante a_{LaPt} und c_{LaPt} , sowie (iii) einer Variation der thermischen Auslenkungen $\Delta r_{\text{Pt,La}}$ der La- und Pt-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage für die drei Modelle P, K und L auf dem Energiebereich der IV-Kurven bis 122 eV durchgeführt. Diese Optimierungen (i) - (iii) der geometrischen und nicht-geometrischen Parameter der Modelle wurden mehrmals durchgeführt, zuerst auf einem groben Raster, um die optimalen Werte für jedes betrachtete Modell einzugrenzen und anschließend auf einem feineren Raster um den kleinsten R_P -Faktor zu finden, bis sich das R_P -Ergebnis des jeweiligen Modells nicht mehr signifikant geändert hat (vgl. Abschnitt 5.3.6). In Abbildung 8.10 ist dazu der letzte Optimierungsdurchlauf für Modell P dargestellt. Für die beiden anderen Modelle sind analoge Abbildungen im Anhang A.2 gezeigt. Abbildung A.10 zeigt dabei den R_P -Faktor in Abhängigkeit von den beschriebenen Optimierungsschritten für Modell K und Abbildung A.12 gibt das Verhalten von R_P für Modell L an.

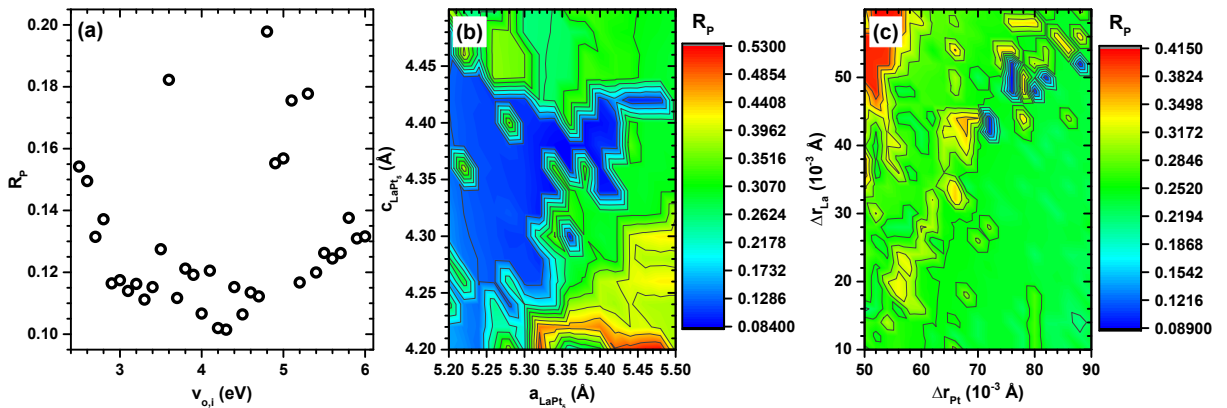


Abbildung 8.10: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_P während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur von LaPt_5 durch LEED-IV-Berechnungen anhand von Modell P bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 122$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Gleichzeitige Optimierung der Gitterkonstante von LaPt_5 (a_{LaPt} und c_{LaPt}) und (c) Optimierung der thermischen Auslenkung der La- und Pt-Atome (Δr_{La} und Δr_{Pt}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

Die besten Ergebnisse des R_P -Faktors, die im Zusammenhang mit den Optimierungsschritten erzielt wurden, sind in Tabelle 8.2 für die drei Modelle zusammen mit den geometrischen und nicht-geometrischen Parametern eingetragen. Die Fehlerbalken in Tabelle 8.2 wurden wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben berechnet. Zudem sind die vollständigen Sätze von IV-Kurven der optimierten Strukturen für das Modell P in Abbildung 8.11, für Modell K in Abbildung A.11 im Anhang A.2 und für Modell L in Abbildung A.13 ebenfalls im Anhang A.2 zusammen mit den jeweiligen individuellen R_P -Faktoren der einzelnen IV-Kurven dargestellt. Für die jeweiligen Modelle beträgt der R-Faktor nach Pendry auf dem eingeschränkten Energiebereich bis 122 eV $R_P^{\text{P}} = 0.0838$ (Modell P), $R_P^{\text{K}} = 0.2240$ (Modell K) und $R_P^{\text{L}} = 0.2506$ (Modell L) und der doppelte Zuverlässigkeitsfaktor nach Pendry liegt für die Modelle im Bereich von $R_R = 0.166$. Mit Hilfe des Ausschlusskriteriums aus Gleichung (5.30) können die beiden Modelle K und L gegenüber Modell P, das das beste R_P -Ergebnis zeigt, als unwahrscheinlich eingestuft und somit aus der Suche aussortiert werden.

Die Struktursuche wurde anschließend auf den gesamten Energiebereich bis 252 eV für Mo-

Parameter	Modell P bis 122 eV	Modell K bis 122 eV	Modell L bis 122 eV	Modell P bis 252 eV
a (Å)	5.36 ± 0.03	5.46 ± 0.08	5.42 ± 0.09	5.34 ± 0.04
c (Å)	4.36 ± 0.03	4.04 ± 0.10	4.00 ± 0.12	4.30 ± 0.04
$v_{o,i}$ (eV)	4.30 ± 0.70	4.50 ± 0.80	4.00 ± 0.90	4.80 ± 0.90
$v_{o,r}$ (eV)	-13.00 ± 1.00	-11.00 ± 2.40	-6.00 ± 3.20	-10.50 ± 4.50
ϑ (°)	0.39 ± 0.15	0 ± 0.45	0.10 ± 0.52	0.22 ± 0.33
φ (°)	29.49 ± 16.05	218.58 ± 36.67	37.70 ± 45.31	41.80 ± 77.02
Δr_{Pt} (10 ⁻³ Å)	76 ± 19	85 ± 28	110 ± 41	64 ± 11
Δr_{La} (10 ⁻³ Å)	50 ± 20	65 ± 34	110 ± 45	32 ± 20
shift (eV)	-0.50	0.00	1.00	-0.50
R _P	0.0838	0.2240	0.2506	0.3377
R _R	0.1653	0.1656	0.1664	0.0668
R _P · (1 + R _R)	0.0977	-	-	0.3603
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	1164	1166	1156	7178
d_{Bulk} (Å)	2.18	2.02	2.00	2.15
d_1 (Å)	2.230 ± 0.061	1.601 ± 0.220	2.170 ± 0.286	2.151 ± 0.383
d_2 (Å)	2.169 ± 0.131	2.534 ± 0.267	1.682 ± 0.233	2.191 ± 0.203
d_3 (Å)	2.073 ± 0.120	1.504 ± 0.110	1.703 ± 0.081	1.937 ± 0.104
d_4 (Å)	2.295 ± 0.089	2.362 ± 0.111	-	2.273 ± 0.072
Δd_2 (Å)	0.002 ± 0.131	0.323 ± 0.280	-0.493 ± 0.246	0.002 ± 0.211
Δd_3 (Å)	-0.175 ± 0.076	0.133 ± 0.098	0.056 ± 0.046	-0.287 ± 0.093
Δd_4 (Å)	0.265 ± 0.075	-	-	0.258 ± 0.084

Tabelle 8.2: Ergebnisse der LEED-IV-Analyse für die 11.0 u.c. dicke LaPt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung. Optimierte geometrische Parameter, wie sie in Abbildung 8.9 definiert sind, zusammen mit den Pendry-R-Faktoren für die getesteten Modelle.

dell P ausgedehnt. Die Darstellung zur Eingrenzung der nicht-geometrischen Parameter (siehe Abbildung A.14 im Anhang A.2) ist aus Gründen der besseren Übersicht zusammen mit den Abbildungen der LEED-IV-Kurven (siehe Abbildung A.15 und Abbildung A.16 im Anhang A.2) in den Anhang ausgelagert. Die resultierenden Werte aus der LEED-IV-Studie des Modells P auf dem gesamten zugänglichen Energiebereich sind in Tabelle 8.2 zusammen mit den Werten der drei anderen Modelle auf dem eingeschränkten Energiebereich eingetragen. Für das Modell P auf dem ausgedehnten Energiebereich bis 252 eV ergibt sich ein R-Faktor von $R_P^P = 0.3377$, der im Vergleich zum eingeschränkten Energiebereich wesentlich größer ist. Hier gilt es bei der Beurteilung der Ergebnisse zu beachten, dass sich der Gesamtenergiebereich in den IV-Berechnungen für den ausgedehnten Energiebereich um einen Faktor 6 vergrößert hat und dort dementsprechend mehr Maxima und Minima in den einzelnen IV-Kurven übereinstimmen müssen, um ein gleich gutes Resultat zu erzielen. Im Vergleich zu R_P-Faktoren von Edelmetall- bzw. Übergangsmetallsystemen [163, 282–288] oder dem Pt(111)-Substrat aus Abschnitt 8.4.1 mit seinen R-Faktor von $R_P = 0.096$ (Winkel 1) oder $R_P = 0.141$ (Winkel 2) ist der Gesamt-R_P mit $R_P^P = 0.3377$ deutlich größer. Für andere Systeme, die Seltene Erden enthalten, wurden bisher vergleichbare R_P-Ergebnisse erhalten [4, 171, 289–293]. Andererseits könnte das leicht erhöhte R_P-Ergebnis für die LaPt₅/Pt(111)-Legierungen darauf hindeuten, dass sich unterschiedliche intermetallische Schichtdicken bzw. unterschiedliche Domänen auf der Probe ausbilden, oder aber der erhöhte R_P-Faktor durch Oberflächenrauigkeiten hervorgerufen wird, wie in der Literatur bei vereinzelt Probensystemen angeführt wird [287]. Zudem könnte dies auf Unzulänglichkeiten bei der Beschreibung von Seltenen Erden innerhalb des dynamischen Streuformalismus hindeuten. Nichtsdestotrotz zeigen die LEED-IV-Ergebnisse eine sehr starke Präferenz für Modell P, das mit einer vollständigen Pt₄-Lage terminiert ist. Aus der Stöchiometrie-Auswertung der AES-Daten in Abschnitt 8.2 von LaPt₅/Pt(111) konnte bereits auf eine Bildung einer reinen Pt-Abschlusslage an der Oberfläche geschlossen werden, so dass sich durch den Legierungsprozess

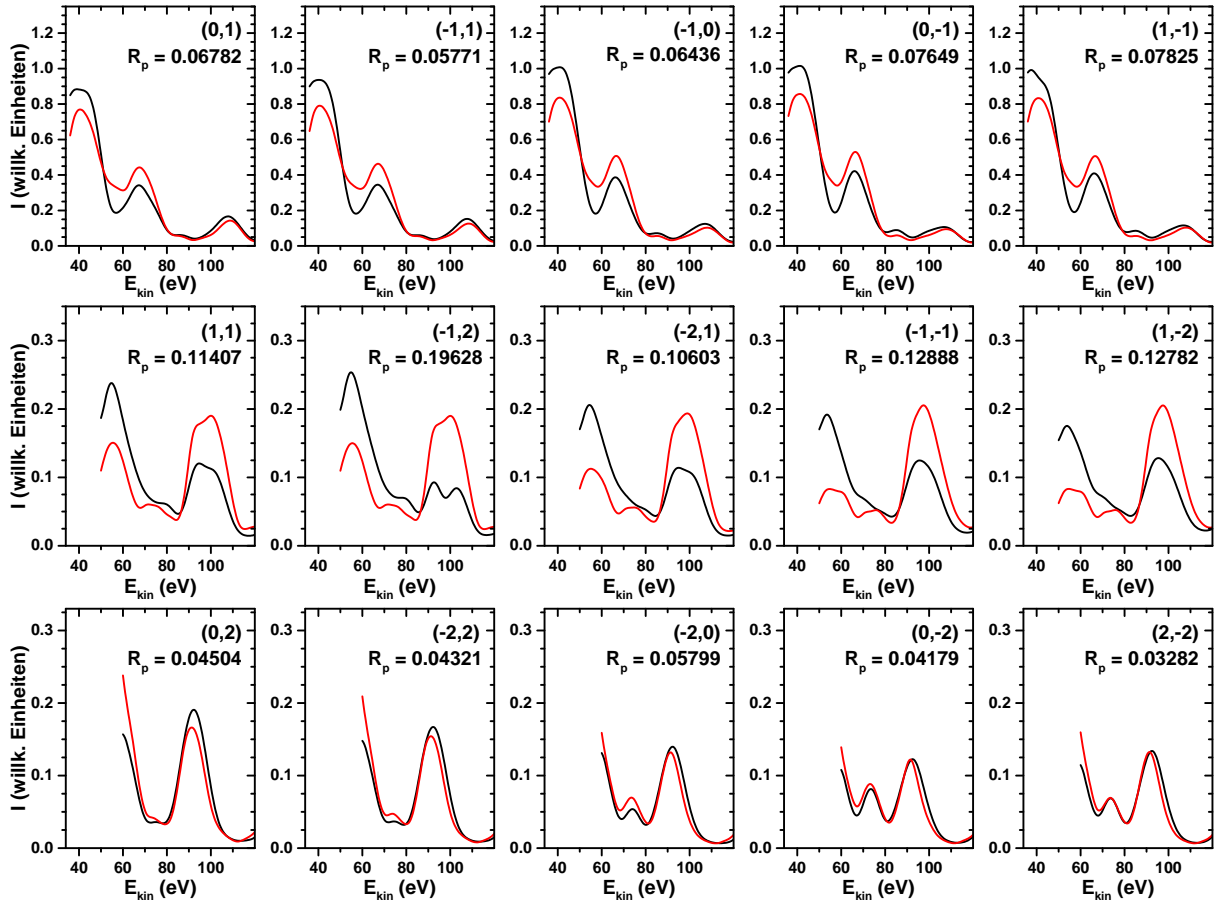


Abbildung 8.11: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 122$ eV für Modell P (vollständige Pt-Terminierung Pt_4) einer LaPt_5 -Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der erzielte individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

die La-Atome in tiefer liegenden Lagen anlagern. Jedoch konnte dort zwischen einer vollständigen Pt_4 -Abschlusslage und einer Pt_3 -Kagomé-Lage nicht unterschieden werden. Anhand der LEED-IV-Analyse mit ihren R_p -Faktoren der zugehörigen Modelle kann die Bildung einer Pt-Kagomé-Lage an der Oberfläche ebenfalls ausgeschlossen werden, so dass die Frage nach der Terminierung der $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierungen mit einer vollständigen Pt_4 -Lage beantwortet werden kann. Zudem wurde die Bildung einer Pt_4 -Terminierung bereits von P. Tereshchuk *et al.* anhand von LDA+U Rechnungen im Zusammenhang mit einer $t_{\text{nom}} = 1.0$ u.c. dicken Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ theoretisch vorhergesagt [255].

Die optimierten Gitterkonstanten a und c für Modell P stimmen außerdem bemerkenswert innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit den Literaturwerten von Volumenproben überein und besitzen lediglich Abweichungen von 0.46 % (und 0.84 % auf dem erweiterten Energiebereich) für $a_{\text{LaPt}} = 5.385$ Å [258, 281] und 0.37 % (und 1.7 % auf dem erweiterten Energiebereich) für $c_{\text{LaPt}} = 4.376$ Å [258, 281]. Dies verdeutlicht zudem, dass bereits aus den LEED-Bildern in Abschnitt 8.3 des Phasendiagramms die laterale Gitterkonstante anhand von Abbildung 8.3 relativ zuverlässig bestimmt werden kann. Außerdem liegt das Verhältnis der vertikalen zur lateralen Gitterkonstante für beide betrachteten Energiebereiche bei $c/a = 0.81$, der wiederum ein typischer Wert für die sogenannten Laves-Phasen, in denen die LaPt_5 -Filme eingeordnet werden können, ist.

Die Werte des Imaginärteils des optischen Potenzials $v_{o,i}$ für alle drei Modelle stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen miteinander überein, da diese Parameter lediglich von der Breite der Peaks in den LEED-IV-Kurven abhängen und deswegen unabhängig von den verschiedenen Modellen sein sollten. Außerdem liegen die Werte im typischen Bereich von LEED-IV-Berechnungen bei

$v_{o,i} = 4 \dots 5$ eV [138, 139], in dem die Ein- bzw. Ausdringtiefe von Elektronen im Bereich von ≈ 10 Å bei LEED liegen.

Die zuvor abgeschätzten Werte für die Winkel $\vartheta = 0.39^\circ$ und $\varphi = 29.49^\circ$ des Elektroneneinfalls auf die Probe werden zudem vom Modell P am besten getroffen. Die durch kleine Winkel verursachten typischen Merkmale in den LEED-IV-Kurven werden von den theoretischen Kurven im Modell P sehr gut wiedergegeben (siehe Abbildung 8.11, sowie Abbildung A.15 und A.16). Im Modell K hingegen leiden die theoretischen IV-Kurven darunter, dass die optimierten Werte für die beiden Winkel nicht gut reproduziert werden (siehe Abbildung A.11). Für die etwas schlechte Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen IV-Kurven für Modell L aus Abbildung A.13 des Anhangs müssen andere Gründe gesucht werden.

	Lagen-Nr.	Element	x	y	z
D E C	1	Pt (Kagomé)	0	0	9.033 ± 0.036
		Pt	$a/2$	0	8.767 ± 0.039
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	8.767 ± 0.039
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	8.767 ± 0.039
K S C	2	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	6.472 ± 0.050
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	6.472 ± 0.050
		La	0	0	6.296 ± 0.026
H I C	3	Pt	$a/2$	0	4.399 ± 0.070
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	4.399 ± 0.070
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	4.399 ± 0.070
H T	4	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	2.230 ± 0.061
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	2.230 ± 0.061
		La	0	0	2.232 ± 0.061
V O L U M E N	5	Pt	$a/2$	0	0
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	0
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	0
	6	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	$-c/2$
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	$-c/2$
		La	0	0	$-c/2$
	7	Pt	$a/2$	0	$-c$
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	$-c$
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	$-c$
	8	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	$-3c/2$
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	$-3c/2$
		La	0	0	$-3c/2$

Tabelle 8.3: Vollständiger Satz von Atomkoordinaten für LaPt₅ nach der LEED-IV-Optimierung für Modell P. Alle Positionen sind in Å angegeben. Die Gitterkonstanten a und c für die 11 u.c. dicke LaPt₅/Pt(111)-Probe betragen $a = (5.36 \pm 0.03)$ Å und $c = (4.36 \pm 0.03)$ Å (siehe Tabelle 8.1).

Anhand der optimierten Parameter für jedes Modell in Tabelle 8.2 lassen sich außerdem einige bemerkenswerte Beobachtungen bezüglich der z -Koordinaten von verschiedenen Atomen machen. Die folgende Beschreibung ist auf das Modell P eingeschränkt, da dieses Modell die experimentellen Daten am besten wiedergibt. Ein positiver Wert für $\Delta d_4 = (0.265 \pm 0.075)$ Å auf dem eingeschränkten Energiebereich und eine Wert von $\Delta d_4 = (0.258 \pm 0.084)$ Å auf dem ausgedehnten Energiebereich zeigt an, dass die zusätzlichen Pt-Atome in den Kagomé-Löchern der Pt-Terminierung aus der Oberfläche herausragen. Andererseits sind die darunterliegenden La-Atome der obersten LaPt₂-Lage in Bezug auf die Pt-Nachbaratome in der LaPt₂-Lage um einen Wert von $\Delta d_3 = -(0.175 \pm 0.076)$ Å für den eingeschränkten Energiebereich und um $\Delta d_3 = -(0.287 \pm 0.093)$ Å für den ausgedehnten Energiebereich nach unten verschoben. Diese beiden Beobachtungen zeigen, dass die Spannungen, die durch eine Legierungsbildung eines LaPt₅-Films auf einem Pt(111)-Substrat entstehen, durch Verschiebungen von Atomen aus ih-

rer zugehörigen Ebene gemindert werden. Dies ist gleichzeitig der Tatsache geschuldet, dass bei einer deformierten (2×2)-artigen Einheitszelle (exakte Berechnungen liefern eine (1.94×1.94)-Einheitszelle, siehe Abbildung 8.3) keine 4 Pt-Atome in der Ebene Platz finden, sondern durch die Verschiebung von mindestens einem Pt-Atom aufgehoben wird. Solche Anzeichen sind bereits in der theoretischen Arbeit von P. Tereshchuk *et al.* enthalten [255], werden jedoch nicht detailliert quantifiziert.

Eine vollständige Übersicht über die atomaren Positionen der Deckschicht und des Volumens in den LEED-IV-Berechnungen sind für Modell P für den eingeschränkten Energiebereich bis 122 eV in Tabelle 8.3 angegeben. Diese Angabe der Strukturparameter für eine intermetallische Oberflächenlegierung der nominellen Filmdicke $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c. von LaPt₅/Pt(111) kann für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Zusammen mit der Filmdicken-Abhängigkeit der LEED-IV-Kurven aus Abschnitt 8.4.2 lässt sich die Kristallstruktur abschließend über den gesamten in dieser Arbeit untersuchten Dickenbereich klären. Die LaPt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung wächst in der CaCu₅-Struktur auf dem Pt(111)-Substrat und ist zudem durch eine reine Pt-Lage bestehend aus Pt₄ an der Oberfläche vor Oxidation der La-Atome geschützt. Anhand dieses Ergebnisses werden die isostrukturellen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) gegenüber CePt₅/Pt(111) über den betrachteten Dickenbereich bestätigt. LaPt₅/Pt(111) kann somit als ein geeignetes Referenzsystem zur Analyse der induzierten Eigenschaften der 4*f*-Elektronen in der CePt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung verwendet werden. Mit Hilfe der ermittelten Struktur und den zusätzlichen Pt-Atomen in den Kagomé-Löchern der Terminierungslage aus Modell P wird die oberflächennahe Kristallsymmetrie von D_{6h} des Volumens auf C_{6v} reduziert. Diese Beobachtung wird im nächsten Abschnitt zur Analyse von Raman-Spektren benötigt, um die auftretenden Schwingungspeaks im Spektrum zu erklären und den jeweiligen Schwingungspeaks eine Schwingungsmode zuzuweisen.

8.5 in situ Raman-Spektroskopie an LaPt₅/Pt(111)

Die in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Geurts erzielten und in diesem Abschnitt gezeigten spektroskopischen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) sind zum Teil in [294, 295] publiziert. Sie wurden im Zusammenhang mit der direkten Erfassung der auftretenden elektronischen Übergänge der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) aufgenommen, um einerseits den Einfluss der 4*f*-Elektronen in den CePt₅-Filmen auf dem Pt(111)-Substrats gegenüber anderen Effekten abzugrenzen und andererseits die Kristallfeldaufspaltung des $j = 5/2$ -Multipletts der Ce 4*f*-Elektronen in den hexagonalen CePt₅-Filmen auf dem metallischen Wirtsmaterial Pt(111) zu bestimmen. Außerdem konnte durch die Tatsache, dass bei der Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) lediglich Schwingungsmoden auftreten sollten, da in La keine 4*f*-Elektronen vorhanden sind, die einen elektronischen Übergang hervorrufen können, eine einheitliche und konsistente Auswertestrategie entwickelt werden. Diese Auswertemethode konnte später auf die weitaus komplexere intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) aufgrund der isostrukturellen Eigenschaften zu LaPt₅/Pt(111) angewendet werden.

Bevor jedoch im nächsten Kapitel 9 die spektroskopischen Eigenschaften der CePt₅/Pt(111) Oberflächenlegierung vorgestellt werden, wird in diesem Abschnitt zunächst das elektronisch einfachere Referenzsystem LaPt₅/Pt(111) betrachtet. Dazu wurden insgesamt vier LaPt₅/Pt(111) Oberflächenlegierungen mit unterschiedlichen LaPt₅-Filmdicken nach Abschnitt 8.1 präpariert und mit der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie bei Raumtemperatur (RT, $T = 300$ K) und bei tiefen Temperaturen (LT, $T = 20$ K) untersucht.

Die aufgenommenen Raman-Spektren bei LaPt₅-Filmdicken zwischen 2.5 und 12.0 u.c. sind zusammen mit den Spektren des blanken Pt(111)-Substrats in Abbildung 8.12 dargestellt. Diese wurden in der Polarisationskonfiguration ν_u (ohne Polarisationsanalyse) aufgenommen, da somit gewährleistet wird, dass die maximale Intensität eines jeden auftretenden Schwingungspeaks gemessen werden kann. Dabei wird erwartet, dass die strukturellen Unterschiede der einzelnen

Phasen des Kristallgitters der intermetallischen LaPt_5 -Filmdicken auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat im LEED-Phasendiagramm aus dem Abschnitt 8.3 einen signifikanten Einfluss auf die Entwicklung der Schwingungspeaks haben und sich dementsprechend in ihren Schwingungsmoden widerspiegeln sollten.

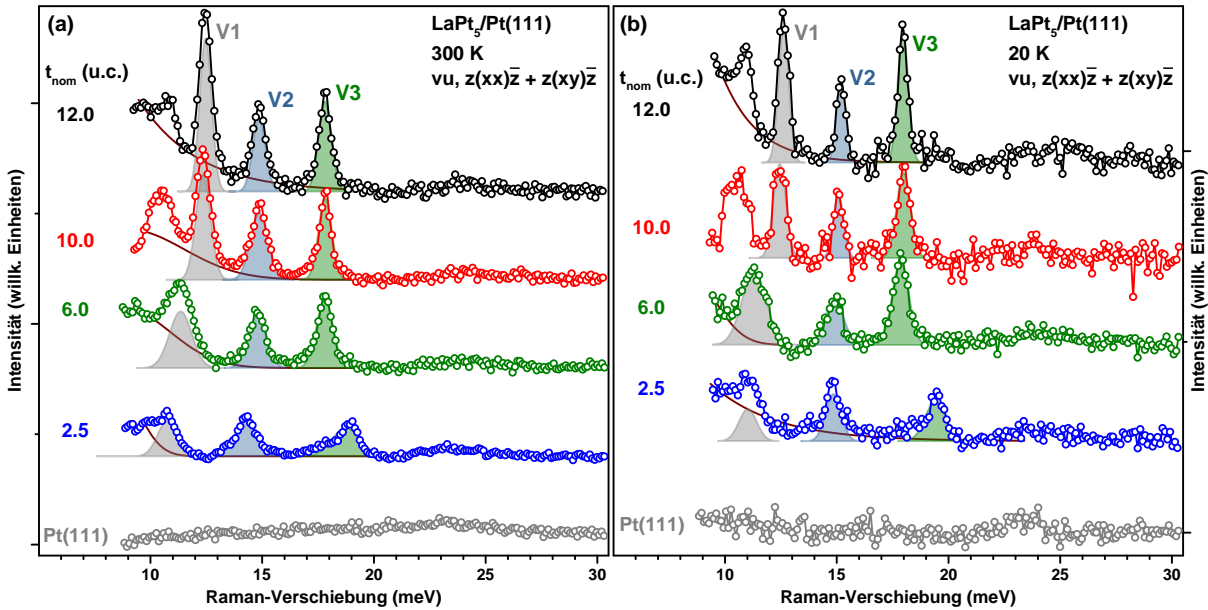


Abbildung 8.12: Raman-Spektren (unpolarisiert) des reinen $\text{Pt}(111)$ -Substrats und von LaPt_5 -Filmen auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat mit einer Filmdicke zwischen 2.5 und 12 u.c.. Die Spektren wurden (a) bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) und (b) bei tiefer Temperatur ($T = 20$ K) aufgenommen. Die sichtbaren Schwingungsmoden V1 bis V3 wurden mit Gauß-Profilen angepasst.

Jedes Raman-Spektrum zeigt dabei drei deutliche Schwingungspeaks für RT und LT im Bereich der Raman-Verschiebung zwischen 10 und 19 meV, die in der Abbildung mit V1 bis V3 bezeichnet sind und nach dem aus Abschnitt 7.4.2 beschriebenen Verfahren zur quantitativen Auswertung der Schwingungsmoden mit Gauß-Profilen und einem zusätzlichen kontinuierlichen Untergrund, der mit zunehmendem Abstand zur Laserlinie abnimmt, angepasst wurden. Die erhaltenen Werte der Anpassungsfunktionen der einzelnen Gauß-Profile an die Schwingungspeaks sind in Abbildung 8.13 zusammengefasst. Bei den beiden dickeren LaPt_5 -Filmen (10.0 und 12.0 u.c.) lässt sich außerdem noch ein vierter Schwingungspeak in Abbildung 8.12 erahnen, der aufgrund seiner spektralen Lage in der Nähe der Abschneidekante des Kantenfilters von diesem beeinflusst und daher nicht vollständig aufgelöst wird. In der weiteren quantitativen Analyse wird dieser daher nicht weiter betrachtet, da zu diesem Schwingungspeak lediglich Spekulationen angestellt werden können.

Aus der Entwicklung der individuellen Untergrund-normierten Spektralgewichte (Abbildung 8.13(d) und (e)) der einzelnen Schwingungspeaks gegenüber der Dicke der intermetallischen LaPt_5 -Filme lassen sich die Schwingungspeaks verschiedenen Tiefenbereichen innerhalb der Filme zuweisen. Aus Überlegungen bezüglich der Gruppentheorie hinsichtlich der mit Raman-Spektroskopie messbaren Schwingungsmoden aus Tabelle 7.2 aus Abschnitt 7.3 sollte das Volumen des LaPt_5 -Films mit der Punktsymmetrie D_{6h} lediglich eine Schwingungsmoden aufweisen und im oberflächennahe Bereich aufgrund der Reduzierung der Punktsymmetrie zu C_{6v} zusätzlich vier weitere Schwingungsmoden in der verwendeten experimentellen Anordnung aus Abschnitt 7.2 auftreten. Im Experiment hingegen können lediglich nur drei bis vier Schwingungsmoden beobachtet werden, so dass zur Zuordnung von Schwingungsmoden zu den einzelnen Schwingungspeaks in den Spektren mehrere Überlegungen nötig sind.

Die Zuordnung der Schwingungspeaks zum Volumen oder dem oberflächennahen Bereich erfolgt daher zunächst aus der reinen Intensitätsabhängigkeit der jeweiligen Schwingungspeaks aus Abbildung 8.13(d) und (e). Für den Schwingungspeak V1 nimmt die Intensität mit steigender LaPt_5 -Filmdicke stetig zu, so dass es nahe liegt, die Mode V1 mit der Volumenmode des

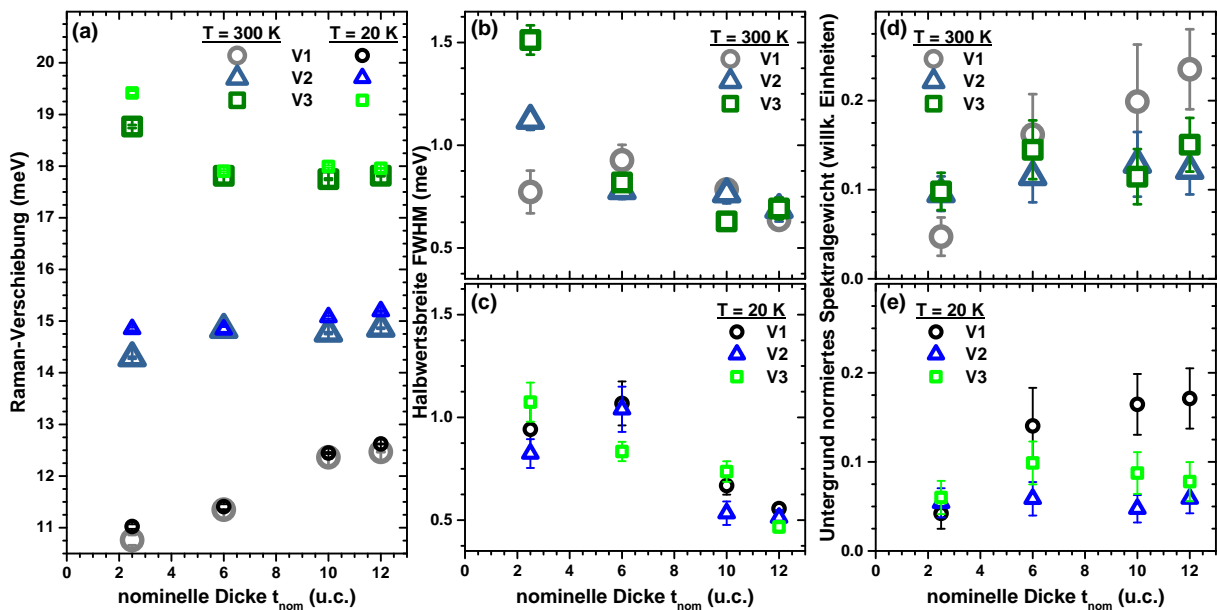


Abbildung 8.13: Erhaltene Parameter aus der Anpassung von Gauß-Profilen an die jeweiligen Schwingungsmoden der einzelnen Raman-Spektren bei den zwei Temperaturen aus Abbildung 8.12 bei den verschiedenen Filmdicken von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. (a) Raman-Verschiebung in Abhängigkeit von der Filmdicke, (b) und (c) Halbwertsbreite der Schwingungsmoden V1 bis V3 und (d) und (e) das Untergrund-normierte Spektralgewicht der jeweiligen Schwingungsmoden.

LaPt_5 -Films zu bezeichnen. Dies wird auch dadurch bekräftigt, dass das Spektralgewicht dieser Schwingungsmoden bei den größten gemessenen LaPt_5 -Filmdicken am größten ist, gegenüber den beiden anderen Schwingungspeaks V2 und V3. Je größer die Filmdicke desto mehr Streuzentren stehen im Volumen des Films für den Raman-Effekt zur Verfügung und desto stärker nimmt das Spektralgewicht der Schwingungsmoden in den zugehörigen Spektren zu. Dies zeigt sich außerdem auch bei dem ermittelten Wert für das Spektralgewicht der 2.5 u.c. dicken LaPt_5 -Probe, da das Spektralgewicht für diese Filmdicke den kleinsten Wert aufweist aufgrund des verschwindenden Anteils des Volumens in diesem Dickenbereich. Dies gilt dabei nur für den betrachteten Bereich aus Abbildung 8.13, da bei LaPt_5 -Filmdicken unterhalb einer gewissen Dickenbegrenzung kein Filmvolumen mehr vorhanden ist, sondern lediglich die Oberfläche übrig bleibt oder der blanke $\text{Pt}(111)$ -Kristall.

Die beiden anderen in die Auswertung aufgenommenen Schwingungspeaks V2 und V3 besitzen auf dem betrachteten Bereich der LaPt_5 -Filmdicke eine nahezu konstante Intensität innerhalb der aus den Anpassungen bestimmten Fehlerbalken, so dass diese beiden Schwingungsmoden aus dem oberflächennahen Bereich der LaPt_5 -Filme stammen müssen. Dies folgt ebenfalls aus einer intuitiven Überlegung zur Entwicklung des LaPt_5 -Films auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat, da der Anteil der verfügbaren Streuzentren für den Raman-Effekt in dem oberflächennahen Bereich unabhängig vom wachsenden Volumen mit der zunehmenden Filmdicke gleich bleibt. Streng genommen gilt dies bis zu einem kleinsten vorkommenden LaPt_5 -Film von einer Einheitszelle (1.0 u.c.), der im Fall der $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung mittels Raman-Spektroskopie nicht untersucht wurde.

Um die oben vorgenommene Zuordnung der einzelnen Schwingungspeaks zu überprüfen, wurden polarisationsabhängige Raman-Spektren zu jeder LaPt_5 -Filmdicke aufgenommen, da nicht jeder Schwingungspeak aufgrund von gruppentheoretischen Überlegungen (Abschnitt 7.3) in beiden Polarisationskonfigurationen (vv und vh) gleichzeitig Intensität besitzen kann (siehe dazu Tabelle 7.2). Für die LaPt_5 -Legierung mit der größten gemessenen Filmdicke (12.0 u.c.) sind in Abbildung 8.14 exemplarisch die polarisationsabhängigen Raman-Spektren bei den beiden Temperaturen dargestellt. Für die anderen gemessenen Filmdicken ergaben sich polarisationsabhängige Spektren, die das gleiche Verhalten wie die hier gezeigten Spektren zeigten.

Das Volumen der LaPt_5 -Filme mit der Symmetrie D_{6h} sollte nur eine Raman-aktive Mode E_{2g}

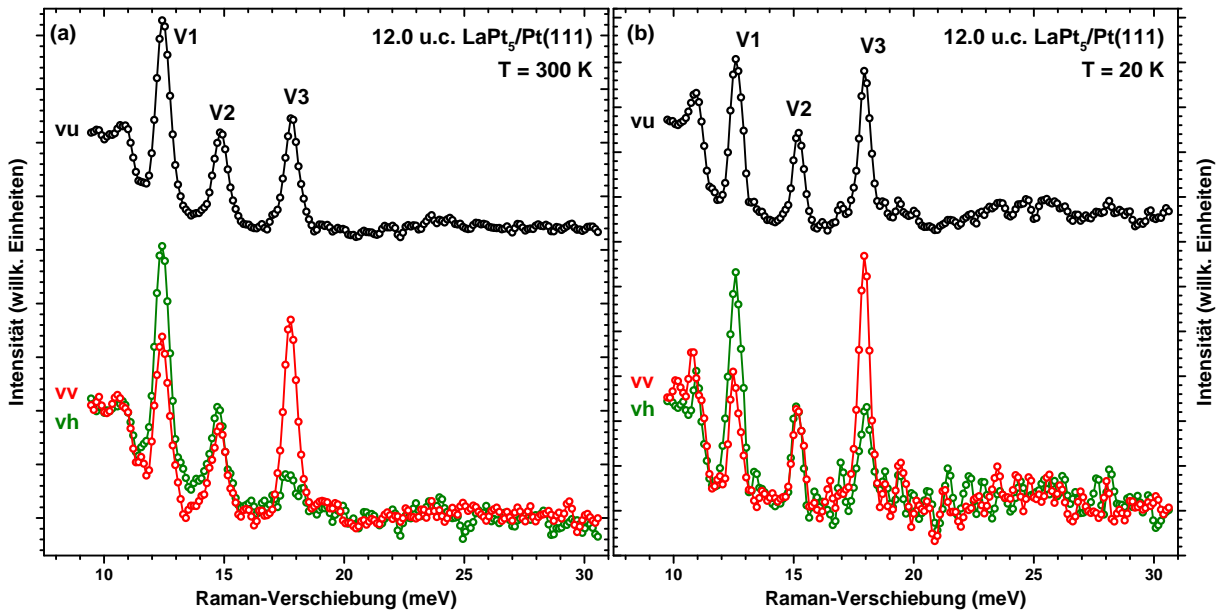


Abbildung 8.14: Raman-Spektren einer 12.0 u.c. dicken $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung in den verschiedenen Polarisationskonfigurationen (vu , vv und vh). Die Spektren wurden (a) bei Raumtemperatur ($T = 300\text{ K}$) und (b) bei tiefer Temperatur ($T = 20\text{ K}$) aufgenommen. Die Bestimmung der sichtbaren Schwingungsmoden $V1$ bis $V3$ erfolgt aus dem Verhalten bei den Polarisationskonfigurationen.

aufweisen. Diese E_{2g} -Mode besitzt in ihren zugehörigen Raman-Tensoren (Gleichung (7.18)) sowohl diagonal als auch außerdiagonal Elemente, so dass sie in beiden Polarisationskonfigurationen vv und vh messbar ist. Im Experiment trifft dieses Verhalten auf die beiden Schwingungspeaks $V1$ und $V2$ zu (siehe Abbildung 8.14(a) und (b)). Zusammen mit den zuvor beschriebenen Intensitätsabhängigkeiten der beiden Peaks bezüglich der LaPt_5 -Filmdicke kommt daher lediglich die Schwingungsmode $V1$ als Volumenmode in Frage, so dass die Mode $V1$ im Folgenden mit einer E_{2g} -Mode bezeichnet werden kann. Für den Schwingungspeak $V2$ mit seinem eher konstanten Spektralgewicht in Abhängigkeit von der LaPt_5 -Filmdicke muss eine andere Ursache gefunden werden.

Aufgrund der reduzierten Symmetrie von C_{6v} an der Oberfläche der LaPt_5 -Filme sind zusätzliche Raman-aktive Schwingungsmoden erlaubt. Der Schwingungspeak $V2$ erhält daher die Zuweisung als E_2 -Mode, die aus der Intensitätsabhängigkeit von der Dicke der LaPt_5 -Filme dem oberflächennahen Bereich mit einer reduzierten Symmetrie von C_{6v} und den Auswahlkriterien der Polarisationsabhängigkeit zugewiesen wird.

Die Mode A_1 ist nur in der Polarisationskonfiguration vv sichtbar und trifft daher auf die Schwingungsmode $V3$ zu, die im Folgenden als A_1 -Mode geführt wird. Aus der Betrachtung der Gruppentheorie sollten jedoch insgesamt fünf Moden mittels Raman-Spektroskopie messbar sein. Die noch zu erwartenden Schwingungsmoden (eine A_1 - und eine E_2 -Mode) aus dem oberflächennahen Bereich besitzen entweder eine kleinere spektrale Position unterhalb einer Raman-Verschiebung von 9.3 meV oder weisen eine sehr geringe Intensität unterhalb der vorhandenen Nachweisgrenze auf.

Zusätzlich lassen sich noch einige bemerkenswerte Aussagen zu den einzelnen Schwingungspeaks treffen, indem die durch die Anpassung von Gauß-Profilen erhaltenen Werte für die Halbwertsbreite und die spektrale Position der Peaks in Abhängigkeit von der LaPt_5 -Filmdicke betrachtet werden. Die Halbwertsbreite der einzelnen Schwingungspeaks ist dazu in Abbildung 8.13(b) und (c) bei den beiden gemessenen Temperaturen dargestellt. Für alle drei beobachteten Schwingungspeaks $V1$ bis $V3$ nimmt die Halbwertsbreite innerhalb der ermittelten Fehlerbalken mit zunehmender Filmdicke ab. Dies kann damit erklärt werden, dass die atomare Struktur der LaPt_5 -Filme mit zunehmender Filmdicke eine immer besser werdende Ordnung innerhalb der Filme aufweist. Dies zeigen bereits die aufgenommenen LEED-Bilder der unterschiedlichen Pha-

sen in dem untersuchten Dickenbereich mit den mit der LaPt_5 -Filmdicke immer schärfer werdenden Beugungsreflexen im LEED aus Abbildung 8.2.

Die erhaltene spektrale Position der einzelnen Schwingungspeaks aus den Anpassungen mit Gauß-Profilen ist in Abbildung 8.13(a) dargestellt. Dabei erkennt man, dass die Energieposition der Raman-Verschiebung von V1 mit zunehmender Filmdicke zunimmt. Dies kann im Zusammenhang mit der abnehmenden Gitterkonstante gegenüber der LaPt_5 -Filmdicke aus Abschnitt 8.3 verstanden werden. Einen deutlicheren Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und der Raman-Verschiebung der jeweiligen Schwingungspeaks zeigt die isostrukturelle Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$, da dort eine größere Anzahl an Legierungsdicken betrachtet wurde (Abschnitt 9.4.1). Bei den anderen beiden Schwingungspeaks V2 und V3 von der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ bleibt die spektrale Position der Raman-Verschiebung annähernd konstant, lediglich V3 weist für kleine Filmdicken von 2.5 u.c. eine größere Raman-Verschiebung auf. In Abhängigkeit von der Temperatur folgen die Werte für die Raman-Verschiebung jedes einzelnen Schwingungspeaks dem Bild eines Oszillators mit thermisch induzierter Dämpfung, da mit abnehmender Temperatur die Raman-Verschiebung einen größeren Wert annimmt [296].

Mit den in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse lassen sich die komplexeren Raman-Spektren von der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ aus Abschnitt 9.4 mit dem entwickelten Auswerteverfahren wesentlich leichter auswerten. Dies basiert zum einen darauf, dass bei der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ mit zusätzlichen elektronischen Übergängen zu rechnen ist und zum anderen bei einer Überlappung der spektralen Positionen von elektronischen Übergängen und Schwingungspeaks die Auswertung erschwert wird.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zu $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$

Das Ziel des vorliegenden Kapitels bestand darin, die isostrukturellen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ in einem großen Dickenbereich im Vergleich zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ nachzuweisen. Im Fall einer strukturellen Übereinstimmung zwischen den beiden Oberflächenlegierungen kann $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ dazu verwendet werden die induzierten Phänomene der $4f$ -Elektronen bezüglich des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens bei $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ gegenüber anderen Effekten abzugrenzen, da bei den La-Atomen in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ keine $4f$ -Elektronen vorhanden sind.

Ein erster Schritt zur strukturellen Charakterisierung der Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ stellte die Präparation der La-Pt(111)-Oberflächenverbindung dar. Durch die Variation der Menge der aufgedampften La-Atome auf die zuvor gesäuberte Pt(111)-Oberfläche und anschließendes Heizen konnten unterschiedlich dicke Filme der Oberflächenlegierung strukturell und elektronisch untersucht werden. Dabei wurde die abgeschiedene Menge der La-Atome zuvor mit einer Quarzmikrowaage bestimmt, um den hergestellten Filmen eine Legierungsdicke zuzuweisen. Die Sauberkeit der hergestellten Proben wurde während der Präparation mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie überwacht und aus dem Verhalten der La- und Pt-Peaks in den zugehörigen Auger-Spektren konnte eine Legierungsbildung nachgewiesen werden. Mithilfe eines geeigneten Strukturmodells, bei dem die Elementverteilung in der gebildeten Legierung und dem unterliegenden Pt(111)-Substrat explizit berücksichtigt wurde, konnte außerdem die Stöchiometrie der resultierenden Legierungsfilm aus den dickenabhängigen Auger-Intensitäten der La- und Pt-Peaks zu LaPt_5 bestimmt werden. Für die Struktur der Filme wurde daher die hexagonale CaCu_5 -Struktur angenommen. Zusätzlich zeigte sich aus dickenabhängigen AES-Messungen eine erhöhte Pt-Konzentration an der Oberfläche der LaPt_5 -Filme. Die Frage nach dem exakten atomaren Aufbau der Terminierungslage, insbesondere ob die Abschlusslage entweder aus einer Pt_3 -Kagomé-Lage oder einer vollständigen Pt(111)-Lage, bei der die Kagomé-Lage mit zusätzlichen Pt-Atomen in den Löchern der Kagomé-Struktur gefüllt ist, besteht, konnte aus den AES-Daten dabei nicht endgültig beantwortet werden.

Eine weitere Möglichkeit die hergestellten Proben hinsichtlich der Struktur zu untersuchen, stell-

te die Aufnahme von LEED-Daten dar. Dabei konnten in dem untersuchten Filmdickenbereich insgesamt sechs verschiedene LEED-Phasen identifiziert werden, deren Oberflächenrekonstruktionen sich in einigen Dickenbereichen der gebildeten Legierung überlappten. Durch die Gitterfehlpassung von $\text{Pt}(111)$ und den LaPt_5 -Filmen unterschiedlicher Legierungsdicke variiert zudem die Rotationsausrichtung des Überstrukturgitters der Filme in Bezug auf das Gitter des $\text{Pt}(111)$ -Substrats und schlägt sich dementsprechend in der lateralen Gitterkonstante nieder. Ein konsistentes Verhalten der lateralen Gitterkonstante wurde bereits für die Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ beobachtet [4, 9]. Zur Bestätigung der angenommenen Struktur aus den AES-Daten wurde eine LEED-IV-Studie an unterschiedlich dicken LaPt_5 -Filmen durchgeführt. Ein Vergleich von experimentellen IV-Kurven über den gesamten Dickenbereich bestätigt, dass die verschiedenen LEED-Phasen dieselbe Kristallstruktur besitzen. Um eine genauere Anordnung der La- und Pt-Atome in den Filmen und eine abschließende Aussage über die Terminierungslage zu erhalten, wurde eine verfeinerte LEED-IV-Studie an einer $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ Oberflächenlegierung mit einer nominellen Dicke des LaPt_5 -Films von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c. durchgeführt. Diese Analyse ergab dabei eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten IV-Kurven für das Strukturmodell mit der Annahme eines LaPt_5 -Films in der CaCu_5 -Struktur mit einer Pt-terminierten Oberfläche. Die Oberfläche, die den besten R-Faktor nach Pendry zeigte ($R_{\text{P}} = 0.0838$), wies in diesem Zusammenhang zusätzliche Pt-Atome in den Löchern der Kagomé-Lage auf, die zudem noch aus der Oberfläche hinausragten. Die direkt unterhalb der zusätzlichen Pt-Atomen liegenden La-Atome sind gegenüber den Pt-Atomen aus der LaPt_2 -Schicht um denselben Wert mit entgegengesetztem Vorzeichen in z -Richtung verschoben. In Bezug auf die isostrukturelle intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ wurde dasselbe Verhalten für die Ce-Atome in der obersten CePt_2 -Lage beobachtet [4, 171]. Auf diese Weise kann die Robustheit der $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ Oberflächenlegierungen unterschiedlicher Filmdicke gegenüber Restgasmolekülen des Vakuums erklärt werden. Außerdem werden damit die isostrukturellen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ gegenüber der komplexeren intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bestätigt und die Oberflächenterminierung stimmte zudem mit der theoretischen Modellierung der Oberfläche von P. Tereshchuk *et al.* [255] aus einer DFT+U Studie überein.

Eine angemessene Behandlung zur Auswertung der mit der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie erzielten elektronischen Eigenschaften erforderte die Kenntnis der Kristallstruktur der LaPt_5 -Filme auf dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat. Insbesondere um die beobachteten Schwingungspeaks einer Raman-aktiven Schwingungsmode in dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau zuzuweisen. Dabei half die zuvor durchgeführte Strukturbestimmung mit LEED-IV, da die Symmetrie von D_{6h} im Volumen der LaPt_5 -Filme durch die nicht-periodische Fortsetzung an der Oberfläche durch die veränderte Abschlusslage die Symmetrie zu C_{6v} reduziert und somit zusätzliche Raman-Moden aktiv sein können, im Vergleich zur einzigen Schwingungsmode des LaPt_5 -Filmvolumens. Aus der Intensitätsentwicklung der Schwingungspeaks im Zusammenhang mit Überlegungen aus der Gruppentheorie hinsichtlich der messbaren Schwingungsmoden des verwendeten Messaufbaus in nahezu Rückstreugeometrie konnten den einzelnen Peaks in den Raman-Spektren ihre zugehörige Schwingungsmode zugewiesen werden. Dabei wurde dem Schwingungspeak V1 die Volumenmode E_{2g} und den beiden anderen Schwingungspeaks V2 und V3 die oberflächennahen Schwingungsmoden E_2 und A_1 zugewiesen. Mit den im Zuge der Schwingungscharakterisierung der Moden von $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ entwickelten Auswertestrategie können bei der elektronisch komplexeren intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ die Beiträge der induzierten Kristallfeldaufspaltung der $4f$ -Elektronen der Ce-Atome wesentlich einfacher identifiziert werden.

Wachstum, atomare Struktur, sowie elektronische und magnetische Eigenschaften des Kondo- und Schwerfermionensystems CePt₅/Pt(111)

Inhalt

9.1	Präparation der CePt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung	143
9.2	Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm	144
9.3	Strukturbestimmung der CePt₅-Filme mit LEED-IV	147
9.3.1	Übersicht über die Strukturmodelle und den Startparametern	148
9.3.2	Resultat der LEED-IV-Studie an CePt ₅ /Pt(111)	149
9.4	in situ Raman-Spektroskopie an CePt₅/Pt(111)	153
9.4.1	Schwingungsmoden von CePt ₅ /Pt(111)	155
9.4.2	Elektronische Übergänge von CePt ₅ /Pt(111)	159
9.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie an CePt₅/Pt(111)	163
9.5.1	Ce-Valenz in Abhängigkeit von der CePt ₅ -Filmdicke	164
9.5.2	Inverse Ce 4 <i>f</i> Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen	168
9.5.3	Der Schwerfermionen-Zustand bei tiefen Temperaturen - Nachweis des Magnetfeld-induzierten metamagnetischen Lifshitz-Übergangs	174
9.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zu CePt₅/Pt(111)	178

Materialsysteme, die auf der Basis von Übergangsmetallen aufgebaut sind und mit einer definierten Konzentration an Seltenen Erd-Atomen kombiniert werden, zeigen bei der Bildung von atomar geordneten Oberflächenlegierungen interessante Eigenschaften aufgrund der Wechselwirkung der lokalisierten 4*f*-Elektronen der Seltenen Erden und den *d*-Elektronen der Übergangsmetalle. Die sogenannte Hybridisierung zwischen den 4*f*- und den *d*-Elektronen führt im Fall von ausreichend tiefen Temperaturen zum Kondo-Effekt und bei wesentlich tieferen Temperaturen zur Ausbildung von kohärenten Quasiteilchen, den sogenannten Schweren Fermionen in diesen Kondo-Gitter-Materialien [4, 7, 11].

Ein geeignetes Materialsystem, um die Auswirkungen der Hybridisierung auf die relevanten Energieskalen der konkurrierenden Wechselwirkungen in diesen Kondo- und Schwerfermionenmaterialien zu bestimmen, bietet die von J. Tang *et al.* [269] erstmals im Jahr 1993 veröffentlichte

Oberflächenverbindung Ce-Pt(111), deren genauere chemische Zusammensetzung erst in darauffolgenden Jahren zu CePt₅/Pt(111) bestimmt werden konnte. Seit diesem Zeitpunkt der ersten Präparation von CePt₅/Pt(111) wurde diese intermetallische Oberflächenlegierung mehrfach mit oberflächensensitiven experimentellen Analysemethoden hinsichtlich der atomaren Struktur, sowie den elektronischen und magnetischen Eigenschaften mit der Beugung von langsamen Elektronen (LEED) [4, 8–10, 114, 216, 266, 270–274, 297–299], der Methode LEED-IV [4, 171, 216], der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) [4, 9], der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [269, 273, 297], der Photoelektronenspektroskopie (PES) [6–8, 10, 114, 266, 300], mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und mit seiner abgeleiteten Methode des Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) [4, 9, 11, 216, 298, 299] bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken auf dem Pt(111)-Substrat und unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Neben der Photoelektronenspektroskopie, die hauptsächlich zur Charakterisierung von CePt₅/Pt(111) als ein Kondo- und Schwerfermionensystem beigetragen hat [6–8, 10, 114, 266, 301], lieferten die oberflächensensitiven Element- und Orbital-spezifischen Analysemethoden XAS und XMCD in den vergangenen Jahren einen Beitrag zur korrekten Klassifizierung [4, 9, 11, 216, 298, 299]. Von der theoretischen Seite wurde außerdem ein Magnetfeld-induzierter metamagnetische Lifshitz-Übergang für dieses Materialsystem vorausgesagt [64, 91, 92], der sich bei ausreichend tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern durch die Methode des XMCD an diesen ultra-dünnen Legierungsschichten nachweisen lassen sollte, um die Bildung von kohärenten Schweren Fermionen zusätzlich zu bestätigen (siehe insbesondere Abschnitt 2.4 aus Kapitel 2).

Die Klassifizierung von CePt₅/Pt(111) zur zugehörigen Materialklasse der Schweren Fermionen konnte dabei bisher lediglich nur anhand einer charakteristischen CePt₅-Filmdicke von $t_{\text{nom}} \approx 4.0$ u.c. vorgenommen werden [4, 6, 7, 10, 11] und soll in dieser Arbeit auf unterschiedliche CePt₅-Filmdicken erweitert werden. Hierbei stellen sich die zentralen Fragen, bei welchen CePt₅-Filmdicken auf dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat und ab welcher charakteristischen Temperatur bildet sich ein System aus Kondo-abgeschirmten Momenten und Schweren Fermionen aus? Insbesondere drängt sich die Frage auf, was passiert und welche physikalischen Eigenschaften ändern sich, wenn man das Oberflächensystem von der drei-Dimensionalität der Filme in die zwei-Dimensionalität, die bei einer charakteristischen Filmdicke von 1.0 u.c. erhalten wird, treibt oder im Gegensatz dazu zu sehr dicken Legierungsfilm übergeht und schließlich Volumen-artige Eigenschaften erhalten sollte, die bekannter Weise keine Anzeichen eines Kondo-Verhaltens oder eine Ausbildung von Schweren Fermionen in polykristallinen Proben gezeigt haben [302, 303]. Lässt sich in diesen beiden Grenzfällen immer noch ein Kondo- und Schwerfermionenverhalten, wie es CePt₅-Filme mittlerer Dicke aufweisen, nachweisen oder bricht die Kondo-Wechselwirkung zwischen den $4f$ -Elektronen und den d -Elektronen der Übergangsmetalle zusammen? Können die hervorgerufenen Phänomene der $4f$ -Elektronen der Ce-Atome auf bestimmte Regionen in den Filmen aufgrund von lokal veränderter Symmetrien der chemischen Umgebung zurückgeführt werden?

Erste Versuch dahingehend mittels der Rastertunnelmikroskopie (RTM) und der Rastertunnelspektroskopie (RTS) schlugen fehl aufgrund eines zu großen Auflösungsvermögens des verwendeten Mikroskops und den strukturellen Gegebenheiten an der Oberfläche der Filme [274]. Die Hybridisierung bzw. die Ce-Valenz, die auf die chemische Umgebung, in der sich die Ce-Atome befinden, zurückgeführt werden kann, spielt dabei eine entscheidende Rolle, da sie stark von der vor dem Legieren bereitgestellten Menge an Ce-Atomen abhängt [4, 9, 269], so dass die CePt₅-Filmdicke aufgrund der Gitterfehlpassung des CePt₅-Films auf dem Pt(111)-Substrat als nicht-thermischer Kontrollparameter für elektronische und magnetische Eigenschaften fungieren kann.

In diesem Kapitel wird die intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) hinsichtlich den strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Die Grundlage der spektroskopischen Untersuchungen an CePt₅/Pt(111) mit unterschiedlicher CePt₅-Filmdicke auf dem Pt(111)-Substrat bildet ein zuverlässiges, sauberes und reproduzierbares Probenherstellungsverfahren, das in Abschnitt 9.1 vorgestellt wird. Während der einzelnen Präparationsschritte wurde die Beschaffenheit der Oberflächen mit LEED überwacht. Das Beugungs-

bild im LEED hängt dabei stark von der vor dem Legierungsprozess bereitgestellten Menge an Ce-Atomen auf dem Pt(111)-Substrat ab, so dass auf eine Abbildung der unterschiedlich ausgebildeten Oberflächenrekonstruktionen in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke in einem LEED-Phasendiagramm in Abschnitt 9.2 nicht verzichtet werden konnte. Mit dem LEED-Phasendiagramm können sofort strukturelle Gemeinsamkeiten zur isostrukturellen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ aus dem vorherigen Kapitel 8 erkannt werden. Außerdem kann damit die Entwicklung der lateralen Gitterkonstante a in Abhängigkeit von der gebildeten Legierungs- bzw. Filmdicke aufgrund von Gitterrelaxationen betrachtet werden und zugleich stellt das Phasendiagramm eine direkte Vergleichsmöglichkeit zu älteren wissenschaftlichen Veröffentlichungen über $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bereit, falls dort ein entsprechendes LEED-Bild angegeben wurde.

Um die erzielten experimentellen Ergebnisse bezüglich der elektronischen und magnetischen Eigenschaften, die sich zudem stark auf Annahmen hinsichtlich der atomaren Struktur stützen, zu interpretieren, war eine detaillierte strukturelle Charakterisierung der CePt_5 -Filme erforderlich. Dazu wird in Abschnitt 9.3 eine quantitative LEED-IV-Analyse vorgestellt, die die Bildung einer geordneten CePt_5 -Legierung bestätigt, mit einer zusätzlichen Modifikation der Oberflächenterminierung im Vergleich zu einer einfachen Fortführung des Volumens des Films. Auf dieser strukturellen Basis konnten den auftretenden Peaks in den aufgenommenen Spektren der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie an unterschiedlich dicken CePt_5 -Filmen, die in Abschnitt 9.4 vorgestellt werden, ihre Schwingungsmoden zugewiesen werden. Neben den Schwingungsmoden werden die beobachteten elektronischen Übergänge, die Kristallfeldanregungen des Ce $4f$ Elektrons entsprechen, in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke und im Vergleich zur isostrukturellen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ im selben Abschnitt diskutiert. Zum Abschluss des Kapitels von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ werden unterschiedlich dicke CePt_5 -Filme bezüglich der magnetischen Eigenschaften mittels XAS und XMCD in Abschnitt 9.5 untersucht. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Ce-Valenz, die ein individuelles Verhalten gegenüber der CePt_5 -Filmdicke zeigt, gelegt, bevor sich eine detaillierte Analyse der anisotropen inversen Ce $4f$ Suszeptibilität anschließt. In der Diskussion zur Temperatur-abhängigen anisotropen inversen Suszeptibilität wird dabei sowohl auf das hexagonale Kristallfeld, die RKKY-Wechselwirkung, die abgeschirmten effektiven magnetischen Momente durch die Kondo-Wechselwirkung als auch auf Signaturen des Übergangs zu einem kohärenten Schwerfermionen-Zustand in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke eingegangen. Zusätzlich zu den ausschließlich bei tiefen Temperaturen betrachteten χ^{-1} -Kurven werden Magnetisierungskurven analysiert, um den prognostizierten Magnetfeld-induzierten metamagnetischen Lifshitz-Übergang in Bezug auf eine renormalisierte Bandstruktur für $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ nachzuweisen. Am Ende des Kapitels schließt sich in Abschnitt 9.6 eine kurze Zusammenfassung der bemerkenswerten strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ an.

9.1 Präparation der $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung

Die Präparation der intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ erfolgte analog zu den in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren für dieses Materialsystem [4, 7, 9, 171, 219, 266, 269–272]. Als Substrat diente der Pt(111)-Kristall, der schon für die Präparation der intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ verwendet wurde. Die Oberfläche des Pt(111)-Substrats wurde dabei mit wiederholten Zyklen aus Sputtern mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von $E = 1.0$ keV und einem anschließenden Tempern auf eine Temperatur von $T = 1170$ K für einige Minuten von Adsorbaten oder früheren Präparationsrückständen befreit. Mit dem Aufheizen auf eine Temperatur von $T = 1170$ K wurde eine glatte und defektfreie Oberfläche erzielt. Die Temperatur des Pt(111)-Kristalls wurde dabei mit einem Infrarot-Pyrometer gemessen. Auf eine Behandlung des Kristalls unter Sauerstoffatmosphäre, um Kohlenstoffverunreinigungen des Pt(111)-Kristalls zu entfernen [273, 274], wurde verzichtet, da der Ce-Verdampfer nicht von der Präparationskammer abgeschottet werden konnte und somit die Gefahr bestand, dass das Ce im Verdampfer oxidiert und damit die Qualität der erzielten $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierungen mindert. Stattdessen wurden die Sputter- und Heizzyklen mehr-

mals bei immer kürzer werdenden Sputterzeiten wiederholt, bis keine Signaturen von Kohlenstoff oder Sauerstoff im LEED oder AES detektierbar waren.

Bevor das Ce auf die Pt(111)-Oberfläche aufgedampft werden konnte, wurde die wassergekühlte Quarzmikrowaage an die Probenposition gefahren, um eine reproduzierbare Kalibrierung der Ce-Menge zu erhalten. Ce (Reinheit 99.95 %, MaTeck GmbH) wurde aus einem gründlich ausgegasteten Wolfram-Tiegel mit einem handelsüblichen wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3i) auf die Quarzmikrowaage aufgedampft und aus dem Frequenzgradienten die erforderliche Zeit zum Bedampfen der Pt(111)-Oberfläche über Gleichung (4.4) bestimmt. Die Zeit zum Bedampfen der Ce-Atome auf das Substrat sollte, genauso wie bei der LaPt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung, so kurz wie möglich gehalten werden, um Kontaminationen der Oberfläche durch Restgasmoleküle zu minimieren. Das Ce, in der nötigen Menge für die gewünschte Filmdicke der CePt₅/Pt(111)-Legierung, wurde anschließend auf das bis Raumtemperatur abgekühlten Pt(111)-Substrat aufgedampft.

Durch ein erneutes Erhitzen des Kristalls auf eine Temperatur von $T \approx 920$ K für 5 bis 10 min können sich die Ce-Atome energetisch günstig im Pt(111)-Substrat anlagern. Die Ce-Atome legieren in den Pt(111)-Kristall und bilden die intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111), die bemerkenswert inert gegenüber einem erhöhten Restgasdruck ist. Nach dem Abkühlen der gesamten Probe auf Raumtemperatur konnte die Qualität der erhaltenen CePt₅/Pt(111)-Legierungen hinsichtlich Kohlenstoff- und Sauerstoff-Verunreinigungen mit LEED und AES überprüft werden, bevor sie zu weiteren Charakterisierungen verwendet wurden. Zudem kann bereits anhand des LEED-Bildes eine Abschätzung der nominellen CePt₅-Filmdicke auf dem Pt(111)-Substrat erhalten werden, da die CePt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierungen im LEED-Phasendiagramm eine große Anzahl unterschiedlicher Oberflächenrekonstruktionen aufweisen [4, 9, 272, 274]. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Phasen wird im nächsten Abschnitt bereitgestellt.

9.2 Klassifizierung der auftretenden strukturellen Phasen im LEED-Phasendiagramm

Dieser Abschnitt stellt lediglich eine kurze Zusammenfassung der in der Literatur [4, 9, 269–272, 274] beobachteten strukturellen Oberflächenrekonstruktionen dar, die mit den Präparationsprozessen aus dem vorherigen Abschnitt erhalten werden können. Zudem soll diese Zusammenstellung der LEED-Bilder, die bei einer Elektronenenergie von 63 eV aufgenommen wurden, einen direkten Vergleich zu der im vorherigen Kapitel vorgestellten intermetallischen Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111), bei der lediglich die 4*f*-Elektronen fehlen im Vergleich zu CePt₅/Pt(111), ermöglichen. Wie bei der intermetallischen Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) koexistieren auch im LEED-Phasendiagramm von CePt₅/Pt(111) in einigen Bereichen der CePt₅-Filmdicke unterschiedliche Phasen gleichzeitig, so dass in der folgenden Zusammenfassung jede einzelne Phase kurz beschrieben wird, die in der vorliegenden Arbeit im Dickenbereich von 0 u.c. < t_{nom} < 18.0 u.c. erzielt werden konnte. Die insgesamt sieben verschiedenen Phasen, zwischen denen anhand der LEED-Bilder in Abbildung 9.1 unterschieden werden kann, hängen von der bereitgestellten Menge der Ce-Atome vor dem Legierungsprozess ab. Analog zum LEED-Phasendiagramm von LaPt₅/Pt(111) aus Abschnitt 8.3 werden dazu in einem Viertel eines jeden LEED-Bildes in Abbildung 9.1 die Beugungsreflexe, die den einzelnen Phasen zugeordnet werden können, mit einem Farbcode versehen. Auf diese Weise erhält man sofort Zugriff auf koexistierende Phasen in den LEED-Bildern unterschiedlicher CePt₅-Filmdicke.

Anhand der Literatur zu der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) lassen sich unterschiedliche Bezeichnungen für die jeweiligen Phasen finden, deren Nomenklaturen sich zum Teil unterscheiden und in der Vergangenheit zu inkonsistenten Ergebnissen führten. Eine ausführliche Diskussion darüber wurde von C. Praetorius in seiner Dissertation [4] bereitgestellt. Zudem lieferte er eine erste vollständige und konsistente Zusammenstellung der sieben verschiedenen Phasen, die im LEED im Bereich der nominellen CePt₅-Filmdicke von $t_{\text{nom}} = 0 \dots 15$ u.c. beobachtbar sind [4, 9]. Die in dem folgenden Abschnitt bei der Klassifizierung der jeweiligen Phase verwendeten

Bezeichnungen wurden zum größten Teil aus [9] entnommen.

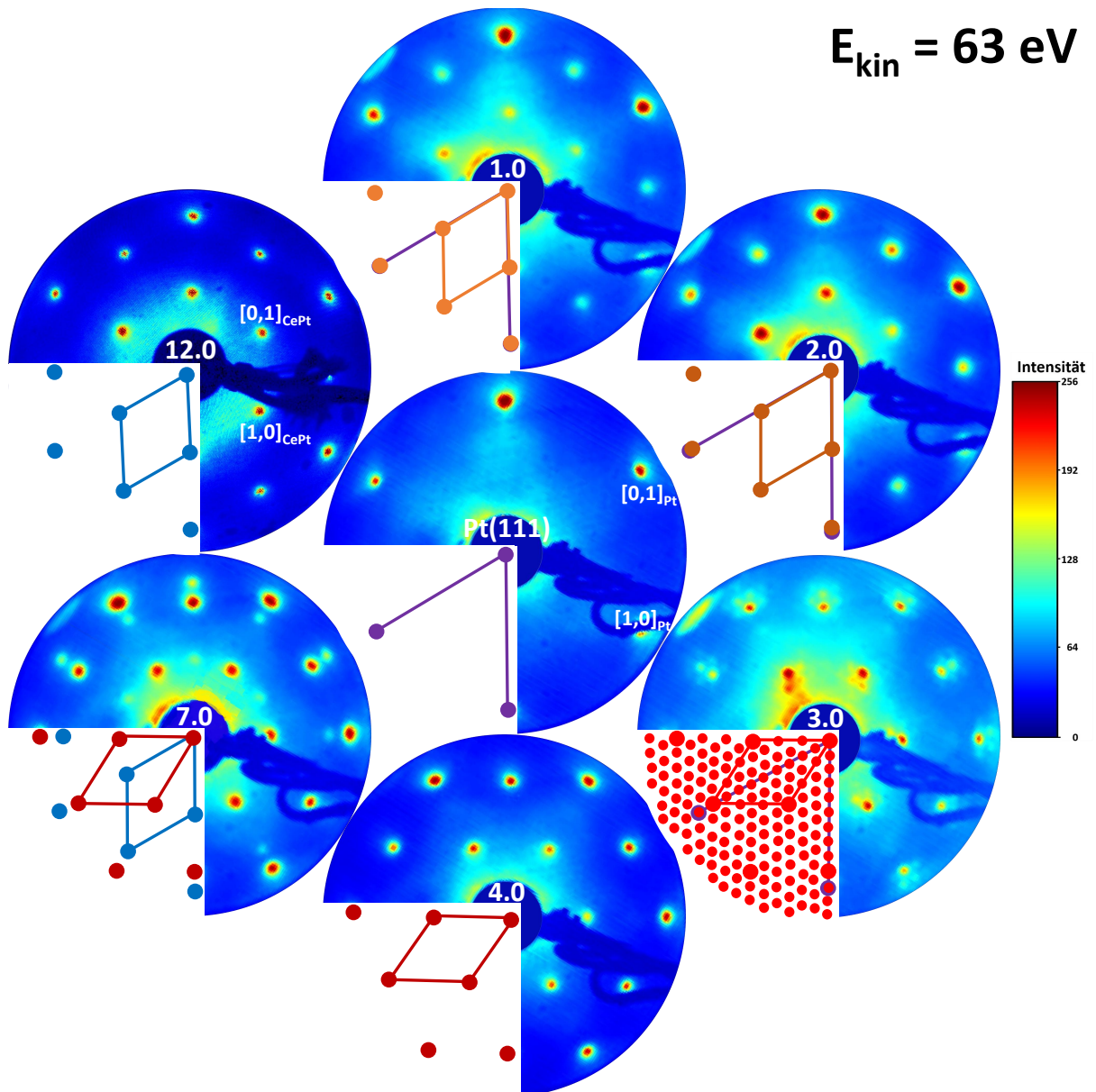


Abbildung 9.1: LEED-Phasendiagramm von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$. Zusammenstellung von LEED-Bildern von CePt_5 -Legierungsfilmen verschiedener Dicke auf $\text{Pt}(111)$ im Vergleich zum ursprünglichen (1×1) -Beugungsmuster des $\text{Pt}(111)$ -Substrats bei einer Elektronenenergie von $E_{\text{kin}} = 63 \text{ eV}$. Es können insgesamt sieben verschiedene Phasen in unterschiedlichen Bereichen der Filmstärke beobachtet werden. Die Ausrichtung der LEED-Beugungsbilder soll den glatten Übergang zwischen den koexistierenden Phasen veranschaulichen (Phasen sind mit verschiedenen Farben in einem Viertel des jeweiligen LEED-Bildes markiert). Die Legierungsdicken der LEED-Bilder betragen (a) reines $\text{Pt}(111)$ (Phase A), (b) $t_{\text{nom}} = 1.0 \text{ u.c.}$ (Phasen A, B_1), (c) $t_{\text{nom}} = 2.0 \text{ u.c.}$ (Phasen A, B_2), (d) $t_{\text{nom}} = 3.0 \text{ u.c.}$ (Phasen A, C_1), (e) $t_{\text{nom}} = 4.0 \text{ u.c.}$ (Phase C_2), (f) $t_{\text{nom}} = 7.0 \text{ u.c.}$ (Phasen C_2 , D) und (g) $t_{\text{nom}} = 12.0 \text{ u.c.}$ (Phase D).

$\text{Pt}(111)$ -Substrat

siehe Abschnitt 8.3 des LEED-Phasendiagramms von der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und nachfolgende Phase A

0 - 3.9 u.c. – Phase A – (1×1)

Die (1×1)-Rekonstruktion des Pt(111)-Substrats ist bis zu einer nominellen Filmdicke von $t_{\text{nom}} \lesssim 3.9$ u.c. der intermetallischen Oberflächenlegierungen CePt₅/Pt(111) auf den LEED-Bildern in Abbildung 9.1 zu erkennen und mit violetten Kreisen gekennzeichnet. Die zugehörigen Beugungsreflexe zeigen eine dreizählige Rotationssymmetrie (siehe Abschnitt 8.3 und Abschnitt 8.4.1) bei der Variation der Elektronenenergie im LEED und lassen sich daher von den sechszähligen Beugungsreflexen der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) unterscheiden. Die Abmessungen der Einheitszelle des Pt(111)-Substrats a_{Pt} lässt sich aus dem LEED-Bild aus Abbildung 9.1 zu $a_{\text{Pt}} = 2.775 \text{ \AA}$ extrahieren.

0.5 - 1.5 u.c. – Phase B₁ – (2×2)

Bei kleinen nominellen Ce-Bedeckungen und anschließender Legierungsbildung im Bereich von $0.5 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 1.5 \text{ u.c.}$ erscheinen sehr breite Beugungsreflexe des CePt₅-Films im LEED, die zudem eine schwache Intensität aufweisen und in der 2. Ordnung mit den Beugungsreflexen des Substrats zusammenfallen. Eine Auswertung der Gitterkonstanten aus der gebildeten Überstruktur führt zu $a_{\text{Film}} = 2 \cdot a_{\text{Pt}} = 5.55 \text{ \AA}$ [4, 9, 272, 274], so dass diese Phase B₁ mit einer (2×2)-Überstruktur angegeben werden kann. Die zugehörigen Beugungsreflexe sind in Abbildung 9.1 mit orangen Kreisen bei den LEED-Bildern, in denen sie auftreten, markiert.

1.5 - 2.5 u.c. – Phase B₂ – (1.98×1.98)

Eine weitere Erhöhung der Menge der Ce-Atome im Bereich von $1.5 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 2.5 \text{ u.c.}$ führt zu einer Phase B₂, deren Überstruktur mit (1.98×1.98) angegeben werden kann. Eine entsprechende Auswertung der Gitterkonstanten dieser Phase aus dem LEED-Bild in Abbildung 9.1 liefert einen Wert von $a = 5.50 \text{ \AA}$ [4, 9]. Die noch immer sehr breiten Beugungsreflexe des CePt₅-Films, die in diesem Dickenbereich der CePt₅-Filme nicht mehr mit den Beugungsreflexen des Pt(111)-Substrats zusammenfallen, entstehen nicht aufgrund einer Unordnung in den Filmen, sondern resultieren eher aus einer langreichweitigen Überstruktur mit einer Periodizität von 90 \AA , wie Studien mittels der Rastertunnelmikroskopie zeigen [270, 272, 274]. In Abbildung 9.1 sind die zugehörigen Beugungsreflexe in der Farbe dunkelorange gekennzeichnet, um sie gegenüber den orange eingezeichneten Beugungsreflexen aus Phase B₁ abzugrenzen.

2.5 - 3.9 u.c. – Phase C₁ – $(\frac{10}{9}\sqrt{3} \times \frac{10}{9}\sqrt{3})\text{R}30^\circ + (10 \times 10)$ Satelliten

Im Bereich von CePt₅-Filmdicken von $2.5 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 3.9 \text{ u.c.}$ bilden die CePt₅-Filme auf den LEED-Bildern eine Phase C₁ aus, deren Einheitszelle im Vergleich zur Oberflächeneinheitszelle des Substrats um einen Winkel von 30° gedreht ist. Die gebildete Überstruktur kann in diesem Bereich mit $(\frac{10}{9}\sqrt{3} \times \frac{10}{9}\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ mit zusätzlichen (10×10)-Satellitenreflexen angegeben werden [4, 270, 272, 274]. Die Intensität der Satelliten-Reflexe ist bei einer Dicke von $t_{\text{nom}} = 3.2$ u.c. am stärksten auf den LEED-Bildern zu erkennen. Im Bereich von $2.5 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} \lesssim 3.2 \text{ u.c.}$ nimmt die Intensität der Satelliten stetig zu und im Bereich $3.2 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} \lesssim 3.9 \text{ u.c.}$ wieder ab. Im Zusammenhang mit RTM-Messungen konnte diese Struktur durch ein Moiré-Gitter erklärt werden, das zu einer Wölbung der Oberfläche, die sich über mehrere Einheitszellen erstreckt, führt [4, 272, 274]. Diese Überstruktur ist mit ihren Beugungsreflexen in Abbildung 9.1 mit roten Kreisen auf den LEED-Bildern eingezeichnet. Eine Auswertung der Gitterkonstanten aus dem LEED-Bild in Abbildung 9.1 für diese Phase führt zu einem Wert von $a = 5.34 \text{ \AA}$ [4].

4.0 - 5.0 u.c. – Phase C₂ – (1.93×1.93)R30°

Bei Ce-Bedeckungen, die nach dem Legieren einer CePt₅-Filmdicke von $4.0 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 5.0 \text{ u.c.}$ entsprechen, bleibt eine Überstruktur von (1.93×1.93)R30° in den LEED-Bildern erhalten, die mit der Phase C₂ gekennzeichnet wird. Diese Phase ist mit der Phase C₁ vergleichbar, jedoch ohne die auftretenden Satellitenreflexe, so dass das Moiré-Gitter an der Oberfläche verschwindet.

In Abbildung 9.1 ist die Phase C_2 mit dunkelroten Kreisen markiert, um zu verdeutlichen, dass diese Phase aus der Phase C_1 resultiert, aber gleichzeitig die Satelliten-Reflexe verschwunden sind. Aus dem LEED-Bild lässt sich die Gitterkonstante des CePt_5 -Films zu $a = 5.35 \text{ \AA}$ bestimmen. In diesem Dickenbereich wurden bisher die meisten Ergebnisse bezüglich eines Kondo- und Schwerfermionenverhaltens aus Experimenten mit der Photoemissionsspektroskopie und der Röntgenabsorptionsspektroskopie erzielt [4, 6–11].

5.0 - 10.0 u.c. – Phase $\text{C}_2 - (1.94 \times 1.94)\text{R}30^\circ$

Im Bereich von CePt_5 -Filmdicken von $5.0 \text{ u.c.} < t_{\text{nom}} < 10.0 \text{ u.c.}$ zeigen die LEED-Bilder weiterhin die Phase C_2 , jedoch mit einer Überstruktur die durch $(1.94 \times 1.94)\text{R}30^\circ$ ausgedrückt werden kann und an die Gitterkonstanten des Volumenmaterials von CePt_5 konvergiert ist und den Wert $a = 5.37 \text{ \AA}$ annimmt [4, 9, 272, 274]. Die Gitterkonstante des Volumenmaterials beträgt $a = 5.367 \text{ \AA}$ [304, 305]. In Abbildung 9.1 ist diese Phase weiterhin mit dunkelroten Kreisen eingezeichnet. Die Intensität der zugehörigen Beugungsreflexe im LEED nimmt mit steigender Filmdicke ab.

5.0 - 18.0 u.c. – Phase D – (1.94×1.94)

Ab einer nominellen CePt_5 -Filmdicke von $t_{\text{nom}} > 5.0 \text{ u.c.}$ entsteht wieder eine unrotierte Phase D in Bezug auf die Gittervektoren des $\text{Pt}(111)$ -Substrats. Die Überstruktur wird mit (1.94×1.94) [4, 9] angegeben und eine Auswertung der Gitterkonstante aus dem LEED-Bild in Abbildung 9.1 ergibt einen Wert von $a = 5.38 \text{ \AA}$. Die Intensität der zugehörigen Beugungsreflexe (in Abbildung 9.1 mit blauen Kreisen markiert) nimmt mit steigender CePt_5 -Filmdicke zu.

9.3 Strukturbestimmung der CePt_5 -Filme mit LEED-IV

Die in dieser Arbeit erneut durchgeführte LEED-IV-Studie an einer 4.0 u.c. dicken $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierung mit denselben experimentellen LEED-IV-Kurven aus [4, 171] stellt hier lediglich eine Wiederholung der Studie von C. Praetorius *et al.* [4, 171] unter leicht veränderten Bedingungen dar. Als C. Praetorius *et al.* seine LEED-IV-Studie durchführte, wies das zum damaligen Zeitpunkt verwendete Programm CLEED zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven und dem anschließenden Vergleich zwischen Theorie und Experiment einen Fehler im Programm-Code auf. Dabei wurde lediglich ein fehlerhafter Wert bei der Faltung der theoretischen und der experimentellen IV-Kurven mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite $v_{o,i}$ verwendet, der sich auf den Imaginärteil des optischen Potentials selbst und den R_p -Faktor auswirkte. In den älteren IV-Studien mit CLEED wurden daher zu große R_p -Faktoren erhalten und der optimierte Wert des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$ wurde bei zu kleinen Werten gefunden. Im Vorfeld der gesamten LEED-IV-Studien aus dieser Arbeit, wurde dieser Fehler entdeckt und dementsprechend behoben [167], so dass die in diesem Abschnitt gezeigte LEED-IV-Studie mit dem fehlerfreien Programm CLEED durchgeführt werden konnte.

Mit dieser erneut durchgeführten LEED-IV-Studie an $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ soll in erster Linie überprüft werden, inwieweit sich der Fehler auf die Ergebnisse aus den älteren Studien auswirkt, insbesondere ob sich die Struktur und die daraus gewonnenen Interpretationen aus [4, 171] ändern bei der Verwendung der gleichen experimentellen IV-Kurven. Gleichzeitig wird dadurch eine direkte Vergleichsmöglichkeit zu der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ aus Abschnitt 8.4 bereitgestellt, indem die gleichen Strukturmodelle mit der gleichen Definition der einzelnen Parameter verwendet werden. Damit können Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Legierungen ($\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$) sofort erkannt werden. Lediglich die La-Atome werden durch Ce-Atome ersetzt. Außerdem konnte ein größerer Parameterraum für die einzelnen nicht-geometrischen Parameter abgerastert werden, da die Rechengeschwindigkeit im Vergleich zu der älteren Studie um bis zu 30 % gesteigert werden konnte.

9.3.1 Übersicht über die Strukturmodelle und den Startparametern

Die Grundlage der LEED-IV-Analyse an der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) mit einer nominellen CePt₅-Filmdicke von 4.0 u.c. bildet ein geeignetes Strukturmodell, das zum größten Teil aus [4, 171] entnommen wurde und mit einem zusätzlichen geometrischen Parameter (Δd_2) erweitert wurde, wie Abbildung 8.9 aus dem Abschnitt 8.4 der LEED-IV-Analyse von LaPt₅/Pt(111) zeigt. Außerdem wird wie im Fall von LaPt₅/Pt(111) der Einfluss des Pt(111)-Substrats nicht explizit im Aufbau der Einheitszelle in CLEED berücksichtigt, so dass das Volumen und die Deckschicht bei CLEED aus mehreren Einheitszellen von CePt₅-Filmen aufgebaut sind.

9.3.1.1 Strukturmodelle und deren Parameteranzahl

In der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) kristallisieren die CePt₅-Filme in der hexagonalen CaCu₅ Struktur, so dass es zu einer alternierenden Abfolge von CePt₂- und reinen Pt₃-Lagen im Volumen der Legierung kommt. Die Frage nach der Oberflächenterminierung wurde zwar bereits in mehreren Arbeiten zu einer vollständigen Pt(111)-Lage beantwortet [4, 171, 271, 306], aber durch den fehlerhaften Wert im Programm-Code kann ein abweichendes Ergebnis zur früheren LEED-IV-Studie nicht ausgeschlossen werden. Um die Auswirkungen des fehlerhaften Wertes zu bestimmen, wird die IV-Analyse an den folgenden Strukturmodellen erneut durchgeführt. Die einzelnen Strukturmodelle sind vom strukturellen Aufbau an die Strukturmodelle von LaPt₅/Pt(111) angelehnt, wobei lediglich die La-Atome durch Ce-Atome ersetzt werden und sich dementsprechend die Bezeichnung des ein oder anderen Modells ändert und im Folgenden kurz zusammengefasst wird:

- **Modell C:** Im Modell C (vergleiche Abbildung 8.9(a) Modell L von LaPt₅/Pt(111)) besteht die Deckschicht in CLEED aus der Schichtabfolge CePt₂/Pt₃/CePt₂/Pt₃. Die Terminierungslage ist dementsprechend eine CePt₂-Lage (siehe Abbildung 8.9(b)).
- **Modell K:** Im Modell K (siehe Abbildung 8.9(a) Modell K von LaPt₅/Pt(111)) ist die Deckschicht aus einer Schichtabfolge Pt₃/CePt₂/Pt₃/CePt₂/Pt₃ aufgebaut. Die Terminierungslage ist eine Pt₃-Kagomé-Lage (siehe Abbildung 8.9(c)).
- **Modell P:** Im Modell P (siehe Abbildung 8.9(a)) ist ein zusätzliches Pt-Atom in die Terminierungslage eingefügt worden, so dass eine Pt₄-Lage (siehe Abbildung 8.9(d)) an der Oberfläche entsteht. Die Schichtabfolge der Deckschicht in CLEED für dieses Modell lautet Pt₄/CePt₂/Pt₃/CePt₂/Pt₃.

Um die hexagonale sechszählige Symmetrie der Struktur aus dem LEED-Bild der zugehörigen CePt₅-Filmdicke in Abbildung 9.1(Phase C₂) in den LEED-IV-Berechnungen zu bewahren, wurden die gleichen Annahmen für die einzelnen x -, y - und z -Koordinaten der Ce- und Pt-Atome wie bei der Strukturbestimmung von LaPt₅/Pt(111) verwendet (vgl. Abschnitt 8.4.3). Die x - und y -Koordinaten werden dabei innerhalb von CLEED als feste Parameter betrachtet, die vom Programm während der Optimierung der einzelnen Atomkoordinaten nicht variiert werden, sondern von der vorgegebenen lateralen Gitterkonstante a_{CePt} der Startgeometrie abhängen. Lediglich die z -Koordinaten der jeweiligen Atome dürfen vom Programm bei den unterschiedlichen Strukturmodellen verändert werden, wobei diese Koordinaten durch die hexagonale Symmetrie eingeschränkt wurden. Innerhalb einer CePt₂-Lage können sich die Pt-Atome und die Ce-Atome während den einzelnen Optimierungsschritten unterschiedlich in z -Richtung bewegen. Die Pt-Atome aus einer Pt₃-Kagomé-Lage erhalten die gleiche z -Koordinate innerhalb ihrer Lage. Die zusätzlichen Pt-Atome in den Löchern der Pt₃-Kagomé-Lage der Pt₄-Terminierung dürfen ebenfalls eine andere z -Koordinate annehmen, als die Pt-Atome der Pt₃-Kagomé-Lage. Außerdem konnten bei den drei Modellen der azimutale und der polare Einfallswinkel ϑ und φ der Elektronen von CLEED optimiert werden, so dass analog zur LEED-IV-Studie an LaPt₅/Pt(111) aus Abschnitt 8.4 insgesamt 7, 8 bzw. 9 freie Parameter bei den Modellen C, K und P optimiert werden konnten.

9.3.1.2 Startparameter

Die Startparameter für die x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht und im Volumen der jeweiligen Modelle aus dem vorherigen Abschnitt für die LEED-IV-Berechnungen wurden aus den Gitterkonstanten $a_{\text{CePt}_5} = 5.367 \text{ \AA}$ und $c_{\text{CePt}_5} = 4.391 \text{ \AA}$ des Volumenmaterials CePt_5 [304, 305] berechnet. Die einzelnen Ebenenabstände d der alternierenden CePt_2 - und Pt_3 -Lagen in Abbildung 8.9 wurden in der Startgeometrie auf den gleichen Wert gesetzt: $d_{\text{bulk}} = d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 1/2 \cdot c_{\text{CePt}_5}$. Die Abweichungen der Atome, die sich während der Optimierungen innerhalb ihrer Atomlage unterschiedlich stark in ihrer z -Koordinaten bewegen durften, wurden von $\Delta d_2 = \Delta d_3 = \Delta d_4 = 0$ gestartet.

Als Startparameter für die nicht-geometrischen Parameter wurden die optimierten Parameter des jeweiligen Modells aus [4, 171] verwendet, lediglich für den Imaginärteil des optischen Potenzials wurde ein typischer LEED-IV-Wert von $v_{o,i} = 4 \text{ eV}$ verwendet (aufgrund des früheren Fehlers im Programm-Code). Die verwendeten Streuphasen (aus Abschnitt 5.3.4) zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven sind in Abbildung A.4 für die Pt-Atome und in Abbildung A.5 für die Ce-Atome im Anhang A.1 dargestellt und wurden im untersuchten Energiebereich von 35 bis 122 eV bis $l_{\text{max}} = 6$ verwendet, da weitere Streuphasen mit $l > l_{\text{max}}$ auf dem betrachteten Energiebereich keinen Beitrag zum Gesamtstreuquerschnitt mehr leisten.

9.3.1.3 Parameteroptimierungen

Für jedes der drei im vorherigen Abschnitt genannten Modelle wurden die Optimierungen der einzelnen Parameter für die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei einer nominellen Dicke von 4.0 u.c. durchgeführt. Um dabei einen Überblick über die laterale und die vertikale Gitterkonstante a und c von CePt_5 zu erhalten, wurden die Gitterparameter ausgehend von den Volumenwerten aus [304, 305] über einen großen Parameterbereich abgerastert. Die laterale Gitterkonstante wurde zwischen 5.00 und 5.50 \AA und die vertikale Gitterkonstante zwischen 4.00 und 4.50 \AA in Schritten von 0.01 \AA variiert, um das Minimum in R_P und damit die besten Optimierungsparameter für jedes getestete Modell zu finden. Für den Imaginärteil des optischen Potenzials $v_{o,i}$ wurde ebenfalls eine Optimierung im Bereich um typische Werte von LEED-IV-Studien durchgeführt, um die kleinsten R-Faktoren zu erhalten. Im letzten Optimierungsschritt wurden die thermischen Auslenkungen Δr_{Ce} und Δr_{Pt} der Ce- und Pt-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage um Startwerte aus [4, 171] variiert, wobei hierbei die Optimierungen der beiden schlechteren Modelle mit einem größeren R_P -Faktor auf einem groben Raster betrachtet wurden und nur das beste Modell mit zusätzlich verfeinerten Optimierungen versehen wurde.

9.3.2 Resultat der LEED-IV-Studie an $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$

Nach Abschluss aller Optimierungsläufe konnten die R-Faktoren nach Pendry für jedes individuelle Modell erheblich verbessert werden. Die besten R_P -Faktoren, die für die Modelle C, K und P nach den Optimierungen durch die LEED-IV-Berechnungen erhalten wurden, sind in Tabelle 9.1 zusammen mit dem doppelten Zuverlässigkeitsfaktor nach Pendry $R_R = 0.17$ gezeigt. Dabei wurden minimale R_P -Werte für das Modell P von $R_P^P = 0.1700$, für das Modell K von $R_P^K = 0.2722$ und für das Modell C von $R_P^C = 0.3758$ erzielt. Zusätzlich sind die resultierenden geometrischen und nicht-geometrischen Parameter zusammen mit ihren Fehlerbalken, die nach der Beschreibung aus Abschnitt 5.3.3 ermittelt wurden, in der Tabelle angegeben. Um einen direkten Vergleich zwischen der neuen und der alten LEED-IV-Studie bereitzustellen, sind die Ergebnisse für das Modell P aus den Arbeiten von C. Praetorius [4, 171] ebenfalls in der Tabelle angegeben. Die entsprechenden experimentellen und theoretisch berechneten LEED-IV-Kurven für die Beugungsreflexe der ersten und der zweiten Ordnung sind für das Modell P, das aufgrund des kleinsten gefundenen R_P -Faktors die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zeigt, in Abbildung 9.2 zusammen mit den jeweiligen individuellen R_P -Faktoren der einzelnen IV-Kurven dargestellt. Für die beiden anderen Modelle K und C sind die IV-Kurven in den Abbildungen A.17 und A.18 im Anhang dieser Arbeit gezeigt.

Parameter	Modell P	Modell K	Modell C	Modell P [4]
a (Å)	5.34 ± 0.05	5.24 ± 0.07	5.35 ± 0.05	5.35
c (Å)	4.34 ± 0.06	4.14 ± 0.12	4.28 ± 0.04	4.14
$v_{o,i}$ (eV)	4.00 ± 1.40	3.80 ± 1.90	5.00 ± 1.80	2.40
$v_{o,r}$ (eV)	-14.25 ± 3.75	-16.75 ± 4.50	-21.25 ± 7.25	-11.50
ϑ (°)	1.21 ± 0.51	1.40 ± 0.70	1.69 ± 1.42	1.22 ± 0.61
φ (°)	63.39 ± 23.02	64.38 ± 40.06	66.08 ± 60.33	66.47 ± 25.00
Δr_{Pt} (10^{-3}Å)	84 ± 21	120 ± 34	120 ± 42	70
Δr_{Ce} (10^{-3}Å)	62 ± 47	140 ± 56	130 ± 48	50
shift (eV)	0.50	1.75	-0.75	0.00
R_P	0.1700	0.2722	0.3758	0.2593
R_R	0.1700	0.1716	0.1689	0.1312
$R_P \cdot (1 + R_R)$	0.1989	-	-	0.2933
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	1107	1087	1122	1115
d_{Bulk} (Å)	2.17	2.07	2.14	2.07
d_1 (Å)	2.245 ± 0.123	1.863 ± 0.654	2.235 ± 0.487	2.334 ± 0.177
d_2 (Å)	2.086 ± 0.273	1.853 ± 0.751	1.746 ± 0.781	2.126 ± 0.313
d_3 (Å)	2.214 ± 0.256	2.412 ± 0.257	2.241 ± 0.364	2.300 ± 0.244
d_4 (Å)	2.229 ± 0.152	2.124 ± 0.247	-	2.263 ± 0.166
Δd_2 (Å)	0.024 ± 0.172	0.458 ± 0.330	-0.298 ± 0.347	-
Δd_3 (Å)	-0.245 ± 0.155	0.410 ± 0.232	-0.071 ± 0.184	-0.229 ± 0.170
Δd_4 (Å)	0.244 ± 0.103	-	-	0.220 ± 0.139

Tabelle 9.1: Ergebnisse der LEED-IV-Analyse für die 4.0 u.c. dicke CePt₅/Pt(111)-Oberflächenlegierung. Angegeben sind die optimierten geometrischen Parameter, wie sie in Abbildung 8.9 definiert sind, zusammen mit den Pendry-R-Faktoren für die getesteten Modelle.

Anhand der R_P -Faktoren der verschiedenen Strukturmodelle erkennt man, dass die beiden Modelle mit der niedrigsten Pt-Konzentration an der Oberfläche (Modell K und C) eine schlechtere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigen ($R_P^K=0.2722$ und $R_P^C=0.3758$). Die Reihenfolge der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment stimmt dabei mit der erhaltenen Reihenfolge aus der LEED-IV-Studie von C. Praetorius *et al.* [4, 171] überein, wobei die einzelnen R_P -Faktoren in dieser Arbeit gegenüber der früheren Arbeit [4, 171] noch einmal deutlich reduziert werden konnten. Der zuvor angesprochene fehlerhafte Wert im Programm-Code hat demnach keine großen Auswirkungen auf die Struktur selbst, sondern lediglich auf den Wert des R_P -Faktors und den Imaginärteil des optischen Potentials, wie anhand der eingetragenen Werte in Tabelle 9.1 überprüft werden kann. Bei der neuen LEED-IV-Studie liegen die Werte für den Imaginärteil des optischen Potentials im LEED-IV typischen Bereich von 4.00 bis 5.00 eV, die mit Werten von $v_{o,i}$ von der zuvor untersuchten Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) übereinstimmen. Ein genauerer Blick auf die jeweils erhaltenen R_P -Faktoren der drei Modelle ergibt die beste Näherung für Modell P, das mit einem $R_P^P = 0.1700$ ($R_P^{P,Praetorius} = 0.2593$) gegenüber den anderen Modellen durch das Ausschlusskriterium aus Gleichung (5.30) eindeutig zu bevorzugen ist. Die LEED-IV-Studie bestätigt somit die Schlussfolgerung aus Adsorptionsexperimenten [271, 306] und der theoretischen Arbeit von P. Tereshchuk *et al.* [255], dass die Oberflächenabschlusschicht bei der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) nicht nur aus einer Pt-Kagomé-Lage aufgebaut ist, sondern dass die Löcher der Kagomé-Lage mit zusätzlichen Pt-Atomen gefüllt sind [4, 171]. Die bemerkenswerte Inertheit dieser Oberflächen, die in früheren Experimenten beobachtet werden konnte [4, 6–8, 114, 171, 266, 271, 306], kann daher auf eine natürliche Art und Weise durch die Pt₄-Terminierung von Modell P erklärt werden.

Der Gesamt-R-Faktor von $R_P = 0.1700$ für das Modell P nach der vollständigen Optimierung ist mit angegebenen Werten aus der Literatur für Edel- oder Übergangsmetallsysteme und Oberflächenlegierungen vereinbar [163, 282–288]. Für die strukturell vergleichbare intermetallische Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) aus Abschnitt 8.4.4 wurde jedoch ein wesentlich kleinerer

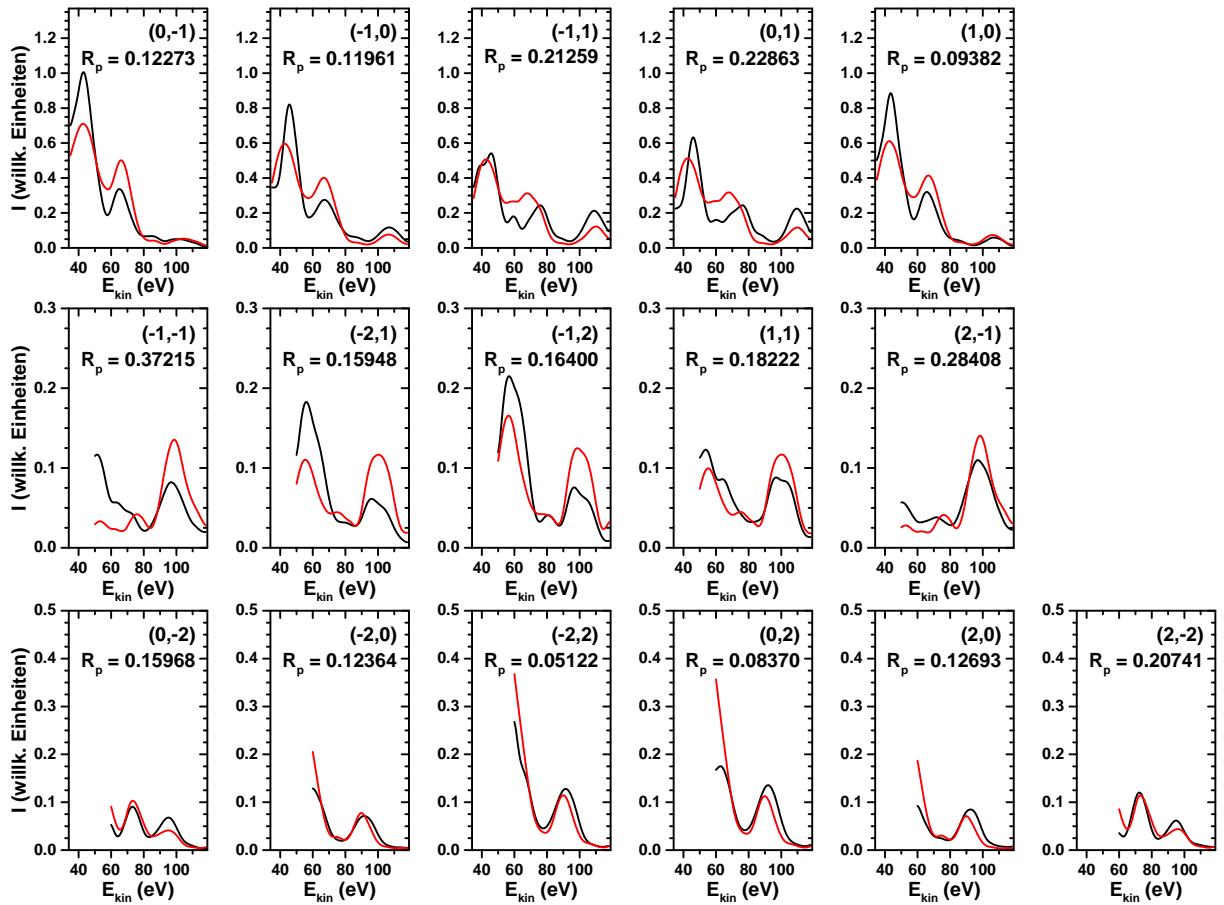


Abbildung 9.2: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 122$ eV für Modell P (vollständige Pt-Terminierung Pt_4) einer CePt_5 -Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (rot). Zu jedem LEED-Reflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_P angegeben.

Wert von $R_P = 0.0838$ bei der Struktursuche auf einem vergleichbaren Energiebereich gefunden. Dies kann von mehreren Faktoren abhängen. Erstens, die hier untersuchte Probe mit einem 4.0 u.c. dicken CePt_5 -Film auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat ist mit ihrer Gitterkonstante noch nicht an die Dickengrenze konvergiert und deutet eventuell darauf hin, dass sich unterschiedliche intermetallische Schichtdicken bzw. unterschiedliche Domänen auf der Probenoberfläche ausbilden, die im Zusammenhang mit RTM-Messungen beobachtet werden konnten [270, 272, 274]. Da die oberflächensensitive Methode LEED-IV bzw. LEED allgemein über einen großen Bereich auf der Probe mittelt und in den LEED-IV-Rechnungen die Oberfläche als unendlich ausgedehnt angesehen wird, kann zwischen den Beiträgen der unterschiedlichen Domänen bzw. unterschiedlichen Schichtdicke nicht unterschieden werden. Zweitens, die Oberflächenrauigkeit der Probe kann zusätzlich zu einem erhöhten R_P -Faktor führen, wie es bereits in der Literatur beobachtet wurde [287]. Bei der Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ mit einer unwesentlich dünneren Filmdicke, als die hier mit LEED-IV betrachtete CePt_5 -Filmdicke, kann im RTM eine kleine Wellung, die sich über mehrere Einheitszellen ausdehnt, beobachtet werden [270, 272, 274] und diese könnte bei der hier untersuchten 4.0 u.c. dicken $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ Probe ebenfalls noch vorhanden sein. Drittens, der aktuelle Status zur Beschreibung der Atome der Seltenen Erden mit einer Beteiligung von mindestens einem $4f$ -Elektron innerhalb des dynamischen Streuformalismus scheint mit Unzulänglichkeiten behaftet zu sein. Dies zeigt sich auch an den zum Teil schlechteren R_P -Faktoren, die in der Literatur an Seltenen Erd-basierten Systemen mit einer Beteiligung von $4f$ -Elektronen erhalten wurden [4, 171, 289–293]. Bei den La-Atomen von der Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ sind keine $4f$ -Elektronen vorhanden, die innerhalb der dynamischen Streuberechnung von LEED betrachtet werden müssen und führen vermeintlich zu

einem wesentlich besseren Strukturergebnis über den R-Faktor nach Pendry R_P.

	Lagen-Nr.	Element	x	y	z
D E C K	1	Pt (Kagomé)	0	0	9.019 ± 0.057
		Pt	$a/2$	0	8.775 ± 0.046
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	8.775 ± 0.046
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	8.775 ± 0.046
S C H	2	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	6.546 ± 0.106
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	6.546 ± 0.049
		Ce	0	0	6.301 ± 0.049
I C H	3	Pt	$a/2$	0	4.332 ± 0.150
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	4.332 ± 0.150
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	4.332 ± 0.150
T	4	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	2.455 ± 0.123
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	2.455 ± 0.123
		Ce	0	0	2.479 ± 0.123
V O L U M E N	5	Pt	$a/2$	0	0
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	0
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	0
	6	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	$-c/2$
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	$-c/2$
		Ce	0	0	$-c/2$
	7	Pt	$a/2$	0	$-c$
		Pt	$a/4$	$\sqrt{3}a/4$	$-c$
		Pt	$a/4$	$-\sqrt{3}a/4$	$-c$
	8	Pt	$a/2$	$\sqrt{3}a/6$	$-3c/2$
		Pt	$a/2$	$-\sqrt{3}a/6$	$-3c/2$
		Ce	0	0	$-3c/2$

Tabelle 9.2: Vollständiger Satz von Atomkoordinaten für CePt₅ nach der LEED-IV-Optimierung. Alle Positionen sind in der Einheit Å angegeben. Die Gitterkonstanten a und c für die 4.0 u.c. dicke CePt₅/Pt(111)-Probe betragen $a = (5.34 \pm 0.05) \text{ \AA}$ und $c = (4.34 \pm 0.06) \text{ \AA}$.

Aus der Bestimmung der Gitterkonstante aus den LEED-Bildern bei einer nominellen Filmdicke von $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c. aus Abbildung 9.1(Phase C₂) und in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [4, 9, 171, 272, 274] wurde bereits eine Komprimierung der lateralen Gitterkonstante a festgestellt. In den LEED-IV-Rechnungen zur Bestimmung der Struktur der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) zeigt sich im Modell P ebenfalls eine verringerte Gitterkonstante a im Vergleich zu ihrem Volumenwert [304]. Dies entspricht in diesem Fall einer Komprimierung des CePt₅-Gitterparameters a um 0.5 % im Vergleich zum Volumenwert und deutet darauf hin, dass ein Teil der Grenzflächenspannung, die durch die Gitterfehlpassung von CePt₅ und des zugrundeliegenden Pt(111)-Substrats hervorgerufen wird, bereits im Pt(111)-Substrats versucht wird abzubauen [4, 9, 171, 272, 274]. Die gleiche Beobachtung kann auch für die Terminierungslage des CePt₅-Films angestellt werden, indem die Kagomé-Löcher mit zusätzlichen Pt-Atomen gefüllt sind und es zu einer komprimierten Pt₄-Lage kommt. Zusätzlich zu der komprimierten Gitterkonstante a wird aus den LEED-IV-Rechnungen auch eine komprimierte vertikale Gitterkonstante c entlang der Oberflächennormalen gefunden, die gegenüber dem Volumenwert [304] um einem Wert von 1.2 % reduziert ist. Dieses Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen, da beide Gitterparameter a und c gleichzeitig komprimiert sind. In dem mit LEED-IV untersuchten Dickenbereich zeigt die Oberflächenlegierung in der Elektronenspektroskopie eine erhöhte Hybridisierung für die lokalisierten $4f$ -Elektronen, so dass die Komprimierung der CePt₅-Filme in direktem Zusammenhang mit der Ce-Valenz stehen könnte [4, 9]. Um diese interessanten Grenzflächeneigenschaften näher zu bestimmen, wird im weiteren Verlauf der Arbeit die Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken mit spektroskopischen

Methoden untersucht. Das Verhältnis der vertikalen zur lateralen Gitterkonstante liegt außerdem bei einem Wert von $c/a = 0.81$, was ein typischer Wert von Laves-Phasen ist, zu denen die $CePt_5$ -Filme gehören.

Ein Teil der Komprimierung der lateralen Gitterkonstante wird durch die Ce- und Pt-Atome, die sich in den Rechnungen unterschiedlich in z -Richtung bewegen durften, abgebaut. Dabei treten die zusätzlichen Pt-Atome in den Kagomé-Löchern der Pt_4 -Abschlusslage um einen Wert von $\Delta d_4 = (0.244 \pm 0.103) \text{ \AA}$ gegenüber den restlichen Pt-Atomen in dieser Schicht aus der Oberfläche hervor. Gleichzeitig verschieben sich die Ce-Atome, die in der obersten $CePt_2$ -Lage sich aufhalten, in Bezug auf die Pt-Atome derselben Lage um einen vergleichbaren Wert von $\Delta d_3 = -(0.245 \pm 0.155) \text{ \AA}$ in entgegengesetzte Richtung. Diese beiden Beobachtungen verdeutlichen zudem, wie Verspannungen bereits bei kleinen Legierungsdicken im Zuge einer Interdiffusion von Ce-Atomen auf einem Pt(111)-Substrat gemindert werden. Für die später durchgeführten Raman-Streuexperimente an diesen $CePt_5/Pt(111)$ Oberflächenlegierungen unterschiedlicher Filmstärke führen diese Atomverschiebungen zu theoretisch zusätzlich auftretenden Raman-Moden aufgrund der geminderten Symmetrie der Ce-Atome im oberflächennahen Bereich im Vergleich zu den Ce-Atomen im Volumen des $CePt_5$ -Films.

Im Vergleich zu der intermetallischen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ aus Kapitel 8 wurden für die gesamten Parameter in einer äquivalenten LEED-IV-Studie vergleichbare Werte gefunden. Dies gilt sowohl für die geometrischen als auch für die nicht-geometrischen Parameter der Struktursuche. Für beide Oberflächenlegierungen $LaPt_5/Pt(111)$ und $CePt_5/Pt(111)$ wurde das Strukturmodell P mit einer Pt_4 -Terminierung als bestes Modell erhalten. Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den beiden gebildeten Legierungen auf dem Pt(111)-Substrat wird somit bestätigt. Die Tabelle 9.2, in der eine vollständige Übersicht über die atomaren Positionen der Deckschicht und des Volumens von $CePt_5$ in den LEED-IV-Rechnungen für Modell P angegeben ist, verdeutlicht zudem diese isostrukturellen Eigenschaften. Diese Übersicht kann mit der Tabelle 8.3 für die strukturellen Parameter für $LaPt_5/Pt(111)$ verglichen werden.

9.4 in situ Raman-Spektroskopie an $CePt_5/Pt(111)$

Die interessanten Phänomene bezüglich des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens in metallischen Systemen mit einer Beteiligung von Selten Erd-Elementen (mit $4f$ -Elektronen) entstehen durch eine Kombination aus der Hybridisierung von $4f$ -Elektronen mit den Leitungselektronen und einer starken Coulomb-Wechselwirkung [2, 4, 307–311]. Zur Beschreibung und insbesondere zur theoretischen Modellierung der beobachteten thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften dieser Materialien ist die Kenntnis der vorkommenden Aufspaltungen der Kristallfeldniveaus der $4f$ -Elektronen notwendig. Neben der bereits etablierten Bestimmung dieser $4f$ -Niveauaufspaltungen in Volumenproben mittels der inelastischen Neutronenstreuung hat sich die Raman-Spektroskopie neben der Erfassung von Schwingungszuständen auch zu einer Methode zur direkten Erfassung von Kristallfeldaufspaltungen in Verbindungen, die Selten Erd-Elemente enthalten, entwickelt [110, 111, 235, 237, 238]. Die Detektierbarkeit von Kristallfeldaufspaltungen bei der Raman-Spektroskopie beruht einerseits auf einer hohen spektralen Auflösung und andererseits auf einer starken Empfindlichkeit bezüglich der Symmetrieeigenschaften des zu untersuchenden Probenvolumens der ultradünnen Filme. Im Gegensatz zur inelastischen Neutronenstreuung, die auf große Probenvolumen angewiesen ist, kann die Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer Oberflächensensitivität auch auf dünne Legierungsfilme auf einem Metallsubstrat angewendet werden.

Für die in diesem Kapitel untersuchte intermetallische Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ konnten bereits Informationen hinsichtlich der Wechselwirkungsmechanismen auf der atomaren Ebene aus Untersuchungen mittels XAS und XMCD gesammelt werden, aber im beobachteten temperaturabhängigen paramagnetischen Verhalten dieser $CePt_5$ -Filme beeinflussen sich die Stärke der Kristallfeldaufspaltung und die Stärke der Kondo-Abschirmung in einer theoretischen Modellierung gegenseitig, so dass eine eindeutige und direkte Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung für die intermetallische Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ bisher ausblieb

[4, 9, 11]. Daher wurde in einem unabhängigen Verfahren versucht die Kristallfeld-induzierte Ce $4f$ -Aufspaltung mit der polarisierten *in situ* Raman-Spektroskopie in diesen niedrigdimensionalen korrelierten Systemen direkt zu messen. Dabei werden die elektronischen Übergänge zum einen aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit und zum anderen mithilfe der beobachteten spektroskopischen Eigenschaften der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ ohne Beteiligung von $4f$ -Elektronen aus Abschnitt 8.5 gegenüber den Schwingungsmoden von $CePt_5/Pt(111)$ abgegrenzt.

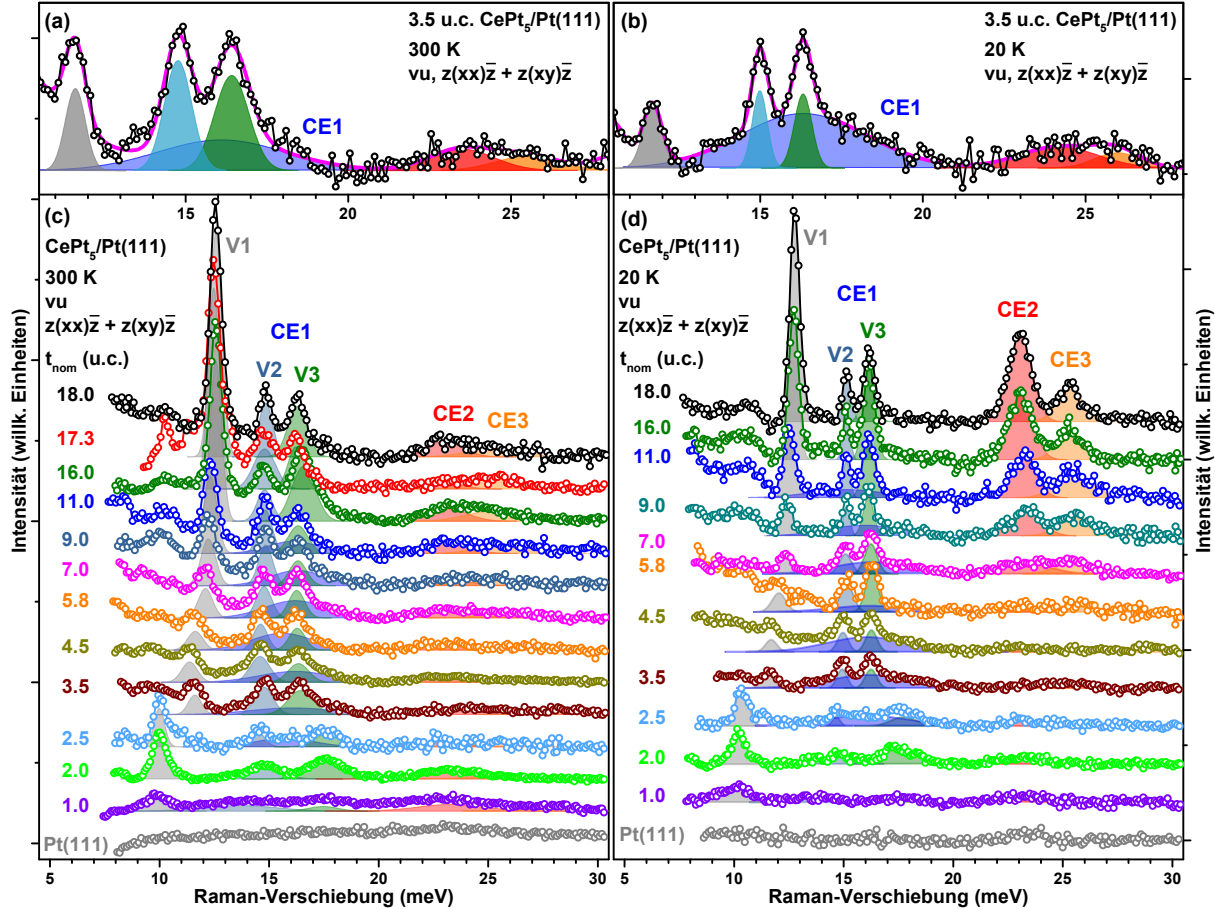


Abbildung 9.3: Raman-Spektren (unpolarisiert) des reinen Pt(111)-Substrats und von $CePt_5$ -Filmen auf dem Pt(111)-Substrat mit einer Filmdicke zwischen 1.0 und 18.0 u.c.. Die Spektren wurden (c) bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) und (d) bei tiefer Temperatur ($T = 20$ K) aufgenommen. Die sichtbaren Schwingungsmoden V1 bis V3 sowie die elektronischen Übergänge CE1 bis CE3 wurden mit Gauß-Profilen angepasst. (a) und (b) vergrößerter Ausschnitt der beiden Spektren bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur einer 3.5 u.c. dicken $CePt_5/Pt(111)$ -Probe.

Die in diesem Abschnitt mittels Raman-Spektroskopie beobachteten Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ wurden ebenfalls in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Geurts erzielt und sind in Auszügen in zwei Veröffentlichungen [294, 295] publiziert. Die spektroskopischen Eigenschaften von $CePt_5/Pt(111)$ mit seinen unterschiedlichen $CePt_5$ -Filmdicken zwischen 1.0 und 18.0 u.c. auf einem Pt(111)-Substrat wurden nach Abschnitt 9.1 präpariert und mit der polarisierten *in situ* Raman-Spektroskopie sowohl bei Raumtemperatur (RT, $T = 300$ K) als auch bei tiefer Temperatur (LT, $T = 20$ K) untersucht. Zusammen mit den Raman-Spektren des sauberen Pt(111)-Substrats sind die Spektren der $CePt_5$ -Filme in Abhängigkeit von der Temperatur und der Filmdicke in Abbildung 9.3 in der Polarisationskonfiguration vu bei Raman-Verschiebungen zwischen 8.0 und 30.0 meV dargestellt. Im gesamten aufgenommenen Energiebereich der Raman-Verschiebung bis hoch zu 180.0 meV konnten keine zusätzlichen spektralen Signaturen beobachtet werden, so dass die Darstellung der Spektren bis zu einer maximalen Raman-Verschiebung von 30.0 meV ausreicht, um das ganze spektroskopische Verhalten der $CePt_5$ -Filme aufzuzeigen. Durch die Wahl der Darstellung der Spektren

in der Polarisationskonfiguration $\nu\nu$ wird gleichzeitig gewährleistet, dass die maximale Intensität eines jeden auftretenden Schwingungspeaks oder elektronischen Übergangs im verwendeten Raman-Aufbau gemessen wird.

Im dargestellten Energiebereich der Raman-Verschiebung in Abbildung 9.3 können insgesamt drei ausgeprägte Schwingungspeaks bei RT und LT, die mit V1 bis V3 bezeichnet sind und zwischen 9.0 und 19.0 meV auftreten, beobachtet werden. Neben diesen Schwingungspeaks zeigen die Spektren bei unterschiedlichen CePt_5 -Filmdicken zusätzliche spektrale Signaturen im Bereich der Raman-Verschiebung zwischen 13 und 27 meV von insgesamt drei elektronischen Übergängen, die in Abbildung 9.3 mit CE1 bis CE3 bezeichnet sind. Diese sind dabei hauptsächlich bei tiefer Temperatur beobachtbar, wohingegen sie bei Raumtemperatur in den meisten Fällen nur sehr schwach zu erkennen sind und daher eine spektrale Zuordnung erschwert wird. Dieses Verhalten stimmt mit der Beobachtung von Kristallfeldanregungen überein, da im Allgemeinen solche elektronischen Übergänge bei niedriger Temperatur stärker werden [235, 262]. Auf die jeweilige Zuordnung der Peaks in den Spektren zu einer Schwingungsmode oder einem elektronischen Übergang wird in den nächsten beiden Abschnitten detaillierter eingegangen. Dazu wurde das beschriebene Verfahren aus Abschnitt 7.4 zur quantitativen Auswertung der einzelnen Peaks mit Gauß-Profilen und einem zusätzlichen kontinuierlichen Untergrund, der mit zunehmendem Abstand zur Laserlinie abnimmt, an die Spektren aus Abbildung 9.3 nach einem Untergrundabzug und einer Untergrundnormierung angewendet, um die gesamten spektralen Informationen zu erhalten. Um das gesamte Verhalten der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei der Raman-Spektroskopie abzubilden, waren neben drei Gauß-Profilen für die Schwingungspeaks noch zwei bis drei Gauß-Profile je nach CePt_5 -Filmdicke für elektronische Übergänge notwendig. Im Folgenden werden dabei zuerst die Schwingungspeaks betrachtet, bevor sich eine detailliertere Analyse der elektronischen Übergänge anschließt.

9.4.1 Schwingungsmoden von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$

Die erhaltenen Parameterwerte aus der Anpassung der Gauß-Profile an die einzelnen Spektren aus Abbildung 9.3 sind für die drei markanten Schwingungspeaks V1 bis V3 in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke in Abbildung 9.4 dargestellt. Aus der Entwicklung des individuellen Untergrund-normierten Spektralgewichts (Abbildung 9.4(d) und (e)) der einzelnen Schwingungspeaks bei den beiden gemessenen Temperaturen gegenüber der nominellen Dicke t_{nom} der CePt_5 -Filme in Kombination mit gruppentheoretischen Überlegungen bezüglich der Polarisationsabhängigkeit ($\nu\nu$ oder νh) der einzelnen Schwingungspeaks lassen sich die Schwingungspeaks verschiedenen Tiefenbereichen innerhalb der CePt_5 -Filme zuweisen. Dies geschieht in analoger Weise wie bei der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ aus Abschnitt 8.5, bei der ein spektroskopisch sehr ähnliches Verhalten für die Schwingungspeaks beobachtet werden konnte.

Mit den Vorüberlegungen aus Abschnitt 7.3 aus der Gruppentheorie bezüglich der mit Raman-Streuung messbaren Schwingungspeaks ist für das Volumen der CePt_5 -Filme in der Symmetriegruppe D_{6h} [11, 113, 114] lediglich eine Schwingungsmode E_{2g} Raman-aktiv. Diese im Folgenden als Volumenmode bezeichnete Mode sollte dabei sowohl in der Polarisationskonfiguration $\nu\nu$ als auch in νh spektrale Intensität aufweisen aufgrund von diagonal und außerdiagonal Elementen des zugehörigen Raman-Tensors [233, 259, 260] aus Gleichung (7.18). Durch die zusätzliche Beobachtung bei den durchgeführten LEED-IV-Studien an $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ ist außerdem bekannt, dass sich an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen eine veränderte Terminierungslage ausbildet, in der die Pt_3 -Kagomé-Löcher mit zusätzlichen Pt-Atomen gefüllt sind [4, 171] (vgl. Abschnitt 9.3), so dass die Symmetrie im oberflächennahen Bereich auf C_{6v} reduziert wird und damit zusätzlich vier weitere Schwingungsmoden in der verwendeten Messanordnung in nahezu Rückstreugeometrie Raman-aktiv werden können. Dabei handelt es sich um zwei A_1 - und zwei E_2 -Moden von der Oberfläche. Die E_2 -Mode besitzt dabei das gleiche Polarisationsverhalten wie die E_{2g} -Volumenmode, da die beiden Moden (E_{2g} und E_2) die gleichen Raman-Tensoren [233, 259, 260] besitzen, so dass die E_2 -Mode ebenfalls in den Polarisationskonfigurationen $\nu\nu$ und νh Raman-aktiv ist. Die A_1 -Mode besitzt nur Diagonaleinträge in ihrem Raman-Tensor

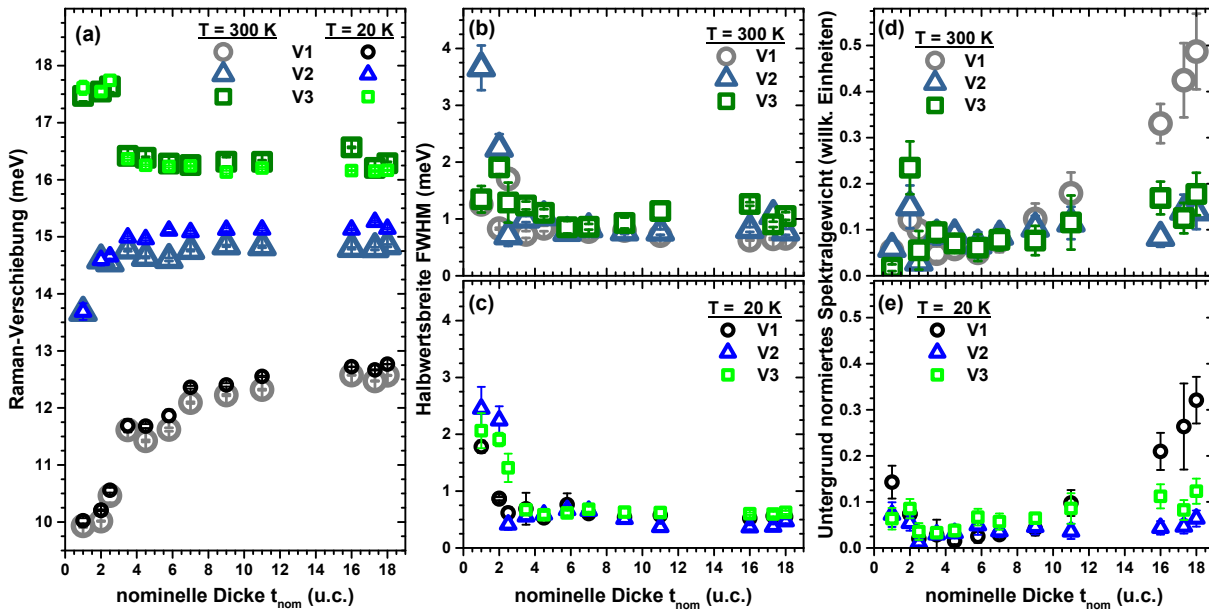


Abbildung 9.4: Erhaltene Parameter aus der Anpassung von Gauß-Profilen an die jeweiligen Schwingungsmoden der einzelnen Raman-Spektren bei den zwei Temperaturen aus Abbildung 9.3 bei den verschiedenen Filmdicken von $CePt_5/Pt(111)$. (a) Raman-Verschiebung in Abhängigkeit von der Filmdicke, (b) und (c) Halbwertsbreite der Schwingungsmoden V1 bis V3 und (d) und (e) das Untergrund-normierte Spektralgewicht der jeweiligen Schwingungsmoden.

[233, 259, 260] (siehe Gleichung (7.18)) und sollte daher nur in der Polarisationskonfiguration vv spektrale Intensität besitzen.

Für den $CePt_5$ -Film mit der größten gemessenen nominellen Filmdicke ($t_{\text{nom}} = 18.0$ u.c.) sind exemplarisch die polarisationsabhängigen Raman-Spektren für die beiden betrachteten Temperaturen in Abbildung 9.5 dargestellt. Für die anderen in dieser Arbeit gemessenen Filmdicken ergaben sich polarisationsabhängige Spektren, die das gleiche Verhalten wie die hier gezeigten Spektren aufweisen [295]. In Kombination aus den gruppentheoretischen Vorüberlegungen aus Abschnitt 7.3 und der dargestellten Abhängigkeit von der Entwicklung der spektralen Intensität der Peaks in den Spektren von der $CePt_5$ -Filmdicke lässt sich jedem auftretenden Schwingungspeak aus den einzelnen Spektren eine jeweilige Schwingungsmode zuweisen. Der Schwingungspeak V1 ist dabei sowohl in vv als auch in vh messbar (siehe Abbildung 9.5). Bei V1 handelt es sich demnach um die E_{2g} -Volumenmode, da die Intensität dieser Schwingungsmode zusätzlich mit zunehmender $CePt_5$ -Filmdicke zunimmt und diese Schwingungsmode die Mode mit der stärksten Intensität bei den großen $CePt_5$ -Filmdicken ist (siehe Abbildung 9.4(d) und (e)). Der Schwingungspeak V2 ist ebenfalls in beiden Polarisationskonfigurationen vv und vh in Abbildung 9.5 beobachtbar. Aufgrund seiner weitaus schwächeren und eher konstanten Intensitätsabhängigkeit über der $CePt_5$ -Filmdicke (siehe Abbildung 9.4(d) und (e)) wird ihm die E_2 -Mode des oberflächennahen Bereichs zugewiesen. Bei dem Schwingungspeak V3 handelt es sich um eine A_1 -Mode des oberflächennahen Bereichs, da zum einen diese Mode nur in der Polarisationskonfiguration vv beobachtet werden kann (siehe Abbildung 9.5) und zum anderen seine Intensitätsabhängigkeit ebenfalls eher konstant über der untersuchten $CePt_5$ -Filmdicke bleibt (siehe Abbildung 9.4(d) und (e)).

Laut Gruppentheorie sollten insgesamt fünf Raman-Moden mit dem verwendeten Messaufbau in nahezu Rückstreugeometrie detektierbar sein (siehe Tabelle 7.2 aus Abschnitt 7.3), aber es werden lediglich drei deutliche Schwingungspeaks in den Spektren beobachtet. Es fehlen daher noch eine A_1 - und eine E_2 -Mode aus dem oberflächennahen Bereich. Um die Abwesenheit dieser beiden Schwingungsmoden zu erklären, existieren grundsätzlich drei unterschiedliche Möglichkeiten, wobei eine Kombination aus allen drei Fällen auch denkbar wäre. Erstens, diese beiden Schwingungsmoden besitzen entweder eine niederfrequenterere spektrale Position unterhalb einer Raman-Verschiebung von 8.0 meV oder zweitens, sie weisen eine sehr geringe Intensität un-

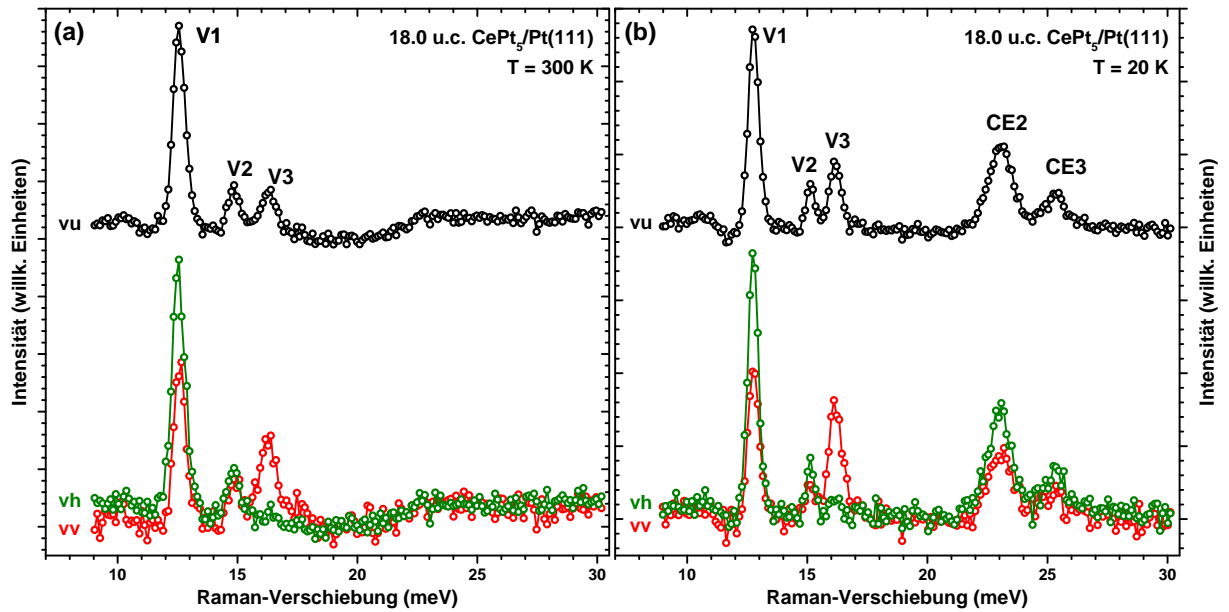


Abbildung 9.5: Raman-Spektren einer 18.0 u.c. dicken $CePt_5/Pt(111)$ -Oberflächenlegierung in den verschiedenen Polarisationskonfigurationen (vu, vv und vh). Die Spektren wurden (a) bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) und (b) bei tiefer Temperatur ($T = 20$ K) aufgenommen. Die Zuordnung der sichtbaren Schwingungsmoden V1 bis V3 erfolgt aus dem Verhalten bei den Polarisationskonfigurationen.

terhalb der vorhandenen Nachweisgrenze auf. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass sie die gleiche Energieposition der Raman-Verschiebung wie die beobachteten Schwingungspeaks aufweisen, so dass sie von diesen nicht getrennt voneinander beobachtet werden können. Bei genauer Inspektion von Abbildung 9.3 könnte sich eine von diesen beiden Moden auch bei Raman-Verschiebungen im Energiebereich von 10 und 11 meV bei den dickeren $CePt_5$ -Filmen befinden, jedoch wird die Auswertung nahe an der Abschneidekante des Kantensfilters durch sein oszillatorisches Verhalten erschwert.

Neben der Zuweisung der Schwingungsmoden zu den einzelnen Schwingungspeaks aus den jeweiligen Spektren lassen sich wie im Fall der intermetallischen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ aus Abschnitt 8.5 auch bei der intermetallischen Oberflächenlegierungen $CePt_5/Pt(111)$ bezüglich der Halbwertsbreite der auftretenden Peaks Aussagen über die atomare Ordnung innerhalb der $CePt_5$ -Filme treffen. Dazu sind die Halbwertsbreiten der Schwingungspeaks V1 bis V3 bei den beiden gemessenen Temperaturen in Abbildung 9.4(b) und (c) dargestellt. Für alle drei Schwingungspeaks nimmt die Halbwertsbreite mit zunehmender $CePt_5$ -Filmdicke ab und korreliert mit der Gitterfehlpassung des $CePt_5$ -Films auf dem $Pt(111)$ -Substrat, dessen Verhalten von C. Praetorius *et al.* ausgiebig untersucht wurde [4, 9]. Außerdem erscheinen bei den LEED-Bildern aus Abbildung 9.1 des LEED-Phasendiagramms, bei denen sehr breite Überstrukturreflexe des $CePt_5$ -Films bei kleinen nominellen Filmdicken t_{nom} auftreten, die Schwingungspeaks im Raman-Spektrum mit einer größeren Halbwertsbreite als es bei den $CePt_5$ -Proben mit größeren Filmdicken mit sehr scharfen Überstrukturreflexen der Fall ist. Dies kann auf eine gewisse anfängliche Unordnung bzw. spätere Ordnung innerhalb der $CePt_5$ -Filme zurückgeführt werden. Außerdem könnte die größere Halbwertsbreite auch auf das Erscheinen der zwei fehlenden Oberflächenmoden hindeuten.

Für die spektrale Position bzw. die Energieposition der Raman-Verschiebung der einzelnen Schwingungspeaks V1 bis V3, die in Abbildung 9.4(a) in Abhängigkeit von der $CePt_5$ -Filmdicke dargestellt sind, lassen sich ebenfalls bemerkenswerte Aussagen in Kombination mit der Gitterfehlpassung der $CePt_5$ -Filme gegenüber dem zugrundeliegenden $Pt(111)$ -Substrat treffen. Am ausgeprägtesten zeigt sich die Entwicklung der Gitterkonstante der $CePt_5$ -Filme gegenüber der Filmdicke in der Schwingungsmode V1. Die Raman-Verschiebung von V1 nimmt mit zunehmender Dicke des Films zu und ab einer nominellen Dicke des $CePt_5$ -Films von $t_{nom} \approx 10$ u.c. bleibt

sie konstant. Dies ist auch gleichzeitig die Filmdicke, bei der die Koexistenz aus einer rotierten (Phase C₂) und einer nicht-rotierten Phase (Phase D) aufhört sich in LEED-Bildern zu zeigen und nur die nicht-rotierte Phase übrig bleibt (vgl. Abschnitt 9.2 oder [4, 9, 272, 274]). Außerdem wird bei der Schwingungsmode V1 ein drastischer Energieanstieg der Raman-Verschiebung in Form einer Stufe zwischen $CePt_5$ -Filmdicken von 2.5 und 3.5 u.c. beobachtet, der im Einklang mit der rapiden Abnahme der Gitterkonstante in diesem Dickenbereich der $CePt_5$ -Filme aufgrund der Gitterfehlpassung der Filme auf dem Pt(111)-Substrat steht [4, 9]. Für die Schwingungsmode V2 lässt sich ebenfalls ein stufenartiger Anstieg der Raman-Verschiebung bei einer nominellen $CePt_5$ -Filmdicke zwischen 1.0 und 2.0 u.c. finden. Oberhalb dieser Filmdicke bleibt die Raman-Verschiebung für V2 in Abhängigkeit von der $CePt_5$ -Filmdicke annähernd konstant. Im Gegensatz dazu steht die Schwingungsmode V3, deren Abhängigkeit von der zunehmenden $CePt_5$ -Filmdicke eine abnehmende Stufe in der Raman-Verschiebung bei Filmdicken zwischen 2.5 und 3.5 u.c. aufweist, bevor anschließend die Raman-Verschiebung in Abhängigkeit von der Filmdicke annähernd konstant bleibt. In allen drei Fällen kann die stufenartige Änderung der Raman-Verschiebung mit der Gitterfehlpassung des $CePt_5$ -Films zum zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat begründet werden. Zudem scheinen die ersichtlich konstanten Raman-Verschiebungen oberhalb der nominellen $CePt_5$ -Filmdicke von 3.5 u.c. für die oberflächennahen Schwingungsmoden V2 und V3 plausibel zu sein, denn mit einer wachsenden Filmdicke wird lediglich das innere Volumen der $CePt_5$ -Filme vergrößert und die Oberfläche behält ihre ursprüngliche Form mit dem Abschluss einer vollständigen Pt₄-Terminierung bei, bei der die zusätzlichen Pt-Atome innerhalb der Pt₃-Kagomé-Löcher aus der Oberfläche hinausragen [171] (oder Abschnitt 9.3). Ein ähnliches Argument kann ebenfalls für die Schwingungsmode V1 angewendet werden, da mit zunehmender Filmdicke lediglich das Volumen des Films wächst, aber die dickenabhängige Dynamik durch die Änderung der Gitterverspannungen bzw. -relaxation hervorgerufen wird. Für die isostrukturelle intermetallische Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ lässt sich anhand von Abbildung 8.13 ein konsistentes Verhalten beobachten, dessen Merkmale nicht ganz so deutlich ausgeprägt sind aufgrund einer viel kleineren Anzahl an untersuchten Filmdicken in diesem Bereich.

Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung lässt sich anhand der spektralen Positionen der Schwingungspeaks V1 bis V3 gegenüber der Temperatur aus Abbildung 9.4(a) anstellen. Für die beiden Schwingungsmoden V1 (E_{2g} -Volumenmode) und V2 (E_2 -Mode der Oberfläche) verhält sich die Raman-Verschiebung im Sinne eines Oszillators mit einer thermisch induzierten Dämpfung, da die Raman-Verschiebung mit abnehmender Temperatur geringfügig zunimmt, was den Normalfall für Schwingungsmoden darstellt [263, 264, 296]. Für die Schwingungsmode V3 (A_1 -Mode der Oberfläche) von den $CePt_5$ -Filmen wird hingegen ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet, das weder bei den Schwingungsmoden V1 und V2 von $CePt_5/Pt(111)$ noch bei der isostrukturellen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ anhand der drei Schwingungsmoden V1 bis V3 beobachtet wurde, wie aus den jeweiligen Abbildungen 9.4(a) und 8.13(a) für die entsprechende Oberflächenlegierung ersichtlich ist. Dieses anomale Verhalten des Schwingungspeaks V3 bei den $CePt_5$ -Filmen (mit abnehmender Temperatur nimmt die Raman-Verschiebung geringfügig ab) könnte auf eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit einer Beteiligung der $4f$ -Elektronen von Ce hindeuten [312], da dieses Verhalten bei den $LaPt_5$ -Filmen (besitzen keine $4f$ -Elektronen) ausbleibt. Zudem wurde die Aufnahme der Raman-Spektren weit unterhalb der Kondo-Temperatur der intermetallischen Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ durchgeführt [4, 9], so dass eine Kopplung zwischen einem Elektron und einem Phonon aufgrund der durch die Hybridisierung verursachten Kondo-induzierten Änderung der elektronischen Struktur ermöglicht wird. Dies führt zu dem Phänomen einer Phonon-Erweichung (abnehmende Raman-Verschiebung bei abnehmender Temperatur), wie es bereits anhand der Selten-Erd-basierten Verbindung $CeAl_2$ diskutiert wurde [313, 314]. Außerdem ist hier nur die Schwingungsmode A_1 von diesem anomalen Verhalten betroffen, so dass die Symmetrie der Gitterschwingung dieser Mode bei dieser Wechselwirkung mit der Symmetrie des beteiligten elektronischen Bandes übereinstimmen könnte.

9.4.2 Elektronische Übergänge von $CePt_5/Pt(111)$

Bei der Anpassung von Gauß-Profilen an die einzelnen Spektren bei den beiden Temperaturen RT und LT aus Abbildung 9.3 waren mehrere Gauß-Profile notwendig, um das gesamte Verhalten der intermetallischen Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ bei der Raman-Spektroskopie nachzubilden. Neben einem kontinuierlichen Untergrund, der mit zunehmendem Abstand zur Laserlinie abnimmt, und den drei Schwingungspeaks V1 bis V3 aus dem vorherigen Abschnitt wurden je nach Dicke der $CePt_5$ -Filme bis zu drei zusätzliche Gauß-Profile an die Spektren angepasst. Als Folge der charakteristischen Temperaturabhängigkeit dieser zusätzlichen Peaks CE1 bis CE3 konnten diesen Peaks elektronischen Übergängen in Form von Kristallfeldanregungen zugeordnet werden [235, 262]. Die Zuordnung erfolgte dabei außerdem auch aus dem Vergleich mit den Raman-Spektren der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$, da bei diesen Spektren neben dem kontinuierlichen Untergrund lediglich drei Schwingungspeaks zur Modellierung der Spektren ausreichten, um die Spektren wiederzugeben (siehe Abbildung 8.12).

Im gesamten aufgenommenen Energiebereich der Raman-Verschiebung zwischen 8.0 und 180 meV konnten dabei insgesamt bis zu drei unterschiedliche elektronische Übergänge beobachtet werden. Die spektrale Position der Raman-Verschiebung dieser Übergänge konzentrierte sich dabei auf den Energiebereich zwischen 15 und 30 meV, so dass der dargestellte Energiebereich der Raman-Verschiebung aus Abbildung 9.3 ausreicht, um das wesentliche Verhalten der elektronischen Übergänge zu beschreiben. Die drei elektronischen Übergänge sind in der Abbildung 9.3 mit CE1 bis CE3 gekennzeichnet. Neben den beiden bei tiefer Temperatur markanten Übergänge CE2 und CE3 bei Energien von (23.1 ± 0.2) meV und (25.4 ± 0.1) meV für große $CePt_5$ -Filmdicken befindet sich ein dritter elektronischer Übergang CE1 bei Energien von (16.4 ± 0.5) meV, der bei sehr dünnen und mittleren Filmdicken deutlich hervortritt und unerlässlich bei der durchgeführten Anpassung mit Gauß-Profilen war. Dieser elektronische Übergang CE1 überlappte dabei mit den beiden Schwingungspeaks V2 und V3, so dass eine Anpassung von Gauß-Profilen für jeden einzelnen Peak nicht unabhängig voneinander durchgeführt werden konnte, sondern die Anpassung gleichzeitig geschehen musste.

Um zusätzlich zu überprüfen, ob es sich bei den zugeordneten elektronischen Übergängen CE1 bis CE3 tatsächlich um Kristallfeldanregungen handelt, sollte die Polarisationsabhängigkeit dieser Peaks in den Spektren betrachtet werden. Aus der Betrachtung der Quadrupol-Auswahlregeln ($\Delta m_j = \pm 2$ für Zwei-Photonen-Prozesse) für elektronische Übergänge bei der Raman-Streuung in der vorliegenden experimentellen Anordnung in nahezu Rückstreugeometrie aus Abschnitt 7.3 sollten die Kristallfeldaufspaltungen sowohl in der Polarisationskonfiguration vv als auch in vh beobachtbar sein (siehe Tabelle 7.3). Aus der Symmetrieanalyse wird daher erwartet, dass die elektronischen Übergänge der CE-Peaks in den Spektren die gleiche Polarisationsabhängigkeit besitzen, wie zuvor die Volumenmode V1 bei den Schwingungspeaks aus dem vorherigen Abschnitt. Anhand von Abbildung 9.5 wird sofort ersichtlich, dass die Polarisationsabhängigkeit für die beiden elektronischen Raman-Peaks CE2 und CE3 der 18 u.c. dicken $CePt_5/Pt(111)$ Oberflächenlegierung mit der geforderten Abhängigkeit übereinstimmt, da beide Peaks sowohl in vv als auch in vh spektrale Intensität besitzen. Für den komplexeren Fall der Kristallfeldanregung CE1 ergibt sich ein vergleichbares Verhalten in Abhängigkeit von den Polarisationskonfigurationen. Ein weitaus besseres Argument für die Zuweisung des CE1-Peaks aus den Spektren zu einem elektronischen Übergang ist in der Temperaturabhängigkeit zu erkennen, indem die Spektren bei einer mittleren $CePt_5$ -Filmdicke von 3.5 u.c. betrachtet werden. Die beiden Spektren dieser Filmdicke sind dazu zusammen mit den angepassten Gauß-Profilen für RT und LT in Abbildung 9.3(a) und (b) dargestellt. Bei tiefer Temperatur tritt der CE1-Peak deutlich hervor, während er bei Raumtemperatur nur noch sehr schwach zu erkennen ist. Gleichzeitig konnte bei der isostrukturellen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ in diesem Dickenbereich kein vergleichbarer Peak beobachtet werden, so dass es sich bei CE1 eindeutig um einen elektronischen Übergang handelt, der im Zusammenhang mit den Ce $4f$ -Elektronen steht.

Aus der mit LEED-IV bestimmten Kristallstruktur von den $CePt_5$ -Filmen aus Abschnitt 9.3 ist außerdem bekannt, dass das Ce-Atom innerhalb der $CePt_5$ -Filme eine hexagonale Symmetrie be-

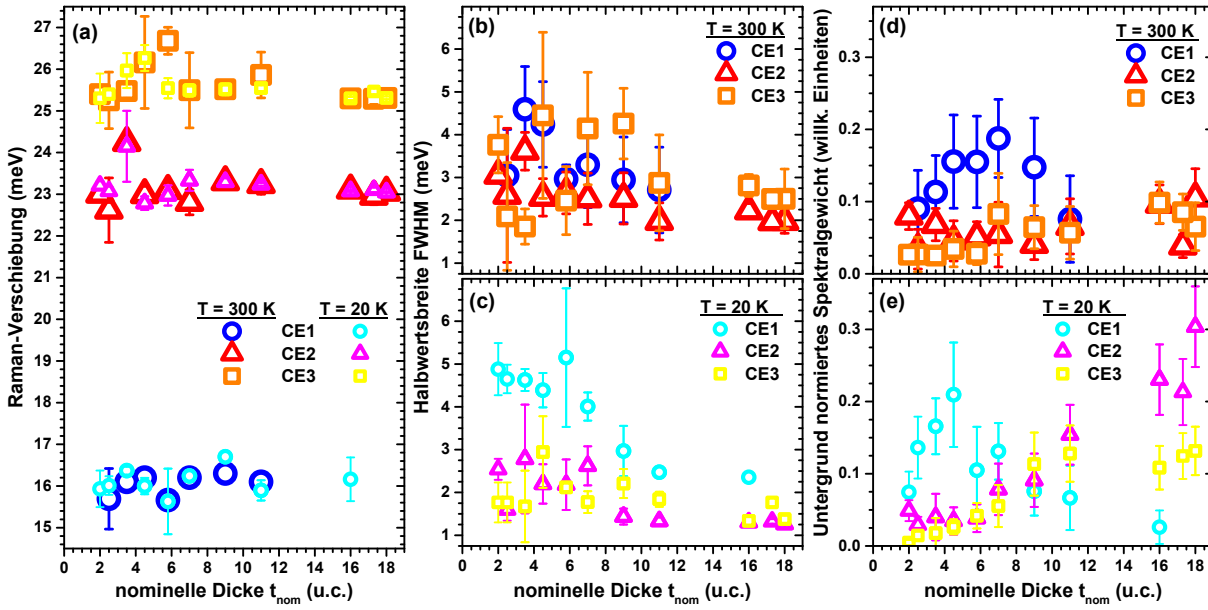


Abbildung 9.6: Erhaltene Parameter aus der Anpassung von Gauß-Profilen an die jeweiligen elektronischen Übergänge der einzelnen Raman-Spektren bei den zwei Temperaturen aus Abbildung 9.3 bei den verschiedenen Filmdicken von $CePt_5/Pt(111)$. (a) Raman-Verschiebung in Abhängigkeit von der Filmdicke, (b) und (c) Halbwertsbreite der elektronischen Übergänge CE1 bis CE3 und (d) und (e) das Untergrund-normierte Spektralgewicht der jeweiligen elektronischen Übergänge.

sitzt. Die hexagonale Symmetrie der Ce-Atome im oberflächennahen Bereich bleibt dabei durch die zusätzlichen Pt-Atome in den Kagomé-Löchern der Terminierungslage an der Oberfläche erhalten, so dass die Symmetrie für die Ce-Atome innerhalb der $CePt_5$ -Filme immer eine hexagonale Form annimmt. Für das Kristallfeldschema der Ce $4f$ -Elektronen des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts bedeutet dies aber auch, dass es in drei entartete Kramers-Dubletts mit reinem $m_j = \pm\frac{1}{2}$, $\pm\frac{3}{2}$ und $\pm\frac{5}{2}$ Charakter in der angegebenen Reihenfolge aufspaltet [115], wobei der Grundzustand durch $m_j = \pm\frac{1}{2}$ dargestellt wird (siehe Abbildung 3.3). Mit der Quadrupol-Auswahlregel $\Delta m_j = \pm 2$ für die elektronische Raman-Streuung sind demnach nicht alle möglichen Übergänge innerhalb des Multipletts Raman-erlaubt, so dass lediglich elektronische Übergänge in oder aus dem $m_j = \pm\frac{1}{2}$ Energieniveau auftreten können. Für den Fall der intermetallischen Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ bedeutet dies weiterhin, dass lediglich zwei unterschiedliche Übergänge $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$ und $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ in den Raman-Spektren beobachtbar sind. Im Experiment hingegen können jedoch insgesamt drei unterschiedliche Kristallfeldanregungsenergien detektiert werden, die nicht mit einem einzigen Aufspaltungsschema der Kristallfeldniveaus in Verbindung gebracht werden können. Um das Auftreten von drei anstatt zwei CE-Peaks in den Spektren zu erklären, ist eine Betrachtung der lokalen Umgebung der Ce-Atome aus unterschiedlichen Tiefenbereichen innerhalb der $CePt_5$ -Filme notwendig. Der Schlüssel zur Erklärung des gezeigten Verhaltens liegt dabei in der Intensitätsentwicklung der einzelnen CE-Peaks als Funktion der Dicke der intermetallischen $CePt_5$ -Filme.

Dazu sind die erhaltenen Parameterwerte der zuvor angesprochenen Anpassungen von mehreren Gauß-Profilen an die jeweiligen Spektren für die drei in diesem Abschnitt betrachteten elektronischen Übergänge in Abbildung 9.6 dargestellt. Aus dem Untergrund-normierten Spektralgewicht der jeweiligen CE-Peaks für die beiden Temperaturen RT und LT gegenüber der nominellen $CePt_5$ -Filmdicke t_{nom} in Abbildung 9.6(d) und (e) ist ersichtlich, dass jeder einzelne CE-Peak ein individuelles Verhalten zeigt. Zur Betrachtung der Intensitätsabhängigkeit soll noch angemerkt werden, dass aufgrund des Rauschens in den aufgenommenen Raman-Spektren zu jeder spektralen Position Gauß-Profile mit einer sehr großen Halbwertsbreite angepasst werden können, so dass die Gauß-Profile, die unterhalb von einem Wert von 0.03 für das Untergrund normierte Spektralgewicht liegen, in der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt werden. Die Intensität von Peak CE1 nimmt dabei innerhalb der bestimmten Fehlerbalken mit steigender

$CePt_5$ -Filmdicke zuerst zu, bis eine Filmdicke von ≈ 4.5 u.c. erreicht ist, und anschließend wieder ab, bis zu einer Filmdicke von ≈ 16.0 u.c., bei der der CE1-Peak lediglich nur noch sehr schwach wahrgenommen werden kann. Für den Peak CE2 wird ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet, da der Peak mit zunehmender $CePt_5$ -Filmdicke bei tiefer Temperatur an Intensität gewinnt und schließlich bei der größten gemessenen Filmdicke von 18.0 u.c. seinen größten Intensitätswert besitzt. Beim Peak CE3 hingegen nimmt die spektrale Intensität zunächst mit zunehmender $CePt_5$ -Filmdicke zu, bevor sie oberhalb einer Dicke des intermetallischen Films von ≈ 9.0 u.c. innerhalb der aus den Anpassungen bestimmten Fehlerbalken einen konstanten Wert annimmt und anschließend unabhängig von der Filmdicke bleibt.

Die Abnahme der spektralen Intensität von CE1 gegenüber der intermetallischen $CePt_5$ -Filmdicke lässt sich in Verbindung mit den strukturellen Gegebenheiten der $CePt_5$ -Filme auf dem Pt(111)-Substrat erklären. Für den CE1-Peak kommen daher nur die Ce-Atome aus der Grenzschicht (Interface) zwischen dem $CePt_5$ -Film und dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat in Frage. Erhöht man die $CePt_5$ -Filmdicke auf dem Pt(111)-Substrat, dann wächst das innere Volumen des $CePt_5$ -Films und das Interface rückt immer weiter in z -Richtung von der Oberfläche weg. Als Folge gelangen die eingestrahelten Photonen des verwendeten Lasers zur Anregung von Kristallfeldaufspaltungen bei der Raman-Spektroskopie nicht mehr in den Tiefenbereich, in der das Interface liegt und die spektrale Intensität nimmt schließlich mit zunehmender $CePt_5$ -Filmdicke ab. Erreichen die eingestrahelten Photonen das Interface gar nicht mehr, dann lässt sich keine Information mehr bezüglich der Kristallfeldaufspaltung aus dieser Tiefenregion gewinnen, da die Streuzentren, die den CE1-Peak hervorrufen außerhalb des mit Raman untersuchten Detektionsvolumens liegen. Eine grobe Abschätzung für die Abklingrate mit der nominellen Filmdicke t_{nom} führt zu einem Wert für die Austrittstiefe der durch den Raman-Effekt gestreuten Photonen von $\lambda \approx (6.0 \pm 1.5)$ nm, wenn man für die vertikale Abmessung einer Einheitszelle von $CePt_5$ die vertikale Gitterkonstante von $c = (4.34 \pm 0.06)$ Å aus der LEED-IV-Studie aus Abschnitt 9.3 zugrunde legt. Für die anfängliche Zunahme der spektralen Intensität von CE1 bei kleinen Filmdicken lässt sich ein vergleichbares Argument finden, da in diesem Dickenbereich bis zu einer $CePt_5$ -Filmdicke von ≈ 4.5 u.c. das Interface noch nicht vollständig ausgeprägt ist, nimmt die Intensität von CE1 zuerst zu.

Die stetige Zunahme der spektralen Intensität von CE2 gegenüber der intermetallischen $CePt_5$ -Filmdicke lässt sich ebenfalls aufgrund der strukturellen Gegebenheiten innerhalb der $CePt_5$ -Filme erklären. Dabei erinnert die wachsende Intensität von CE2 in Abhängigkeit von der $CePt_5$ -Filmdicke sehr stark an das beobachtete Verhalten des Schwingungspeaks V1, das im vorherigen Abschnitt mit der Volumenmode des $CePt_5$ -Films verglichen wurde. Aus gegebenem Anlass wird auch hier der CE2-Peak dem wachsenden inneren Volumen des $CePt_5$ -Films zugeschrieben, das mit steigender intermetallischer Filmdicke zunimmt. Für die Detektion des elektronischen Übergangs stehen daher zusätzliche Streuzentren für die Raman-Spektroskopie zur Verfügung. Jedoch würde man aus der zuvor abgeschätzten Austrittstiefe λ eine Sättigung der Intensität bei den größten gemessenen Filmdicken erwarten. Dies ist für das Verhalten von CE2 in Abbildung 9.6(e) eindeutig nicht gegeben, so dass es einen Mechanismus geben muss, der ein nicht-sättigendes Wachstum mit steigender $CePt_5$ -Filmdicke für die beiden Peaks CE1 und V1 verursacht. Anhand der Volumenmode V1 der isostrukturellen intermetallischen Oberflächenlegierung $LaPt_5/Pt(111)$ in Abbildung 9.4(d) und (e) lässt sich eine derartige Sättigung ebenfalls nicht eindeutig bestimmen, da für das Referenzmaterial keine so dicken Legierungsfilme untersucht wurden. Beim Vergleich der Werte des Untergrund-normierten Spektralgewichts für die Volumenmode V1 der beiden Oberflächenlegierungen untereinander lässt sich jedoch erkennen, dass die Spektralgewichte bei vergleichbarer Filmdicke bei $LaPt_5/Pt(111)$ stets kleiner sind, als bei $CePt_5/Pt(111)$, so dass bei der Volumenmode V1 der $LaPt_5$ -Filme eine Sättigung eintritt. Für die beiden oberflächennahen Schwingungsmoden V2 und V3 der beiden Oberflächenlegierungen sind innerhalb ihrer Fehlerbalken vergleichbare Werte für die spektrale Intensität erhalten worden (siehe Abbildung 8.13(d) und (e) sowie 9.4(d) und (e)). Zudem stellt der Vergleich der beiden LEED-Phasendiagramme von $LaPt_5/Pt(111)$ und $CePt_5/Pt(111)$ aus den Abbildungen 8.2 und 9.1 eine Antwort bereit, denn für das Referenzsystem $LaPt_5/Pt(111)$ laufen die strukturellen

Änderungen auf einem kleineren Dickenbereich ab, als es bei CePt₅/Pt(111) der Fall ist. Für LaPt₅/Pt(111) wird oberhalb einer nominellen Dicke der LaPt₅-Filme von $t_{\text{nom}} \approx 5$ u.c. eine unrotierte (1.94×1.94)-Rekonstruktion beobachtet, die bis hoch zu den dicksten gemessenen Filmen anhält. Bei CePt₅/Pt(111) hingegen ist erst ab einer nominellen Dicke der CePt₅-Filme von $t_{\text{nom}} \approx 10$ u.c. eine reine unrotierte (1.94×1.94)-Rekonstruktion beobachtbar. Das Ausbleiben des Effekts einer Sättigung von der Schwingungsmode V1 bei den CePt₅-Filmen ergibt sich dann eventuell durch eine Erhöhung der Streueffizienz mit zunehmender CePt₅-Filmdicke, so dass die Symmetrie der Volumenmode, die zur Detektion im gegebenen Raman-Aufbau in Rückstreugeometrie bei mittleren Filmdicken noch nicht vollständig entwickelt ist, sondern erst mit zunehmender Filmdicke erreicht wird. Im Fall einer vorherrschenden Kopplung zwischen dem Schwingungspeak V1 und des elektronischen Übergangs CE2 aus dem Volumen der CePt₅-Filme, führt dies ebenfalls zu einem stärkeren Mechanismus der elektronischen Raman-Streuung. Das Auftreten einer derartigen Kopplung wurde bereits in älteren Arbeiten diskutiert und nachgewiesen [237, 315, 316].

Die zunächst zunehmende spektrale Intensität von CE3 und eine anschließende annähernd konstante Intensität gegenüber der CePt₅-Filmdicke deuten sehr stark auf Kristallfeldanregungen aus dem oberflächennahen Bereich der intermetallischen Filme hin. Die erste Zunahme der Intensität bis zu einer CePt₅-Filmdicke von ≈ 9.0 u.c. liegt darin begründet, dass sich mit dem Wachstum der Filmdicke der Oberflächenbereich mit unterschiedlichen Spannungs- und Relaxationsprozessen auseinandersetzen muss (siehe LEED-Phasendiagramm aus Abbildung 9.1 oder [4, 9]). Die Symmetrie der Oberflächenlagen ist daher zunächst gestört aufgrund der Gitterfehlpassung des CePt₅-Films auf dem Pt(111)-Substrat und entfaltet erst ab einer nominellen Filmdicke von ≈ 9.0 u.c. seine vollständige Symmetrie, so dass die Streueffizienz für den elektronischen Raman-Effekt erst oberhalb dieser Dickengrenze vollständig ausgeprägt ist. Die anschließend konstante spektrale Intensität von CE3 oberhalb von ≈ 9.0 u.c. lässt sich ebenfalls mit der lokalen Umgebung der Ce-Atome im oberflächennahen Bereich erklären, da die atomare Struktur der Oberfläche mit wachsendem CePt₅-Film sich nicht mehr ändert, wie den LEED-Bildern aus dem LEED-Phasendiagramm in Abbildung 9.1 zu entnehmen ist. Es wird lediglich das innere Volumen der CePt₅-Filme in vertikaler Richtung vergrößert, das in diesem Dickenbereich keinen Effekt auf die Oberfläche auslöst.

Bisher konnten zwar den drei beobachteten elektronischen Raman-Übergängen CE1 bis CE3 eine räumliche Umgebung der Ce-Atome innerhalb der CePt₅-Filme zugewiesen werden, aber ob sie einem Übergang mit Werten von $m_j \pm 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$ oder $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ entsprechen, kann aus den erhaltenen Daten der Raman-Spektroskopie nicht alleine geklärt werden. Dazu sind zusätzliche Informationen notwendig, die von C. Praetorius *et al.* in seinen Experimenten bezüglich der Röntgenabsorption an CePt₅/Pt(111) bereitgestellt wurden [4, 11]. Aus den Temperaturabhängigkeiten des Röntgenlinear- und Röntgenzirkulardichroismus an den Ce M_{4,5}-Kanten wurde ebenfalls das Aufspaltungsschema des Kristallfeldes des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts bestimmt. Dabei lagen die Energieniveaus in folgender Reihenfolge vor: der Grundzustand wird durch den Zustand mit $m_j = \frac{1}{2}$ charakterisiert, gefolgt vom ersten angeregten Zustand mit $m_j = \frac{3}{2}$ und der $m_j = \frac{5}{2}$ -Zustand stellt den energetisch am höchsten liegenden Zustand dar. Die energetische Aufspaltung zwischen den jeweiligen Zuständen $m_j = \frac{1}{2}$ und $m_j = \frac{3}{2}$ beträgt dabei $\lesssim 0.6$ meV und die Aufspaltung zwischen den Zuständen $m_j = \frac{1}{2}$ und $m_j = \frac{5}{2}$ wurde für nominelle CePt₅-Filmdicken $t_{\text{nom}} \lesssim 4.0$ u.c. zu $\lesssim 18.0$ meV und für nominelle Filmdicken $t_{\text{nom}} \gtrsim 7.0$ u.c. zu $\gtrsim 25.0$ meV bestimmt [4, 11]. Mit diesen zusätzlichen Informationen entsprechen die in dieser Arbeit mittels der Raman-Spektroskopie beobachteten elektronischen Übergänge Anregungen aus den tiefer liegenden Zuständen mit $m_j = \frac{1}{2}$ zu angeregten Zuständen mit $m_j = \frac{5}{2}$. Die energetisch kleinere Aufspaltung der Kristallfeldniveaus zwischen dem Grundzustand $m_j = \frac{1}{2}$ und dem nächst höher liegenden Zustand mit $m_j = \frac{3}{2}$ konnte in dem vorgegebenen Raman-Aufbau nicht gemessen werden, da unterhalb einer Raman-Verschiebung von 8 meV aufgrund des Kantenfilters zur Unterdrückung der Laserlinie keine Informationen gewonnen werden konnten. Aus den Raman-Spektren lässt sich bei CePt₅/Pt(111) daher lediglich die Information gewinnen, dass die Aufspaltung zwischen den beiden niedrigsten Energieniveaus kleiner als 8 meV sein

muss, was mit dem Wert für diese Aufspaltung aus den XAS-Experimenten übereinstimmt. Außerdem stimmen die erhaltenen Aufspaltungsenergien der beiden experimentellen Methoden darüber überein, dass in den ultradünnen CePt_5 -Filmen oberhalb von 25 meV keine weiteren Anregungsenergien auftreten. In reinen Volumenproben CePt_5 wurden dazu von H. Lueken *et al.* sehr viel größere Kristallfeldaufspaltungsenergien von bis zu 76 meV gemessen [302], was bei den intermetallischen Oberflächenlegierungen bis zu einer Filmdicke von 18.0 u.c. eindeutig nicht der Fall ist, obwohl die Gitterkonstante der CePt_5 -Filme bei den großen Filmdicken innerhalb wenigen Promille mit der Volumengitterkonstante von CePt_5 [304, 305] übereinstimmt. Der Vorteil der Raman-Spektroskopie liegt dabei einerseits in der direkten Erfassung der Kristallfeldanregungen und andererseits in seiner hohen spektralen Auflösung. Dabei kann zwischen mehreren Ce $4f$ -Kristallfeldaufspaltungsschemata unterschieden werden und sogar zwei energetisch eng beieinanderliegenden Aufspaltungen aufgelöst werden. Aus den Anpassungen von Boltzmann-Verteilungen an die temperaturabhängigen Röntgenabsorptionsspektren kann hingegen eine vergleichbare Genauigkeit nicht erreicht werden.

Durch die hohe spektrale Auflösung können zusätzliche Aussagen über die Halbwertsbreiten der beobachteten Peaks, die Kristallfeldanregungen zugeordnet wurden, angestellt werden. Die Halbwertsbreiten aus den Anpassungen von Gauß-Profilen an die jeweiligen CE-Peaks sind dazu in Abbildung 9.6(b) und (c) dargestellt, wobei bei Raumtemperatur eine Auswertung erschwert wird, da die Kristallfeldanregungen den allgemeinen Erwartungen gemäß nur sehr schwach zu erkennen sind. Daher wird sich in der folgenden Betrachtung auf die bei tiefer Temperatur gewonnenen Daten beschränkt. Die Halbwertsbreite der CE-Peaks ist dabei immer größer als im Vergleich zu den Halbwertsbreiten der V-Peaks und stellt damit eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit für elektronische Übergänge bereit, um sie gegenüber den Schwingungspeaks zuzuweisen. Auffällig ist außerdem, dass für alle drei CE-Peaks die Halbwertsbreiten mit zunehmender CePt_5 -Filmdicke abnehmen, wie es bereits bei den Schwingungsmoden der beiden in dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ beobachtet wurde. Die Abnahme der Halbwertsbreite gegenüber der zunehmenden Filmdicke kann auch hier mit den strukturellen Gegebenheiten durch die Gitterfehlpassung der CePt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat und der dadurch ausgelösten Gitterrelaxation in Verbindung gebracht werden, da die Streueffizienz von der vorherrschenden Symmetrie abhängt. Die Frage, wieso der CE1-Peak bei den untersuchten CePt_5 -Filmdicken eine deutlich größere Halbwertsbreite im Vergleich zu den anderen beiden Peaks CE2 und CE3 aufweist, kann jedoch damit nicht erklärt werden. Dieses Verhalten von CE1 wird vermutlich durch die erhöhte Ce-Valenz (siehe Abbildung 9.8) in dem Dickenregime, in dem die CE1-Peaks auftreten, verursacht. In diesem Dickenbereich der CePt_5 -Filme besitzt $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ die stärkste Ce $4f$ -Hybridisierung, wie aus XAS-Experimenten ersichtlich ist [4, 9] (vgl. Abbildung 9.8). Durch eine stärkere Hybridisierung tritt ebenfalls eine stärkere Kondo-Abschirmung auf [4, 9, 11] und korreliert mit einer geringeren Kristallfeldaufspaltung, wie aus den Raman-Ergebnissen deutlich wird. Eine vergleichbare Korrelation haben T. Willers *et al.* an einer Ce-Verbindung durch die Anwendung der inelastischen Neutronenstreuung und der Röntgenabsorption an einer Volumenprobe herausgefunden [317]. Dabei korrelierte die Breite der Kristallfeldanregungen in der inelastischen Neutronenstreuung mit der Hybridisierungsstärke aus XAS zwischen den Ce $4f$ -Elektronen und den itineranten Elektronen. Diese Beobachtung stimmt mit den Raman-Ergebnissen, die in dieser Arbeit erzielt wurden, überein.

9.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie an $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ werden durch die Ce $4f$ -Elektronen, die an den Positionen der Ce-Atome lokalisiert sind, bestimmt. Mit den Element- und Orbital-spezifischen Untersuchungsmethoden XAS und XMCD wird der Zugriff auf diese lokalen Eigenschaften ermöglicht. Neben der indirekten Bestimmung der Kristallfeldaufspaltungen des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts der Ce $4f$ -Elektronen bietet die Röntgenabsorptionsspektroskopie auch die Möglichkeit, auf weitere relevante konkurrierende

Wechselwirkungsmechanismen in CePt₅/Pt(111) zuzugreifen, die zur Beschreibung des Kondo- und Schwerfermionen getriebenen Verhaltens in dieser Oberflächenlegierung benötigt werden. Zu den weiteren Wechselwirkungen zählen neben der RKKY-Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Ce 4*f*-Zuständen und den Leitungsbandzuständen auch die Kondo-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Störstellenmomenten der Ce 4*f*-Elektronen und den Spins der Leitungsbandelektronen sowie die Kohärenz, die bei sogenannten Kondo-Gitter-Materialien den Übergang zu Schweren Fermionen beschreibt (vgl. Kapitel 2 und 3).

Im vorliegenden Abschnitt wird auf die Charakterisierung des magnetischen Verhaltens von CePt₅/Pt(111) in Abhängigkeit von der Temperatur T , der externen Magnetfeldstärke B sowie der CePt₅-Filmdicke t_{nom} näher eingegangen. Der Fokus der vorliegenden Analysen innerhalb dieser Arbeit liegt dabei auf den interessanteren Eigenschaften bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit von der intermetallischen CePt₅-Filmdicke, da die magnetischen Eigenschaften bei mittleren und hohen Temperaturen bereits ausgiebig in den letzten Jahren durch C. Praetorius *et al.* [4, 9, 11] untersucht wurden. Zudem konnte bei einem 4.0 u.c. dicken CePt₅-Film ein Schwerfermionenverhalten mit XAS und XMCD nachgewiesen werden [4, 11], dessen Untersuchung innerhalb dieser Arbeit auf unterschiedliche dicke CePt₅-Filme erweitert werden sollte.

Als einen wichtigen Parameter zur Beschreibung von Korrelationseffekten hat sich die Ce 4*f*-Hybridisierung herauskristallisiert, deren Stärke zwischen den Ce 4*f*-Zuständen und den Zuständen der metallischen Bänder sich durch die intermetallische CePt₅-Filmdicke kontrollieren lässt [4, 9] und im nächsten Abschnitt unter der Ce-Valenz betrachtet wird. Im darauffolgenden Abschnitt wird auf die Abweichungen von einem einfachen Curie-Weiss-Verhalten in der paramagnetischen inversen Ce 4*f* Suszeptibilität in Bezug auf die Vielteilchen-Wechselwirkungen eingegangen. Zum Abschluss wird der von der theoretischen Physik zur Verfügung gestellte Magnetfeld-induzierte metamagnetische Lifshitz-Übergang [64, 91, 92] am Beispiel der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) versucht nachzuweisen, so dass eine Bestimmung von zwei weiteren relevanten Energieskalen in den renormalisierten Bändern (Headroom und Hybridisierungslücke (siehe dazu Abschnitt 2.4)) ermöglicht wird.

9.5.1 Ce-Valenz in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke

Einen wichtigen Parameter zur Beschreibung von Korrelationseffekten in der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) stellt die in Abschnitt 3.4 eingeführte Ce-Valenz v dar, die mit der Besetzung der 4*f*-Niveaus n_f der Ce-Atome in der kristallinen Umgebung der CePt₅-Filme über $v = 3 + (1 - n_f)$ verknüpft ist. Die endliche Hybridisierung der Ce 4*f*-Zustände mit der Bandstruktur des periodischen Festkörpers spiegelt sich dabei in den konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen der lokalisierten Ce 4*f*-Elektronen mit den itineranten Elektronen des Leitungsbandes wider. Im Allgemeinen ist für CePt₅/Pt(111) die Besetzung $n_f \lesssim 1$ [4, 9, 11], da die Ce 4*f*-Zustände mit anderen elektronischen Zuständen in den untersuchten CePt₅-Filmen wechselwirken. Aufgrund dessen weisen die Ce M_{4,5} XA-Spektren im Grundzustand zusätzlich zum überwiegenden $f^1 \rightarrow f^2$ -artigen Übergang spektrale Beiträge eines $f^0 \rightarrow f^1$ -Übergangs auf. Der Übergang mit f^0 -Charakter ist je nach Stärke der Hybridisierung zwischen den Ce 4*f*- und den Leitungsband-Zuständen (5*d* und 6*s*) in den XA-Spektren an beiden Absorptionskanten auf der hochenergetischen Seite als Schulter oder kleiner Peak zu erkennen (siehe Abbildung 9.7). Diese Beiträge zum Spektrum besitzen dabei eine charakteristische Abhängigkeit von der Legierungsdicke t_{nom} der CePt₅-Filme auf dem Pt(111)-Substrat und werden im Folgenden näher betrachtet.

Um das relative Spektralgewicht $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ des $f^0 \rightarrow f^1$ - vom $f^1 \rightarrow f^2$ -Übergang aus den Spektren bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken zu trennen und gleichzeitig zu quantifizieren, wurde das beschriebene Verfahren aus Abschnitt 6.4 auf die bei tiefer Temperatur erhaltenen isotropen ($\theta = 54.7^\circ$) bzw. nahezu isotropen ($\theta = 60^\circ$) Spektren angewendet. Dabei gehen jeweils nur die Daten in die Analyse ein, die bei der tiefsten zur Verfügung stehenden Temperatur aufgenommen wurden, da sich das Spektralgewicht $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu höheren Temperaturen aufgrund der Kondo-Wechselwirkung und den Kristallfeld-induzierten Effekten nicht mehr signifikant verändert [4]. Für die bei BESSY II im TEY-Modus (Total Elec-

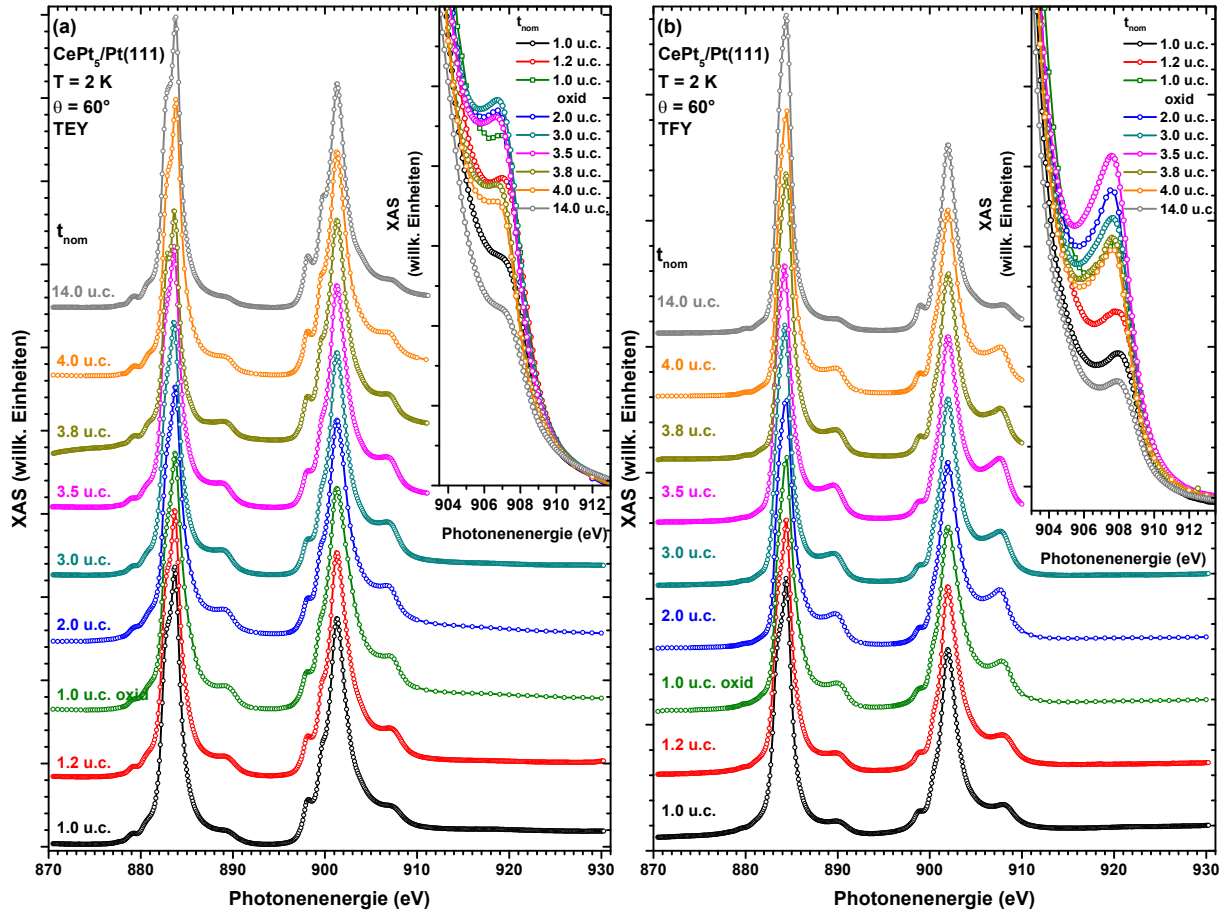


Abbildung 9.7: Ce $M_{4,5}$ XA-Spektren von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ unterschiedlicher Filmdicke gemessen bei $\theta = 60^\circ$ und der tiefsten erreichbaren Temperatur $T = 2$ K. Die nahezu isotropen Spektren wurden auf gleiche Höhe der M_4 -Kante skaliert und sind mit einem konstantem Offset gegeneinander verschoben. Die jeweiligen Insets zeigen den $f^0 \rightarrow f^1$ -Beitrag zum Spektrum an der M_4 -Kante auf der hochenergetischen Seite ohne Offset und illustrieren dessen Abhängigkeit von der nominellen CePt_5 -Filmdicke t_{nom} . (a) Spektren aufgenommen im TEY-Modus und (b) Spektren aufgenommen im TFY-Modus.

tron Yield) aufgenommenen Daten bedeutet dies, dass zur Auswertung von $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ die Spektren bei Temperaturen $T = 4 \dots 5$ K und Einfallswinkeln $\theta = 60^\circ$ verwendet wurden, während bei DIAMOND die Daten im TEY- und TFY-Modus (Total Fluorescence Yield) bei Temperaturen von $T = 2$ K und Einfallswinkeln von $\theta = 54.7^\circ$ oder $\theta = 60^\circ$ zur Auswertung herangezogen wurden.

Neben den quantifizierten relativen f^0 -Spektralgewichten $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ für die in dieser Arbeit untersuchten CePt_5 -Filme unterschiedlicher Dicke nach Gleichung (6.13) sind zusätzlich die Ergebnisse aus den Arbeiten von C. Praetorius *et al.* [4, 9] in Abbildung 9.8 angegeben. Außerdem sind die aus PES-Daten bei Raumtemperatur ermittelten Werte für die Valenz v von J. Tang *et al.* [269] in der Abbildung zusätzlich aufgetragen. Die tabellierten Werte für die Valenz von J. Tang *et al.* wurden dabei aus seiner Veröffentlichung entnommen, wobei die in der Veröffentlichung angegebenen anfänglichen Ce-Bedeckungen vor dem Legierungsprozess in der Einheit ML zu einer nominellen intermetallischen CePt_5 -Filmdicke t_{nom} in der Einheit u.c. umgerechnet werden mussten. Die CePt_5 -Filmdickenumrechnung wurde bereits in anderen wissenschaftlichen Arbeiten [4, 9, 272] erfolgreich durchgeführt, so dass auf die ermittelten Werte für die nominelle Dicke t_{nom} direkt zugegriffen werden konnte.

Das ausgewertete Spektralgewicht $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ der im TEY-Modus erhaltenen Spektren gegenüber der CePt_5 -Filmdicke fügt sich sehr gut in das abgeleitete Verhalten der Ce-Valenz v aus [4, 9, 269] ein und bestätigt damit gleichzeitig eine signifikante Abweichung von einer monotonen Zunahme der Valenz mit der CePt_5 -Filmdicke (vgl. Abbildung 9.8). Zudem ergänzen die zusätzlichen

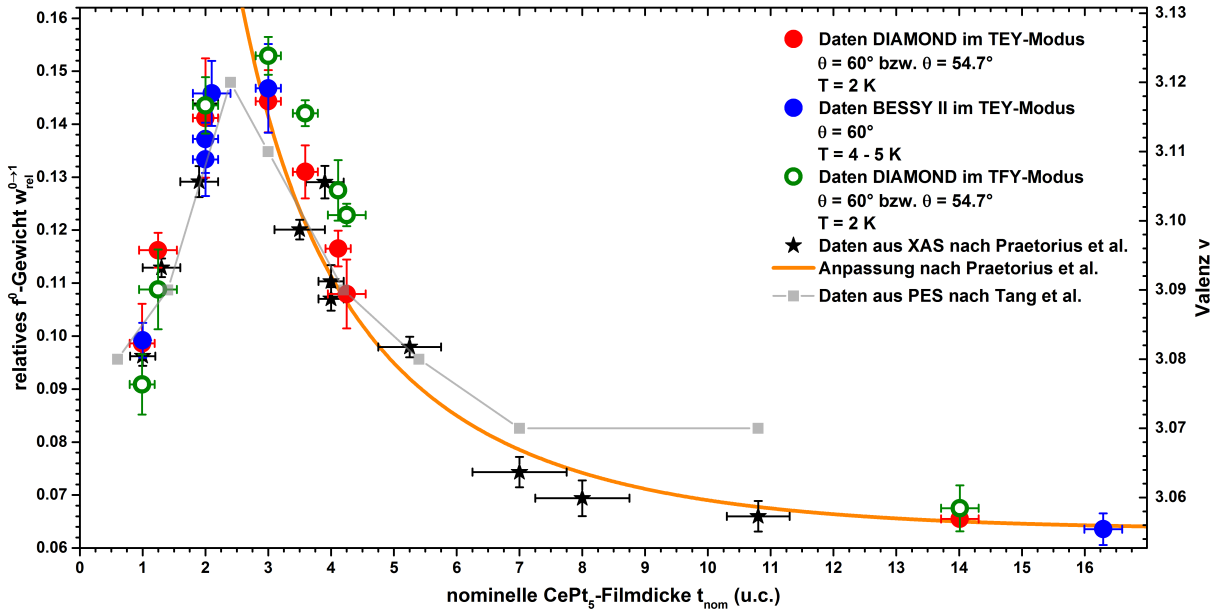


Abbildung 9.8: Abhängigkeit von $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ bzw. der Valenz v von der Filmdicke der $CePt_5/Pt(111)$ -Oberflächenlegierungen für $T \lesssim 5$ K. Zusätzlich zu den gewonnenen Daten bei BESSY II und DIAMOND sind Daten aus [4, 9] (schwarze Symbole und orange Linie als Anpassungsfunktion (siehe Text)) und [269] (graue Symbole) eingefügt.

Datenpunkte aus dieser Arbeit die erhöhte Valenz bei kleinen sowie die geringere Valenz bei den größten gemessenen $CePt_5$ -Filmdicken. Durch die geeignete Wahl der intermetallischen $CePt_5$ -Filmdicke können daher sowohl die elektronischen Eigenschaften von $CePt_5/Pt(111)$ als auch die Korrelationseffekte in den $CePt_5$ -Filmen erheblich durch die Lokalisierung der $4f$ -Elektronen beeinflusst werden. Der wesentlich interessantere Filmdickenbereich mit einer erhöhten Ce-Valenz befindet sich bei $CePt_5$ -Filmdicken im Bereich zwischen 1.0 und 4.0 u.c., in dem auch schon die größten strukturellen Relaxationen des atomaren Gitters der $CePt_5$ -Struktur beobachtet wurden [4, 9] (vgl. LEED-Phasendiagramm in Abbildung 9.1). In diesem Filmdickenbereich werden im späteren Verlauf dieser Arbeit auch noch die Tieftemperatureigenschaften bezüglich des magnetischen Verhaltens von $CePt_5/Pt(111)$ detaillierter untersucht.

Für die im TFY-Modus bestimmten Werte für $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ ist das relative f^0 -Spektralgewicht oberhalb einer $CePt_5$ -Filmdicke von $t_{\text{nom}} \gtrsim 3$ u.c. geringfügig größer als das ausgewertete relative f^0 -Gewicht aus den TEY-Spektren, wohingegen bei kleineren Filmdicken $t_{\text{nom}} \lesssim 2$ u.c. das relative f^0 -Gewicht im TFY-Modus stets einen kleineren Wert als im TEY-Modus annimmt. Dieses Verhalten liegt an der unterschiedlichen Sondierungstiefe der beiden Detektionsmethoden (TEY und TFY) für die Röntgenabsorption, wie nachfolgend erklärt werden kann. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie besitzen die detektierten Photonen im TFY-Modus eine größere Ausdringtiefe aus der untersuchten Probe als die detektierten Elektronen im TEY-Modus. Die Informationstiefe, aus der die beiden Messmethoden ihre Spektralgewichte erhalten, ist daher unterschiedlich und hängt somit von der untersuchten $CePt_5$ -Filmdicke ab. Für den $CePt_5$ -Filmdickenbereich von $t_{\text{nom}} < 2.0$ u.c. bedeutet dies, dass sowohl die im TEY-Modus aufgenommenen Spektren als auch die im TFY-Modus erhaltenen Spektren den kompletten $CePt_5$ -Film untersuchen, aber gleichzeitig beim TFY-Modus ein größerer Anteil des darunterliegenden $Pt(111)$ -Substrats in den Spektren im Untergrund mit gewichtet wird. Im $CePt_5$ -Filmdickenbereich $t_{\text{nom}} > 3.0$ u.c. hingegen wird ab einer charakteristischen $CePt_5$ -Filmdicke im TEY-Modus die Grenzfläche zwischen dem $CePt_5$ -Film und dem $Pt(111)$ -Substrat nicht mehr detektiert, wohingegen im TFY-Modus die Informationen aus dieser Tiefenregion noch enthalten sind. Durch die Tiefenmittelung der spektralen Intensität der Ce-Atome in den XA-Spektren ist daher bei dickeren $CePt_5$ -Filmen das spektrale f^0 -Gewicht im TFY-Modus größer als im TEY-Modus. Dies stimmt mit Beobachtungen im Zusammenhang mit TEY- und TFY-Spektren am α - γ -Übergang von metallischem Ce überein, indem die oberflächensensitiveren TEY-Spektren ein schwächeres f^0 -Gewicht auf-

weisen als die TFY-Spektren, die eine kleinere Oberflächensensitivität besitzen [318]. Daraus konnte auf eine schwächere Hybridisierung der Ce-Atome aus dem oberflächennahen Bereich im Vergleich zu Ce-Atomen aus der Grenzschicht geschlossen werden.

Die Abhängigkeit des relativen f^0 -Gewichts $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ bzw. der Valenz v von der CePt_5 -Filmdicke der Oberflächenlegierung zeigt im Bereich von 2.0 bis 3.0 u.c. ein ausgeprägtes Maximum. Bei geringeren Filmdicken im Bereich von 1.0 bis 2.0 u.c. nimmt die Valenz zuerst sehr stark zu und bei größeren Filmdicken $t_{\text{nom}} > 3.0$ u.c. hingegen wieder ab. Das Verhalten der Valenz gegenüber der Filmdicke konnte bereits durch zwei auftretende Mechanismen aus einer Kombination aus struktureller Relaxation und einer erhöhten Hybridisierung der Ce-Atome aus dem oberflächennahen Bereich und dem Interface erklärt werden [4, 9]. Diese Schlussfolgerung wird durch die Zuordnung der resultierenden Ce $4f$ -Kristallfeldaufspaltungen zu unterschiedlichen Tiefenregionen in den CePt_5 -Filmen aus der Auswertung der Raman-Spektren in Abschnitt 9.4.2 noch unterstützt. Bei kleinen CePt_5 -Filmdicken dominiert dabei die Aufspaltung der $4f$ -Zustände der Ce-Atome aus der Grenzschicht zwischen CePt_5 -Film und $\text{Pt}(111)$ -Substrat (Interface) das Verhalten der Legierungsfilm gegenüber den Ce-Atomen aus dem inneren Volumen oder dem oberflächennahen Bereich, die erst bei größeren CePt_5 -Filmdicken an Bedeutung gewinnen.

Die starke Zunahme der Valenz bei geringen CePt_5 -Filmdicken $t_{\text{nom}} \lesssim 2.0$ u.c. kann auf die rapide Abnahme der lateralen Gitterkonstante a in diesem Dickenbereich aufgrund der Gitterfehl-anpassung des CePt_5 -Films mit dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat zurückgeführt werden [4]. Mit abnehmender Gitterkonstante verringert sich der Abstand zwischen den einzelnen Atomen im CePt_5 -Film, so dass es zu einer zunehmenden Überlappung der Wellenfunktionen der Ce $4f$ -Orbitale mit den ($5d, 6s$)-Orbitalen, die die Leitungsbänder bilden, kommt. Mit zunehmendem Überlapp der Wellenfunktionen steigt die Hybridisierung und dementsprechend auch die Valenz an. Ein analoger Anstieg der Valenz in Kombination mit einer verringerten Gitterkonstante wurde bereits im α - γ -Übergang von elementarem Ce unter äußerem Druck beobachtet [103] und stimmt mit den hier beobachteten Verhalten überein. Andererseits wird in diesem Dickenbereich der gesamte Legierungsfilm von den beiden TEY- und TFY-Methoden erfasst, so dass beide Messmethoden die spektralen Beiträge der unterschiedlichen Übergänge aus den verschiedenen Atomlagen des CePt_5 -Films gleichermaßen enthalten und die Valenz aufgrund einer erhöhten Hybridisierung der $4f$ -Zustände der Ce-Atome aus der Grenzschicht zwischen CePt_5 -Film und $\text{Pt}(111)$ -Substrat ansteigt.

Für die Abnahme der Valenz für CePt_5 -Filmdicken $t_{\text{nom}} > 3.0$ u.c. greifen prinzipiell die gleichen Mechanismen, aber hierbei sollte beachtet werden, dass sich die laterale Gitterkonstante a der CePt_5 -Filme ab einer Filmdicke von $t_{\text{nom}} > 4.0$ u.c. nicht mehr signifikant ändert, sondern nur die Rotationsausrichtung der unterschiedlichen Oberflächenrekonstruktionen im LEED variiert mit der CePt_5 -Filmdicke [4, 9] (vgl. LEED-Phasendiagramm in Abbildung 9.1). Die abnehmende Ce-Valenz in diesem Dickenbereich kann daher eher der Sondierungstiefe der beiden Messmethoden zugeschrieben werden, die zu unterschiedlichen CePt_5 -Filmdicken verschiedene lokale Werte für die Ce-Valenz aus unterschiedlichen Filmregionen durchschnittlich gewichtet. Gleichzeitig können die Ce-Atome, die einen spektralen Hauptbeitrag zum $f^0 \rightarrow f^1$ -Übergang in den Legierungsschichten liefern, auf die Ce-Atome des oberflächennahen Bereichs und auf das Interface aufgrund von Oberflächenmodifikationen innerhalb der atomaren Struktur eingegrenzt werden [4, 9]. In diesen beiden Regionen (Oberfläche und Interface) besitzen die Ce-Atome eine im Vergleich zum inneren Volumen des CePt_5 -Films veränderte lokale Umgebung bzw. reduzierte Symmetrie, die von einer erhöhten Anzahl an Pt-Atomen in unmittelbarer Umgebung der Ce-Atome herrührt. An der Oberfläche des CePt_5 -Films bildet sich eine vollständige Pt_4 -Terminierung aus, bei der eine Pt_3 -Kagomé-Lage in ihren Kagomé-Löchern mit einem zusätzlichen Pt-Atom pro (2×2) -artige Einheitszelle gefüllt ist [171, 255] (vgl. LEED-IV-Resultat aus Abschnitt 9.3). Ein vergleichbares Szenario könnte für das Interface gültig sein, wobei eine erhöhte Pt-Konzentration in der Grenzschicht am Übergang zwischen dem CePt_5 -Film zum $\text{Pt}(111)$ -Substrat jedoch noch nicht experimentell nachgewiesen wurde. Aus theoretischen Berechnungen mit DFT+U sollte das Interface bei einem 1.0 u.c. dicken CePt_5 -Film aus einer Pt_3 -Kagomé-Lage bestehen [255] und verhindert damit eine eindeutige Interpretation für die erhöhte Valenz aus dem Interface.

Für die Ce-Atome des inneren Volumens der CePt₅-Filme gelten eher die Eigenschaften des Volumenmaterials CePt₅, das bereits als ein Material mit einer sehr geringen bis gar keinen Kondo-Abschirmung eingestuft wurde [303], so dass ein sehr geringes relatives f^0 -Gewicht $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ für diese Filmregion erwartet wird.

Dies gilt in Übereinstimmung mit den Veröffentlichungen von C. Praetorius *et al.* [4, 9], in denen eine Modellkurve mit gewichteten $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ -Beiträgen der Ce-Atome aus den unterschiedlichen Tiefenregionen der CePt₅-Filme an die abnehmende Ce-Valenz bei CePt₅-Filmdicken $t_{\text{nom}} > 2.5$ u.c. angepasst wurde. Sie erhielten erhöhte Werte von $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1} = 0.17$ für das Gewicht des $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ -Beitrags aus dem oberflächennahen Bereich und dem Interface, sowie einen relativ kleinen Wert von $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1} = 0.021$ für das innere Volumen des CePt₅-Films. Dabei wurde angenommen, dass der oberflächennahe Bereich und das Interface jeweils nur aus einer Einheitszelle besteht und bei wachsender CePt₅-Filmdicke t_{nom} lediglich das innere Volumen des CePt₅-Films wächst und dabei je nach Filmdicke eine bestimmte Anzahl von Einheitszellen umfasst. Zudem konnte mit der Modellannahme die effektive Austrittstiefe der Elektronen im TEY-Modus der Röntgenabsorption zu ≈ 1.5 nm bestimmt werden [4, 9], wenn man für die vertikale Abmessung einer Einheitszelle von CePt₅ die vertikale Gitterkonstante von $c = (4.34 \pm 0.06)$ Å aus der LEED-IV-Studie aus Abschnitt 9.3 zugrunde legt. Die erhaltene Anpassungsfunktion ist mit den in den Veröffentlichungen erhaltenen Parametern zusätzlich in Abbildung 9.8 als orangefarbene Linie dargestellt und beschreibt die zusätzlich in dieser Arbeit ausgewerteten Werte für die Ce-Valenz im TEY-Modus außerordentlich gut. Ein vergleichbares Verhalten der Ce-Valenz in Abhängigkeit von der Ce(111)-Filmdicke auf einem W(110)-Substrat wurde dazu von J. Rothman *et al.* in seinen Veröffentlichungen [319, 320] beobachtet. Für die in dieser Arbeit untersuchten CePt₅-Filme wird dies zusätzlich durch die geringere Kristallfeldaufspaltung des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts der Ce-Atome in den CePt₅-Filmen aus der Raman-Spektroskopie an der Grenzschicht (Interface) zum Pt(111)-Substrat bekräftigt (vgl. Abbildung 9.6(e) CE1-Peak und Diskussion in Abschnitt 9.4.2). Für den CE1-Peak zeigt sich ein vergleichbares Verhalten des spektralen Gewichts in den Raman-Spektren gegenüber der CePt₅-Filmdicke wie für die Ce-Valenz aus den Röntgenabsorptionsspektren. Mit der intermetallischen Filmdicke lässt sich demnach die Stärke der Hybridisierung und folglich die Stärke der Korrelationseffekte in der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) steuern.

9.5.2 Inverse Ce 4f Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen

Eine genau definierte und aussagekräftige Größe, um das magnetische Verhalten von CePt₅/Pt(111) in Abhängigkeit von der Temperatur zu charakterisieren, stellt die paramagnetische inverse Ce 4f Suszeptibilität $\chi^{-1}(T)$ dar. Die in Abbildung 9.9 dargestellten Datenpunkte der inversen Suszeptibilität bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken t_{nom} , unterschiedlichen Temperaturen T und unterschiedlichen Winkeln θ wurden dabei aus den aufgenommenen XA- und den zugehörigen XMCD-Spektren nach dem beschriebenen Verfahren aus Abschnitt 6.5 auf der Grundlage der Summenregel für das magnetische Ce 4f-Orbitalmoment [180, 321] extrahiert. Dabei wird von der Element- und Orbitalspezifität der Röntgenabsorptionsspektroskopie Gebrauch gemacht.

Im paramagnetischen Regime wird die inverse Suszeptibilität durch ein Curie-Weiss-artiges Verhalten dargestellt, wobei verschiedene miteinander konkurrierende Wechselwirkungsmechanismen dafür sorgen, dass eine Abweichung von einer einfachen Curie-Weiss-Geraden auftreten. Es ergeben sich daher mehrere Bereiche, die jeweils ein individuelles Curie-Weiss-Verhalten zeigen. Aus den Übergängen in die verschiedenen Curie-Weiss-Regime in Abhängigkeit von der Temperatur lassen sich die Temperaturskalen bzw. die Energieskalen, mit denen die Wechselwirkungen quantifiziert werden können, bestimmen. Inwieweit sich dabei die einzelnen Parameter zur Beschreibung der vorherrschenden Wechselwirkungsmechanismen in den intermetallischen Oberflächenlegierungen CePt₅/Pt(111) von der dickenabhängigen Ce-Valenz abhängen, soll im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

Die bei tiefen Temperaturen untersuchte inverse Ce 4f Suszeptibilität der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken zwischen 1.0 und 16.3 u.c. und unter-

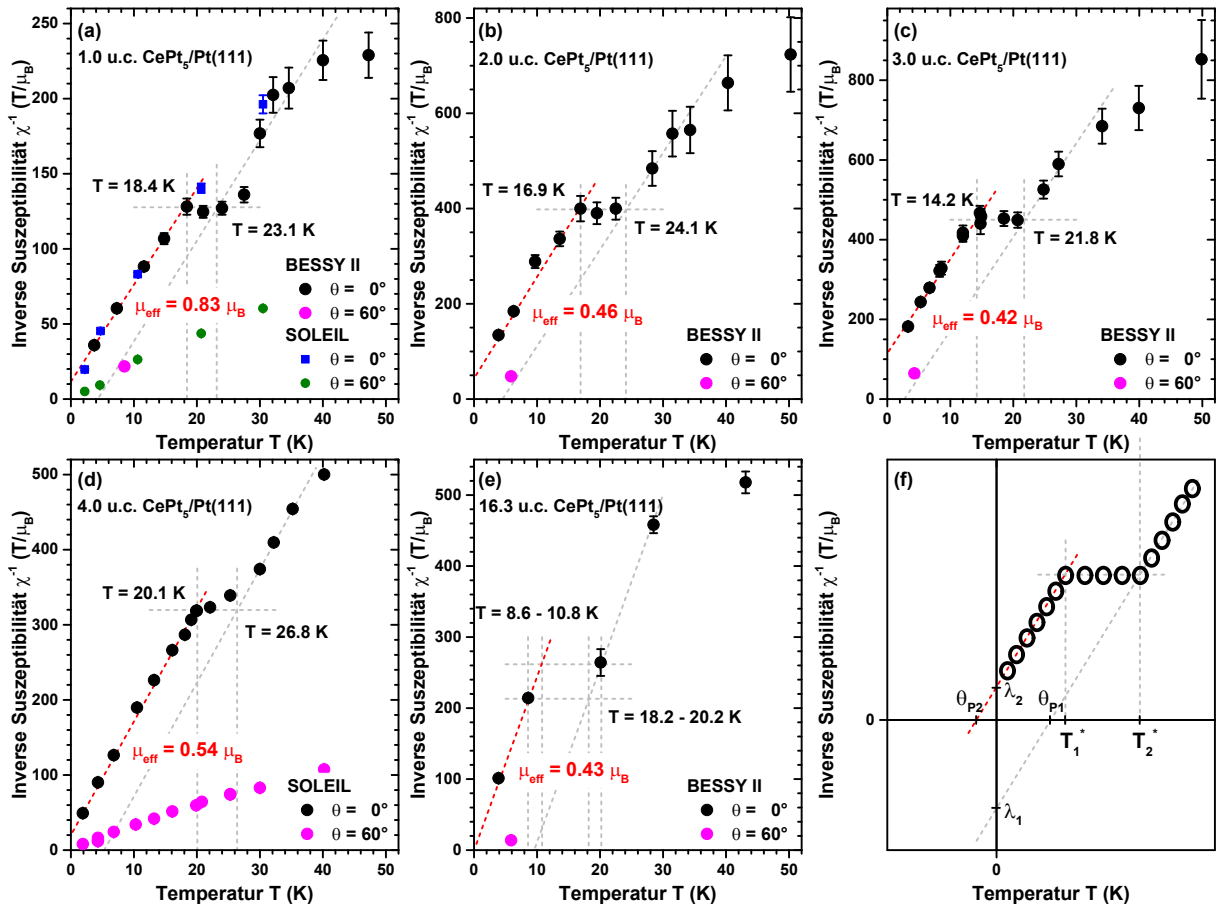


Abbildung 9.9: Temperaturabhängigkeit der inversen Ce $4f$ Suszeptibilität χ^{-1} bei unterschiedlichen CePt_5 -Filmdicken für $\theta = 0^\circ$ (schwarze Symbole) sowie jeweils ein einzelner Messpunkt bei der tiefsten erreichbaren Temperatur für $\theta = 60^\circ$ (magentafarbene Symbole). Die gestrichelten Linien (rot und grau) stellen eine lineare Anpassung an die 0° -Daten bei $T \lesssim T^*$ und $T \gtrsim T^*$ dar und ermöglicht die Bestimmung eines effektiven magnetischen Moments aus der Geradensteigung. Neben den durchgeführten Experimenten bei BESSY II sind zusätzlich Daten aus SOLEIL aus der Dissertation von C. Praetorius [4] gezeigt. Bei allen CePt_5 -Filmdicken zeigt sich eine Anomalie bei T^* im ansonsten beobachtbaren Curie-Weiss-Verhalten. Daten zu (a) $t_{\text{nom}} = 1.0$ u.c. von BESSY II und SOLEIL [4, 11], (b) $t_{\text{nom}} = 2.0$ u.c. von BESSY II, (c) $t_{\text{nom}} = 3.0$ u.c. von BESSY II, (d) $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c. von SOLEIL [4, 11], (e) $t_{\text{nom}} = 16.3$ u.c. von BESSY II und (f) schematische Darstellung mit der Einführung der Parameterbezeichnungen.

schiedlichen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 60^\circ$ sind in Abbildung 9.9 dargestellt. Zusätzlich zu den im Zuge dieser Arbeit aufgenommenen Datenpunkte bei BESSY II an hergestellten CePt_5 -Filmdicken von 1.0 u.c., 2.0 u.c., 3.0 u.c. und 16.3 u.c. sind in der Abbildung zusätzliche Datenpunkte gezeigt, die am Synchrotron SOLEIL bei CePt_5 -Filmdicken von 1.0 u.c. und 4.0 u.c. gemessen wurden und aus der Dissertation von C. Praetorius [4] stammen. Diese zusätzlichen Datenpunkte dienen hauptsächlich zur Vervollständigung des magnetischen Verhaltens der Ce $4f$ Momente bei tiefen Temperaturen im interessanten Bereich der CePt_5 -Filmdicke mit einer erhöhten Ce-Valenz.

Aus der Auftragung der inversen Suszeptibilität χ^{-1} gegenüber der Temperatur T erhält man sofort Zugriff auf die effektiven magnetischen Momente von Ce und kann zusätzliche Informationen über die Kristallfeldaufspaltungen in den CePt_5 -Filmen gewinnen. Die inversen Suszeptibilitäten der CePt_5 -Filme unterschiedlicher Dicke in Abbildung 9.9 zeigen dabei eine Vielzahl an Gemeinsamkeiten gegenüber der Filmdicke, deren dominante Merkmale in den χ^{-1} -Daten nicht alleine auf das vorherrschende hexagonale Kristallfeld der Ce-Atome in den CePt_5 -Filmen zurückgeführt werden können, sondern auch auf das Verhalten von Kondo-Abschirmung und Schweren Fermionen in den Legierungen hindeuten. In den folgenden Absätzen wird dabei zuerst auf die

Kristallfeld-induzierten Effekte in den Daten zur inversen Suszeptibilität eingegangen, bevor eine Beschreibung der Signaturen von Kondo-Abschirmung und die Ausbildung von Schweren Fermionen im Verlauf der χ^{-1} -Kurven bei tiefen Temperaturen sich anschließt.

Ein besonderes durch das vorhandene hexagonale Kristallfeld der Ce $4f$ -Zustände hervorgerufene Merkmal ist, dass die inverse Suszeptibilität vom Winkel θ zwischen der hexagonalen c -Achse des CePt₅-Films und der Richtung des Magnetfelds abhängt und ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten in den aufgetragenen Daten in Abbildung 9.9 zeigt. Bei den unter $\theta = 0^\circ$ aufgenommenen Daten ist die Magnetfeldrichtung parallel zur c -Achse ($B \parallel c$), wohingegen bei einem Winkel von $\theta = 60^\circ$ sowohl Anteile von $B \perp c$ (75 %) als auch $B \parallel c$ (25 %) in den $\chi_{60^\circ}^{-1}(T)$ -Daten enthalten sind, jedoch das Verhalten von $\chi_{60^\circ}^{-1}(T)$ bei diesem Winkel vom Anteil $B \perp c$ dominiert wird. Vergleicht man dazu zwei Datenpunkte bei unterschiedlichen Winkeln, die bei annähernd gleicher Temperatur aufgenommen wurden, dann sind die erhaltenen Werte für die inverse Suszeptibilität bei Winkel $\theta = 0^\circ$ stets größer als bei $\theta = 60^\circ$, so dass in den Oberflächenlegierungen CePt₅/Pt(111) bei $\theta = 60^\circ$ die größeren effektiven magnetischen Momente gemessen werden. Dies gilt für alle untersuchten CePt₅-Filmdicken gemeinsam. Daraus lässt sich auf stärkere in der ab -Ebene ausgerichtete effektive magnetische Momente als in c -Richtung der CePt₅-Filme schließen und die Reihenfolge der $j = \frac{5}{2}$ -Multipllettstruktur der Ce $4f$ -Zustände kann zusätzlich aus dem anisotropen Verlauf bestimmt werden.

Simulationen in Bezug auf die anisotrope inverse Suszeptibilität mit unterschiedlichen Werten für die Energien der Kristallfeldaufspaltungen und unterschiedlicher energetischer Reihenfolge der m_j -Zustände innerhalb des hexagonalen $j = \frac{5}{2}$ -Kristallfeldschemas aus [4] zeigen, dass der $m_j = \frac{1}{2}$ -Zustand bei niedrigen Temperaturen am stärksten besetzt ist und somit den Grundzustand in den CePt₅-Filmen darstellt. Um weiterhin die beobachtete Anisotropie in den χ^{-1} -Daten zu gewährleisten und den Verlauf der inversen Suszeptibilität gegenüber der Temperatur zu reproduzieren, folgte der $m_j = \frac{3}{2}$ -Zustand mit einer sehr kleinen positiven Aufspaltungsenergie in Bezug auf das $m_j = \frac{1}{2}$ -Niveau. Für den Fall $\Delta E_{3/2} \approx 0$ wird dann auch vermehrt von einem Quasi-Quartett gesprochen, das sich aus den beiden entarteten $m_j = \frac{1}{2}$ -Dublett und $m_j = \frac{3}{2}$ -Dublett zusammensetzt. Der $m_j = \frac{5}{2}$ -Zustand stellte in den Simulationen den am energetisch höchsten liegenden Zustand dar, da im Fall eines $m_j = \frac{5}{2}$ -Grundzustands die $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten in den Simulationen stets kleiner als die $\chi_{60^\circ}^{-1}(T)$ -Daten wären, so dass diese Konfiguration mit einem $m_j = \frac{5}{2}$ -Zustand als Grundzustand ausgeschlossen werden konnte, da eine derartige Konstellation in den experimentellen χ^{-1} -Kurven nicht beobachtet wird. Die Reihenfolge der Aufspaltung der Kristallfeldniveaus wird zudem durch die XLD-Auswertungen an den CePt₅-Filmen mit vergleichbarer Dicke bestätigt [4, 11].

Ein weiteres markantes Merkmal in den Kurvenverläufen der inversen Suszeptibilität $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ bei Winkel $\theta = 0^\circ$ ist bei Temperaturen $T \gtrsim 40$ K im abknickenden Verhalten zu erkennen, das ebenfalls auf das vorhandene hexagonale Kristallfeld zurückzuführen ist. Die Steigung von $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ ist dabei oberhalb von $T \gtrsim 40$ K geringer als unterhalb dieser charakteristischen Temperatur, so dass das effektive magnetische Moment für $T \gtrsim 40$ K größer wird. Ein derartiges Verhalten bei höheren Temperaturen kann nur durch eine zusätzliche thermische Besetzung eines höher gelegenen m_j -Zustands geschehen als nur durch die alleinige Besetzung des $m_j = \frac{1}{2}$ -Grundzustands [4].

Eine detailliertere Analyse der Kurvenform der anisotropen inversen Suszeptibilität bei unterschiedlichen CePt₅-Filmdicken und den beiden Einfallswinkeln $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 60^\circ$ im Temperaturbereich $20 \text{ K} \lesssim T \lesssim 300 \text{ K}$ lieferte Energien für die Kristallfeldaufspaltungen von $\Delta E_{3/2} \lesssim 0.6 \text{ meV}$ und $\Delta E_{5/2} \approx 15 \dots 25 \text{ meV}$ [4, 11], wobei die angegebenen Werte von der CePt₅-Filmdicke abhängen. Für die in Abbildung 9.9 dargestellten CePt₅-Filmdicken bedeutet dies, dass die Gesamtmultipllett-Aufspaltung für die dünneren Proben mit $t_{\text{nom}} = 1.0 \dots 3.0$ u.c. bei $\Delta E_{5/2} \approx 15 \text{ meV}$ liegen sollte, bei $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c. bei $\Delta E_{5/2} \approx 18 \text{ meV}$ und bei der dicksten Probe mit $t_{\text{nom}} = 16.3$ u.c. die Gesamtmultipllett-Aufspaltung bei $\Delta E_{5/2} \approx 25 \text{ meV}$ erwartet wird [4, 11]. Die bestimmten Energiewerte der Kristallfeldaufspaltungen stimmten dabei bemerkenswert mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werte aus der Raman-Spektroskopie überein (vgl. Abschnitt 9.4.2), wobei die auftretenden elektronischen Übergänge verschiedenen Tiefenregionen

innerhalb der CePt_5 -Filme zugeordnet werden konnten. Diese Zuordnung zu den unterschiedlichen Filmregionen wurde in den simulierten χ^{-1} -Kurven aus [4] nur teilweise berücksichtigt. Von einer erneuten Modellierung der inversen Suszeptibilität an die Tieftemperatur-Daten aus Abbildung 9.9 wird jedoch abgesehen, da zur eindeutigen Bestimmung der Energien der Kristallfeldaufspaltungen zusätzliche Datenpunkte bei höheren Temperaturen $T \gtrsim 50$ K und weitere Datenpunkte beim Winkel $\theta = 60^\circ$ notwendig wären.

Neben den angesprochenen Kristallfeld-induzierten Effekten, die in der inversen Suszeptibilität zu Abweichungen von einem einfachen Curie-Weiss-Verhalten führen, sind noch weitere markante Signaturen in den inversen Suszeptibilitäten der unterschiedlichen CePt_5 -Filmdicken enthalten. Dazu zählen die Kondo-abgeschirmten effektiven magnetischen Momente. Aus der Steigung der $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurve lassen sich die effektiven magnetischen Momente analog zu [4] bestimmen und sind in der Abbildung 9.9 für jede CePt_5 -Filmdicke angegeben. Die gestrichelten (rote und graue) Geraden wurden dazu bei den CePt_5 -Filmen unterschiedlicher Dicke an die $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten sowohl oberhalb als auch unterhalb einer charakteristischen Anomalie der $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurven mit der gleichen Steigung angepasst. Auf diese Anomalie in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten, die wie es scheint zwei unterschiedliche Curie-Weiss-Regime voneinander in der Temperatur trennt, wird im späteren Verlauf noch näher eingegangen. Für ein freies Ce^{3+} -Ion in einem hexagonalen Kristallfeld erwartet man einen Wert für das effektive paramagnetische Gesamtmoment für den reinen $m_j = \frac{1}{2}$ -Zustand von $\mu_{\text{eff}}^{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} g \mu_B \approx 0.74 \mu_B$ und für den reinen $m_j = \frac{3}{2}$ -Zustand von $\mu_{\text{eff}}^{3/2} = \frac{\sqrt{15}}{2} g \mu_B \approx 1.66 \mu_B$ [4]. Bei Inspektion der angegebenen Werte in der Abbildung 9.9 fällt auf, dass die aus der Steigung bestimmten Werte der effektiven magnetischen Momente sich sehr gut in das abgeleitete Bild bei unterschiedlichen CePt_5 -Filmdicken aus [4, 11] einfügen. Aus der Abhängigkeit der effektiven Momente von der CePt_5 -Dicke t_{nom} ist bei einem 1.0 u.c. dicken Film das effektive paramagnetische Moment mit $\mu_{\text{eff}} = 0.83 \mu_B$ am größten und überschreitet sogar $\mu_{\text{eff}}^{1/2}$ um 12 %, so dass bei dieser Dicke davon auszugehen ist, dass das $m_j = \frac{3}{2}$ -Niveau zusätzlich zum $m_j = \frac{1}{2}$ -Grundzustands-Niveau bei der betrachteten Temperatur besetzt ist ($\Delta E_{3/2} \approx 0$ meV). Der Wert des effektiven Moments ist gegenüber dem Wert des reinen Moments $\mu_{\text{eff}}^{3/2}$ aufgrund der Kondo-Wechselwirkung abgeschirmt. Bei den anderen untersuchten CePt_5 -Filmdicken liegt der $m_j = \frac{3}{2}$ -Zustand energetisch geringfügig höher $\Delta E_{3/2} \gtrsim 0$ meV, so dass aufgrund der Kondo-Abschirmung die effektiven magnetischen Momente im Vergleich zu dem Moment des reinen $m_j = \frac{1}{2}$ -Zustands des freien Ce-Ions von $\mu_{\text{eff}}^{1/2}$ reduziert sind (vgl. Abbildung 9.10(a)). Bei der CePt_5 -Filmdicke von 3.0 u.c. wurde dabei das kleinste effektive magnetische Moment bestimmt, das aus dem Verlauf des $f^0 \rightarrow f^1$ -Gewichts bzw. der Valenz über der Filmdicke t_{nom} in Abbildung 9.8 zu erwarten war. Ein großes $f^0 \rightarrow f^1$ -Spektralgewicht führt zu einem kleinen effektiven magnetischen Moment, wie es für Kondo-Systeme üblich ist, da die Kondo-Abschirmung von der Hybridisierung der $4f$ -Niveaus und den Leitungsbandzuständen abhängt und somit von der Ce-Valenz. Für das aus der Auswertung erhaltene verringerte effektive magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 0.43 \mu_B$ bei der größten CePt_5 -Filmdicke von 16.3 u.c. kann keine plausible Erklärung gefunden werden. Eine höhere Datendichte bei dieser Dicke in der $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurve würde eine zuverlässigere Bestimmung vereinfachen, konnte jedoch zum damaligen Zeitpunkt nicht erreicht werden. Zum einen folgt diese Dicke nicht dem allgemeinen Trend der anderen untersuchten Proben im Zusammenhang mit der Korrelation zwischen dem $f^0 \rightarrow f^1$ -Gewicht und der Größe des effektiven magnetischen Moments. Zum anderen sollte diese Probe aufgrund der sehr großen CePt_5 -Filmdicke den Erwartungen zufolge keine Anzeichen von einer Kondo-Abschirmung zeigen, da im Volumenmaterial CePt_5 keine Anzeichen von reduzierten magnetischen Momenten aufgrund der Kondo-Wechselwirkung gefunden werden konnten [302, 303]. In der Dissertation von C. Praetorius [4] hingegen wurde ebenfalls für einen vergleichbar dicken CePt_5 -Film mit $t_{\text{nom}} = 10.8$ u.c. ein ähnlich reduzierter Wert für das effektive magnetische Moment beobachtet, so dass davon auszugehen ist, dass das geringere effektive magnetische Moment bei dieser CePt_5 -Filmdicke kein Messartefakt ist. Die verringerte Größe des effektiven paramagnetischen Moments im Vergleich zum Wert des freien Ce-Ions zeigt, dass die Momente auch bei sehr großen CePt_5 -Filmdicken durch die Kondo-Wechselwirkung erheblich abgeschwächt bzw. abgeschirmt sind. Das Verhalten der Kondo-Abschirmung kann dabei nicht auf die Ce-Atome aus dem In-

terface des CePt₅-Films zurückgeführt werden, da in diesem Dickenbereich diese Filmregion aufgrund der Sondierungstiefe von XAS und XMCD nicht detektiert werden kann, sondern ihre Ursache muss von den Ce-Atomen des oberflächennahen Bereichs der CePt₅-Filme stammen.

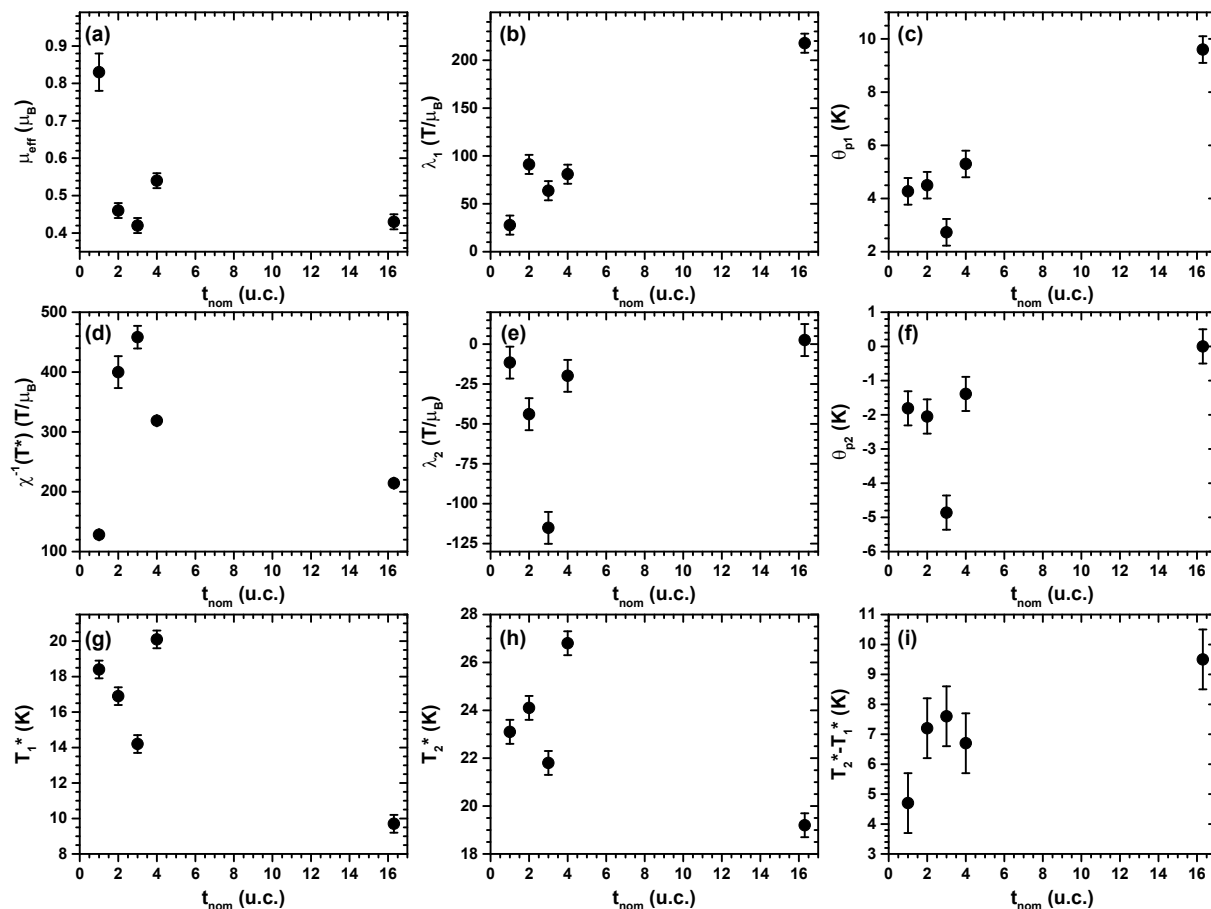


Abbildung 9.10: Abgelesene Parameterwerte aus der Anpassung von Geraden an die Datenpunkte der inversen Suszeptibilitäten $\chi_0^{-1}(T)$ aus Abbildung 9.9 in Abhängigkeit von der Legierungsdicke t_{nom} der CePt₅-Filme. Die jeweiligen Parameterbezeichnungen sind in Abbildung 9.9(f) eingeführt. (a) Darstellung der effektiven paramagnetischen Momente μ_{eff} aus den Geradensteigungen, (b) Kopplungskonstante λ_1 aus dem Schnittpunkt der Geraden bei Temperaturen oberhalb der Kohärenztemperatur mit der χ^{-1} -Achse, (c) anisotrope paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur θ_{p1} aus dem Schnittpunkt der Geraden bei Temperaturen oberhalb der Kohärenztemperatur mit der T -Achse, (d) $\chi^{-1}(T^*)$ -Wert bei der Kohärenztemperatur T^* , (e) Kopplungskonstante λ_2 aus dem Schnittpunkt der Geraden bei Temperaturen unterhalb der Kohärenztemperatur mit der χ^{-1} -Achse, (f) anisotrope paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur θ_{p2} aus dem Schnittpunkt der Geraden bei Temperaturen unterhalb der Kohärenztemperatur mit der T -Achse, (g) Temperatur T_1^* und (h) Temperatur T_2^* an der jeweils unterhalb bzw. oberhalb der Kohärenztemperatur das temperaturunabhängige Verhalten der inversen Suszeptibilität verlassen wird, und (i) Temperaturdifferenz $T_2^* - T_1^*$ zur Beschreibung der thermischen Breite des Plateaus in der inversen Suszeptibilität. Die gesamten Parameter zeigen eine bemerkenswerte Korrelation mit der Ce-Valenz aus Abbildung 9.8 und sind im Text näher erläutert.

Neben den Kondo-abgeschirmten effektiven magnetischen Momenten kann auch noch ein zweiter Parameter aus den angepassten Geraden an die $\chi_0^{-1}(T)$ -Daten für jede CePt₅-Filmdicke bestimmt werden. Der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden an die Datenpunkte mit der χ^{-1} -Achse repräsentiert die Molekularfeld-Kopplungskonstante λ , deren Vorzeichen sich in der Austauschkonstante der RKKY-Wechselwirkung widerspiegelt. Die Kopplungskonstante λ zeigt somit an, ob die vorherrschende Kopplung der Ce $4f$ -Zustände an die Leitungsbandelektronen in den CePt₅-Filmen ferromagnetisch ($\lambda > 0$) oder anti-ferromagnetisch ($\lambda < 0$) ist. Betrachtet man zuerst die abgelesenen Werte für die Kopplungskonstante λ_1 , die aus dem Schnittpunkt der angepassten Geraden an die Datenpunkte oberhalb der Anomalie in $\chi_0^{-1}(T)$ (graue gestrichelte Gerade in Abbildung 9.9) und der χ^{-1} -Achse ausgewertet wurden, dann erhält man für alle

untersuchten CePt₅-Filmdicken positive Werte für λ_1 (negative $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Werte). Solche ferromagnetischen Fluktuationen wurden jedoch nie in den aufgenommenen Magnetisierungskurven durch auftretende Hysteresen nachgewiesen [4, 11], so dass es zu einer Abweichung von einem einfachen Curie-Weiss-Verhalten bei einer charakteristischen Temperatur kommen muss. Die Werte für λ_1 in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke folgen dabei dem Verhalten der Valenz v gegenüber der CePt₅-Filmdicke (vgl. Abbildung 9.8), wobei eine große Valenz zu einem kleinen positiven Wert für λ_1 führt (vgl. Abbildung 9.10(b)). Ausgenommen ist hier der Wert für den 1.0 u.c. dicken CePt₅-Film, da neben dem $m_j = \frac{1}{2}$ -Zustand der $m_j = \frac{3}{2}$ -Zustand bei dieser Filmdicke in diesem Temperaturbereich thermisch besetzt ist. Im Gegensatz zu den positiven Werten für die Kopplungskonstante λ_1 stehen die Werte für die Kopplungskonstante λ_2 , die im Fall der zweiten Geraden unterhalb der Anomalie in Abbildung 9.9 (rote gestrichelte Gerade) mit negativen Werten beobachtet werden. Die Werte für λ_2 in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke folgen dabei ebenfalls der Größe der Valenz, so dass bei einem 3.0 u.c. dicken Film mit der größten gemessenen Valenz v die Kopplungskonstante λ_2 den größten negativen Wert annimmt (vgl. Abbildung 9.10(e)). Das bedeutet für die CePt₅-Filme, dass oberhalb der Anomalie die $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten bei Ignoranz der Tieftemperaturdaten ein Einlaufen der $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurve zu ferromagnetischen Fluktuationen führen würden und daher einen ferromagnetisch geordneten Grundzustand ermöglichen können. Bei expliziter Berücksichtigung der Daten unterhalb der Anomalie scheint es zu anti-ferromagnetischen Fluktuationen zu kommen.

Zur selben Schlussfolgerung gelangt man, indem die Schnittpunkte der beiden Geraden (ober- und unterhalb der Anomalie bei T^*) mit der Temperatur-Achse zu jeder CePt₅-Filmdicke betrachtet werden. Eine positive anisotrope paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur $\theta_{P1} > 0$ wird für $T > T^*$ mit einem möglichen ferromagnetisch geordneten Grundzustand erhalten und eine negative anisotrope paramagnetische Curie-Weiss-Temperatur $\theta_{P2} \lesssim 0$ für $T < T^*$ mit anti-ferromagnetischer Ordnung. Die Werte der paramagnetischen Curie-Weiss-Temperaturen θ_{P1} in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke besitzen dabei ihre kleinsten Werte für Proben mit einer starken Ce-Valenz (vgl. Abbildung 9.10(c)), wohingegen θ_{P2} in Abhängigkeit von der Filmdicke einen großen negativen Wert für die Filme mit der größten Ce-Valenz annehmen (vgl. Abbildung 9.10(f)).

Ein weiteres sehr markantes Merkmal, das alle unterschiedlich dicken CePt₅-Filme in ihren $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurven in Abbildung 9.9 gemeinsam haben, ist eine ausgeprägte Anomalie mit einer Temperatur-unabhängigen inversen Suszeptibilität (Plateau) in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten, wobei diese bei geringfügig unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke auftreten. Die beiden Temperaturen T_1^* und T_2^* , die den Anfang und das Ende der temperaturunabhängigen Suszeptibilität beschreiben, sind in Abbildung 9.10(g) und (h) zusammen mit der Differenz der beiden Werte $T_2^* - T_1^*$ (Abbildung 9.10(i)) gegenüber der nominellen CePt₅-Filmdicke aufgetragen. Die Differenz $T_2^* - T_1^*$ beschreibt dabei die thermische Breite des Plateaus in der inversen Ce 4f Suszeptibilität. Für die dünneren CePt₅-Filme im Dickenbereich von 1.0...4.0 u.c. zeigen die charakteristischen Temperaturen eine bemerkenswerte Abhängigkeit von der Filmdicke t_{nom} , deren Verhalten stark an die Ce-Valenz gegenüber der CePt₅-Filmdicke erinnert. Eine CePt₅-Filmdicke mit einer großen Valenz besitzt einen größeren Temperaturbereich, in dem die inverse Suszeptibilität gegenüber der Temperatur konstant bleibt, wobei die Temperaturen T_1^* und T_2^* zudem bei niedrigeren Werten liegen, als sie CePt₅-Filme mit einer geringeren Valenz aufweisen. Für den 4.0 u.c. dicken CePt₅-Film wurde die Anomalie bereits mit einem Übergang in den Schwerfermionen-Zustand in Verbindung gebracht [4, 11], wobei die charakteristische Temperatur T^* , die im Folgenden als Kohärenztemperatur bezeichnet wird, mit Werten aus PES-Experimenten an einer ≈ 4.0 u.c. dicken Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) vereinbar ist [6, 7, 10]. Da diese Anomalie bei allen untersuchten CePt₅-Filmdicken auftritt, kann die intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) zu jeder CePt₅-Filmdicke mit einer Bildung von Schweren Fermionen bei tiefen Temperaturen in Verbindung gebracht werden. Für die angenommenen Werte der inversen Suszeptibilität bei der Anomalie $\chi^{-1}(T^*)$ ergibt sich eine interessante Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke in Abbildung 9.10(d), die ebenfalls an das Verhalten der Valenz gegenüber t_{nom} erinnert.

Im Folgenden soll zunächst geklärt werden, ob nicht auch noch andere Ursachen neben der Kohärenz für die Anomalie in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurven für ein derartiges Verhalten verantwortlich sein können. Die Anomalie in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten kann dabei nicht durch Signaturen des zuvor behandelten hexagonalen Kristallfelds verursacht werden, da die zuvor angepassten Geraden an die $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Daten der unterschiedlich dicken CePt₅-Filme ober- und unterhalb der Anomalie dieselbe Steigung mit den Kondo-abgeschirmten effektiven magnetischen Momenten aufweisen. Eine zusätzliche Besetzung eines höher gelegenen Kristallfeldniveaus würde eine Änderung der Steigung hervorrufen, wie sie in den beiden Geraden ober- und unterhalb der Anomalie jedoch nicht zu beobachten ist. Zusätzlich konnte in dem Temperaturbereich T_1^* bis T_2^* der Anomalie weder eine Linienformänderung in den XA- und XMCD-Spektren festgestellt werden noch eine Änderung der n_{4f} Besetzung bei T^* . Dies gilt in Übereinstimmung mit Daten aus den Veröffentlichungen von C. Praetorius *et al.* [4, 9, 11] in diesem Zusammenhang. Eine Linienformänderung in den XA-Spektren hätte dementsprechend auch eine veränderte Kristallfeldumgebung zur Folge, die somit als Ursache für die Anomalie wegfällt. Die Anomalie scheint hingegen eher ein Anzeichen für einen Übergang zu einer temperaturunabhängigen Pauli-Suszeptibilität zu sein, wobei das unterhalb der Anomalie erneut auftretende lineare Curie-Weiss-Verhalten dagegen spricht. Der erwartete Übergang zur temperaturunabhängigen Pauli-Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen findet demnach erst unterhalb des experimentell zugänglichen Temperaturbereichs von $T = 4 \dots 5$ K bzw. $T = 2$ K statt. In polykristallinen CePt₅-Volumenproben wurde dazu ein Übergang zu einer temperaturunabhängigen Pauli-Suszeptibilität mit anti-ferromagnetischer Ordnung bei Temperaturen unterhalb von 1 K beobachtet [303]. Für Systeme, die zudem ein Schwerfermionenverhalten zeigen, weicht die Suszeptibilität erst weit unterhalb der Kohärenztemperatur T^* von einem Curie-Weiss-Verhalten ab und wurde bereits an der Ce-Verbindung CeAl₃ gemessen [322]. Die Anomalie in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ -Kurven, die die beiden zuvor angesprochenen Curie-Weiss-Regime unterhalb und oberhalb der charakteristischen Temperatur T^* trennt, kann daher nur als ein Übergang in einen Zustand aus Schwere Fermionen verstanden werden, mit der Kohärenztemperatur T^* . Eine vergleichbare magnetische Anomalie wurde bereits in CePb₃ gemessen und wurde ebenfalls mit einem Einlaufen in die Kohärenz in Verbindung gebracht [323, 324]. In diesem Bereich kommt es zu einem Verlust der RKKY-Wechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Ce $4f$ -Momenten und den itineranten Elektronen des Leitungsbandes, so dass eine temperaturunabhängige Suszeptibilität auftritt, die mit einer temperaturunabhängigen Pauli-Suszeptibilität jedoch nicht verwechselt werden sollte.

Im Temperaturbereich unterhalb von T^* tritt wie bereits erwähnt ein erneutes Curie-Weissartiges Verhalten auf, das nicht mehr auf der Grundlage von einem ionischen Modell mit atomaren Zuständen des Kondo-Singulets erklärt werden kann. Für die Beschreibung des Verhaltens des Kondo-Gitters muss für jede Störstelle (Ce-Atom) ein schweres $4f$ -Band mit einer geringen Fermi-Temperatur T_F herangezogen werden (siehe Abschnitt 2.4). Man spricht dann auch von einem bandinduzierten Paramagnetismus, der für Schwere Fermionen im Kondo-Gitter-Modell beschrieben werden kann. Bilden die Schwere Fermionen sogenannte Bloch-Wellen aus, dann kann in dem Kondo-Gitter ein Quasiteilchenband aus den Störstellen entstehen [2, 90, 325]. Hybridisiert dieses Band mit dem Leitungsband, so führt dies zu einer renormalisierten Bandstruktur in der sich eine Energielücke zwischen dem $4f$ -Quasiteilchenband und dem Leitungsband eröffnet (vgl. Abbildung 2.1 in Abschnitt 2.4). Die Kohärenztemperatur T^* gibt dann die Temperatur an, ab der die Hybridisierung zwischen den beiden Bändern erfolgt. T^* liegt dabei typischerweise weit unterhalb der Kondo-Temperatur T_K des untersuchten Systems [2, 90]. In Verbindung mit der beobachteten Anomalie muss sich daher die Fermi-Oberfläche verändern, um das Verhalten zu beschreiben.

9.5.3 Der Schwerfermionen-Zustand bei tiefen Temperaturen - Nachweis des Magnetfeld-induzierten metamagnetischen Lifshitz-Übergangs

Aus vorangegangenen Messungen des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Stärke des von außen angelegten Magnetfeldes an der Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) unterschiedlicher Filmdicke am Synchrotron SOLEIL von C. Praetorius *et al.* [4, 11] war bereits im Vorfeld

dieser Arbeit bekannt, dass hohe Magnetfelder bis $B = 6.5$ T und tiefe Temperaturen von $T \approx 2$ K nicht ausreichen, um die magnetischen Momente der Ce-Atome in den $CePt_5$ -Filmen bei einem Winkel von $\theta = 60^\circ$ vollständig zu sättigen. Daher wurde nach einer alternativen XAS- bzw. XMCD-Messeinrichtung gesucht, die entweder größere Magnetfelder oder tiefere Proben-temperaturen oder im Idealfall sogar beides gleichzeitig zur Verfügung stellen kann, um den für die $CePt_5$ -Filme auf einem Pt(111)-Substrat prognostizierten metamagnetischen Lifshitz-Übergang [64, 91, 92] anhand von Magnetisierungskurven nachweisen zu können (vgl. Abbildung 2.1 in Abschnitt 2.4). Mit dem Nachweis des Magnetfeld-induzierten Lifshitz-Übergangs könnte die zuvor beobachtete Anomalie in den inversen Suszeptibilitätskurven aus dem vorangegangenen Abschnitt den Übergang in einen kohärenten Schwerfermionen-Zustand bei $CePt_5/Pt(111)$ zusätzlich bestätigen.

Zu diesem Zweck wurden Magnetisierungskurven an $CePt_5$ -Filmen unterschiedlicher Dicke t_{nom} bei der tiefsten zur Verfügung stehenden Temperatur bei DIAMOND aufgenommen. Im Fall, dass die dort erreichbaren tiefen Temperaturen ($T \approx 2$ K) und die sehr großen Magnetfelder ($B = 13 \dots 14$ T) ausreichen, wird der in Abschnitt 2.4 erläuterte Feld-induzierte metamagnetische Lifshitz-Übergang in den $\mu(B)$ -Kurven erwartet. Das zugrundeliegende Modell, das für die Berechnungen des metamagnetischen Lifshitz-Überganges verwendet wurde, stützt sich auf einem quadratischen Gitter aus Störstellen und einem Elektronen-ähnlichen Leitungsband [64, 91, 92]. Die $CePt_5$ -Filme hingegen besitzen eine hexagonale Struktur aus Störstellen und zusätzlich ist in den PES-Daten von M. Klein *et al.* [6, 7] und in der Masterarbeit von K. Treiber [10] ein Loch-artiges Leitungsband für einen $t_{\text{nom}} \approx 4.5$ u.c. dicken $CePt_5$ -Film beobachtet worden. Die experimentellen Beobachtungen bezüglich PES-Daten im Vergleich zu den theoretischen Gegebenheiten des Modells weichen zwar quantitativ voneinander ab, aber dennoch sollte das qualitative Bild der integrierten Zustandsdichten aus Abbildung 2.1(e)-(g) mit der intermetallischen Oberflächenlegierung $CePt_5/Pt(111)$ vereinbar sein. Dies wird zusätzlich durch die Annahme einer Hybridisierungslücke oberhalb des Fermi-Niveaus in den Berechnungen gestützt, da in den experimentellen Daten die Hybridisierungslücke oberhalb E_F liegt [4].

In den beiden Abbildungen 9.11 und 9.12 sind die gemessenen magnetischen Momente im TEY- bzw. TFY-Modus als Funktion des extern angelegten Magnetfelds B für die unterschiedlich dicken $CePt_5$ -Filme bei Temperaturen $T \approx 2$ K und Winkel $\theta = 75^\circ$ dargestellt. Mit dem für die Aufnahme der Magnetisierungskurven gewählten Winkel von $\theta = 75^\circ$ zwischen der hexagonalen c -Achse der $CePt_5$ -Filme und der Magnetfeldrichtung konnte zusätzlich erreicht werden, dass im Vergleich zum Winkel von $\theta = 60^\circ$ das gemessene magnetische Moment zusätzlich um wenige Prozent erhöht wird aufgrund des hexagonalen Kristallfeldes der Ce-Atome in den $CePt_5$ -Filmen (vgl. Anisotropie aus dem vorangegangenen Abschnitt). Des Weiteren ist an jede aufgenommene Magnetisierungskurve $\mu(B)$ eine Brillouin-Funktion mit $J = \frac{5}{2}$ und der Temperatur $T = 2$ K angepasst worden, die das magnetische Verhalten der magnetischen Momente mit den gewählten Parametern sehr gut wiedergibt. Alle Kurven zeigen dabei ein nicht lineares Verhalten in Abhängigkeit von B und nehmen einen individuellen Sättigungswert bei Magnetfelder über $B \approx 6$ T für die jeweilige $CePt_5$ -Filmdicke an. Die Möglichkeit, dass sich eine Abhängigkeit der Sättigungsfeldstärke von der $CePt_5$ -Filmdicke ergibt, kann aus den aufgenommenen Magnetisierungskurven bei der tiefsten Temperatur nicht entnommen werden, da nicht auszuschließen war, dass der thermische Kontakt zwischen der Probe und dem Kryo-Manipulator für alle untersuchten Proben gleichermaßen erzielt wurde. Um die Abhängigkeit genauer zu quantifizieren, wäre eine direkte Temperaturmessung in unmittelbarer Umgebung der Probe, am besten auf dem Probenhalter, nötig gewesen.

Die Sättigungsfeldstärke von $B \approx 6$ T kann für einen Band-induzierten Paramagneten im Bild einer renormalisierten Bandstruktur erklärt werden (vgl. Abbildung 2.1). Bei mittleren Feldstärken (Region II in Abbildung 2.1(f) und (g)) erscheint ein Plateau in $\mu(B)$, bei denen die magnetischen Momente der Ce-Atome in den $CePt_5$ -Filmen durch das externe Magnetfeld noch nicht vollständig gesättigt sind. Eine vollständige Sättigung wird erst bei sehr viel höheren Magnetfeldern erwartet, da die absoluten Werte der gemessenen Sättigungsmomente deutlich kleiner sind als die zu erwartenden paramagnetischen Sättigungsmomente. Aus dem vorhandenen hexa-

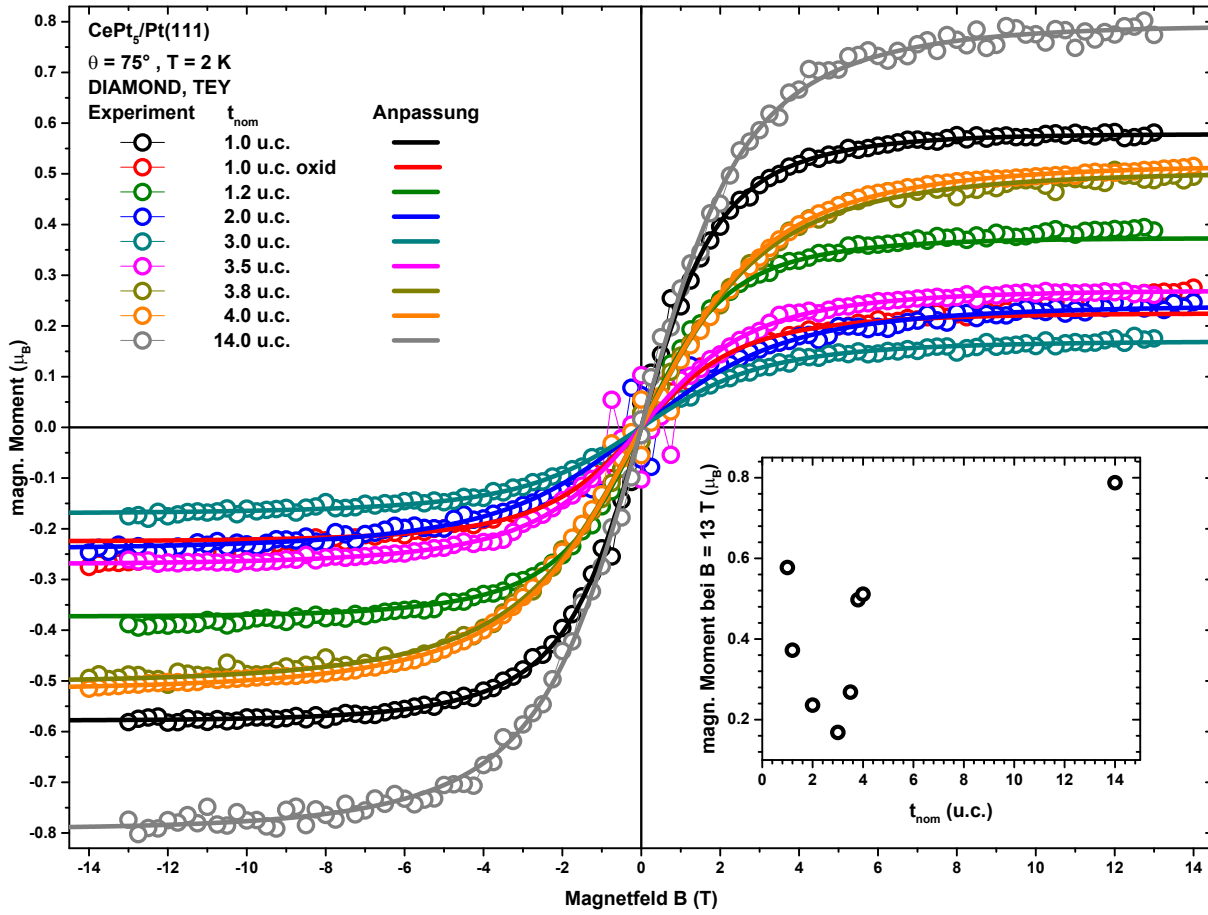


Abbildung 9.11: Tief-Temperatur Ce $4f$ XMCD Magnetisierungskurven aufgenommen bei $\theta = 75^\circ$ und $T = 2$ K für verschiedene $CePt_5$ -Filmdicken im Total-Electron-Yield (TEY). An die gemessenen Datenpunkte (Kreise) wurde jeweils eine Brillouin-Funktion mit $J = \frac{5}{2}$ (durchgezogene Linie) angepasst. Die Kurven wurden nur bei positivem Magnetfeld aufgenommen und anschließend zu negativen Magnetfeldern symmetrisiert. Im Inset ist das magnetische Sättigungsmoment bei $B = 13$ T gegenüber der nominellen $CePt_5$ -Filmdicke aufgetragen.

gonalen Kristallfeld und dem Winkel $\theta = 75^\circ$ lässt sich das paramagnetische Sättigungsmoment für das reine $m_j = \frac{1}{2}$ -Dublett zu $\mu_{\text{sat}}^{1/2} \approx 2.0 \mu_B$ bestimmen. Dabei wurde angenommen, dass bei der Temperatur von $T = 2$ K nur das $m_j = \frac{1}{2}$ -Niveau thermisch besetzt ist und analog zum effektiven magnetischen Moment das $m_j = \frac{1}{2}$ -Dublett das kleinste magnetische Moment trägt. Vergleicht man den berechneten Wert für das Sättigungsmoment mit den absoluten Werten aus den Magnetisierungskurven, dann wird deutlich, dass es sich bei den Magnetisierungskurven bis $B = 13$ T um ein Zwischenplateau handelt, wie es beim metamagnetischen Lifshitz-Übergang der Fall sein sollte. Das Pseudo-Sättigungsmoment auf dem Plateau in den Magnetisierungskurven hängt außerdem von der intermetallischen $CePt_5$ -Filmdicke ab und korreliert dabei mit der Filmdicken-abhängigen Valenz v (vgl. Abbildung 9.11 und 9.12 Insets). Der Zusammenhang des Sättigungsmoments und dem f^0 -Gewicht in den XA-Spektren wurde bereits von C. Praetorius in seiner Dissertation [4] erkannt, obwohl die dort gezeigten Magnetisierungskurven von unterschiedlich dicken $CePt_5$ -Filmen nur ein Sättigungsverhalten erahnen lassen. Aus der Sättigungsfeldstärke kann zusätzlich die Energieskala des Headrooms in der Zustandssumme der renormalisierten Bandstruktur bestimmt werden. Für einen Wert von $B \approx 6$ T ergibt sich eine Zeeman-Energie von $E_Z \approx 0.6$ meV, die dem energetischen Abstand zwischen dem Fermi-Niveau und dem unteren hybridisierten Band in der renormalisierten Bandstruktur bei einer Temperatur von $T = 2$ K entspricht (vgl. Abbildung 2.1(e)). Die Größe der Sättigungsmagnetisierung auf dem Plateau steht dann in direkter Verbindung zu dem Anteil der Brillouin-Zone, die von dem Band, das durch die Schweren Fermionen unterhalb der Kohärenztemperatur T^* gebildet wird, besetzt wird. Dadurch, dass das Sättigungsmoment mit der Valenz korreliert, variiert die Fermi-

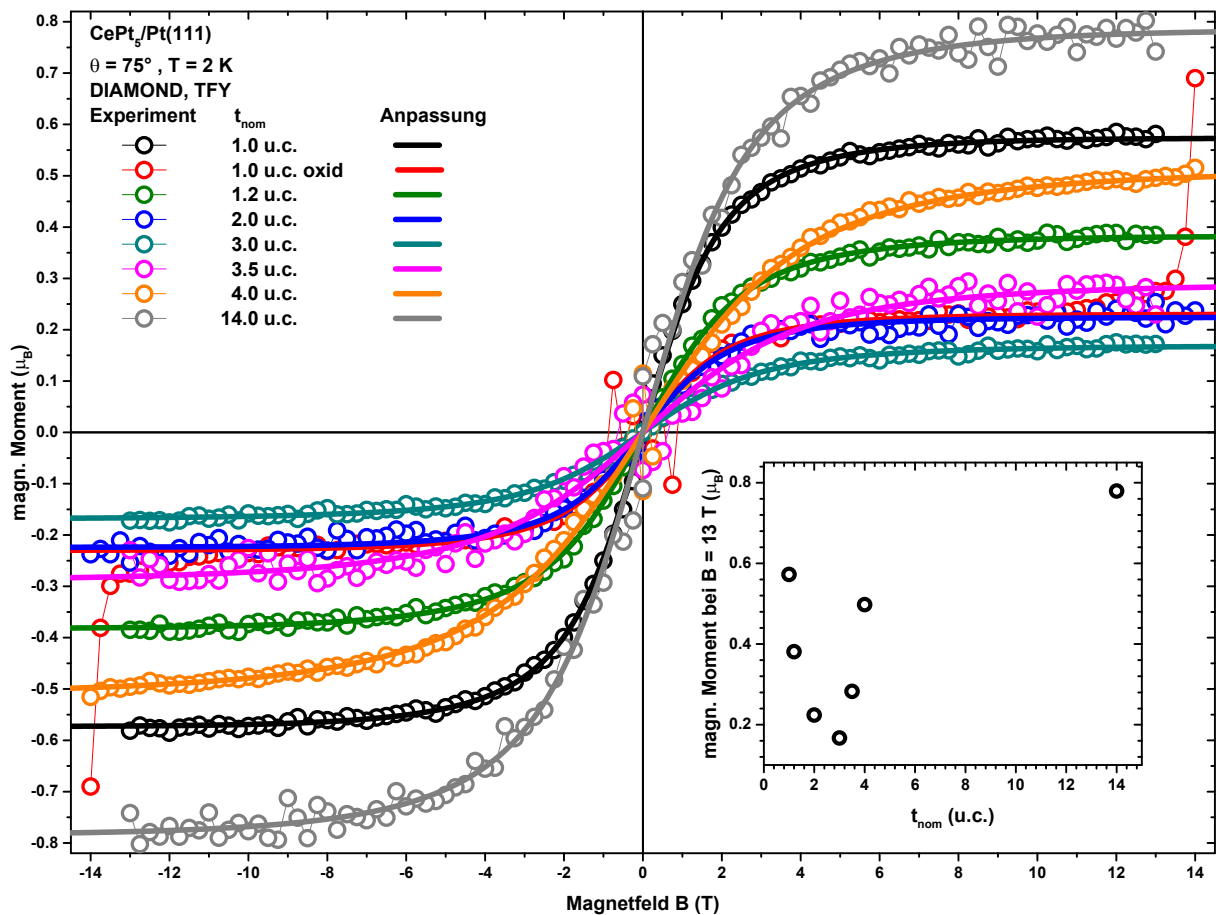


Abbildung 9.12: Tief-Temperatur Ce $4f$ XMCD Magnetisierungskurven aufgenommen bei $\theta = 75^\circ$ und $T = 2$ K für verschiedene CePt_5 -Filmdicken im Total-Fluorescence-Yield (TFY). An die gemessenen Datenpunkte (Kreise) wurde jeweils eine Brillouin-Funktion mit $J = \frac{5}{2}$ (durchgezogene Linie) angepasst. Die Kurven wurden nur bei positivem Magnetfeld aufgenommen und anschließend zu negativen Magnetfeldern symmetrisiert. Im Inset ist das magnetische Sättigungsmoment bei $B = 13$ T gegenüber der nominellen CePt_5 -Filmdicke aufgetragen.

Fläche in Abhängigkeit von der Stärke der Hybridisierung und sollte daher in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke mit ARPES-Messungen zu messen sein.

Ein zusätzlicher Nachweis neben dem Sättigungsplateau für das vorhandene metamagnetische Szenario in der Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ wäre ein erneuter Anstieg des magnetischen Moments bei sehr hohen Magnetfeldern (Region III in Abbildung 2.1(f) und (g)). In der Tat wird ein solcher Anstieg in den Magnetisierungskurven sowohl im TEY-Signal (Abbildung 9.11) als auch im TFY-Signal (Abbildung 9.12) bei einem 1.0 u.c. dicken CePt_5 -Film sehr deutlich beobachtet. Allerdings zeigte diese Probe leichte Anzeichen einer CeO_2 -Kontamination im dazugehörigen LEED-Bild, die mit einem stark erhöhten $w_{\text{rel}}^{0 \rightarrow 1}$ -Gewicht in den XA-Spektren einhergeht und daher aus der Interpretation ausgeschlossen wurde. Eine weitere Probe mit einer intermetallischen CePt_5 -Filmdicke von 4.0 u.c. zeigt oberhalb einer Magnetfeldstärke von 13 T einen sehr geringen aber eindeutigen Anstieg des magnetischen Moments bis zur größten angelegten Magnetfeldstärke von 14 T (orange Kurve in beiden Abbildungen 9.11 und 9.12). Im Bild der starren hybridisierten Bänder aus Abschnitt 2.4 kann mithilfe der Magnetfeldstärke, bei der das magnetische Moment erneut mit zunehmenden Magnetfeld ansteigt, die Hybridisierungslücke ausgewertet werden. Die Hybridisierungslücke lässt sich dementsprechend für den 4.0 u.c. dicken CePt_5 -Film bei einer Temperatur von $T = 2$ K zu $E_{\text{gap}} = (1.3 \pm 0.1)$ meV bestimmen. Für die anderen untersuchten CePt_5 -Filmdicken lässt sich ein erneuter Anstieg des magnetischen Moments oberhalb von einer Magnetfeldstärke von $B = 13$ T nicht nachweisen, da entweder die Temperatur, bei der die Magnetisierungskurven aufgenommen wurden, geringfügig höher waren und/oder das externe Magnetfeld nicht ausreicht, um den gewünschten Effekt hervorzurufen.

9.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zu CePt₅/Pt(111)

In diesem experimentellen Kapitel wurden die induzierten Phänomene der Ce $4f$ -Elektronen in der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111), die in der Vergangenheit ein Kondo- und Schwerfermionenverhalten gezeigt hat, hinsichtlich der atomaren Struktur sowie der spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Durch die Variation der Menge der aufgedampften Ce-Atome auf die zuvor gesäuberte Pt(111)-Oberfläche und anschließendes Heizen konnten unterschiedlich dicke CePt₅-Filme der Oberflächenlegierung auf dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat nach etablierten Herstellungsverfahren aus der Literatur reproduzierbar präpariert werden. Die Zuweisung der hergestellten Legierungsdicke der CePt₅-Filme erfolgte dabei durch die zuvor gemessene Menge an Ce-Atomen über die Frequenzänderung der Quarzmikrowaage.

Zur strukturellen Charakterisierung der unterschiedlich dicken CePt₅-Filme wurde die oberflächensensitive Methode der Beugung von langsamen Elektronen mit ihren charakteristischen energieabhängigen Intensitätsmodulationen (LEED-IV) angewendet. Dabei konnten im untersuchten Filmdickenbereich insgesamt sieben verschiedene LEED-Phasen in Übereinstimmung mit der Literatur identifiziert werden, deren jeweilige Oberflächenrekonstruktionen sich in einigen Dickenbereichen überlappen. Durch die Gitterfehlانpassung der CePt₅-Filme auf dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat in Abhängigkeit von der Legierungsdicke variiert einerseits die Rotationsausrichtung des Überstrukturgitters der Filme in Bezug auf das Gitter des Pt(111)-Substrats und andererseits ist die laterale Gitterkonstante a der CePt₅-Filme einem Prozess aus Verspannung und Dehnung ausgesetzt.

Eine erneut durchgeführte Strukturbestimmung der CePt₅-Filme mit LEED-IV in Analogie zum Referenzsystem LaPt₅/Pt(111) bestätigte die Ergebnisse von C. Praetorius *et al.* [4, 171], dessen experimentelle IV-Kurven eines nominell 4.0 u.c. dicken CePt₅-Films für den Vergleich mit theoretisch berechneten IV-Kurven innerhalb des verwendeten Programms CLEED herangezogen wurden. Die IV-Studie ergab dabei eine zufriedenstellende Übereinstimmung für das Strukturmodell mit der Annahme eines CePt₅-Films in der CaCu₅-Struktur mit einer Pt-terminierten Oberfläche. Die Oberfläche mit dem besten R-Faktor nach Pendry ($R_P = 0.1700$) wies in diesem Zusammenhang zusätzliche Pt-Atome in den Löchern der abschließenden Kagomé-Lage auf, die zudem noch aus der Oberfläche hinausragten. Die direkt unterhalb der zusätzlichen Pt-Atome liegenden Ce-Atome sind gegenüber den Pt-Atomen aus der CePt₂-Schicht um denselben Wert mit entgegengesetztem Vorzeichen in z -Richtung verschoben. Durch die LEED-IV-Analyse konnten die isostrukturellen Eigenschaften der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111) gegenüber LaPt₅/Pt(111) über den gesamten Dickenbereich bestätigt werden und die Terminierung stimmte mit der theoretischen Modellierung der Oberfläche von P. Tereshchuk *et al.* [255] überein. Die gleichen strukturellen Gegebenheiten der beiden Systeme CePt₅/Pt(111) und LaPt₅/Pt(111) konnten in der Raman-spektroskopischen Analyse verwendet werden, um die $4f$ -induzierten Phänomene der Ce-Atome in den CePt₅-Filmen gegenüber strukturellen Effekten abzugrenzen.

Das Ziel der durchgeführten Raman-spektroskopischen Untersuchung von CePt₅/Pt(111) unterschiedlicher Legierungsdicke war in erster Linie durch die unabhängige Bestimmung der in den CePt₅-Filmen vorhandenen Kristallfeldaufspaltungen der $4f$ -Elektronenniveaus der Ce-Atome gegeben, um ein konsistentes Bild des Aufspaltungsschemas des hexagonalen Kristallfeldes zu den Röntgenabsorptionsexperimenten an diesen Legierungen bereit zu stellen. Bei der Auswertung der aufgenommenen Raman-Spektren stellte sich heraus, dass die elektronischen Übergänge spektral mit den Schwingungspeaks überlappten, so dass eine Bewertung der Kristallfeldaufspaltungen nicht unabhängig von einer Schwingungsanalyse bewerkstelligt werden konnte. Die jeweiligen Raman-Spektren enthielten dabei insgesamt drei markante Schwingungspeaks, die unterschiedlichen Tiefenregionen (inneres Volumen und oberflächennahen Bereich) innerhalb des CePt₅-Films zugewiesen wurden, aufgrund (i) einer Polarisationsabhängigkeit der jeweiligen Moden, (ii) einer individuellen Entwicklung der spektralen Intensität gegenüber der CePt₅-Filmdicke und (iii) einer Übereinstimmung mit isostrukturellen LaPt₅-Filmen.

Neben den drei Schwingungspeaks konnten außerdem je nach Dicke der CePt₅-Filme bis zu drei elektronische Übergänge in den Raman-Spektren detektiert werden. Bei den elektronischen Über-

gängen handelte es sich um Aufspaltungsenergien der Ce $4f$ -Elektronen des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts, die durch das vorhandene hexagonale Kristallfeld in den ultradünnen CePt_5 -Filmen induziert werden und mit der Raman-Spektroskopie direkt bestimmt werden konnten. Der Nachweis des elektronischen Charakters dieser CE-Peaks erfolgte dabei aus (i) der Temperaturabhängigkeit dieser Übergänge (besitzen bei tieferen Temperaturen größere spektrale Intensität), (ii) den Symmetrierauswahlregeln von Zwei-Photonen-Prozessen $\Delta m_j = \pm 2$ (mögliche Übergänge aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Ce-Atome innerhalb der CePt_5 -Filme: $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 3/2$ oder $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$), (iii) der Polarisationsabhängigkeit, die mit der Gittersymmetrie übereinstimmte, (iv) der größeren Halbwertsbreite im Vergleich zu den Schwingungspeaks und (v) der Abwesenheit in isostrukturellen LaPt_5 -Filmen ohne $4f$ -Elektronen. Die CE-Peaks zeigten dabei eine individuelle Entwicklung der spektralen Intensität gegenüber der CePt_5 -Filmdicke, so dass sie unterschiedlichen Tiefenbereichen innerhalb der CePt_5 -Filmen zugeordnet werden konnten. Die Zuordnung zu den räumlich unterschiedlichen atomaren Umgebungen der Ce-Positionen innerhalb der CePt_5 -Filme erfolgte daher zu: (CE1) Ce-Atome aus der Grenzschicht zwischen dem CePt_5 -Film und dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat (Interface), (CE2) Ce-Atome aus dem inneren Volumen der CePt_5 -Filme und (CE3) Ce-Atome aus dem oberflächennahen Bereich.

Um weiterhin einen tieferen Einblick und ein besseres physikalisches Verständnis von den relevanten Energieskalen der konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen der mit einem Kondo- und Schwerfermionenverhalten in Verbindung gebrachten Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ zu erhalten, wurden XA- und XMCD-Messungen an den ultradünnen CePt_5 -Filmen durchgeführt. Die Messungen konzentrierten sich dabei auf den Bereich bei sehr tiefen Temperaturen, da im Vorfeld dieser Arbeit das Verhalten von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei mittleren und hohen Temperaturen in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke bereits ausgiebig untersucht wurde. Die Stärke der Hybridisierung zwischen den lokalisierten $4f$ -Elektronen der Ce-Atome und den Leitungsbandelektronen konnte dabei durch den Kontrollparameter der CePt_5 -Filmdicke variiert und die Auswirkungen der Valenz auf die magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen studiert werden. Die Ce-Valenz in $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ hängt zum einen von der Gitterfehlanpassung der CePt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat und zum anderen von den strukturellen Modifikationen der Filme im oberflächennahen Bereich und dem Interface ab. Ein weiterer Parameter, der die experimentell bestimmte Valenz in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke in der Röntgenabsorptionsspektroskopie beeinflusst, ist die Sondierungstiefe, aus der die XA-Spektren ihre gewichteten tiefengemittelten Anteile erhalten.

Die markanten Abweichungen der anisotropen paramagnetischen inversen Ce $4f$ Suszeptibilität von einem einfachen Curie-Weiss-artigen Verhalten ermöglichten den Zugang zu den Signaturen der relevanten elektronischen Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke. Zu den Wechselwirkungsmechanismen zählen neben der Kristallfeldaufspaltung der Ce $4f$ -Elektronen auch die Kondo-Abschirmung und die RKKY-Wechselwirkung. Aus der beobachteten Anisotropie und den jeweiligen Geradensteigungen der $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ - und $\chi_{60^\circ}^{-1}(T)$ -Daten in unterschiedlichen Temperaturbereichen konnte die energetische Reihenfolge der m_j -Zustände des hexagonalen Kristallfeldes in Analogie zu Veröffentlichungen von C. Praetorius *et al.* [4, 11] bestätigt werden, wobei die Energiewerte mit der direkt bestimmten dickenabhängigen Gesamt-Multiplettaufspaltung aus der Raman-Spektroskopie übereinstimmte. Die ausgewerteten effektiven paramagnetischen Momente aus den Geradensteigungen ermöglichten zudem Signaturen der Kondo-Wechselwirkung zu identifizieren. Im Vergleich zu den erwarteten Werten eines freien Ce^{3+} -Ions sind die effektiven Momente in den CePt_5 -Filmen signifikant reduziert, wobei diese Reduktion als Ergebnis der Kondo-Abschirmung angesehen werden kann. Die Kondo-Abschirmung zeigt dabei eine bemerkenswerte Korrelation mit der CePt_5 -Filmdicken-abhängigen Valenz. Die RKKY-Wechselwirkung führt oberhalb der Kohärenztemperatur T^* zu ferromagnetischen Korrelationen mit einer positiven Curie-Weiss-Temperatur in den CePt_5 -Filmen, wohingegen unterhalb der Anomalie bei T^* es zu anti-ferromagnetischen Korrelationen mit einer negativen Curie-Weiss-Temperatur kommt. Die relevanten Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der CePt_5 -Filmdicke erinnerten dabei an das charakteristische Verhalten der Ce-Valenz gegenüber der CePt_5 -Filmdicke.

Die Anomalie, die die beiden Curie-Weiss-Regime in den $\chi_0^{-1}(T)$ -Kurven bei der Kohärenztemperatur T^* trennt, wurde mit einem Übergang in einen kohärenten Schwerfermionen-Zustand in Verbindung gebracht, bei dem sich Quasiteilchenbänder ausbilden und die Fermi-Oberfläche sich verändert. Als Ursache für diesen Effekt der Anomalie konnte das vorhandene hexagonale Kristallfeld ausgeschlossen werden. Die Magnetfeldabhängigkeit des magnetischen Moments bei tiefen Temperaturen kann als Folge der renormalisierten Bandstruktur verstanden werden. Die aufgenommenen Magnetisierungskurven deuten auf einen Magnetfeld-induzierten metamagnetischen Lifshitz-Übergang hin, der für $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ prognostiziert wurde und somit einen Zugang zu wichtigen Parametern der Bandstruktur, wie die Abmessungen des Headrooms und der Hybridisierungslücke, und der Fermi-Oberfläche bereitstellt. Anhand zweier Legierungsdicken konnte sogar ein erneuter Anstieg des magnetischen Moments bei sehr großen Magnetfeldern verzeichnet werden, der die Einstufung von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ als Schwerfermionenmaterial zusätzlich rechtfertigt. Messungen mit XAS und XMCD könnten, neben der bereits etablierten Untersuchungsmethode von Kondo- und Schwerfermionenverbindungen wie PES oder RTM bzw. RTS, in Zukunft auch verstärkt zur Identifizierung von Schwerfermionenverbindungen beitragen.

Teil

III

Experimentelle Resultate
hinsichtlich der atomaren
Struktur von quasi-ein-
bzw. zweidimensionalen
Adsorbatsystemen auf

Si(111)
– die beiden Oberflächen-
rekonstruktionen
Si(111)-(5 × 2)-Au und
Si(111)-(√3 × √3)R30°-
Sn –

Kapitel

10

Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion mittels LEED-IV

Inhalt

10.1	Das Si(111)-Substrat und das Aufdampfmaterial Gold	185
10.2	Probenpräparation	187
10.2.1	Herstellung der sauberen Si(111)-Oberfläche	187
10.2.2	Aufdampfen von Au-Atomen	188
10.3	Die vorgeschlagenen (5×2)-Strukturmodelle	189
10.4	(5×4)-Strukturmodelle mit Si-Adatome	191
10.5	Simulation der LEED-Bilder im Vergleich zum Experiment	192
10.6	LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien	196
10.6.1	Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven	196
10.6.2	Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter	197
10.6.3	IV-Analyse der (5×2)-Strukturmodelle im Energiebereich bis 150 eV . .	202
10.6.4	IV-Analyse der (5×2)-Strukturmodelle im Energiebereich bis 250 eV . .	205
10.7	IV-Analyse an den (5×4)-Modellen mit Berücksichtigung der Si-Adatome	209
10.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zu Si(111)-(5×2)-Au	210

Die strukturell komplexe Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion wurde erstmals im Jahr 1969 von H.E. Bishop und J.C. Rivière bei der Abscheidung von Au-Atomen auf ein Si(111)-Halbleitersubstrat experimentell mit LEED und AES beobachtet [12]. Seit diesem Zeitpunkt faszinierte diese (5×2)-Rekonstruktion die Forscherwelt aufgrund der spontanen Bildung der quasi-eindimensionalen metallischen Au-Ketten, den sogenannten Nanodrähten. Das Interesse an der atomaren Struktur für das tiefere Verständnis der auftretenden physikalischen Eigenschaften dieser Kettenanordnung hat über die Jahre nicht nachgelassen, sondern hat sogar noch zugenommen. Dies zeigt die stetig ansteigende Anzahl an Publikationen auf diesem Gebiet der selbstorganisierten metallischen Ketten. Die gebildete (5×2)-Rekonstruktion wurde dabei mit unterschiedlichen experimentellen Techniken ausgiebig untersucht, wie der Beugung von langsamen Elektronen (LEED) [12, 20, 326–328], der Röntgenbeugung (XRD) [19, 329–333], der hochaufgelösten Elektronenmikroskopie [334], der Rastertunnelmikroskopie (RTM) [20, 335–342], der winkelaufgelösten Photoemission (ARPES) [17, 18, 340, 343–345], der inversen Photoemission

[346] und der Raman-Spektroskopie [232, 347]. Außerdem wurde mit theoretischen Konzepten versucht die gemessenen Phänomene mittels DFT-Rechnungen nachzubilden und zu erklären [20, 32, 232, 347–349]. Trotz der langen Forschungshistorie an der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche ist die atomare Anordnung der Au-Atome auf dem Si(111)-Halbleitersubstrat bei der (5×2)-Rekonstruktion noch immer nicht eindeutig bestimmt.

Im Laufe der Zeit wurden zur Aufklärung der atomaren Struktur der gebildeten Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche verschiedene Strukturmodelle mit unterschiedlichen Bedeckungen an Au-Atomen vorgeschlagen, wobei die Au-Bedeckung in jüngerer Zeit zweimal korrigiert wurde, zuerst von 0.4 ML auf 0.6 ML [350] und anschließend auf 0.67 ML [351]. Die erste Rekalibrierung der Au-Bedeckung führte dazu, dass die älteren Strukturmodelle [329, 330, 334, 336, 339, 350, 352–360], die allesamt auf der Basis einer Au-Bedeckung von 0.4 ML aufgebaut waren, verworfen wurden und neue Modelle in Bezug auf die atomare Anordnung der Au-Atome auf der Oberfläche entwickelt wurden. Die prominentesten Strukturmodelle, die in den letzten 10 Jahren diskutiert wurden, stammen von S.C. Erwin, I. Barke und F.J. Himpsel (EBH-Modell mit 0.6 ML Au-Bedeckung) [29], T. Abukawa und Y. Nishigaya (AN-Modell mit 0.6 ML Au-Bedeckung) [30] und S.G. Kwon und M.H. Kang (KK-Modell mit 0.7 ML Au-Bedeckung) [31]. Vor wenigen Jahren ist ein weiteres vielversprechendes Strukturmodell von F. Hötzel, K. Seino, S. Chandola, E. Speiser, N. Esser, F. Bechstedt und A. Pucci (von mir benanntes SB-Modell mit 0.8 ML Au-Bedeckung) [33] hinzugekommen, das bisher noch keine große Beachtung in der Forschung zugesprochen bekam, aber trotzdem in den engeren Kreis der zu untersuchenden Modelle aufgenommen wurde, obwohl es in einem anderen Zusammenhang (zusätzliches Aufdampfen von einem Au-Atom auf die bereits hergestellte (5×2)-Rekonstruktion) entwickelt wurde. Experimentelle und theoretische Studien bestätigen zum größten Teil die Eigenschaften des KK-Modells mit seiner metallischen Oberfläche. Dennoch ist das korrekte Strukturmodell, das als Grundlage für die theoretische Beschreibung der experimentellen Phänomene dienen könnte, bis heute umstritten. In früheren Jahren wurde bereits angemerkt, dass die komplexe atomare Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion nicht ohne die Analysemethode LEED-IV gelöst werden kann [353].

Um dies umzusetzen wurde in der vorliegenden Arbeit eine Probe, die im LEED die Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion zeigt, hergestellt und hinsichtlich der atomaren Struktur mithilfe von LEED und LEED-IV untersucht. Als Strukturmodelle dienen dabei die zuvor genannten prominentesten Modelle mit Au-Bedeckungen zwischen 0.6 und 0.8 ML. Durch die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen IV-Kurven über den R-Faktor nach Pendry wird die Zuverlässigkeit der jeweiligen Modelle bestimmt.

Nach diesem kurzen Einblick in den Stand der Forschung zu den vorhandenen Untersuchungen der Au-induzierten (5×2)-Überstruktur auf dem Si(111)-Substrat werden in diesem Kapitel dieser Arbeit die verwendeten Materialien zur Herstellung der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion in Abschnitt 10.1 erläutert. Im Anschluss daran werden die experimentellen Aspekte, die zur Präparation der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion nötig sind, in Abschnitt 10.2 beschrieben. Ausgehend vom Si(111)-Kristall wird dabei auf die Herstellung der Si(111)-(7×7)-Überstruktur eingegangen und die verwendeten Parameter beim Aufdampfen von Gold dargelegt. Die in die LEED-IV-Analyse einbezogenen Strukturmodelle aus der Literatur in einer (5×2)- bzw. einer (5×4)-Überstruktureinheit zelle werden in den Abschnitten 10.3 und 10.4 eingeführt. Um eine korrekte LEED-IV-Analyse durchführen zu können, werden in Abschnitt 10.5 die erhaltenen LEED-Bilder einer genauen Betrachtung unterzogen, sowie versucht die erhaltenen Beugungsmuster im LEED mit einem geeigneten Programm zu simulieren, um Aussagen über die Beiträge der jeweiligen Domänen, die sich an der Oberfläche ausbilden, zu treffen. Aufbauend auf der Betrachtung der einzelnen Domänen wird in Abschnitt 10.6 das verwendete Optimierungsverfahren zusammen mit den Startparametern bei der Suche nach dem wahrscheinlichsten Modell der atomaren Anordnung, das die experimentellen IV-Kurven am besten wiedergibt, vorgestellt. Im selben Abschnitt wird nach der Eingrenzung der vorhandenen Modelle das bevorzugte Strukturmodell über den R-Faktor nach Pendry präsentiert und die atomaren Verschiebungen sowie die erhaltenen Bindungsabstände der einzelnen Atome in der

Einheitszelle näher betrachtet. In einem weiteren Abschnitt 10.7 wird die Strukturanalyse ausgehend von den bisher optimierten Parametern auf die (5×4)-Einheitszelle unter der expliziten Berücksichtigung der Si-Adatome, die sich zusätzlich auf der Oberfläche befinden, ausgedehnt. Abschließend wird am Ende des Kapitels in Abschnitt 10.8 eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Informationen bezüglich des besten Strukturmodells, das die atomare Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche am wahrscheinlichsten beschreibt, gegeben.

10.1 Das Si(111)-Substrat und das Aufdampfmaterial Gold

Die Si(111)-Oberfläche und deren (7×7)-Rekonstruktion

Das Element Silizium mit dem Elementsymbol Si und der Ordnungszahl 14 gehört der IV. Gruppe des Periodensystems der Elemente an und bietet mit seiner indirekten Bandlücke bei Raumtemperatur von $E_{\text{gap}} = 1.107 \text{ eV}$ [54, 361] interessante elektronische Eigenschaften. Im Volumenkristall kristallisiert Si dabei in der Diamantstruktur, die aus einem kubisch-flächenzentrierten *fcc*-Gitter mit einer zweiatomigen Basis aufgebaut ist. Die eine Basis ist dabei um $(1/4, 1/4, 1/4) \cdot a_{\text{Si}}$ gegenüber der zweiten bei $(0, 0, 0) \cdot a_{\text{Si}}$ verschoben, wobei $a_{\text{Si}} = 5.4309 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von Si darstellt [362]. Den wichtigsten Parameter zur Beschreibung von Oberflächenrekonstruktionen auf der Si(111)-Oberfläche stellt die Oberflächengitterkonstante $a = |a_1| = |a_2| = 1/\sqrt{2} \cdot a_{\text{Si}} = 3.84 \text{ \AA}$ dar, die aus der Gitterkonstante des Volumenkristalls erhalten wird.

Durch das Spalten eines Si-Kristalls entlang der Ebene senkrecht zur [111]-Richtung, erhält man die (111)-Oberfläche, die in zwei mögliche Oberflächenabschlüsse resultieren kann. Eine Möglichkeit wäre dabei die Ausnutzung der natürlichen Spaltungsebene, die zu einer intakten Doppellage an Si-Atomen an der Oberfläche führt. In einer weiteren Möglichkeit fehlt eine komplette Lage der Si-Doppellage an der Oberfläche, so dass diese Oberfläche eine abweichende Oberflächenenergie im Vergleich zu einer intakten Doppellage aus Si-Atomen aufweist. Im Folgenden wird sich auf die Konfiguration, die aus einer Doppellage aus Si-Atomen an der Oberfläche besteht, beschränkt.

Nach der Spaltung eines Si-Kristalls im UHV stellt eine idealisierte Si(111)-(1×1)-Oberflächenrekonstruktion eine energetisch ungünstige Situation dar, da die Atombindungen zwischen den Si-Atomen aufgebrochen werden und somit Si-Atome mit halbgefüllten sp^3 -hybridisierten Orbitalen an der Oberfläche zurückbleiben, die sogenannten nicht abgesättigten Bindungen. Die Oberflächenenergie des Systems kann jedoch durch die Minimierung der nicht abgesättigten Bindungen gesenkt werden, indem sich die Oberflächenatome durch neue Bindungen energetisch günstiger anordnen. Die einhergehende Oberflächenrekonstruktion resultiert in einer Gitterverzerrung an der Oberfläche, die sich in das Volumen aufgrund von veränderten Bindungsabständen fortsetzt. Für Si(111) wird daher eher eine metastabile (1×2)-Rekonstruktion mit einer um 0.36 eV [363–365] abgesenkten Oberflächenenergie im Vergleich zu einer (1×1)-Rekonstruktion, beobachtet [366]. Durch vorübergehendes Hinzufügen von Energie - im Experiment durch thermische Energie beim Tempern - ordnen sich die Oberflächenatome neu an und es formiert sich die stabilere Si(111)-(7×7)-Oberflächenrekonstruktion mit einer um 0.403 eV abgesenkten Energie pro (1×1)-Einheitszelle [367]. Zur Bildung dieser Rekonstruktion reicht meist eine Temperatur von $T = 500 - 700^\circ\text{C}$ aus [364, 368].

Diese bei Raumtemperatur stabile Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion wird häufig mit dem von K. Takayanagi *et al.* vorgeschlagenem Dimer-Adatom-Stapelfehler-Modell (DAS-Modell) [369, 370] beschrieben, das wenige Zeit später durch Untersuchungen an dieser Oberfläche mittels der Rastertunnelmikroskopie bestätigt wurde [371, 372]. In Abbildung 10.1(a) ist die Anordnung der Si-Atome innerhalb des DAS-Modells für die Si(111)-Oberfläche in der Draufsicht gezeigt. Eine Seitenansicht dieser Rekonstruktion wird in Abbildung 10.1(b) bereitgestellt. Anhand dieser beiden Abbildungen lässt sich sofort erkennen, dass durch die Minimierung der Oberflächenenergie starke Abweichungen im Vergleich zu einer idealisierten Si(111)-Oberfläche (vergleiche dazu Abbildungen 11.2(a) und 11.2(b)) entstehen. Dabei wird die Oberflächenenergie durch verschiedene

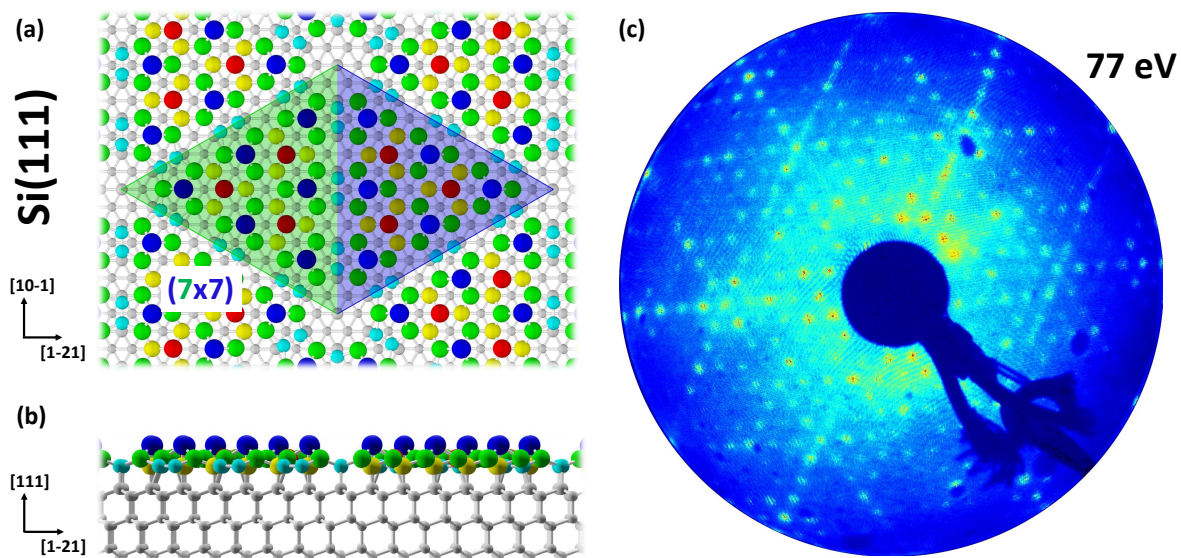


Abbildung 10.1: (a) Draufsicht und (b) Seitenansicht der atomaren Struktur der Si(111)-(7x7)-Oberfläche nach dem Dimer-Adatom-Stapelfehler-Modell (DAS-Modell) von Takayanagi *et al.* [369]. Die jeweiligen Si-Atome sind farblich gekennzeichnet: blau - Adatome, rot - Restatome, hellblau - Dimeratome, grün - Si-Atome aus der ersten Atomlage, gelb - Si-Atome der zweiten Atomlage und grau - Si-Atome der restlichen Atomlagen. (c) LEED-Bild der Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion nach dem Flashen, aufgenommen bei einer Energie von 77 eV.

atomare Umordnungsprozesse minimiert, wobei die Anzahl der nicht abgesättigten Bindungen pro Elementarzelle durch drei verschiedene Atomsorten verringert wird. Eine Klasse von Atomen stellen die 12 Si-Adatome (in Abbildung 10.1 blaue Si-Atome auf T_4 -Adsorptionsplätzen) dar, die in Dreiecken angeordnet sind und sich in der obersten Lage der (7x7)-Einheitszelle befinden. Im DAS-Modell bleiben jedoch auch noch weitere ungesättigte Bindungen zurück, die durch eine weitere Klasse von Atomen, den 6 Restatomen (in Abbildung 10.1 rote Si-Atome auf T_1 -Adsorptionsplätzen) dargestellt werden und in der ersten kompletten Si-Lage sitzen. Außerdem wird durch die Bildung von 9 Si-Dimeren (in Abbildung 10.1 hellblaue Si-Atome), die die Hälfte der (7x7)-Einheitszelle entlang ihrer Grenze umgeben, die Energieminimierung forciert und dies führt zu einem damit einhergehenden Stapelfehler des darunter liegenden Substrats (in Abbildung 10.1 grün und blau markierte Flächen der (7x7)-Einheitszelle). Ein weiteres Merkmal der (7x7)-Rekonstruktion stellen die Mulden an den Ecken der (7x7)-Einheitszelle dar, in denen sich Si-Atome mit einer ungesättigten Bindung befinden. Die Abmessung der (7x7)-Einheitszelle wird mit diesen Vertiefungen vorgegeben [373]. Insgesamt wird die Anzahl der nicht abgesättigten Bindungen somit von 49, im Fall einer idealisierten Si(111)-(7x7)-Einheitszelle, auf $19 = (12 \text{ Adatome} + 6 \text{ Restatome} + 1 \text{ Eckatom})$ für die rekonstruierte Oberfläche innerhalb des DAS-Modells reduziert. Die Si(111)-(7x7)-Oberflächenrekonstruktion dient im Folgenden als Substrat zur Adsorption von Au-Atomen und der damit verbundenen Bildung der Si(111)-(5x2)-Au Oberflächenrekonstruktion, bei der die Au-Atome auf der Si(111)-Oberfläche in Form von linearen Ketten angeordnet sind.

Das Bedampfungsmateriale Gold

Das chemische Element Gold begeistert schon seit Jahrtausenden die Menschheit durch seine glänzend gelbe Oberfläche. Gold mit dem Elementsymbol Au und der Ordnungszahl 79 ist ein Übergangsmetall und steht im Periodensystem der Elemente in der 1. Nebengruppe. Das im folgenden Abschnitt verwendete Verdampfermateriale Au kristallisiert im Volumenkristall in einem kubisch flächenzentrierten Gitter ($fcc = \text{face centered cubic}$) mit einer einatomigen Basis und einer Gitterkonstanten von $a = 4.0783 \text{ \AA}$ [374]. Die Stapelfolge von fcc -Kristallen entspricht einer Abfolge von Schichten ABCABC, so dass sich die Au-Lagen im Volumenkristall erst wieder nach der dritten Atomlage gleichen. Innerhalb einer solchen Lage beträgt der Abstand zwi-

schen zwei nächsten Nachbaratomen $a_{\text{Au}} = 2.884 \text{ \AA}$ und der Netzebenenabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichten lässt sich zu $d_{\text{Au}} = 2.335 \text{ \AA}$ bestimmen.

10.2 Probenpräparation

Die hergestellte Probe zur Charakterisierung mit LEED und LEED-IV wurde im Zuge einer Kooperation in einer UHV-Apparatur des Lehrstuhls für Experimentelle Physik IV an der Universität Würzburg von J. Aulbach [20] und P. Bayersdorfer [333] präpariert. Im Folgenden sollen die einzelnen Schritte der Präparation, die zu der mit LEED und LEED-IV untersuchten Probe geführt haben, kurz vorgestellt werden.

10.2.1 Herstellung der sauberen Si(111)-Oberfläche

Das zur Präparation bereitgestellte Si(111)-Substrat (CrysTec GmbH Kristalltechnologie) war senkrecht zur [111]-Normalen geschnitten und hatte eine Abmessung von $(10 \times 2.5 \times 0.38 \text{ mm})$. Um das Substrat in einer Direktstromheizung verwenden zu können, war es außerdem mit Sb-Atomen dotiert (n-dotiert), so dass der Si-Wafer einen spezifischen Widerstand von $< 0.01 \text{ \Omega cm}$ aufwies. Der einseitig polierte Si-Wafer war zudem für den Transport bzw. die Lagerung von der Herstellerfirma mit einem schützenden Fotolack bedeckt worden.

Die Herstellung der (7×7) -Oberflächenrekonstruktion von Si(111) folgt dabei der am häufigsten angewendeten Säuberungsmethoden für Si-Substrate, die sich in Schritte außerhalb und innerhalb des Vakuums gliedern lassen. Die ex situ Präparation dient hauptsächlich zur Entfernung des Fotolacks des Si-Wafers sowie zur Freilegung der schützenden Siliziumdioxidschicht an der Oberfläche, während die eigentliche Herstellung der Si(111)- (7×7) -Rekonstruktion erst in situ geschieht.

Ex situ Präparation von Si(111)

Außerhalb des Vakuums werden die nötigen Schritte zur Entfernung des schützenden Fotolacks auf der polierten Probenseite in einer Flow-Box durchgeführt. Damit wird verhindert, dass sich Partikel der Umgebungsluft auf die Probe während der Säuberung absetzen können. In einem ersten Schritt wird die Schutzschicht des Si-Wafers mit dem organischen Lösungsmittel Aceton für 2 min im Ultraschallbad entfernt. Um sicherstellen zu können, dass keine Reste des Fotolacks auf der Probe zurückbleiben, wird dieser Schritt noch einmal wiederholt. Die anschließenden Behandlungen des Si-Wafers konzentrierten sich auf die Entfernung von Kohlenstoffhydroxiden, die in drei aufeinanderfolgenden Schritten entfernt werden. Dazu wird die Probe jeweils in den Lösungsmitteln Aceton (Reinheit $> 99.5 \%$), Iso-Propanol (Reinheit $> 99.8 \%$) und Methanol (Reinheit $> 99.8 \%$) in der angegebenen Reihenfolge für 2 min im Ultraschallbad gereinigt. Durch das Abblasen des restlichen Methanols mit trockenem Stickstoff von der Probenoberfläche wird verhindert, dass sich Rückstände des Lösungsmittels auf dem Substrat bilden. Das gereinigte Si-Substrat ist nach diesem Reinigungsverfahren immer noch mit einer schützenden Schicht aus Siliziumdioxid bedeckt, so dass die eigentliche Si(111)-Oberfläche weiterhin gegen Verunreinigungen aus der Umgebungsluft geschützt ist. Im Anschluss wird die Probe auf einen Probenhalter montiert und in die UHV-Kammer eingeschleust.

In situ Präparation von Si(111)

Im Vakuum mit einem sehr guten Basisdruck ($p \approx 5.0 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$) wird das gereinigte Si(111)-Substrat bei einer Temperatur von $T = 900 \text{ K}$ für ca. 12 h ausgegast, um Restgasatome und Wasser von der Probenoberfläche zu entfernen. Der Druck in der UHV-Kammer sollte während des Ausgasprozesses einen Wert von $p = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ nicht überschreiten. Im Anschluss wird die natürliche Oxidschicht durch wiederholtes Erhitzen der Probe für eine Dauer von jeweils 10 s auf eine Temperatur von $T = 1500 \text{ K}$ entfernt, wobei der Kammerdruck ebenfalls einen Wert von $p = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ nicht überschreiten sollte, um eine erneute Kontamination der

Oberfläche zu verhindern. Abschließend wird die Probe mit einer konstanten Abkühlrate von $dT/dt = 40 \text{ Ks}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt, damit sich die Si-Atome energetisch günstig neu anordnen können [54]. Die Temperatur der Probe wird während dem Präparationsprozess mit einem Pyrometer überwacht. Die Qualität der erhaltenen Oberfläche kann anschließend mit LEED überprüft werden, bevor weitere Präparationsschritte, die zur Bildung der Au-induzierten (5×2) -Rekonstruktion führen, sich anschließen.

In Abbildung 10.1(c) ist ein LEED-Bild der sauberen Si(111)-Oberfläche, die in einer (7×7) -Rekonstruktion bei Raumtemperatur resultiert, dargestellt. Eine hoch-qualitative Oberflächenperiodizität der (7×7) -Rekonstruktion im realen Raum spiegelt sich in den sechs zusätzlichen Beugungsreflexen zwischen den (1×1) -Beugungsreflexen im reziproken Raum der Substratoberfläche wider. Anhand der scharfen (7×7) -Überstruktureffekte, die auf einem niedrigen Untergrund liegen, lässt sich eine weitreichend geordnete Si(111)-Oberfläche mit wenigen Defekten ablesen. Außerdem sollte das LEED-Bild bei Variation der Elektronenenergie die dreizählige Rotationssymmetrie der Si(111)-Oberfläche (C_{3v}) wiedergeben. Wird nach dem Flashen auf eine Temperatur von $T = 1500 \text{ K}$ ein LEED-Bild erhalten, das keine bzw. nur schwache Anzeichen einer (7×7) -Überstruktur aufweist, so sollte die Präparationsprozedur nach dem Ausgasen wiederholt werden, bis ein LEED-Bild in angemessener Qualität erzielt wird.

10.2.2 Aufdampfen von Au-Atomen

Gold Au (Reinheit 99.99 %, MaTeck GmbH) wurde aus einem gründlich ausgegasteten Molybdän-Tiegel mit einem handelsüblichen wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3s) auf die zuvor präparierte Si(111)- (7×7) -Oberfläche aufgedampft. Während des Bedampfens wurde das Substrat bei einer Temperatur von $T = 920 \text{ K}$ gehalten [20, 375]. Nachdem die zur Bildung einer (5×2) -Rekonstruktion erforderliche Menge an Au ($\geq 0.7 \text{ ML}$) auf die Si(111)-Oberfläche aufgebracht wurde, wurde die Probe im Anschluss noch einmal für eine Dauer von 30 s auf eine Temperatur von $T = 1170 \text{ K}$ erhitzt [20], um zu gewährleisten, dass sich die Au-Atome energetisch günstig auf dem Si(111)-Substrat anlagern und die Goldketten sich ausbilden. Danach konnte die Probe auf Raumtemperatur abkühlen. Die Qualität der erhaltenen Si(111)- (5×2) -Au-Rekonstruktion wurde mit LEED überprüft. Sobald Anzeichen einer (7×7) -Rekonstruktion auf den LEED-Bildern zu erkennen sind, lässt sich mithilfe des Phasendiagramms aus [351, 376] schließen, dass die aufgedampfte Menge an Au-Atomen zu klein ausfiel. Es bilden sich dann Bereiche auf der Probe mit unterschiedlichen Au-Bedeckungen aus, so dass das im LEED gemittelte Bild über der Probenoberfläche Anzeichen einer (7×7) - und einer (5×2) -Überstruktur aufweist. Im Fall einer zu großen Menge an Au-Atomen zeigt das LEED-Bild Anzeichen einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion [376]. Durch ein erneutes Erhitzen der Probe auf eine Temperatur von $T = 1170 \text{ K}$ für eine Dauer von wenigen Sekunden kann versucht werden, die Goldmenge durch Abheizen von der Oberfläche zu verringern, bis nur noch die (5×2) -Rekonstruktion zurückbleibt [20]. Dieses Abheizen von Au-Atomen wurde an der in dieser Arbeit untersuchten Si(111)- (5×2) -Au-Probe durchgeführt, um die im LEED sichtbare $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktureffekte zu minimieren. Anhand von Abbildung 10.4(a) erkennt man lediglich noch ganz schwache $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexe, so dass der Au-Gehalt der untersuchten Probe nur geringfügig zu hoch war und die scharfen (5×2) -Reflexe im LEED unwesentlich beeinflusst werden.

Andere Herstellungsverfahren, bei denen zuvor eine größere Au-Menge auf den bei Raumtemperatur gehaltenen Si(111)-Substrat aufgedampft wird, verwenden eine anschließende Erwärmung der gesamten Probe auf eine Temperatur von $T = 1070 \text{ K}$, um die überschüssigen Au-Atome von der Oberfläche zu entfernen [19]. Dabei wird versucht, die im LEED beobachtete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion ebenfalls durch Abheizen zu minimieren, so dass nur noch die (5×2) -Rekonstruktion übrig bleibt.

10.3 Die vorgeschlagenen (5×2)-Strukturmodelle

In den letzten 10 Jahren wurden verschiedene Strukturmodelle der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche vorgeschlagen und in der Literatur heftig diskutiert. Dabei weisen alle Strukturmodelle ein gemeinsames Merkmal auf, indem die adsorbierten Au-Atome in der obersten Si-Lage mehrere Si-Atome ersetzen und sich zu Ketten an der Oberfläche ausbilden. Die markanten Merkmale und die wichtigsten Unterschiede der in die LEED-IV-Analyse einbezogenen Strukturmodelle werden im Folgenden näher betrachtet:

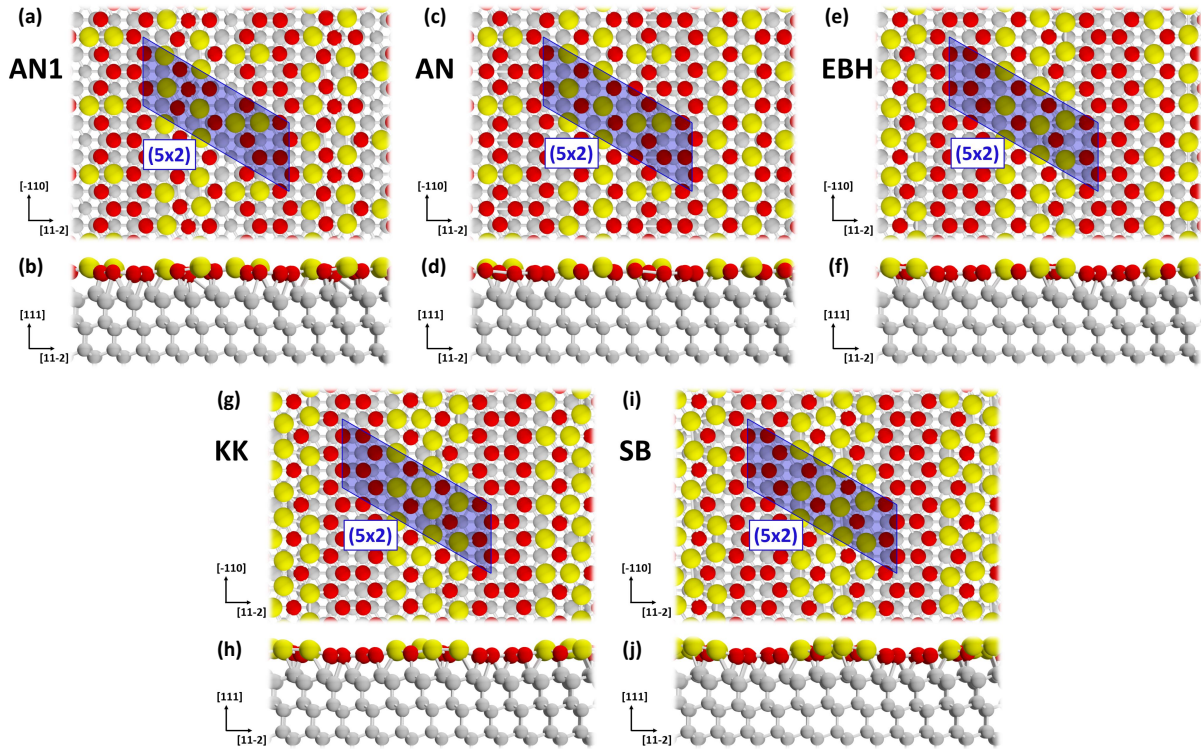


Abbildung 10.2: Draufsicht und Seitenansicht der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche nach den vorgeschlagenen Modellen aus der Literatur. (a) und (b) AN1-Modell [30]. (c) und (d) AN-Modell [32]. (e) und (f) EBH-Modell [29]. (g) und (h) KK-Modell [31]. (i) und (j) SB-Modell [33]. Die Au-Atome der jeweiligen Struktur sind in gelber Farbe, die Si-Atome der ersten Atomlage in rot und schließlich noch die Si-Atome aus tiefer liegenden Atomlagen in grau eingefärbt. Zusätzlich zu den einzelnen Atomen ist die Größe der (5×2)-Einheitszelle in blau eingezeichnet.

- **AN1-(5×2)-Modell:** Das AN1-Modell [30] - benannt nach seinen beiden Erfindern T. Abukawa und Y. Nishigaya - wurde 2013 aufgrund von Experimenten an einer Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche mit Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion nach Weissenberg (W-RHEED) vorgeschlagen. Außerdem sollte es die Y- und V-artigen Strukturen, die im RTM beobachtet wurden, wiedergeben. In Abbildung 10.2(a) und (b) ist dieses Strukturmodell in der Draufsicht und der Seitenansicht dargestellt. Ein Hauptmerkmal dieser Struktur sind die 6 Au-Atome in der (5×2)-Oberflächeneinheitszelle, die eine Bedeckung von 0.6 ML ergeben und in Form eines auf der Seite liegenden Eiffelturms mit einer ×2-Periodizität angeordnet sind. Es ist das einzige Modell, das keine vollständigen Si-Honigwabenstrukturen bestehend aus 6 Si-Atomen ausbildet. Stattdessen weist die nach DFT-Untersuchungen instabile Struktur energetisch ungünstige Si-Ringe bestehend aus 7 Si-Atomen auf [32, 377].
- **AN-(5×2)-Modell:** In diesem AN-Modell [32] ist lediglich ein Si-Atom durch DFT-Rechnungen an eine andere Stelle innerhalb der (5×2)-Oberflächeneinheitszelle verschoben worden, so dass der energetisch ungünstige Ring aus 7 Si-Atomen aus dem AN1-Modell

aufgelöst wird. Diese strukturelle Anordnung wurde aus dem AN1-Modell durch eine Energieoptimierung mit DFT-Rechnungen erzielt. Es entstehen dadurch jeweils Honigwabenstrukturen, die aus Au- und Si-Atomen unterschiedlicher Anzahl aufgebaut sind. Dies war im AN1-Modell nicht gewährleistet. Außerdem bleibt das Hauptmerkmal des AN1-Modells bei dem AN-Modell erhalten, die Anordnung der Au-Atome in Form eines Eiffelturms an der Oberfläche des Si(111)-Substrats.

- **EBH- (5×2) -Modell:** Das EBH-Modell [29] - benannt nach seinen Entwicklern S.C. Erwin, I. Barke und F.J. Himpsel - ist aus einem älteren Modell [357] entstanden, nachdem die exakte Au-Bedeckung durch I. Barke von 0.4 ML auf 0.6 ML korrigiert wurde [350]. Das neue EBH-Modell aus dem Jahr 2009, in Abbildung 10.2(e) und (f) in der Draufsicht und der Seitenansicht gezeigt, besitzt 6 Au-Atome in der (5×2) -Oberflächeneinheit, so dass die Au-Bedeckung nun mit 0.6 ML angegeben wird. Zusätzlich befinden sich 12 weitere Si-Atome im oberflächennahen Bereich. Die Au-Atome bilden dabei zum einen eine Kette aus einer einfachen Au-Reihe und zum anderen eine Kette bestehend aus einer doppelten Au-Reihe. In der Literatur wird daher auch oftmals von einer dreifachen Au-Kette gesprochen. Außerdem bildet sich neben den Au-Ketten ein Teil der Si-Atome der obersten Lage zu einer Honigwabenstruktur bestehend aus 6 Si-Atomen aus. Das eigentliche EBH-Modell sieht außerdem noch ein zusätzliches Si-Atom, das jeweils nur in jeder zweiten (5×2) -Oberflächeneinheit vorhanden ist, vor (siehe Abbildung 10.3(c) und (d)). Mit diesen zusätzlichen Si-Atomen wird eine (5×4) -Periodizität induziert. In den LEED-IV-Simulationen mit einer (5×2) -Oberflächeneinheit wurde dieses zusätzliche Si-Atom entfernt, um ein Modell mit einer strikten (5×2) -Periodizität zur Verfügung zu stellen.
- **KK- (5×2) -Modell:** Das KK-Modell [31] - benannt nach seinen Erfindern S.G. Kwon und M.H. Kang - wurde im Jahr 2014 mittels DFT-Rechnungen im Zusammenhang mit einer Energieminimierung aus dem EBH-Modell entwickelt. Das Modell ist in Abbildung 10.2(g) und (h) in der Draufsicht und der entsprechenden Seitenansicht gezeigt. Dabei wurde lediglich ein zusätzliches Au-Atom zwischen der einfachen Au-Reihe und der doppelten Au-Reihe an der Oberfläche in jede (5×2) -Einheitszelle eingefügt, so dass dieses Modell eine Au-Bedeckung von 0.7 ML aufweist. Die Honigwabenstruktur aus 6 der Si-Atome der obersten Lage des EBH-Modells bleibt bei diesem Modell bestehen. Die anderen Si-Atome der ersten Lage ordnen sich zwischen den Au-Ketten an. Es ist zudem energetisch günstiger im Vergleich zum EBH-Modell und reproduziert die im RTM beobachteten Y- und V-artigen Strukturen. In kürzlich veröffentlichten Studien, die mittels Oberflächen-Röntgenbeugung [332, 333], DFT-Berechnungen zur Röntgen-Photoemissionsspektroskopie [348], DFT-Berechnungen zur Atomstruktur, elektronische Bandstruktur und Reflexionsanisotropiespektroskopie [349], DFT-Berechnungen zur Raman-Spektroskopie [232], wiederholten Oberflächen-Röntgenbeugungs-Experimenten [19], ersten Strukturanalysen mit LEED-IV [328] und neueren Messungen, die mit der Rastertunnelmikroskopie [20] durchgeführt wurden, wird dieses Modell bevorzugt.
- **SB- (5×2) -Modell:** Das SB-Modell [33] - von mir benannt nach zwei Erfindern K. Seino und F. Bechstedt, wobei insgesamt sieben Autoren beteiligt waren - wurde im Jahr 2015 durch zusätzliches Aufdampfen von einem Au-Atom auf die bereits hergestellte Si(111)- (5×2) -Au Oberfläche in Zusammenhang mit einem Metall zu Isolator Übergang aus DFT-Rechnungen entwickelt. Ausgehend vom KK-Modell wird dabei lediglich ein Au-Atom pro (5×2) -Einheitszelle zusätzlich eingefügt, was schließlich die Au-Bedeckung um 0.1 ML auf 0.8 ML erhöht. Das zusätzliche Au-Atom wird im Loch des sechsfachen Rings aus Si- und Au-Atomen des KK-Modells eingebettet. Dieses SB-Modell ist das neueste Modell, das im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung der Si(111)- (5×2) -Au Oberfläche entwickelt wurde. Eine Draufsicht und eine Seitenansicht des Modells ist in Abbildung 10.2(i) und (j) dargestellt.

10.4 (5×4)-Strukturmodelle mit Si-Adatome

Neben den (5×2)-Modellen wurden auch mehrere (5×4)-Modelle entwickelt, um die Si-Adatome, die sich zusätzlich auf den Oberflächen befinden, wie aus RTM-Aufnahmen eindeutig hervorgeht [20, 342], explizit in die Rechnungen einzubeziehen. Die Si-Bedeckung dieser Adatome ist laut RTM-Messungen 0.05 ML pro (5×2)-Einheitszelle [15, 338], so dass ein Si-Adatom pro (5×4)-Einheitszelle in die Modelle eingefügt wird, was in Übereinstimmung mit der Adatomdichte aus [29, 378] ist. Es sei hier noch erwähnt, dass aus den RTM-Aufnahmen hervorgeht, dass nicht jeder verfügbare Adsorptionsplatz eingenommen wird, sondern dass der Abstand zwischen den Si-Adatomen immer ein ganzzahliges Vielfache von $4 a_{\text{Si}}$ beträgt [342, 345, 379], wobei hier mit a_{Si} nicht die Volumengitterkonstante von Si gemeint ist, sondern die Oberflächengitterkonstante $a_{\text{Si}} = 3.84 \text{ \AA}$. Kürzlich simulierte RTM-Bilder einer Veröffentlichung bestätigen die Annahme einer Bedeckung von 0.05 ML Si-Adatomen [31]. Die in die LEED-IV-Analyse einbezogenen (5×4)-Modelle werden im Folgenden kurz vorgestellt.

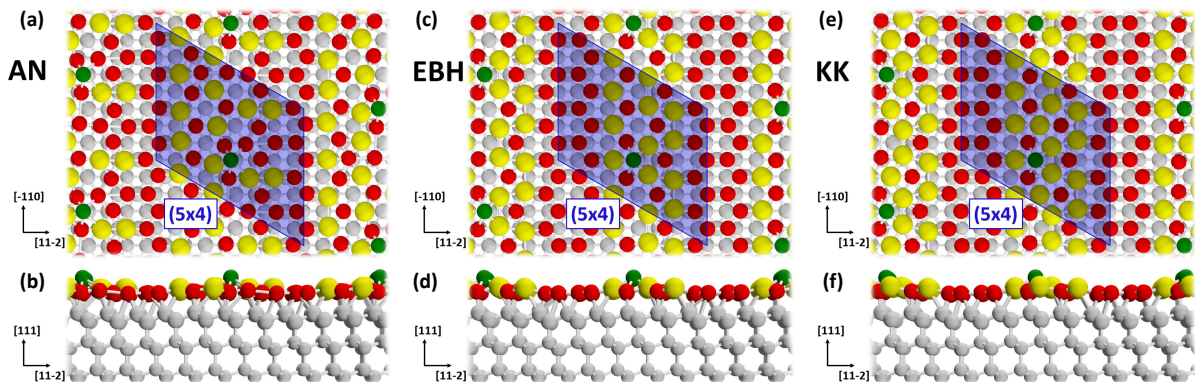


Abbildung 10.3: Draufsicht und Seitenansicht der atomaren Struktur der Si(111)-(5×4)-Au Oberfläche nach den vorgeschlagenen Modellen. (a) und (b) AN-Modell [377]. (c) und (d) EBH-Modell [29]. (e) und (f) KK-Modell [31]. Die Au-Atome der jeweiligen Struktur sind in gelber Farbe, die Si-Atome der ersten Atomlage in rot und schließlich noch die Si-Atome aus tiefer liegenden Atomlagen in grau eingefärbt. Außerdem ist ein weiteres Si-Atom in grün hinzugefügt im Vergleich zu den (5×2)-Modellen. Zusätzlich zu den einzelnen Atomen ist die Größe der (5×4)-Einheitszelle in blau eingezeichnet.

- **AN-(5×4)-Modell:** Dieses AN-Modell wurde von K. Seino *et al.* [32] um ein zusätzliches Si-Adatom mit einer Si-Adatom-Bedeckung von 0.05 ML pro (5×2)-Einheitszelle erweitert. Die resultierende Einheitszelle ist jetzt eine (5×4)-Oberflächeneinheitszelle mit einem zusätzlichen Si-Adatom an der Oberfläche und in Abbildung 10.3(a) und (b) dargestellt. Die Abmessungen im Vergleich zur (5×2)-Einheitszelle ist jetzt verdoppelt.
- **EBH-(5×4)-Modell:** Dieses EBH-Modell [29]- ebenfalls benannt nach seinen Entwicklern S.C. Erwin, I. Barke und F.J. Himpsel - stellt das eigentlich vorgeschlagene Strukturmodell mit einer (5×4)-Periodizität dar. Die Au-Bedeckung wird mit 0.6 ML angegeben und das zusätzliche Si-Adatom (in Abbildung 10.3(c) und (d) durch eine grüne Kugel dargestellt) wird explizit in einer (5×4)-Oberflächeneinheitszelle berücksichtigt. Die Hauptmerkmale, die für das EBH-(5×2)-Modell vorgestellt wurden, bleiben bei diesem EBH-(5×4)-Modell bestehen.
- **KK-(5×4)-Modell:** Dieses KK-Modell [31] - auch wieder benannt nach seinen Entwicklern S.G. Kwon und M.H. Kang - enthält zusätzlich zum KK-(5×2)-Modell ein Si-Adatom in jeder zweiten (5×2)-Einheitszelle (siehe grüne Kugel in Abbildung 10.3(e) und (f)) mit einer Si-Adatom-Bedeckung von 0.05 ML. Im Vergleich zum EBH-(5×4)-Modell ist die Au-Bedeckung um 0.10 ML erhöht, so dass dieses Modell eine Au-Bedeckung von 0.7 ML aufweist.

10.5 Simulation der LEED-Bilder im Vergleich zum Experiment

Die Struktur der (7×7) -Oberflächenrekonstruktion des Si(111)-Substrats nach dem Flashen wird durch das Aufdampfen von ausreichend vielen Au-Atomen auf das erhitzte Si(111)-Substrat und eine anschließende Zufuhr von thermischer Energie verändert. Die zuvor vorhandene C_{3v} -Symmetrie des Substrats erlischt und es bildet sich eine Si(111)- (5×2) -Au-Rekonstruktion an der Oberfläche aus, bei der sich die Au-Atome energetisch günstig anordnen. Die resultierende Oberflächenrekonstruktion führt dazu, dass sich die Flächeneinheitszelle von der Einheitszelle des Substrats in ihrer Dimension und ihrer Symmetrie unterscheidet.

In Abbildung 10.4 sind dazu drei LEED-Bilder der Si(111)- (5×2) -Au Oberflächenrekonstruktion bei unterschiedlichen Elektroneneinfallsgometrien auf die Probenoberfläche bei einer jeweiligen Energie von 83 eV gezeigt. Die experimentellen LEED-Bilder enthalten zum einen scharfe äquidistante Überstrukturbeugungsreflexe, die in einer Anzahl von jeweils vier Reflexen zwischen den (1×1) -Hauptreflexen zu erkennen sind (in Abbildung 10.4 weiß markierte Kreise). Aufgrund einer guten Ordnung auf der Oberfläche liegen diese Reflexe auf einem niedrigen Untergrund in den LEED-Bildern. Diese scharfen Reflexe können mit einer (5×1) -Überstruktur beschrieben werden und zeigen eine hohe Korrelation der atomaren Struktur zwischen den Au-Ketten von benachbarten Einheitszellen auf der Oberfläche an. Die dreizählige Rotationssymmetrie des Si(111)-Substrats in Kombination mit der niedrigeren Symmetrie der Au-induzierten Oberfläche bedingt jedoch die Bildung von drei Rotationsdomänen, die jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind. Damit lassen sich die scharfen Reflexe der LEED-Bilder in Abbildung 10.4 erklären, wobei auf den LEED-Bildern keine der drei Rotationsdomänen bevorzugt wird, sondern alle drei Rotationsdomänen tragen gleichmäßig zu den Intensitäten der Reflexe bei. Unter geringfügig abweichenden Präparationsbedingungen und der Verwendung eines Si(111)-Substrats, das zusätzlich unter einem Fehlstellwinkel (Miscut) von wenigen Grad geschnitten ist, können auch Proben hergestellt werden, die bevorzugt nur eine der drei Rotationsdomänen im LEED aufweisen [232].

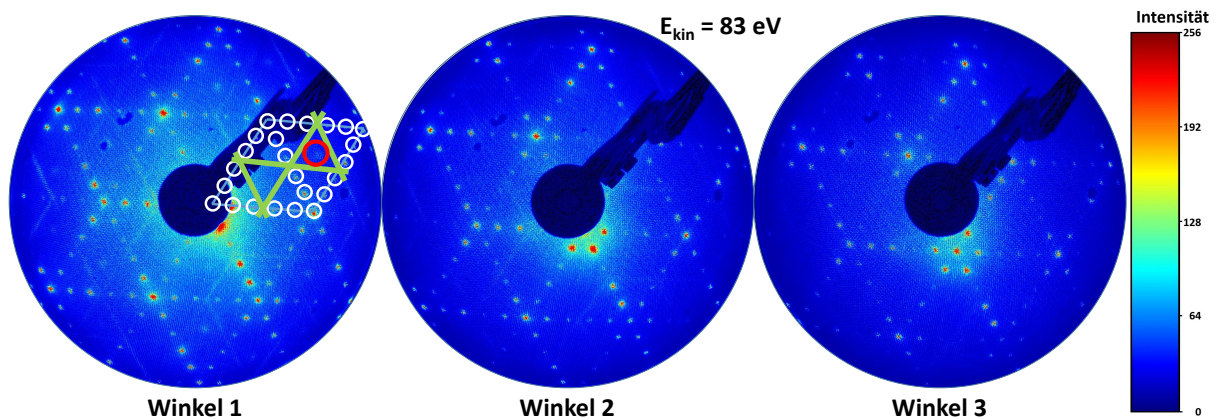


Abbildung 10.4: LEED-Bilder der Si(111)- (5×2) -Au Oberflächenrekonstruktion aufgenommen bei drei unterschiedlichen Winkeln bei einer Energie von 83 eV. Winkel 1: $\vartheta_1 = 2.0^\circ$ und $\varphi_1 = 10.0^\circ$, Winkel 2: $\vartheta_2 = 3.5^\circ$ und $\varphi_2 = 330.0^\circ$ und Winkel 3: $\vartheta_3 = 5.6^\circ$ und $\varphi_3 = 318.0^\circ$.

Andererseits sind jedoch auch noch zusätzliche Überstruktursignaturen als Streifen (in Abbildung 10.4 durch grüne Linien dargestellt) auf halben Weg zwischen den Reflexen der (5×1) -Überstruktur zu erkennen. Diese verschwommenen Streifen mit einer schwächeren Intensität in den LEED-Bildern aus Abbildung 10.4, als sie die Reflexe der (5×1) -Überstruktur aufweisen, deuten auf eine $\times 2$ -Periodizität hin, die entlang der Au-Ketten zu einer schwachen Korrelation führen. Diese Beobachtung von Streifen anstatt von scharfen Beugungsreflexen zeigt außerdem, dass keine feste, sondern eher eine unregelmäßige, Phasenbeziehung innerhalb der Kettenstrukturen vorhanden ist [20, 326, 380–382]. Die zum Teil fehlende interatomare Periodizität entlang den Au-Ketten [381] liegt ebenfalls in drei Domänen, die jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind, vor. Verursacht wird diese unregelmäßige Phasenbeziehung zum Teil

auch durch die zusätzlichen Si-Adatome, die sich unregelmäßig auf den Proben anordnen. In manchen Arbeiten wird die zufällige Phasenbeziehung zwischen zwei Einheitszellen mit einem halben Überstrukturgittervektor gekennzeichnet [338, 356].

In der älteren Literatur zur Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion wird deshalb auch häufig nur von einer (5×1)-Überstruktur gesprochen [327, 329, 330, 353, 380, 383], da die ×2-Periodizität meist nur sehr schwache Intensitäten aufweisen und dies zu einer Fehlinterpretation als (5×1)-Überstruktur führte. Um die scharfen Beugungsreflexe mit einer ×5-Periodizität im Zusammenhang mit den zusätzlich auftretenden Streifen der ×2-Periodizität im Realraum zu erklären, wird allerdings eine (5×2)-Überstruktureinheitszelle benötigt. Diese (5×2)-Überstruktureinheitszelle lässt sich unter Berücksichtigung des Substrats, mit seiner dreizähligen Rotations-symmetrie, durch eine dreifache Rotation um einen Winkel von 120° (Gleichung (5.10)) auf sich selbst abbilden. Um außerdem die zuvor angesprochene Phasenverschiebung um einen halben Überstrukturgittervektor, die im RTM beobachtet wird [20, 384], explizit in den durchgeführten LEED-IV-Berechnungen zu berücksichtigen, kann diese Phasenverschiebung durch Spiegeldomänen ausgedrückt werden [384]. Grundsätzlich erfolgt eine solche Spiegelung senkrecht zu den Kettenrichtungen, wie anhand der Realraumstrukturen in der Abbildung 10.5 zu erkennen ist. Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung der unterschiedlichen Domänen im Realraum in Abbildung 10.5 ist die Domäne D₁. Rotiert man die Domäne D₁ um einen Winkel von 120°, dann führt dies zur Domäne D₂. Eine erneute Rotation um den Winkel von 120° ergibt schließlich Domäne D₄. Das bedeutet, dass die drei in den LEED-IV-Berechnungen betrachteten Rotationsdomänen durch die Domänen D₁, D₂ und D₄ in der Abbildung 10.5 im Realraum dargestellt werden. Die zugehörigen Spiegeldomänen ergeben sich anschließend jeweils aus der Spiegelung dieser drei Rotationsdomänen senkrecht zu den Kettenrichtungen unter Berücksichtigung einer Spiegelebene des Si(111)-Substrats. Der Rotationsdomäne D₁ kann somit die Spiegeldomäne D₆, der Rotationsdomäne D₂ die Spiegeldomäne D₃ und der Rotationsdomäne D₄ die Spiegeldomäne D₅ zugeordnet werden. Die Domänen sind zusammen mit ihren jeweiligen Symmetrieeoperationen in der obersten Tabelle in Abbildung 10.5 zusammengefasst. Wählt man für diese Betrachtung eine andere Ausgangsdomäne, dann erhält man die gleichen Rotationsdomänen und Spiegeldomänen, jedoch in einer anderen Reihenfolge.

Im Programm CLEED, das für die Simulation der theoretischen IV-Kurven verwendet wurde, lässt sich eine Spiegelung um eine Achse, die sowohl x - als auch y -Komponenten besitzt, nicht durchführen, da eine solche Betrachtung im Programm-Code nicht vorgesehen ist [167]. Daher wird eine Spiegelachse gesucht, die eine Rotationsdomäne durch eine Spiegelung an der x -, der y -Achse (Gleichung (5.11)) oder der Winkelhalbierenden zwischen der x - und y -Achse in eine andere Rotationsdomäne überführt, da dies die drei Möglichkeiten sind, die CLEED zur Verfügung stellt. Mit dem gewählten Koordinatensystem von CLEED im Realraum, bei dem der Überstrukturgittervektor \vec{b}_2 in den ersten Quadranten und der Überstrukturgittervektor \vec{b}_1 in den vierten Quadranten des Koordinatensystems zeigt, führt eine Spiegelung um die y -Achse (in Abbildung 10.5 in grün dargestellt) zu dem gewünschten Ergebnis. Die zugehörigen Domänen sind zusammen mit ihren Symmetrieeoperationen in der mittleren Tabelle in Abbildung 10.5 eingetragen. Aus den drei Rotationsdomänen D₁, D₂ und D₄ aus der vorherigen Betrachtung ergeben sich die zugehörigen Spiegeldomänen zu D₃, D₆ und D₅. Die Spiegelung um die y -Achse liefert im Vergleich zur Spiegelung senkrecht zu den Kettenrichtungen dieselben Domänen, lediglich die Reihenfolge der Domänen ist vertauscht. Die Phasenverschiebung um einen halben Überstrukturgittervektor lässt sich demnach durch eine Spiegelung an der y -Achse mit den drei Rotationsdomänen erzielen, so dass drei Spiegeldomänen zusätzlich betrachtet werden müssen. In Summe tragen demnach insgesamt sechs Domänen (drei Rotationsdomänen und drei Spiegeldomänen) zu den LEED-Bildern bei, deren Überstrukturmatrizen in der untersten Tabelle in Abbildung 10.5 dargestellt sind und die es bei der Strukturaufklärung mit LEED-IV zu berücksichtigen gilt.

Simuliert man die Beugungsmuster des reziproken Raums mit den in Abbildung 10.5 angegebenen Überstrukturmatrizen der Domänen D₁ bis D₆, dann erhält man die zugehörigen Anordnungen der Beugungsreflexe, wie sie in Abbildung 10.6 angegeben sind. Dabei wurde für jede der drei

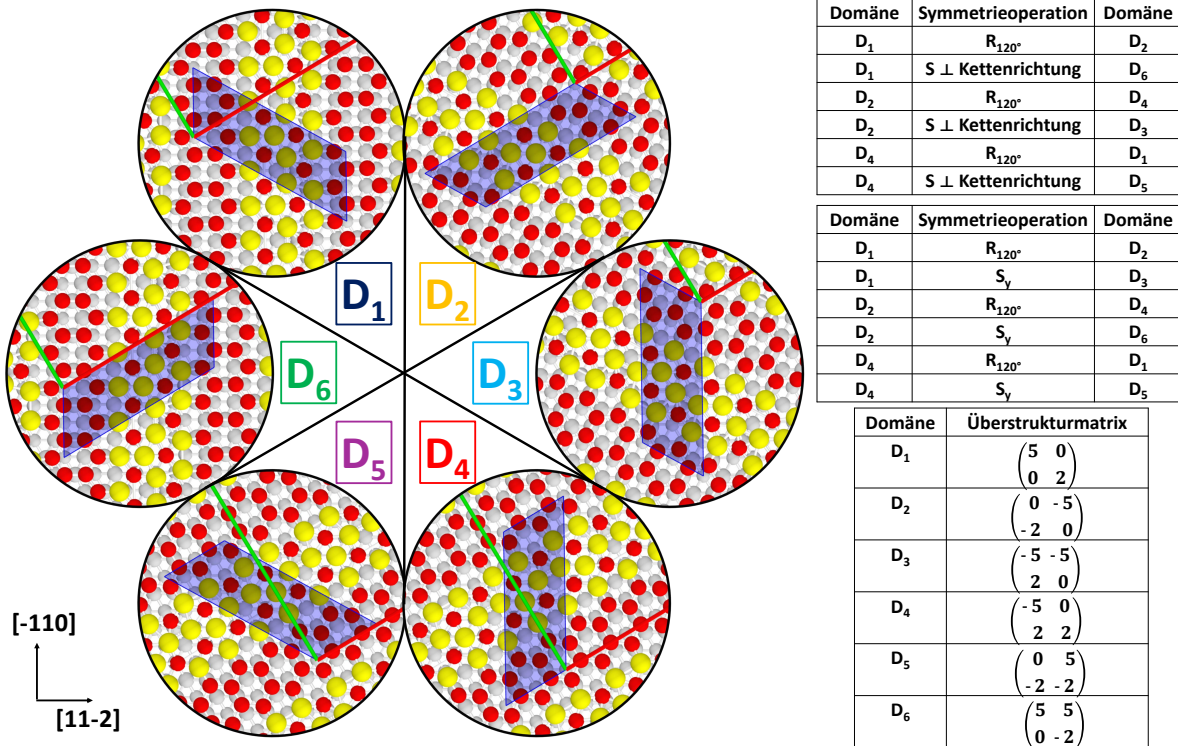


Abbildung 10.5: Anordnung der sechs verschiedenen Domänen D₁ bis D₆ im Realraum anhand der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion des KK-Modells. Die x - und y -Achse des gewählten Koordinatensystems ist mit einer roten bzw. grünen Linie gekennzeichnet. Zusätzlich sind in den beiden Tabellen die Überstrukturmatrizen der jeweiligen Domänen angegeben, sowie die Symmetrieeoperationen, die in der LEED-IV-Analyse berücksichtigt werden müssen.

Rotationsdomänen und der drei Spiegeldomänen eine unterschiedliche Farbe gewählt, um die simulierten Beugungsreflexe der unterschiedlichen Domänen in der Überlagerung der insgesamt sechs Domänen unterscheiden zu können. Die Richtung der dreieckigen Reflexe der Überstruktur gibt die Kettenrichtung im Realraum an. Überlagert man anschließend die Beugungsbilder der jeweiligen Domänen miteinander, dann lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der jeweiligen Beugungsreflexe ziehen bzw. man erhält Informationen, welche Domäne zu den einzelnen Beugungsreflexen einen Beitrag liefert. Dazu dient das simulierte Beugungsmuster in der Mitte von Abbildung 10.6, in der alle sechs Domänen mit gleicher Gewichtung eingehen. Für die (1×1)-Hauptreflexe, die in den jeweiligen Domänen mit schwarzen Kreisen gezeichnet sind, erübrigt sich die Betrachtung der Anteile von den einzelnen Domänen, da sie einen Beitrag von allen sechs Domänen gleichzeitig bekommen. Bevor jedoch Bezug auf die (5×1)-Beugungsreflexe und die Streifen mit der ×2-Periodizität von den LEED-Bildern aus Abbildung 10.4 genommen wird, sollte geklärt werden, welche Domäne eine Rotationsdomäne und welche eine Spiegeldomäne im reziproken Raum darstellt. Der Ausgangspunkt ist wiederum die Domäne D₁, deren Realraumstruktur in Abbildung 10.5 mit D₁ bezeichnet ist und in der vorherigen Betrachtung als Rotationsdomäne festgelegt wurde. Für eine einfache Betrachtung der Beugungsmuster im reziproken Raum aus Abbildung 10.6 sind die jeweiligen Domänen der zugehörigen Realraumstrukturen in Abbildung 10.5 mit denselben Bezeichnungen versehen. Betrachtet man weiterhin die simulierten Beugungsmuster aus Abbildung 10.6, dann lassen sich die zwei weiteren Rotationsdomänen sofort an den dreieckigen Beugungsreflexen erkennen, indem eine Rotation um jeweils 120° durchgeführt wird. Es folgt daraus, dass die beiden anderen Rotationsdomänen mit D₂ und D₄ bezeichnet sind. Die drei Spiegeldomänen werden daher durch D₃, D₅ und D₆ dargestellt. Das bedeutet aber auch weiterhin, dass zur Rotationsdomäne D₁ (blau) die Spiegeldomäne D₆ (grün), zur Rotationsdomäne D₂ (orange) die Spiegeldomäne D₃ (cyan) und zur Rotationsdomäne D₄ (rot) die Spiegeldomäne D₅ (magenta) gehören. Diese Gegenüberstellung gilt für den Fall, dass die einzelnen Rotationsdomänen jeweils senkrecht zu den Kettenrichtungen

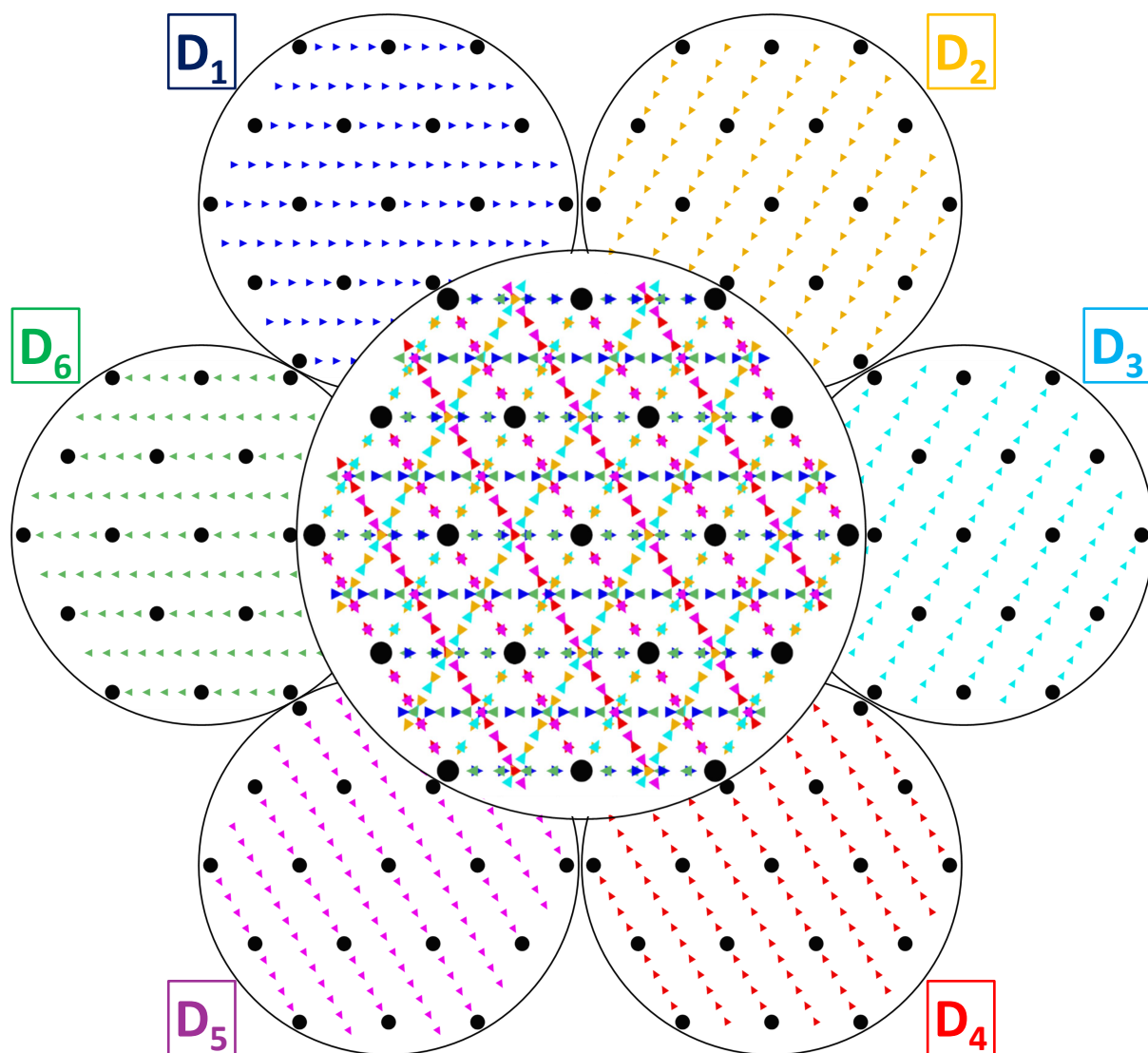


Abbildung 10.6: Simulation des Beugungsmusters im LEED einer (5×2)-Überstruktur auf einem hexagonalen Substrat mit insgesamt sechs Domänen. In der Mitte ist die Überlagerung der sechs einzelnen Domänen angegeben, die im Experiment beobachtet werden.

gespiegelt werden. Für die in CLEED betrachtete Spiegelung um die y -Achse ergibt sich eine ähnliche Beziehung, wie im Realraum.

Interessanter ist nun, die vier Reflexe zwischen den (1×1)-Hauptreflexen zu betrachten. Anhand der Simulation erkennt man sofort, dass die Beiträge zu diesen Reflexen aus jeweils zwei unterschiedlichen Domänen stammen. Vergleicht man die einzelnen Farben der einzelnen Domänen, die in einem Hexagon um das überlagerte simulierte Beugungsbild der sechs Domänen angeordnet sind, so beobachtet man, dass diese Beiträge jeweils aus einer Rotationsdomäne und der zugehörigen Spiegeldomäne stammen (D_1 und D_6 , D_2 und D_3 , sowie D_4 und D_5). Dies gilt für alle drei Rotationsdomänen zusammen mit ihren jeweiligen Spiegeldomänen. Betrachtet man weiterhin die im Experiment aufgenommenen LEED-Bilder aus Abbildung 10.4 im Zusammenhang mit dem simulierten Beugungsmuster in Abbildung 10.6, dann lassen sich außerdem Rückschlüsse über die beobachteten Streifen der $\times 2$ -Periodizität in den LEED-Bildern geben. An den Positionen der Streifen existieren in einem idealisierten Bild weitere Beugungsreflexe, die ihren Ursprung von der (5×2)-Überstruktur besitzen und jeweils in einer Richtung von einer Rotationsdomäne und der zugehörigen Spiegeldomäne hervorgerufen werden. Die Beugungsreflexe der Rotationsdomäne liegen dabei auf anderen Positionen als die zugehörigen Beugungsreflexe der zugewiesenen Spiegeldomäne, so dass sie nicht aufeinander fallen, sondern sich in einer

Reihe anordnen. Dies erklärt noch nicht, weshalb auf den experimentellen LEED-Bildern keine scharfen Reflexe, sondern Streifen zu sehen sind. Durch die Tatsache, dass auf den Streifen im idealisierten Bild in unmittelbarer Nachbarschaft viele Beugungsreflexe nebeneinander auftreten, in Kombination mit den unregelmäßigen Phasenbeziehungen zwischen den einzeln an der Oberfläche ausgebildeten Elementarzellen, verschmieren die Beugungsreflexe zu Streifen in den LEED-Bildern. Dabei beobachtet man außerdem in den LEED-Bildern, dass diese Beugungsreflexe entlang der Richtung der $\times 5$ -Periodizität verschwommen sind, was dafür spricht, dass zu der $\times 2$ -Periodizität, die entlang den Ketten unregelmäßig ist, auch die Periodizität senkrecht zu den Ketten eine geringfügig schlechtere Korrelation besitzt.

Eine erste Simulation der IV-Kurven für die Si(111)-(5 \times 2)-Au Oberflächenrekonstruktion anhand des KK-Modells liefert außerdem für die Beugungsreflexe, die auf den Streifen liegen würden, eine ≈ 10 -mal geringere Intensität als für die Beugungsreflexe der (1 \times 1)-Hauptreflexe und der Reflexe zwischen diesen Hauptreflexen. Ein solches Verhalten wurde bereits bei einer LEED-IV-Studie an der Si(111)-(3 \times 2)-Sm Oberflächenrekonstruktion von C. Eames *et al.* [385] festgestellt, bei der die Beugungsreflexe der $\times 2$ -Periodizität auf den LEED-Bildern gar nicht beobachtet werden, da die Intensität dieser Reflexe in den Simulationen verschwindend gering ist. Aufgrund der geringen Intensität einerseits und andererseits durch die Beobachtung aus dem LEED-Experiment, dass auf den Streifen keine markanten Beugungsreflexe gesehen werden können, werden diese Beugungsreflexe nicht in die LEED-IV-Analyse einbezogen. Zudem müsste für eine Extraktion der Intensitäten aus den aufgenommenen LEED-Bildern in den Energieserien für die experimentellen IV-Kurven ein neues Auswerteverfahren entwickelt werden, um die jeweilige Untergrundintensität der einzelnen Reflexe richtig zu bestimmen. Mit dem in Abschnitt 5.3.9 vorgestellten Verfahren, bei dem für die Spotintensität und die Untergrundintensität jeweils ein Integrationskreis mit gleicher Anzahl an Pixel angenommen wurde, würde man gegebenenfalls einen resultierenden Untergrund von einem anderen Beugungsreflex von dem betrachteten Reflex subtrahieren, was zu falschen Intensitätswerten führt. Dabei kann der Untergrund-bereinigte Intensitätswert der LEED-IV-Kurve im schlimmsten Fall auch negative Werte annehmen, was physikalisch nicht möglich wäre.

10.6 LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien

Um die atomare Anordnung der Au- und Si-Atome innerhalb der (5 \times 2)-Rekonstruktion der Si(111)-(5 \times 2)-Au Oberfläche quantitativ zu bestimmen, wird zur Analyse der atomaren Struktur die Methode LEED-IV angewendet. Bei dieser Methode werden die IV-Kurven aus dem Experiment mit theoretisch berechneten IV-Kurven, die anhand der verschiedenen Strukturmodelle aus Abschnitt 10.3 mit dem Programm CLEED generiert wurden, über den R-Faktor nach Pendry R_P verglichen. Das beste Modell mit dem kleinsten R_P -Faktor gibt dabei die markanten energieabhängigen Intensitätsmodulationen der einzelnen IV-Kurven aus dem Experiment am besten wieder.

10.6.1 Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven

Um die Anwendung der Methode LEED-IV zu ermöglichen, wurden bei insgesamt drei hintereinander ausgewählten Elektroneneinfallswinkeln LEED-Bilder im Energiebereich von 31 bis 250 eV in Schritten von 1 eV aufgenommen. Diese Energieserien an den drei Winkeln stammen zudem von drei unterschiedlichen Positionen auf der hergestellten Si(111)-(5 \times 2)-Au Probenoberfläche. Einerseits besteht damit die Möglichkeit eine homogene Bedeckung der Probenoberfläche nachzuweisen und andererseits bekommt man durch die verfügbare Datenmenge mit dem vergrößerten Gesamtenergiebereich der in den Vergleich eingehenden IV-Kurven ein aussagekräftigeres Ergebnis bezüglich des bevorzugten Modells, das die experimentellen Daten am besten wiedergibt. Die drei Energieserien werden im Folgenden getrennt voneinander betrachtet, da zum einen eine homogene Au-Bedeckung nicht vorausgesetzt werden konnte und zum anderen bei großen Elektroneneinfallswinkeln auf die Probenoberfläche die dynamische Streutheorie mit Unzulänglichkeiten behaftet ist. Eine der Gründe hierfür liegt darin, dass bei der Simulation der Streuung

zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven die Näherung des Muffin-tin Potentials ausgenutzt wird und diese Approximation für nicht-normalem Elektroneneinfall schlechter ist als für exakt senkrechtem Elektroneneinfall. Dies gilt besonders für die unter Winkel 3 aufgenommene Energieserie mit dem größten Azimutwinkel.

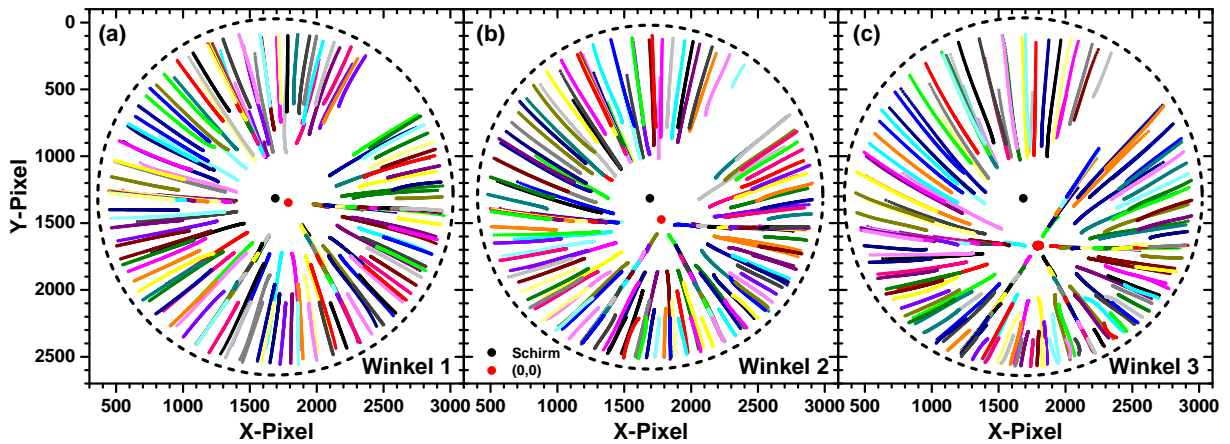


Abbildung 10.7: Darstellung des Verlaufs der einzelnen Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm in Abhängigkeit von der Energie bei den drei verschiedenen Winkeln. Dabei sind nur die Beugungsreflexe, die in den späteren Vergleich mit der Theorie eingehen, eingezeichnet. Anhand der drei Darstellungen lassen sich die Einfallswinkels der Elektronen auf die Probenoberfläche ϑ_i und φ_i aus geometrischen Berechnungen zwischen dem (0,0)-Beugungsreflex (roter Kreis), der Schirmmitte (schwarzer Kreis) und dem Schirmrand (schwarze gestrichelte Linie) auf den Bildern bestimmen. (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

Zur Extraktion der energieabhängigen Intensitätsmodulationen aus den aufgenommenen LEED-Bildern wurde das beschriebene Verfahren aus Abschnitt 5.3.9 auf jeden Beugungsreflex angewendet. Der Verlauf der einzelnen Beugungsreflexe ist dazu in Abbildung 10.7 im reziproken Raum gezeigt. Dabei wurden neben den (1×1)-Hauptreflexen lediglich die (5×1)-Beugungsreflexe, die bei den drei unabhängigen Energieserien bis zur 2. Ordnung einbezogen wurden, berücksichtigt. Die Beugungsreflexe, die zum Teil von der Elektronenkanone selbst oder den elektrischen Zuleitungen zu der Elektronenkanone verdeckt sind, werden nicht berücksichtigt (siehe Abbildung 10.7). Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurden von den Beugungsreflexen, die in einem idealisierten Bild auf den Streifen in den LEED-Bildern liegen würden (vergleiche dazu Abbildung 10.6), keine IV-Kurven erstellt. Insgesamt gehen damit auf dem gesamten Energiebereich bei Winkel 1 167 verschiedene experimentelle IV-Kurven in den Vergleich mit den theoretisch berechneten IV-Kurven innerhalb des Programms CLEED ein. Für die beiden anderen Winkel wurden 167 (Winkel 2) und 175 experimentelle IV-Kurven (Winkel 3) aus den LEED-Bildern extrahiert. Die große Anzahl an LEED-IV-Kurven ist nötig, um die einzelnen Parameter innerhalb der Struktursuche so verlässlich wie möglich zu bestimmen, da in die Berechnung des doppelten Zuverlässigkeitsfaktors R_R nach Pendry über Gleichung (5.29) die aufsummierte Energiebreite einer jeden IV-Kurve eingeht. Je größer die Gesamtenergiebreite, desto kleiner wird der R_R -Faktor und desto verlässlicher kann zwischen den einzelnen Strukturmodellen über das Ausschlusskriterium aus Gleichung (5.30) abgegrenzt werden.

10.6.2 Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter

Zur Strukturaufklärung der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche wurde ein anderes Verfahren entwickelt als bisher in dieser Arbeit angewendet wurde. Dies ist zum einen der Tatsache geschuldet, dass die Dimension der Einheitszelle der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche im Vergleich zu den bisher in dieser Arbeit betrachteten Strukturen sehr viel größer ist. Die einzelnen Optimierungen der freien Parameter, die in einer wesentlich größeren Anzahl vorliegen, sind deshalb auch wesentlich zeitaufwendiger. Außerdem sollten bei den hier untersuchten Oberflächen die drei Rotationsdomänen zusammen mit ihren zugehörigen Spiegeldomänen aufgrund der Überlegungen aus dem

vorherigen Abschnitt 10.5 explizit in den Berechnungen berücksichtigt werden. Durch diese Berücksichtigung der sechs verschiedenen Domänen auf der Oberfläche wird alleine die Rechenzeit pro Iterationsschritt im Optimierungsprozess zusätzlich um einen Faktor 6 erhöht. Das entwickelte Verfahren ist zum größten Teil den Rechenressourcen, die nur eingeschränkt zur Verfügung standen, geschuldet und erlaubt trotz der eingeschränkten Rechenkapazitäten eine detaillierte LEED-IV-Analyse an der Au-induzierten Oberflächenrekonstruktion durchzuführen.

Um die zeitintensiven Berechnungen der theoretischen IV-Kurven auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, wurde mit unterschiedlichen Verfahren versucht die einzelnen Werte der nicht-geometrischen Parameter (Einfallswinkel ϑ_i und φ_i , Imaginärteil des optischen Potentials $v_{o,i}$, thermische Auslenkung Δr_{Au} und Δr_{Si} der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage) per Hand zu optimieren. Ein Teil dieser Parameter kann dabei aus geometrischen Betrachtungen oder bereits veröffentlichten Publikationen bezogen werden, die anschließend als Startparameter in der Suche nach der besten Struktur verwendet werden können. Das setzt allerdings voraus, dass diese Parameter auch bei der Au-induzierten (5×2)-Rekonstruktion gültig sind.

Im Folgenden sollen die Optimierungsverfahren vorgestellt werden, mit denen die Suche nach den optimalen nicht-geometrischen Parametern zur Beschreibung der experimentellen Beobachtungen auf ein Minimum reduziert werden konnte. Im selben Abschnitt erfolgt außerdem eine kurze Vorstellung der Startwerte für die geometrischen Parameter der unterschiedlichen Strukturmodelle.

10.6.2.1 Startparameter für die beiden Winkel der drei Energieserien

Um die Startparameter in der Struktursuche für den Azimut- und den Polarwinkel ϑ_i und φ_i für die drei Energieserien ($i = 1, 2, 3$) zu bestimmen, wurden die LEED-Bilder aus Abbildung 10.4 zusammen mit der Übersicht über die Verläufe der Beugungsreflexe im reziproken Raum aus Abbildung 10.7 verwendet. Anhand einer geometrischen Betrachtung der Lage des (0,0)-Beugungsreflexes bzw. der Hauptbeugungsreflexe der (1×1)-Ordnung bezüglich der LEED-Schirmmitte und des Schirmrandes (mit seinen Abmessungen aus dem zugehörigen Datenblatt des verwendeten LEED-Systems) können die vorliegenden Winkel der drei Energieserien relativ grob abgeschätzt werden. Für die aufgenommene Energieserie bei Winkel 1 ergeben sich der Azimut- und der Polarwinkel zu $\vartheta_1 = 2.0^\circ$ und $\varphi_1 = 10.0^\circ$. Bei dieser Abschätzung wird auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet, da diese Winkel in einem separaten Optimierungsprozess mit CLEED genauer bestimmt werden konnten. Für die beiden anderen Energieserien erhält man aus der geometrischen Betrachtung die Winkel von $\vartheta_2 = 3.5^\circ$ und $\varphi_2 = 330.0^\circ$ für die Energieserie bei Winkel 2 sowie $\vartheta_3 = 5.6^\circ$ und $\varphi_3 = 318.0^\circ$ für die Energieserie bei Winkel 3.

10.6.2.2 Startparameter für die x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome innerhalb der (5×2)-Einheitszelle eines jeden Modells

Die Ausgangsposition der in dieser Arbeit durchgeführten LEED-IV-Rechnungen bildeten die Atomkoordinaten der einzelnen Au- und Si-Atome der vorgeschlagenen Strukturmodelle aus Abschnitt 10.3. Auf Anfrage stellte Kairo Seino ihre mit DFT-Rechnungen optimierten Atomkoordinaten eines jeden einzelnen Modells bezüglich der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion zur Verfügung [32, 386]. Zusätzlich zu den gesamten Modellen konnten die Originaldaten des EBH-(5×4)-Modells von einem seiner Entwickler, Steven Erwin, in Form von Atomkoordinaten erhalten werden [29, 387]. Da die gesamten zur Verfügung gestellten Atomkoordinaten der Strukturmodelle allesamt aus DFT-Rechnungen stammen und vielmehr bekannt ist, dass die Gitterkonstante bei DFT-Rechnungen oftmals überschätzt wird [388], mussten die einzelnen Atomkoordinaten im Vorfeld der LEED-IV-Rechnungen geeignet skaliert werden. Dazu wurden die einzelnen Atomkoordinaten der unterschiedlichen Modelle auf eine Oberflächengitterkonstante von Si im Volumenkristall auf $a_{\text{Si}} = 3.84 \text{ \AA}$ angepasst. Auf eine spätere Optimierung der Gitterkonstante wurde aus Gründen der begrenzt zur Verfügung stehenden Rechenressourcen verzichtet.

10.6.2.3 Parameterauswahl und Definition der Deckschicht in CLEED

In einer ersten LEED-IV-Studie an der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche [328], in der lediglich die Atome der ersten drei atomaren Lagen der jeweiligen Modelle relaxieren durften, wurden R_p -Faktoren (für die Strukturmodelle KK, EBH und SB) im Bereich von 0.53 bis 0.82 erzielt. Mit den eher mittelmäßigen Werten des Pendry-R-Faktors in dieser Studie konnte das wahrscheinlichste Strukturmodell nicht eindeutig bestimmt werden. Um zu einem zuverlässigeren Ergebnis zu gelangen, wird die Anzahl der Lagen mit ihren Atomen, die im Programm CLEED relaxieren dürfen, erhöht. Außerdem konnte man bereits aus den bereitgestellten Atomkoordinaten aus den DFT-Rechnungen zu jedem Modell ablesen, dass für die aus tieferen Regionen des Volumens stammenden Si-Atome die relaxierten Atompositionen am Ende der DFT-Rechnungen mit den anfänglichen Atompositionen übereinstimmten. Diese Atome bzw. Lagen müssen dementsprechend in LEED-IV-Rechnungen nicht variiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an freien Parametern zu einem verhältnismäßig guten Ergebnis zu gelangen. Dies gilt in Übereinstimmung mit anderen DFT-Rechnungen von S.G. Kwon *et al.* [348] an derselben Struktur für alle Si-Atome unterhalb der dritten kompletten Si-Doppellage. Aus neueren Berechnungen bezüglich der Röntgenbeugung an einer Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche war zudem ersichtlich, dass eine Einbeziehung der Au/Si-Lage und zwei weiterer Si-Doppellagen ausreicht, da keine Abweichungen in der dritten Si-Doppellage identifiziert werden konnten [19].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten LEED-IV-Rechnungen zu jedem Modell und jeder getrennt voneinander betrachteten Energieserie bei jeweils einem der drei Winkel wurde daher die sogenannte Deckschicht in CLEED, in der die Atome eingeschränkt relaxieren können, aus der obersten Au- und Si-Lage sowie den nächst tiefer liegenden zwei Si-Doppellagen gebildet. Innerhalb der Überstruktureinheit zelle konnten die darin enthaltenen Atome ihre x -, y - und z -Koordinate variieren, um die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Au-Atomen innerhalb der Einheitszelle bei den verschiedenen Modellen variiert ebenfalls die Anzahl der freien Parameter (x -, y - und z -Koordinaten der Atome) in der Deckschicht. Die Anzahl der Atome sowie die daraus resultierende Anzahl der freien geometrischen Parameter ist für jedes Strukturmodell in Tabelle 10.1 angegeben.

(5×2)-Modelle					
	AN1	AN	EBH	KK	SB
# Atome pro Einheitszelle	58	58	58	59	60
# freie Parameter (x,y,z)	174	174	174	177	180

(5×4)-Modelle					
	AN1	AN	EBH	KK	SB
# Atome pro Einheitszelle	-	117	117	119	-
# freie Parameter (x,y,z)	-	351	351	357	-

Tabelle 10.1: Übersicht über die Anzahl der Atome, die in der LEED-IV-Analyse der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion bei den einbezogenen Strukturmodellen variieren durften, sowie die Anzahl der freien geometrischen Parameter.

10.6.2.4 Eingrenzung der Streuphasen für den jeweiligen Energiebereich

Um die Rechenzeit für jeden einzelnen Iterationsschritt in CLEED, der bei der Variation eines jeden freien geometrischen Parameters nötig ist, für jedes Strukturmodell so klein wie möglich zu halten, wurde die Anzahl der verwendeten Streuphasen δ_l zur Berechnung der theoretischen LEED-IV-Kurven innerhalb von CLEED begrenzt. Der Parameter l_{\max} , der angibt bis zu welchem δ_l die Streuphasen in den Berechnungen auf den jeweiligen Energiebereichen berücksichtigt werden, kann aus der Betrachtung des Gesamtstreuquerschnitts der beteiligten Atome erhalten

werden. Die Streuphasen und der Gesamtstreuquerschnitt für die Si-Atome sind dazu in Abbildung A.6 und für die Au-Atome in Abbildung A.7 im Anhang A.1 dargestellt. Dabei wird l_{\max} so gewählt, dass lediglich die Streuphasen, die in dem in den Vergleich eingehenden Energiebereich einen Beitrag zum Gesamtstreuquerschnitt liefern, zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven verwendet werden. Für den betrachteten Energiebereich von 31 bis 150 eV liefern die Streuphasen δ_l bis $l_{\max} = 7$ einen Beitrag zum Gesamtstreuquerschnitt, so dass der Parameter $l_{\max} = 7$ auf dem eingeschränkten Energiebereich einbezogen wurde. Eine konsistente Betrachtung der Streuphasen für den vollständigen Energiebereich der IV-Kurven von 31 bis 250 eV ergibt einen Parameter $l_{\max} = 8$. Man könnte natürlich auch kleinere Werte für l_{\max} angeben, aber dadurch nimmt die Genauigkeit der Simulation der Streuung zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven ab, da damit Beiträge des Gesamtstreuquerschnitts vernachlässigt werden. Die Qualität der Simulation hängt hauptsächlich von der Anzahl der einbezogenen Streuphasen ab.

10.6.2.5 Die verwendeten Optimierungsverfahren

Die verwendeten Optimierungsverfahren bei der Suche nach dem besten Strukturmodell, das die experimentellen IV-Kurven am wahrscheinlichsten wiedergibt, lassen sich bei der Au-induzierten (5×2)-Oberflächenrekonstruktion in verschiedene Teilbereiche untergliedern.

Eingrenzung des betrachteten Energiebereichs

Wie zuvor bei der Bestimmung der atomaren Struktur der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ aus Abschnitt 8.4.4 wird bei der hier untersuchten $\text{Si}(111)$ -(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion der Energiebereich in einem ersten Optimierungsprozess eingeschränkt. Einerseits wird damit die Rechenzeit verkürzt, indem weniger Energieschritte von CLEED ausgeführt werden müssen und andererseits reicht der kleinere Energiebereich allemal aus, um eine Vorauswahl der insgesamt fünf existierenden Modelle zu treffen. Dabei werden zuerst die IV-Kurven der (5×2)-Strukturmodelle auf einem eingeschränkten Energiebereich von 31 bis 150 eV betrachtet, um die Modelle auszusortieren, die dem in Abschnitt 5.3.3 angegebenen Kriterium nach Pendry aus Gleichung (5.30), ob ein Modell als unwahrscheinlich eingestuft werden kann, nicht genügen. Anschließend wird die Suche nach dem wahrscheinlichsten Strukturmodell auf dem gesamten Energiebereich der IV-Kurven von 31 bis 250 eV fortgesetzt, wobei lediglich die x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in den Strukturmodellen relaxieren dürfen.

Optimierungen der nicht-geometrischen Parameter per Hand

Ausgehend von den jeweiligen Startparametern für die nicht-geometrischen Parameter der einzelnen Strukturmodelle werden diese Parameter in stark verkürzten LEED-IV-Berechnungen auf dem eingeschränkten Energiebereich zwischen 31 und 150 eV anhand des $\text{KK}-(5 \times 2)$ -Modells bei den drei aufgenommenen Winkeln ermittelt. Dabei wird jeweils nur einer der zu bestimmenden Parameter auf einem eindimensionalen Raster variiert unter Beibehaltung der anderen nicht-geometrischen und der gesamten geometrischen Parameter. Die jeweiligen Rechnungen werden gleichzeitig gestartet und sofort nach dem ersten vollständigen Iterationsschritt wieder abgebrochen. Es kommt dabei lediglich zu einer Initialisierung der jeweiligen Parameter und zu einer ersten Berechnung der theoretischen IV-Kurven innerhalb von CLEED, ohne dass ein freier geometrische Parameter (x -, y - und z -Koordinaten der Atome) innerhalb der Struktursuche variiert wurde. Zur Vollständigkeit sollte hier nochmals erwähnt werden, dass die nicht-geometrischen Parameter von CLEED sowieso nicht ohne weiteres variiert werden können. Diese Parameter müssen von außerhalb des Programms geändert werden, was eine neue Struktursuche darstellt. Durch den anschließenden Vergleich der theoretischen mit den experimentellen IV-Kurven gibt das Programm CLEED einen ersten R-Faktor nach Pendry aus, mit dessen Hilfe das R-Faktor-Minimum für den jeweilig geänderten Startparameter gefunden werden kann.

Diese eher unübliche Herangehensweise wurde für die Bestimmung der beiden Einfallswinkel der Elektronen ϑ_i und φ_i der zu betrachteten Winkel bei den drei Energieserien ($i = 1, 2, 3$) im Vorfeld der zeitraubenden Optimierungen der freien Parameter (x -, y - und z -Koordinaten der

einzelnen Atome in der Deckschicht) gewählt. Dabei wurden Startparameter für die Winkel in einem engen Bereich um die zuvor abgeschätzten Werte aus den LEED-Bildern verwendet. Für die aufgenommene Energieserie bei Winkel 1 ergaben sich die optimierten Winkel zu $\vartheta_1 = 2.02^\circ$ und $\varphi_1 = 10.20^\circ$. Analog konnten die optimierten Werte für die anderen beiden Energieserien bestimmt werden, so dass sich für Winkel 2 die beiden Werte $\vartheta_2 = 3.47^\circ$ und $\varphi_2 = 330.00^\circ$ und für Winkel 3 die Werte $\vartheta_3 = 5.63^\circ$ und $\varphi_3 = 318.20^\circ$ ergaben.

Für die beiden nicht-geometrischen Parameter des optischen Potenzials v_o wurde das gleiche Verfahren angewendet. Es wurden dabei typische Werte für den Real- und Imaginärteil des optischen Potenzials von $v_{o,r} = -4.0$ eV und $v_{o,i} = 4.0$ eV gefunden. Diese Werte sind kompatibel mit einer Anpassung von Gaußprofilen an ausgewählte experimentelle IV-Kurven, die zu diesem Zweck über k_\perp anstatt über der Elektronenenergie dargestellt werden sollten. Die Halbwertsbreite der Gaußkurven entspricht dabei dem Imaginärteil des optischen Potenzials. Dieses Verfahren setzt natürlich die Kenntnis der einzelnen Peaks in den IV-Kurven voraus, was nicht immer eindeutig ist.

Eine weitere Klasse von nicht-geometrischen Parametern stellen die mittleren thermischen Auslenkungen Δr_{Au} und Δr_{Si} der Au- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage dar. Das oben beschriebene Verfahren wurde ebenfalls für diese beiden Parameter durchgeführt, wobei als Startparameter für das Abrastern des Parameterraumes für die Au-Atome $\Delta r_{\text{Au}} = 0.070$ Å aus [389] und für die Si-Atome $\Delta r_{\text{Si}} = 0.045$ Å aus [292, 385, 390] gewählt wurden. Bei dem Optimierungsverfahren wurden dabei Werte für $\Delta r_{\text{Au}} = 0.074$ Å und $\Delta r_{\text{Si}} = 0.062$ Å als optimierte Werte gefunden, die nur geringfügig von den in der Literatur gefundenen Werten abweichen.

Diese gesamten Werte dienen im Folgenden als feste nicht-geometrische Parameter der LEED-IV-Suche und werden im späteren Verlauf in einem selben Verfahren erneut optimiert, wobei dieses Verfahren auf die (5×2)-Modelle beschränkt wurde. Damit wird auch noch einmal nachgeprüft, ob wirklich die Werte gefunden wurden, die zum Minimum in R_P führen.

Optimierung der vorgeschlagenen (5×2)-Strukturmodelle

Mit den zuvor beschriebenen optimierten Werte für die nicht-geometrischen Parameter und den zusätzlich freien Parameter (x -, y - und z -Koordinaten) der jeweiligen Strukturmodelle aus Abschnitt 10.3 konnte die Suche nach dem besten Modell gestartet werden. Dabei wurden die ersten Optimierungsschritte anhand der (5×2)-Strukturmodelle vorgenommen. Nachdem CLEED die einzelnen Atomkoordinaten eines jeden getesteten Strukturmodells zu jedem der drei untersuchten Winkel optimiert hatte, wurden die kleinsten R-Faktoren nach Pendry R_P ausgegeben. Anschließend konnten die zuvor festgehaltenen nicht-geometrischen Parameter dementsprechend auch wieder per Hand in einem Bereich um die zuvor gefundenen optimierten Werte variiert werden. Dies wurde nur für die wahrscheinlichsten Strukturmodelle auf dem eingeschränkten Energiebereich von 31 bis 150 eV durchgeführt. Damit wurde gleichzeitig überprüft, ob es sich bei dem optimierten Strukturmodell um die Struktur des Modells mit dem kleinsten R_P -Faktor handelt oder erhebliche Abweichungen vom Bestfitergebnis zustande kommen und somit die Rechnungen mit zusätzlichen nicht-geometrischen Parametern (beispielsweise die Einfallswinkel der Elektronen ϑ_i und φ_i), die bisher auf ihren Werten festgehalten wurden, erweitert werden sollte. Bei nur unwesentlichen Verbesserungen von R_P und einhergehenden geringfügigen Veränderungen der Strukturparameter in Bezug auf die zuvor festgehaltenen Werte zeigt sich zudem auch, dass die Strukturanalyse offenbar zu einer stabilen Geometrie geführt haben muss. Üblicherweise wird den beiden Einfallswinkeln gestattet, ihre Werte von CLEED optimieren zu lassen. Dies führt jedoch zu einem Abbruch des Programms nach mehreren Iterationsschritten, da bei bestimmten Parameterwerten für den Winkel in Kombination mit den freien Parametern die zeitaufwendige Matrixinversion von CLEED nicht mehr durchgeführt wird, aufgrund von sehr kleinen Werten in der zu invertierenden Streumatrix. Die Frage, warum ein solcher Fehler in diesem Zusammenhang auftritt, ist bis heute nicht vollständig geklärt. Daher wurden die beiden Einfallswinkel der Elektronen ϑ_i und φ_i während des kompletten Optimierungsprozesses bei ihren zuvor per Hand optimierten Werten festgehalten.

Mit diesen erhaltenen Parametern wurde im Anschluss die Struktursuche mit den wahrschein-

lichsten (5×2) -Strukturmodellen auf dem ausgedehnten Energiebereich von 31 bis 250 eV fortgesetzt, jedoch unter Beibehaltung der optimierten nicht-geometrischen Parametern aus dem eingeschränkten Energiebereich. Lediglich die x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in den jeweiligen Strukturmodellen durften ihren Wert variieren und damit die atomare Struktur optimieren.

Optimierung der vorgeschlagenen (5×4) -Strukturmodelle an der eingeschränkten Energieserie bei Winkel 1

Im Anschluss an die Optimierung der (5×2) -Strukturmodelle wurden mithilfe der (5×4) -Strukturmodelle überprüft, ob die explizite Berücksichtigung der Si-Adatome in den Modellen aus Abschnitt 10.4 ein konsistentes Bild im Vergleich zu den (5×2) -Strukturmodellen liefert. Dabei wurden die erzielten nicht-geometrischen Parameter der Struktursuche von den optimierten (5×2) -Modellen verwendet. Außerdem wurde dieser kleine Test nur bei Winkel 1 und im eingeschränkten Energiebereich von 31 bis 150 eV durchgeführt, da die Verdopplung der Dimension der Einheitszelle zum einen die Anzahl der freien Parameter mindestens verdoppelt und zum anderen die Zeit zur Berechnung der theoretische IV-Kurven ebenfalls mindestens verdoppelt wird.

10.6.3 IV-Analyse der (5×2) -Strukturmodelle im Energiebereich bis 150 eV

Um die in der Literatur vorgeschlagenen Strukturmodelle zur Beschreibung der atomaren Struktur der Si(111)- (5×2) -Au Oberflächenrekonstruktion einzugrenzen, wurde eine erste LEED-IV-Analyse auf einem eingegrenzten Energiebereich von 31 bis 150 eV durchgeführt. Während der einzelnen Optimierungsschritte konnten die x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome innerhalb der (5×2) -Einheitszelle ihre Werte variieren und schließlich ihre optimierten Parameterwerte annehmen, um die theoretischen IV-Kurven an die experimentellen IV-Kurven anzugleichen. Zusätzlich wurde in einem anschließenden Optimierungsprozess die zuvor festgehaltenen nicht-geometrischen Parameter in einem angemessenen Bereich variiert, um einerseits diese Werte genauer zu bestimmen und andererseits mit diesen Werten auf dem vollständig aufgenommenen Energiebereich bis 250 eV die Struktursuche nachfolgend fortzusetzen.

In Abbildung 10.8 sind dazu die Optimierungen der nicht-geometrischen Parameter für die drei betrachteten Winkel anhand des KK-Modells dargestellt. Für das EBH- und das SB-Modell sind die Abbildungen der Optimierungen der zuvor festgehaltenen Parameter im Anhang in Abbildung A.19 und Abbildung A.22 zu finden. Auf eine Erstellung der vergleichbaren Abbildungen für das AN1- und AN-Modell wurde verzichtet, da diese beiden Modelle die unwahrscheinlichste Struktur zeigen (besitzen jeweils die größten R_p -Faktoren) und deshalb auch keine weiteren Optimierungen durchgeführt wurden. Insgesamt zeigen die Abbildungen in Abhängigkeit von den nicht-geometrischen Parametern ein konsistentes Verhalten, wie es beim KK-Modell gefunden wurde. Der Real- und Imaginärteil des optischen Potenzials für die drei untersuchten Winkel führen zu den minimalen Pendry-Faktoren für das KK-Modell bei typischen Werten von LEED-IV-Studien von $v_{o,r} = -4.00$ eV und $v_{o,i} = 4.00$ eV. Im Zuge der Optimierungen wurde für die anderen Modelle (AN1, AN, EBH und SB) vergleichbare Werte für das optische Potenzial mit lediglich vereinzelt kleinen Abweichungen gefunden, die innerhalb der bestimmten Fehlerbalken liegen. Für den Azimut- und den Polarwinkel ϑ_i und φ_i der drei Einfallsgometrien ($i = 1, 2, 3$) liegen die Werte innerhalb ihrer Fehlerbalken ebenfalls in einem zu erwarteten Bereich (siehe zuvor abgeschätzte Werte aus den LEED-Bildern). Das Gleiche ergibt sich für die thermische Auslenkung Δr_{Au} und Δr_{Si} der Au- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage.

Die besten Ergebnisse des R_p -Faktors, die im Zusammenhang mit den Optimierungsschritten erzielt wurden, sind in Tabelle 10.2 für die fünf Modelle bei den drei betrachteten Winkeln zusammen mit den optimierten nicht-geometrischen Parametern eingetragen. Vergleicht man die R_p -Faktoren der einzelnen Modelle in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ_i der Elektronen auf die Probenoberfläche untereinander, dann lässt sich für jedes Modell ein vergleichbares Resultat, wie bei der Betrachtung der Pt(111)-Oberfläche mit LEED-IV aus Abschnitt 8.4.1 erzielen. Die R_p -

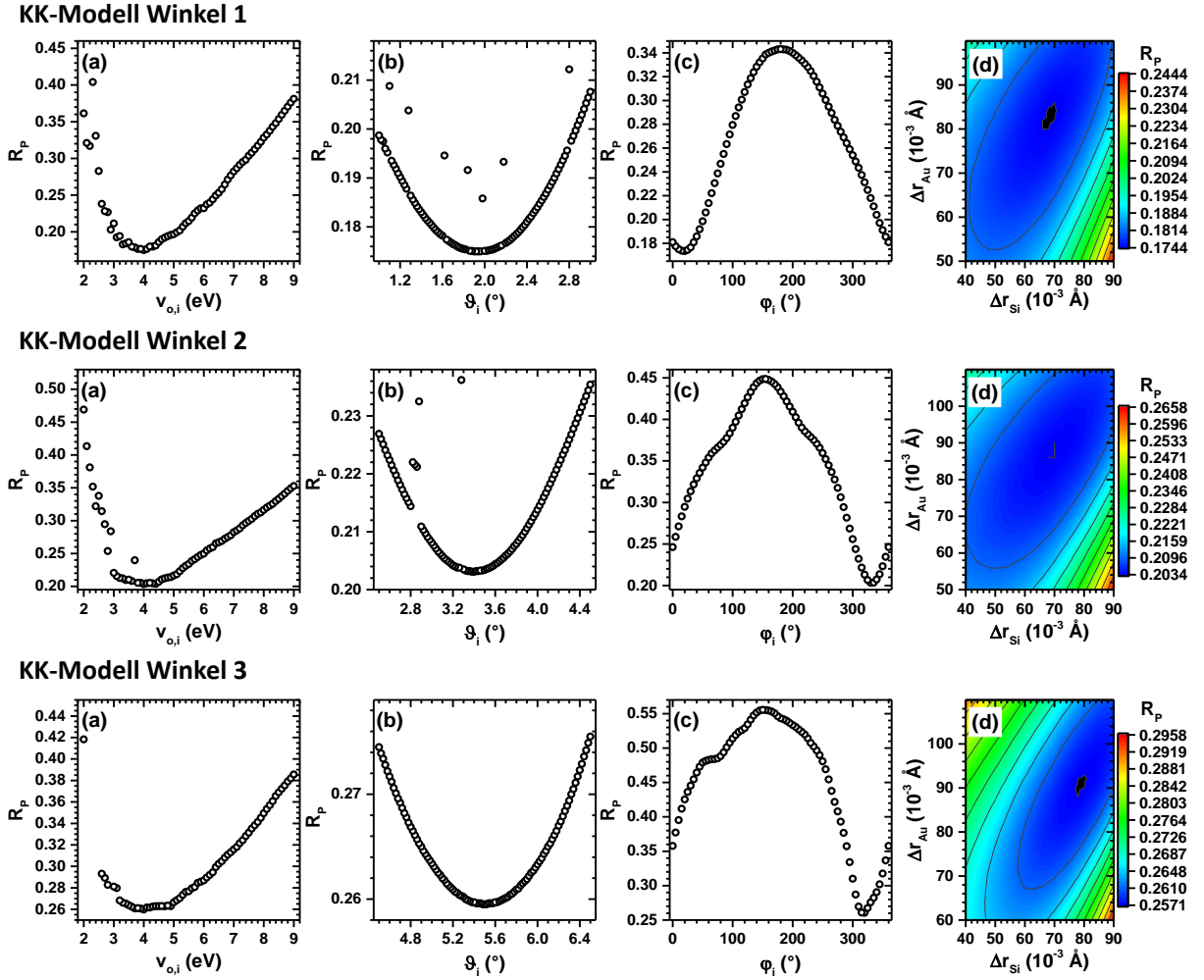


Abbildung 10.8: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während der einzelnen Optimierungsschritte zur Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche mit LEED-IV-Berechnungen anhand des KK-Modells bei den drei betrachteten Winkeln bis zu einer Energie von $E_{kin} = 150$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potenzials $v_{o,i}$, (b) Optimierung des Einfallswinkels ϑ_i , (c) Optimierung des Einfallswinkels φ_i und (d) Optimierung der thermischen Auslenkung Δr_{Au} und Δr_{Si} der Au- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage.

Faktoren nehmen mit zunehmenden Winkel ϑ_i ebenfalls zu. Dies lässt sich damit erklären, dass die Berechnung der Streuintensitäten innerhalb des dynamischen Streuformalismus für große Winkel mit Unsicherheiten verbunden ist. Für LEED gilt allgemein, dass die Methode sensitiver auf vertikale Verschiebungen ist, als auf horizontale. Als Folge kann bei sehr großen Winkeln zwischen den unterschiedlichen Modellen nicht mehr so genau abgegrenzt werden, wie es bei kleineren Azimutwinkeln (im Idealfall $\vartheta_i = 0$) der Fall ist.

Anhand der Tabelle 10.2 lässt sich sofort erkennen, welches Modell zur Beschreibung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion zu bevorzugen ist. Für alle drei Winkel gilt $R_p^{AN} > R_p^{AN1} > R_p^{EBH} > R_p^{SB} > R_p^{KK}$, so dass der R_p -Faktor des KK-Modells innerhalb einer Energieserie immer am niedrigsten ist. Das bedeutet, dass die theoretisch berechneten IV-Kurven innerhalb der dynamischen Streutheorie für das KK-Modell am besten mit den experimentellen IV-Kurven übereinstimmen. Die R-Faktoren nach Pendry für die Struktursuche auf dem eingeschränkten Energiebereich bis 150 eV betragen für das KK-Modell $R_p^{KK,W1} = 0.1750$ (Winkel 1), $R_p^{KK,W2} = 0.2033$ (Winkel 2) und $R_p^{KK,W3} = 0.2571$ (Winkel 3) mit den jeweiligen doppelten Zuverlässigkeitsfaktoren nach Pendry R_R für die Energieserien der drei Winkel von $R_R^{KK,W1} = 0.0477$ (Winkel 1), $R_R^{KK,W2} = 0.0485$ (Winkel 2) und $R_R^{KK,W3} = 0.0488$ (Winkel 3). Mithilfe des Ausschlusskriteriums aus Gleichung (5.30) können für die beiden kleineren Winkel (Winkel 1 und Winkel 2) die Modelle AN1, AN, EBH- und SB gegenüber dem KK-Modell

Winkel 1					
	AN1	AN	EBH	KK	SB
R_P	0.2753	0.2782	0.2221	0.1750	0.1900
R_R	0.0477	0.0475	0.0477	0.0477	0.0477
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	-	-	0.1834	-
shift (eV)	-0.50	-1.50	-0.50	-0.50	-0.50
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	14077	14192	14077	14077	14077
$v_{o,i}$ (eV)	4.00 ± 0.50	4.20 ± 0.70	4.00 ± 0.60	4.00 ± 0.50	3.90 ± 0.70
$v_{o,r}$ (eV)	-4.00 ± 2.20	-4.00 ± 2.40	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00
ϑ_1 (°)	1.72 ± 0.81	1.74 ± 0.79	1.78 ± 0.74	1.94 ± 0.52	1.86 ± 0.64
φ_1 (°)	15 ± 30	15 ± 35	20 ± 25	20 ± 25	15 ± 25
Δr_{Si} (10^{-3}\AA)	70 ± 40	76 ± 30	70 ± 28	68 ± 24	70 ± 26
Δr_{Au} (10^{-3}\AA)	90 ± 36	86 ± 32	86 ± 16	82 ± 20	84 ± 23
Winkel 2					
	AN1	AN	EBH	KK	SB
R_P	0.3345	0.3544	0.2525	0.2033	0.2218
R_R	0.0485	0.0485	0.0485	0.0485	0.0485
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	-	-	0.2131	-
shift (eV)	-0.50	-0.50	-0.50	-0.50	-0.50
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	13600	13600	13600	13600	13600
$v_{o,i}$ (eV)	4.00 ± 0.90	4.00 ± 0.90	4.00 ± 0.80	4.00 ± 0.80	4.00 ± 0.90
$v_{o,r}$ (eV)	-4.00 ± 2.25	-4.00 ± 2.25	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00
ϑ_2 (°)	3.47 ± 0.82	3.47 ± 0.76	3.50 ± 0.61	3.38 ± 0.59	3.44 ± 0.54
φ_2 (°)	330 ± 25	330 ± 25	330 ± 15	330 ± 10	335 ± 20
Δr_{Si} (10^{-3}\AA)	62 ± 40	62 ± 38	74 ± 34	70 ± 31	66 ± 19
Δr_{Au} (10^{-3}\AA)	74 ± 26	74 ± 27	94 ± 14	90 ± 25	80 ± 35
Winkel 3					
	AN1	AN	EBH	KK	SB
R_P	0.3717	0.4174	0.3043	0.2571	0.2636
R_R	0.0488	0.0486	0.0488	0.0488	0.0488
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	-	-	0.2696	-
shift (eV)	-0.50	-1.00	-0.50	-0.50	-0.50
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	13459	13531	13459	13459	13459
$v_{o,i}$ (eV)	4.00 ± 0.80	4.00 ± 0.80	3.70 ± 0.40	4.00 ± 0.80	4.00 ± 0.90
$v_{o,r}$ (eV)	-4.00 ± 2.25	-4.00 ± 2.50	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00	-4.00 ± 2.00
ϑ_3 (°)	5.63 ± 1.06	5.63 ± 1.12	5.50 ± 0.94	5.50 ± 0.84	5.50 ± 0.88
φ_3 (°)	318 ± 20	318 ± 20	320 ± 10	320 ± 10	320 ± 10
Δr_{Si} (10^{-3}\AA)	62 ± 46	62 ± 48	80 ± 52	78 ± 27	80 ± 25
Δr_{Au} (10^{-3}\AA)	74 ± 40	74 ± 36	94 ± 25	90 ± 24	92 ± 16

Tabelle 10.2: Endergebnisse der LEED-IV-Analyse der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion bei den drei Winkeln im Energiebereich von 31 bis 150 eV.

ausgeschlossen werden. Bei Winkel 3, dem größten betrachteten Winkel in der Struktursuche, lassen sich lediglich die Modelle AN1, AN und EBH über Gleichung (5.30) als unwahrscheinlich einstufen. In diesem Fall sollte neben dem KK-Modell auch das SB-Modell in einer weiteren Strukturanalyse mit LEED-IV berücksichtigt werden.

Die theoretischen IV-Kurven des KK-Modells stimmen mit den experimentellen IV-Kurven am besten überein, gefolgt vom SB-Modell, das eigentlich in einem anderen Zusammenhang (zusätzliches Aufdampfen von einem Au-Atom pro Einheitszelle) entwickelt wurde. Für das EBH-Modell konnten die nächst niedrigeren R_P -Faktoren erzielt werden. Da das EBH-Modell eigentlich mit einer (5×4)-Einheitszelle entwickelt wurde, sollte es in der folgenden Betrachtung noch nicht

gänzlich ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wird die Strukturanalyse auf den kompletten Energiebereich von 31 bis 250 eV für die Modelle EBH, KK und SB fortgesetzt, lediglich das AN1-Modell und das AN-Modell wird aufgrund seiner schlechten R_P -Faktoren außerhalb des Ausschlusskriteriums ausgegrenzt.

Zur besseren Übersicht sind die Abbildungen mit den theoretischen und experimentellen LEED-IV-Kurven in den Anhang ausgelagert, wobei nur die IV-Kurven des jeweils besten Modells für den Winkel 1 gezeigt werden und auf eine entsprechende Auftragung der IV-Kurven von den beiden anderen Winkeln (Winkel 2 und Winkel 3) wird an dieser Stelle verzichtet. Die IV-Kurven für Winkel 1 sind in den Abbildungen A.26, A.27, A.28, A.29, A.30 und A.31 zu finden.

10.6.4 IV-Analyse der (5×2)-Strukturmodelle im Energiebereich bis 250 eV

In einer erweiterten Struktursuche, bei der die drei wahrscheinlichsten (5×2)-Strukturmodelle (KK-, SB- und EBH-Modell) aus dem vorherigen Abschnitt einbezogen wurden, wird die Analyse der IV-Kurven auf den kompletten aufgenommenen Energiebereich von 31 bis 250 eV für die drei Winkel fortgesetzt. Dabei wurden die zuvor optimierten nicht-geometrischen Parameter aus Tabelle 10.2 verwendet, wobei nur noch die x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome der jeweiligen Strukturen variieren durften.

10.6.4.1 R_P -Faktoren der optimierten (5×2)-Strukturmodelle

Winkel 1			
	EBH	KK	SB
R_P	0.3090	0.2633	0.2768
R_R	0.0330	0.0330	0.0330
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	0.2719	-
shift (eV)	-0.50	0.00	0.00
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	29409	29452	29452
Winkel 2			
	EBH	KK	SB
R_P	0.3581	0.3326	0.3439
R_R	0.0333	0.0333	0.0333
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	0.3437	-
shift (eV)	0.00	0.00	0.00
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	28837	28837	28837
Winkel 3			
	EBH	KK	SB
R_P	0.4723	0.4489	0.4503
R_R	0.0330	0.0330	0.0330
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	0.4637	-
shift (eV)	0.00	0.00	0.00
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	29330	29330	29330

Tabelle 10.3: Endergebnisse der LEED-IV-Analyse der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion bei den drei Winkeln im Energiebereich von 31 bis 250 eV.

Das Ergebnis der ausgedehnten Struktursuche auf dem kompletten Energiebereich der drei betrachteten Winkel ist in Tabelle 10.3 zusammengefasst. Anhand der Tabelle lässt sich wiederum sofort erkennen, dass das KK-(5×2)-Modell für alle drei Winkel das beste R_P -Ergebnis liefert. Die R-Faktoren nach Pendry für die Struktursuche auf dem ausgedehnten Energiebereich von 31 bis 250 eV betragen für das KK-(5×2)-Modell $R_P^{\text{KK},W1} = 0.2633$ (Winkel 1), $R_P^{\text{KK},W2} = 0.3326$ (Winkel 2) und $R_P^{\text{KK},W3} = 0.4489$ (Winkel 3) mit den jeweiligen doppelten Zuverlässigkeitsfaktoren nach Pendry R_R für die drei Winkel von $R_R^{\text{KK},W1} = 0.0330$ (Winkel 1), $R_R^{\text{KK},W2} = 0.0333$

(Winkel 2) und $R_{\text{R}}^{\text{KK},\text{W}3} = 0.0330$ (Winkel 3). Für alle drei Winkel gilt $R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$, so dass die theoretischen IV-Kurven des KK-(5×2)-Modells die experimentell aufgenommenen IV-Kurven am besten wiedergeben. An der Reihenfolge, wie wahrscheinlich ein Modell im Vergleich zu den anderen Modellen ist, hat sich bei der Berücksichtigung von zusätzlichen Energien im Vergleich zum eingeschränkten Energiebereich aus dem vorherigen Abschnitt nichts geändert. Das KK-(5×2)-Modell ist demnach das zu präferierende Modell zur Beschreibung der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche. Lediglich bei Winkel 3, wie zuvor auf dem eingeschränkten Energiebereich bis 150 eV, liegt das SB-Modell nicht außerhalb des Ausschlusskriteriums, so dass bei Winkel 3 zwischen dem KK-(5×2)-Modell ($R_{\text{P}}^{\text{KK},\text{W}3} = 0.4489$) und dem SB-Modell ($R_{\text{P}}^{\text{KK},\text{W}3} = 0.4503$) aufgrund der R_{P} -Werte nicht unterschieden werden kann.

Die drei Winkel stellen unterschiedliche Positionen auf der Probe dar, so dass es bei Winkel 3 dazu kommen kann, dass sich an dieser Position im Vergleich zu den beiden anderen Probenpositionen (Winkel 1 und Winkel 2) eine geringfügig andere Struktur auf der Oberfläche ausbildet aufgrund von einem Überangebot von Au-Atomen. Außerdem kann es während der Aufnahme der LEED-Bilder dazu gekommen sein, dass sich Adsorbate auf die Oberfläche abgesetzt haben, da der Winkel 3 als letzter von den drei Winkeln aufgenommen wurde. Zudem verhindern die Unzulänglichkeiten der korrekten Beschreibung des dynamischen Streuformalismus bei großen Einfallswinkeln eine klare Abgrenzung zu dem KK-Modell.

Die resultierenden LEED-IV Kurven für das KK-(5×2)-Modell von Winkel 1 sind im Anhang in den Abbildungen A.32, A.33, A.34, A.35, A.36 und A.37 dargestellt. Für die beiden anderen Winkel (Winkel 2 und Winkel 3) wurde auf eine Auftragung der IV-Kurven verzichtet.

Insgesamt liegen die R-Faktoren nach Pendry für die durchaus komplexe Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion bei zum Teil niedrigeren oder vergleichbaren R_{P} -Faktoren, die in der Literatur mittels LEED-IV zu ähnlich komplexen Systemen gefunden wurden [328, 385, 391–400]. Im Vergleich zu der ersten in der Literatur veröffentlichten LEED-IV-Studie an diesen Au-Ketten von A. Alexander [328] konnten die R_{P} -Faktoren erheblich reduziert werden. Dies ist einerseits auf die Hinzunahme von drei zusätzlichen Si-Lagen in der Deckschicht von CLEED zurückzuführen und andererseits auch auf die Hinzunahme von drei Spiegeldomänen in den theoretischen Berechnungen. Ein weiteres Indiz für die Minimierung der R_{P} -Faktoren könnte in der Wahl des Imaginärteils des optischen Potenzials liegen, dessen Wert zwar innerhalb der hier erzielten Fehlerbalken mit dem Wert aus seiner Arbeit übereinstimmt, jedoch etwas größer zu $v_{\text{o},i} = 4.5$ eV gewählt wurde. Ein Vergleich mit anderen nicht-geometrischen Parametern wird jedoch verhindert, da in seiner Arbeit diese Parameter nicht angegeben werden.

Aufgrund der größeren Gesamtenergiebreite der in den Vergleich mit den theoretischen IV-Kurven eingehenden experimentellen IV-Kurven kann hier außerdem das EBH-Modell im Vergleich zu der eben angesprochenen Arbeit ausgeschlossen werden. Ein Vergleich mit dem SB-Modell fehlt in der genannten Arbeit, so dass die nicht-Ausgrenzung des SB-Modells bei Winkel 3 weitere Fragen aufwirft, die nicht endgültig geklärt werden können. Da die in dieser Arbeit untersuchte Probe minimale Anzeichen einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zeigt, ist jedoch davon auszugehen, dass es in manchen Bereichen der Probe zu einem Überschuss an Au-Atomen kommt und daher die Möglichkeit besteht, dass das SB-Modell die experimentellen Daten auch sehr gut wiedergibt.

10.6.4.2 Positionen der Au- und Si-Atome im optimierten KK-(5×2)-Modells

Um sicherzustellen, dass die vom Programm CLEED vorgenommenen relativen Verschiebungen der einzelnen Au- und Si-Atome innerhalb eines Strukturmodells die markanten Eigenschaften der jeweiligen Struktur bewahrt haben, dient Abbildung 10.9 für das KK-(5×2)-Modell. Für die beiden anderen Modelle (EBH-(5×2)- und SB-(5×2)-Modell), die sich in der engeren Auswahl auf dem kompletten Energiebereich von 31 bis 250 eV befunden haben, sind vergleichbare Abbildungen der relativen Verschiebungen im Anhang dieser Arbeit gezeigt (Abbildung A.20 für das EBH-(5×2)-Modell und Abbildung A.23 für das SB-(5×2)-Modell). Dabei werden die einzelnen Strukturen für die Energieserien der drei Winkel getrennt voneinander betrachtet, da die Positionen auf der Probe unterschiedlich waren (dargestellt durch unterschiedliche Farbsym-

bole in den jeweiligen Abbildungen). Bei der Betrachtung von den drei Abbildungen fällt sofort auf, dass die mit CLEED bestimmten Fehlerbalken für die z -Koordinaten wesentlich kleiner sind als die zugehörigen Fehlerbalken der x - und y -Koordinaten. Dies lässt sich damit erklären, dass die Methode LEED-IV sensitiver auf Auslenkungen in z -Richtung ist als auf vergleichbare Auslenkungen in x - und y -Richtung. Außerdem fällt auf, dass die Fehlerbalken mit zunehmender z -Koordinate der Atome zunehmen, da die Atome mit ihren Nummern nach dem Wert der z -Koordinate sortiert wurden (siehe Tabellen A.1, A.2 und A.3 im Anhang für das KK-Modell der drei Winkel). Je tiefer ein Atom in der untersuchten Struktur liegt, desto ungenauer kann seine Position bestimmt werden, da die Beiträge der tiefer liegenden Atome innerhalb der Struktur zum Gesamtstreupotenzial abnehmen und demnach in den LEED-IV-Kurven weniger stark beitragen.

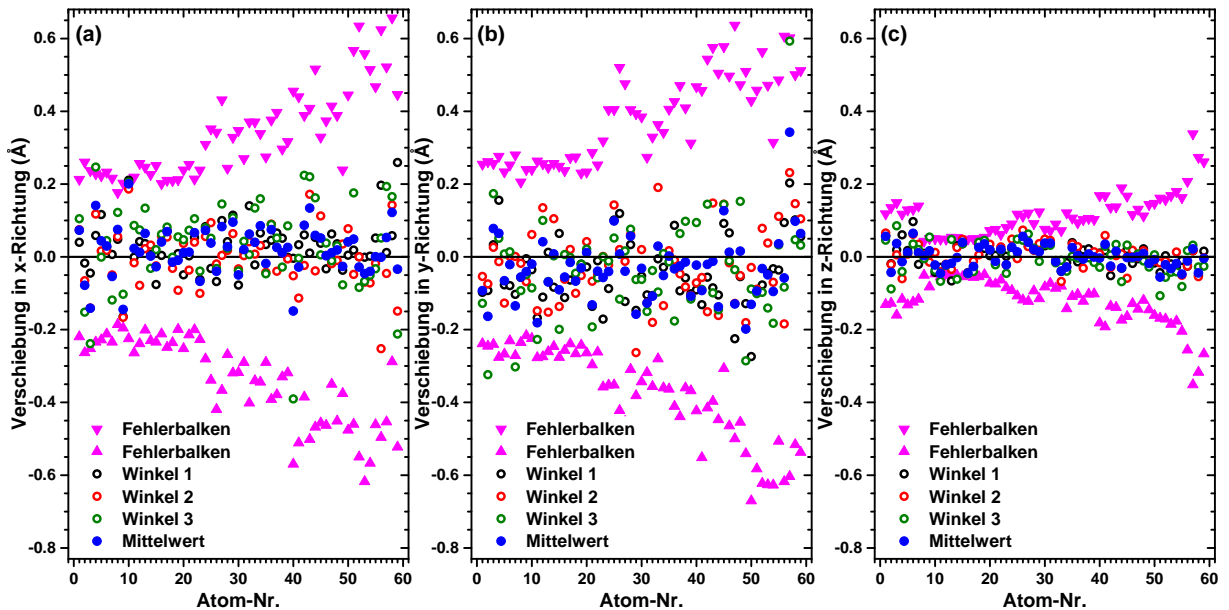


Abbildung 10.9: Darstellung der Verschiebung der jeweiligen Au- und Si-Atome im KK-Modell der LEED-IV-Analyse zu den drei betrachteten Winkel in Bezug auf die anfänglichen x -, y - und z -Koordinaten des KK-Modells aus den DFT-Rechnungen. Zusätzlich zu diesen Koordinaten sind die Fehlerbalken eingetragen. Die jeweiligen Atomnummern können den Tabellen A.1, A.2 und A.3, in denen die Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Verschiebung in x -Richtung, (b) Verschiebung in y -Richtung und (c) Verschiebung in z -Richtung.

An dieser Stelle wird lediglich auf die Verschiebungen der einzelnen Atome des bevorzugten Strukturmodells, das die experimentellen Daten am besten wiedergibt, näher eingegangen. Im Fall des KK-(5×2)-Modells in Abbildung 10.9 liegen die einzelnen relativen Verschiebungen der x -, y - und z -Koordinaten der jeweiligen Atome in der Deckschicht im Vergleich zu den Energieoptimierten Atomkoordinaten aus DFT-Rechnungen von K. Seimo [32, 386] zum größten Teil innerhalb der mit CLEED bestimmten Fehlerbalken. Dies trifft für alle drei aufgenommenen Energieserien bzw. den drei unterschiedlichen Stellen auf der Probe in dieser Arbeit zu. Die kleinsten Verschiebungen werden von CLEED dabei in der z -Koordinate der Atome vorgenommen, um die theoretisch berechneten IV-Kurven an die experimentellen IV-Kurven anzugleichen. Dabei liegen die Verschiebungen im Bereich von -0.1 und 0.1 Å. Für die relativen Verschiebungen in x - und y -Richtung der einzelnen Atome fallen die Werte größer aus und liegen dabei im Bereich von -0.4 bis 0.4 Å. Es lassen sich lediglich einige wenige Koordinaten finden, die nicht innerhalb der Fehlerbalken liegen, deren Abweichungen jedoch sehr gering sind. Daher kann die Aussage getroffen werden, dass es bei der mit LEED-IV optimierten Struktur für das KK-(5×2)-Modell um dieselbe Struktur handelt, wie sie bereits in anderen Veröffentlichungen [19, 31, 32] verwendet wurde und die markanten Strukturen des KK-(5×2)-Modells bleiben erhalten. Dazu zählen die einfachen und die doppelten Au-Ketten sowie die Si-Honigwabenstruktur bestehend aus 6 Si-Atomen.

10.6.4.3 Abstände der Au- und Si-Atome im optimierten KK-(5×2)-Modell

Neben den einzelnen Verschiebungen der Au- und Si-Atome innerhalb der Struktursuche mit LEED-IV verändern sich dementsprechend auch die Abstände zwischen den einzelnen Atomen in der Oberflächeneinheitszelle. Um zu überprüfen, ob sich dabei physikalisch weniger sinnvolle Konstellationen gebildet haben, dient Abbildung 10.10 für das KK-(5×2)-Modell. Für die anderen beiden in der engeren Auswahl befundenen (5×2)-Strukturmodelle (EBH-Modell und SB-Modell) sind vergleichbare Abbildungen im Anhang gezeigt (Abbildung A.21 für das EBH-(5×2)-Modell und Abbildung A.24 für das SB-(5×2)-Modell). Dabei sind jeweils die Abstände der Atome innerhalb einer Lage und in aufeinander folgenden Lagen zusammen mit ihren Fehlerbalken dargestellt. Zusätzlich sind Referenzlinien für die Abstände eingezeichnet, die sich aus der angenommenen Gitterkonstante von Si im Volumenkristall ergeben (schwarze Linien in Abbildung 10.10). Die beiden orangefarbenen Linien wurden aus dem *fcc*-Volumenkristall von Au berechnet, da dies der kleinste vorkommende Abstand zwischen zwei Au-Atomen ist, der theoretisch eingenommen werden kann.

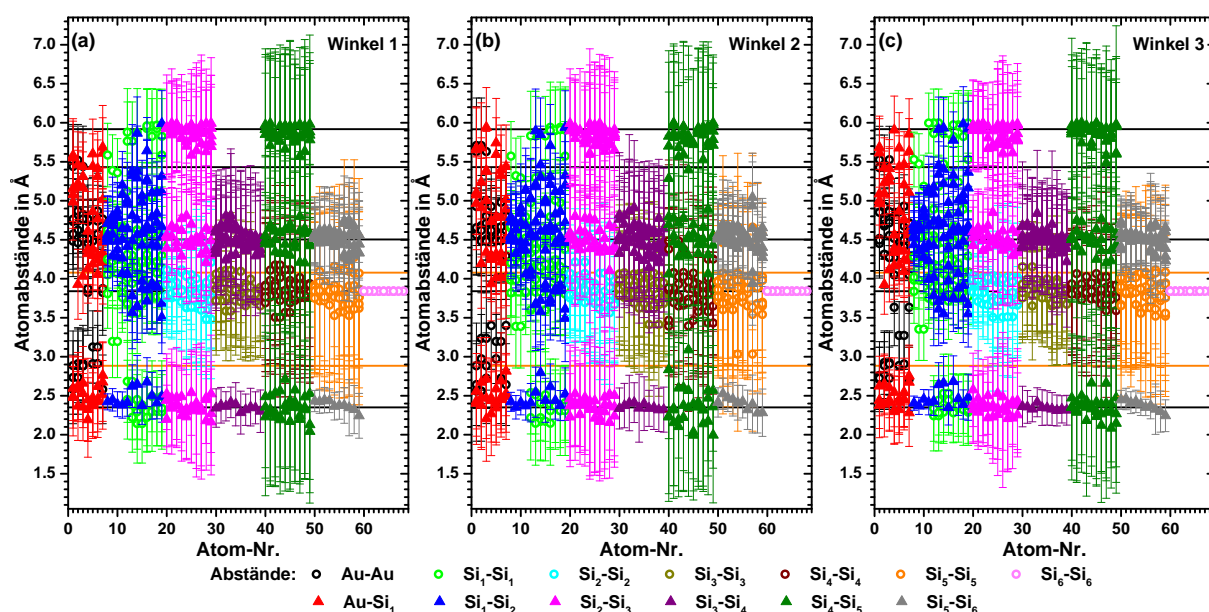


Abbildung 10.10: Darstellung der Abstände der Au- und Si-Atome im KK-Modell der LEED-IV-Analyse innerhalb einer Lage (Kreise) und zwischen aufeinanderfolgenden Lagen (gefüllte Dreiecke) der drei betrachteten Winkel. Zusätzlich sind Hilfslinien eingezeichnet, die den Bindungsabstand in einem idealisierten Si(111)-Kristall (schwarz) und in einem Au(111)-Kristall (orange) wiedergeben. Die jeweiligen Atomnummern können den Tabellen A.1, A.2 und A.3, in denen die Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

Die folgende Beschreibung konzentriert sich an dieser Stelle wiederum auf das bevorzugte KK-(5×2)-Modell, da dieses Modell die experimentellen Daten am zuverlässigsten wiedergibt. Bei der Betrachtung der einzelnen Abstände in der Abbildung fällt auf, dass sich die Atome der Si-Doppellagen innerhalb ihrer Fehlerbalken auf den idealen Positionen der Volumenstruktur befinden. Kleinere Abweichung vom idealisierten Bild entstehen durch die Anordnung der Au-Atome auf der Oberfläche, die bis zu 0.4 Å betragen können. Viel interessanter sind die Abstände der Au-Atome untereinander, die mit schwarzen Kreisen in der Abbildung 10.10 dargestellt sind. Lediglich wenige Abstände der Au-Atome bei den drei Energieserien liegen mit einem geringfügig zu kleinen Abstand verglichen mit dem Abstand in einem Au-Volumenkristall vor. Die Abstände fallen dabei zwar um maximal ≈ 0.4 Å zu klein aus, aber sind immer noch innerhalb ihrer Fehlerbalken, die mithilfe der Fehlerrechnung aus den einzelnen Fehlerbalken der Atompositionen berechnet wurden, mit dem Abstand in einem Au-Volumenkristall vereinbar. Für die Si-Atome, die sich in der obersten Lage zusammen mit den Au-Atomen befinden, lassen sich vergleichbare Atomabstände finden, die um maximal ≈ 0.2 Å zu klein ausfallen, aber innerhalb

der Fehlerbalken den Volumenwert von Si annehmen. Dies gilt besonders für die Si-Atome, die die Si-Honigwabenstruktur bestehend aus 6 Si-Atomen in der (5×2)-Einheitszelle bilden. Solche verkürzten Bindungen wurden bereits in der Röntgenbeugung anhand von Simulationen erhalten [19]. Außerdem verdeutlicht die Abbildung auch, dass durch die Au-Ketten auf der Oberfläche die Si-Bindungsabstände in der ersten und zweiten kompletten Si-Doppellage nur geringfügig beeinflusst werden.

10.7 IV-Analyse an den (5×4)-Modellen mit Berücksichtigung der Si-Adatome

Um die Si-Adatome, die sich zusätzlich auf der Probenoberfläche der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion befinden und mit einer (5×4)-Einheitszelle beschrieben werden können (aus Abschnitt 10.4), explizit in den LEED-IV-Berechnungen zu berücksichtigen, wurden zusätzliche Strukturoptimierungen durchgeführt. Diese Rechnungen wurden jedoch nur auf dem eingeschränkten Energiebereich von 31 bis 150 eV durchgeführt und dabei nur die unter dem Winkel 1 aufgenommene Daten untersucht. Die verwendeten (5×4)-Strukturmodelle sind in der Abbildung 10.3 in Abschnitt 10.4 dargestellt. Für die nicht-geometrischen Parameter wurden die optimierten Werte aus Tabelle 10.2 verwendet und nicht weiter optimiert.

Winkel 1			
	AN	EBH	KK
R_P	0.3971	0.2086	0.1740
R_R	0.0477	0.0475	0.0476
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	-	0.1823
shift (eV)	-0.25	-0.75	-0.50
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	14077	14156	14117

Tabelle 10.4: Endergebnisse der LEED-IV-Analyse der Si(111)-(5×4)-Au Oberflächenrekonstruktion bei Winkel 1 im Energiebereich 31 bis 150 eV.

Die besten Ergebnisse des R_P -Faktors, die im Zusammenhang mit den Optimierungsschritten bezüglich der freien Parametern an den drei vorhandenen Strukturmodellen erzielt wurden, sind in Tabelle 10.4 für Winkel 1 eingetragen. Vergleicht man die R-Faktoren nach Pendry der einzelnen Modelle untereinander, so ist das KK-(5×4)-Modell mit seinem R_P -Faktor von $R_P^{\text{KK},W1} = 0.1740$ und einem doppelten Zuverlässigkeitsfaktor R_R von $R_R^{\text{KK},W1} = 0.0476$ klar zu bevorzugen. Mit dem Ausschlusskriterium aus Gleichung (5.30) können die anderen beiden Modelle deutlich ausgeschlossen werden. Es ergibt sich eine Reihenfolge der R-Faktoren von $R_P^{\text{AN}} > R_P^{\text{EBH}} > R_P^{\text{KK}}$ für die optimierten Strukturen bei Winkel 1 auf dem eingeschränkten Energiebereich. An der Reihenfolge hat sich im Vergleich zu den (5×2)-Strukturmodellen nichts geändert, lediglich die R_P -Faktoren besitzen andere Werte.

Vergleicht man zusätzlich die erhaltenen R_P -Faktoren der (5×4)-Strukturmodelle mit den R_P -Faktoren der (5×2)-Strukturmodelle aus Tabelle 10.2, die ebenfalls auf dem eingeschränkten Energiebereich optimiert wurden, dann ergeben sich zwei interessante Aspekte. Erstens, das KK-(5×4)-Strukturmodell beschreibt die experimentellen Daten geringfügig besser als das KK-(5×2)-Strukturmodell, was ausschließlich an dem zusätzlichen Si-Adatom liegt, da dieses Atom mit seiner x -, y - und z -Koordinate innerhalb der Einheitszelle den einzigen Unterschied ausmacht. Zweitens, derselbe Fall ist für das EBH-Modell eingetreten. Das EBH-(5×2)-Strukturmodell gibt die experimentellen Daten schlechter wieder als das EBH-(5×4)-Strukturmodell. Dies liegt ebenfalls an dem zusätzlichen Si-Adatom im Vergleich zur (5×2)-Einheitszelle und verdeutlicht zudem auch, dass das eigentliche EBH-Modell mit einer (5×4)-Einheitszelle entwickelt wurde. Vielmehr interessanter wäre ein Vergleich mit einem SB-(5×4)-Strukturmodell gewesen, um das SB-Modell gegenüber dem KK-Modell bei Winkel 3 noch ein wenig besser abzugrenzen, aber in der Literatur existiert kein solches Modell.

10.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Si(111)-(5×2)-Au

Zielsetzung des Kapitels war die Untersuchung der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion, die sich bei einer Au-Bedeckung im Bereich von 0.60 bis 0.70 ML auf einem zuvor gesäuberten Si(111)-Substrat ausbildet, hinsichtlich der atomaren Struktur mit LEED und LEED-IV. Dabei wurde versucht die in der Literatur existierenden und heftig diskutierten Strukturmodelle einzugrenzen. Aus einer ersten Betrachtung der aufgenommenen LEED-Bilder bei einer kinetischen Energie von 83 eV ließ sich auf die Ausbildung von drei Rotationsdomänen auf der Oberfläche schließen. Die Rotationsdomänen waren dabei jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht. Eine Simulation des erhaltenen Beugungsbildes im reziproken Raum mit einem geeigneten Programm zeigte, dass die Beiträge zu den Beugungsreflexen, die zwischen den (1×1)-Hauptreflexen lagen und mit einer (5×1)-Überstruktur beschrieben werden konnten, jeweils aus zwei Domänen hervorgerufen werden. Dabei handelte es sich um Beiträge aus einer Rotationsdomäne und um Beiträge aus der zugehörigen Spiegeldomäne, die durch die Spiegelung an einer Ebene senkrecht zu den Au-Ketten und unter Berücksichtigung einer Spiegelebene des Si(111)-Substrats gebildet wurde. In einer theoretischen Behandlung sollten daher neben den drei Rotationsdomänen ihre zugehörigen Spiegeldomänen zusätzlich berücksichtigt werden, so dass insgesamt sechs Domänen (drei Rotationsdomänen und drei Spiegeldomänen) betrachtet werden müssen. Durch die ×5-Periodizität in den LEED-Bildern mit ihren scharfen Beugungsreflexen, die zusätzlich auf einem niedrigen Untergrund lagen, konnte auf eine starke Korrelation zwischen den einzelnen Au-Ketten, die durch eine Si-Honigwabenstruktur getrennt sind, geschlossen werden.

Außerdem existierten in den LEED-Bildern sogenannte Streifen auf halbem Weg zwischen den scharfen (5×1)-Beugungsreflexen, die mit einer ×2-Periodizität beschrieben werden konnten und von einer schwachen Korrelation entlang den Au-Ketten hervorgerufen werden. Durch die ×5-Periodizität einerseits und die ×2-Periodizität andererseits ist eine (5×2)-Einheitszelle nötig, um die atomare Struktur der Au-Ketten auf dem Si(111)-Substrat zu beschreiben. In einer Simulation des Beugungsbildes bestanden diese Streifen aus einzelnen nahe beieinanderliegenden Beugungsreflexen. Diese Reflexe stammten dabei ebenfalls von einer Rotationsdomäne und der zugehörigen Spiegeldomäne, deren Beugungsreflexe jedoch nicht mit den Reflexen einer Rotationsdomäne aufeinander fallen und durch eine gewisse Unordnung, die zum Teil durch die unregelmäßig angeordneten Si-Adatome mit einer Bedeckung von 0.05 ML auf der Oberfläche verursacht werden. Für das zusätzliche Verschmieren der Beugungsreflexe in Richtung der ×5-Periodizität sind jedoch nicht alleine die Si-Adatome verantwortlich zu machen, sondern auch eine zufällige Anordnung der (5×2)-Einheitszellen der Au-induzierten Rekonstruktion, die wenn man RTM-Aufnahmen glauben mag, jeweils in der Phase um eine halbe Überstruktureinheitszelle gegeneinander verschoben sind.

Aus den bei drei unterschiedlichen Winkeln aufgenommenen Energieserien im Bereich von 31 bis 250 eV konnten die experimentellen IV-Kurven mithilfe eines eigens dafür geschriebenen Programms extrahiert werden, wobei nur die Beugungsreflexe berücksichtigt wurden, die mit einer (5×1)-Einheitszelle beschrieben werden können. Jede Energieserie stammt dabei von einer anderen Stelle auf der Probe und gibt daher Aufschluss über eine homogen bedeckte Probe und erhöht gleichzeitig die Zuverlässigkeit bei der Suche nach dem korrekten Strukturmodell, das die beobachteten energieabhängigen Intensitätsmodulationen in den zugehörigen IV-Kurven am besten wiedergibt. Ein Vergleich zwischen den mit dem Programm CLEED berechneten IV-Kurven und den einzelnen aus dem Experiment extrahierten IV-Kurven der drei aufgenommenen Winkel lieferte stets die gleiche Reihenfolge des R-Faktors nach Pendry, wie verlässlich die einzeln betrachteten Strukturmodelle sind. Dabei wurde zwischen den prominentesten Strukturmodellen, die in der Literatur diskutiert werden, verglichen. Zu den Strukturmodellen zählten das AN1-Modell [30], das AN-Modell [32], das EBH-Modell [29], das KK-Modell [31] und schließlich noch das vor wenigen Jahren entwickelte SB-Modell [33]. Die auf einem eingeschränkten Energiebereich zwischen 31 und 150 eV erzielte Reihenfolge der R_p -Faktoren lautete folgendermaßen:

$$\text{Winkel 1: } R_{\text{P}}^{\text{AN}} > R_{\text{P}}^{\text{AN1}} > R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

$$\text{Winkel 2: } R_{\text{P}}^{\text{AN}} > R_{\text{P}}^{\text{AN1}} > R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

$$\text{Winkel 3: } R_{\text{P}}^{\text{AN}} > R_{\text{P}}^{\text{AN1}} > R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} \geq R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

Mit den jeweils kleinsten R-Faktoren nach Pendry von $R_{\text{P}}^{\text{KK,W1}} = 0.1750$ (Winkel 1), $R_{\text{P}}^{\text{KK,W2}} = 0.2033$ (Winkel 2) und $R_{\text{P}}^{\text{KK,W3}} = 0.2571$ (Winkel 3) war das KK-Modell stets das beste Modell, das die experimentellen Daten innerhalb der dynamischen Streutheorie am wahrscheinlichsten beschreibt. Lediglich beim größten aufgenommenen Winkel konnte das SB-Modell nicht aus der Suche nach der optimalen Modellgeometrie ausgegrenzt werden.

Auf dieser Grundlage konnten die Modelle mit den größten R_{P} -Werten über das Ausschlusskriterium von Pendry aus der erweiterten Suche auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich für die drei Winkel ausgegrenzt werden. Dabei handelte es sich um das AN1-Modell und das AN-Modell. Eigentlich konnte hier bereits schon das EBH-Modell ausgegrenzt werden, aber da es eigentlich innerhalb der (5×4)-Einheitszelle seine volle Gültigkeit besitzt, wurde es in den engeren Kreis der betrachteten Modelle auf dem komplett aufgenommenen Energiebereich in Betracht gezogen.

Für den ausgedehnten Energiebereich von 31 bis 250 eV ergab sich folgende Reihenfolge für die R_{P} -Faktoren der einbezogenen Modelle:

$$\text{Winkel 1: } R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

$$\text{Winkel 2: } R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

$$\text{Winkel 3: } R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{SB}} \geq R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

Mit den kleinsten R-Faktoren nach Pendry von $R_{\text{P}}^{\text{KK,W1}} = 0.2633$ (Winkel 1), $R_{\text{P}}^{\text{KK,W2}} = 0.3326$ (Winkel 2) und $R_{\text{P}}^{\text{KK,W3}} = 0.4489$ (Winkel 3) war das KK-Modell stets das beste Modell, das die experimentellen Daten innerhalb der dynamischen Streutheorie am wahrscheinlichsten beschreibt. Lediglich bei der Energieserie, die beim größten Winkel aufgenommen wurde, konnte zwischen dem KK-Modell und dem SB-Modell kein Unterschied festgestellt werden. Eine Betrachtung der relativen Verschiebungen der einzelnen Au- und Si-Atome innerhalb der (5×2)-Einheitszelle bestätigte die aus DFT-Rechnungen stammenden Atomkoordinaten, wobei lediglich kleinere Abweichungen im Bereich von $\pm 0.4 \text{ \AA}$ gefunden werden konnten. Innerhalb der einzelnen Fehlerbalken aus den Berechnungen zu LEED-IV sind diese Atomkoordinaten mit den Koordinaten, die bereits in anderen Veröffentlichungen verwendet wurden, vereinbar. Eine Betrachtung der Abstände zwischen den einzelnen Atomen innerhalb einer Lage bzw. innerhalb von aufeinander folgenden Lagen verdeutlichte die Umstrukturierung der Oberflächenatome aufgrund des Aufdampfens von Au-Atomen auf die saubere Si(111)-Oberfläche.

Eine explizite Berücksichtigung der Si-Adatome auf der Oberfläche innerhalb einer (5×4)-Einheitszelle liefert vergleichbare Resultate, wie es bereits bei den Modellen mit einer strikten (5×2)-Periodizität der Fall war. Ein Vergleich wurde lediglich mit Daten, die mit dem Winkel 1 auf dem eingeschränkten Energiebereich zwischen 31 und 150 eV aufgenommen wurden, durchgeführt. Es ergab sich eine Reihenfolge der R_{P} -Faktoren für die mit einer (5×4)-Periodizität existierenden Strukturmodelle von:

$$\text{Winkel 1: } R_{\text{P}}^{\text{AN}} > R_{\text{P}}^{\text{EBH}} > R_{\text{P}}^{\text{KK}}$$

Dabei wird das KK-Modell mit seinem Wert für den R-Faktor nach Pendry von $R_P^{KK,W1} = 0.1740$ klar bevorzugt und die anderen beiden in die Struktursuche einbezogenen Modelle konnten über das Ausschlusskriterium nach Pendry ausgeschlossen werden.

Kapitel

11

Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion mittels LEED-IV

Inhalt

11.1 Probenpräparation	215
11.2 LEED-Bilder der drei Winkel	216
11.3 Strukturmodelle für Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn	218
11.4 LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien	220
11.4.1 Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven	221
11.4.2 Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter	222
11.4.3 IV-Analyse an den ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Modellen bis 150 eV bei Winkel 1	225
11.4.4 IV-Analyse an den ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Modellen bis 260 eV	229
11.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zu Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn	236

In den vergangenen Jahrzehnten wurde mittels experimenteller und theoretischer Charakterisierungsmethoden intensiv an kritischen Phänomenen, die an Oberflächen in niedrigdimensionalen System oftmals mit einem strukturellen Phasenübergang einhergehen, geforscht. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Adsorption von Metallatomen der III. (Al, Ga, In) und der IV. Gruppe (Sn, Pb) des Periodensystems der Elemente im Bereich von sub-ML auf Si(111)- oder Ge(111)-Substratoberflächen gelegt. Bei der Adsorption von Sn-Atomen bilden sich in Abhängigkeit von dem Bedeckungsgrad und der Temperatur auf den Si(111)- und Ge(111)-Substraten verschieden geordnete Oberflächenrekonstruktionen aus, deren Oberflächeneinheitenzellen sich in der Größe und der Orientierung in Bezug auf das darunterliegende Substrat unterscheiden [401, 402]. Von großem wissenschaftlichen Interesse hat sich dabei die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion hervor getan, die auf dem Si(111)-Substrat im Jahr 1964 von P. Estrup *et al.* [403] erstmals bei der Abscheidung von Sn-Atomen beobachtet wurde. Die Bildung dieser Rekonstruktion kann dabei als eine nahezu perfekte Realisierung eines auf der Oberfläche in Form von Dreiecken angeordneten Gitters aus Adsorbatatomen angesehen werden und sollte durch diese vergleichsweise einfache Anordnung der Adsorbate die theoretische Behandlung erleichtern, was sich jedoch als falsch erwies, da die Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberfläche ein komplexeres Verhalten aufweist, als es ursprünglich erwartet wurde. Die genaue Sn-Bedeckung, die zur Ausbildung dieser ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion führt, konnte innerhalb der aufgestellten Phasendiagramme auf den Bereich zwischen 1/6 und 1/3 ML bei Raumtemperatur festgelegt werden [401, 402]. In der

Literatur wurde der reinen α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion, die nur bei einer exakten Sn-Bedeckung von $1/3$ ML erhalten wird [402], eine Sonderrolle zugeschrieben und in vergangenen Jahren wurde sie mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden hinsichtlich der strukturellen und der elektronischen Eigenschaften ausgiebig charakterisiert.

In darauffolgenden Jahren konnte mit unterschiedlichen Adsorbataatomen und unterschiedlichen Substraten die Klasse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktionen erweitert werden. Seit der Entdeckung eines reversiblen strukturellen Phasenübergangs bei einer Bedeckung von $1/3$ ML an Sn-Atomen auf einer Ge(111)-Oberfläche von einer Phase mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität bei Raumtemperatur zu einer Phase mit (3×3) -Periodizität bei tiefen Temperaturen [35, 36, 404] stieg das Interesse an sogenannten α - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phasen in der Forschung zu kritischen Phänomene erneut an. Dieser in der Temperatur reversible strukturelle Phasenübergang konnte daraufhin an anderen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktionen mit der Beteiligung von (Sn, Pb, In, Al, Ga)-Atomen ebenfalls nachgewiesen werden. Insbesondere stellte man sich die Frage, durch welche vorherrschenden Mechanismen dieser Phasenübergang hervorgerufen wird. Die treibende Kraft des Phasenübergangs ist bis heute noch nicht endgültig geklärt, aber ihm wurden verschiedene Phänomene zugeschrieben, wie Ladungsdichtewellen an der Oberfläche [35, 36], Substitutionseffekte [37, 42–45] sowie temperaturabhängige dynamische Fluktuationen [46–50]. Während die Ge(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche den reversiblen strukturellen Phasenübergang bei einer Temperatur von ≈ 120 K zeigte, konnte bisher bei der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche kein vergleichbarer Phasenübergang bis zu tiefen Temperaturen von 4 K nachgewiesen werden, obwohl die strukturellen und elektronischen Gegebenheiten der beiden zweidimensionalen Oberflächensysteme sehr ähnlich sind [35, 36, 43, 46–48, 405–419].

Die ausgebildete Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion wurde bereits mit Röntgenbeugung (XRD) hinsichtlich der atomaren Struktur untersucht [51], wobei sich die Sn-Adatome auf T_4 -Gitterplätzen direkt über einem Si-Atom aus der zweiten Lage des Si(111)-Substrats energetisch günstig anlagern. An der Korrektheit des aufgestellten Strukturmodells wurde nie gezweifelt, da sich insbesondere die beobachteten Phänomene der elektronischen Eigenschaften der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche mit diesem Modell erklären ließen. Weitere Untersuchungen an der komplexen Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche mit der niederenergetischen Ionenstreu-spektroskopie (ICISS) und der Rastertunnelspektroskopie (RTM) [53] sowie der Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED) [52] bestätigten die erhaltenen strukturellen Eigenschaften aus dem Röntgenbeugungsexperiment, jedoch mit unterschiedlichen Abständen zwischen den adsorbierten Sn-Atomen und dem darunterliegenden Si(111)-Substrat. Ein Vergleich mit der ebenfalls aus Röntgenbeugung erhaltenen atomaren Struktur der Ge(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion lieferte ein strukturell sehr ähnliches Ergebnis [34]. Die Antwort auf die Frage, wieso bei der Ge(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Oberfläche trotz der strukturellen Ähnlichkeit ein in der Temperatur reversibler struktureller Phasenübergang beobachtbar ist und bei der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche hingegen keine Anzeichen eines derartigen Phasenübergangs vorhanden sind, blieb bisher offen.

Um einen tieferen Einblick in die atomare Struktur der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche zu bekommen und das erhaltene Strukturmodell aus den zuvor genannten unterschiedlichen Analysemethoden [51–53] zu bestätigen oder zu verwerfen, wurde in dieser Arbeit eine Probe, die im LEED die reine α - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zeigt, hergestellt und mittels LEED und der Methode LEED-IV untersucht. Die nötigen experimentellen Aspekte zur reproduzierbaren Herstellung der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion mit einer geringen Anzahl an Oberflächendefekten werden in Abschnitt 11.1 erläutert. Um darüber hinaus eine detaillierte LEED-IV-Analyse durchführen zu können, wurden die erhaltenen LEED-Bilder in Abschnitt 11.2 einer detaillierten Betrachtung unterzogen, um einerseits Rückschlüsse auf die Symmetrie der Beugungsreflexe zu erhalten und andererseits die Qualität der untersuchten Probenoberfläche zu bestimmen. Die in die Auswertung einbezogenen Strukturmodelle, bei denen die Sn-Adatome auf der Probenoberfläche unterschiedliche Adsorptionsplätze innerhalb der rekonstruierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle einnehmen, werden im Abschnitt 11.3 eingeführt. Aufbauend auf den Informationen aus den LEED-Bildern zu unterschiedlichen Einfallswinkeln

der Elektronen werden in Abschnitt 11.4 die verwendeten Startparameter der Struktursuche zusammen mit dem verwendeten Optimierungsverfahren zur Suche nach dem bevorzugten Strukturmodell, das die experimentellen Daten in den theoretischen Simulationen zur dynamischen Streutheorie am besten wiedergibt, vorgestellt. Im selben Abschnitt wird nach der Eingrenzung der in die LEED-IV-Analyse einbezogenen Modelle das bevorzugte Strukturmodell über den R-Faktor nach Pendry präsentiert und die atomaren Verschiebungen sowie die erhaltenen optimierten Bindungsabstände der einzelnen Atome in der gebildeten Überstruktureinheitszelle näher betrachtet. Am Ende des Kapitels wird in Abschnitt 11.5 eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse bezüglich der bevorzugten atomaren Anordnung der Sn- und Si-Atome auf dem $\text{Si}(111)$ -Halbleitersubstrat gegeben.

11.1 Probenpräparation

Die in diesem Kapitel mit LEED und LEED-IV charakterisierte Probe, die im LEED eine $\text{Si}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion aufweist, wurde ebenfalls im Zuge einer weiteren Kooperation in einer UHV-Apparatur des Lehrstuhls für Experimentelle Physik IV der Universität Würzburg von P. Höpfner [54] hergestellt. Zur Präparation und anschließenden Strukturanalyse wurde dieselbe UHV-Kammer verwendet, die bereits zur Bestimmung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)\text{-}(5 \times 2)\text{-Au}$ -Oberflächenrekonstruktion aus dem vorhergehenden Kapitel 10 geführt hat. Die einzelnen Schritte des Herstellungsverfahrens für die in diesem Kapitel untersuchte reine $\alpha\text{-Si}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion, die sich nur bei einer exakten nominellen Sn-Bedeckung von $1/3$ ML ausbildet [402], werden im Folgenden kurz vorgestellt. Eine ausführlichere Beschreibung des Herstellungsverfahrens kann dazu in der Dissertation von P. Höpfner [54] nachgeschlagen werden.

Die Vorbehandlung des $\text{Si}(111)$ -Substrats wurde gemäß dem in Abschnitt 10.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt, um eine saubere $\text{Si}(111)$ -Oberfläche mit einer weitreichend geordneten (7×7) -Oberflächenrekonstruktion mit möglichst wenigen Oberflächendefekten als Ausgangspunkt für die präparierte $\alpha\text{-Sn/Si}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion zu erhalten. Das verwendete mit Sb-Atomen dotierte $\text{Si}(111)$ -Substrat gehörte dabei derselben Lieferung an, wie es bereits bei der Präparation der untersuchten $\text{Si}(111)\text{-}(5 \times 2)\text{-Au}$ -Probe verwendet wurde (vgl. Abschnitt 10.2). Zinn Sn (Reinheit 99.99 %) wurde aus einem gründlich ausgegasteten pyrolytischen Bor-Nitrid-Tiegel mit einem handelsüblichen Elektronenstrahlverdampfer (FOCUS EFM 3s) auf die zuvor erhaltene $\text{Si}(111)\text{-}(7 \times 7)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur aufgedampft. Um dabei eine möglichst genaue und reproduzierbare Kalibrierung der aufgedampften Sn-Menge zu erhalten, wurde vor der Abscheidung der Sn-Atome auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat die Aufdampfzeit über den Frequenzgradienten der verwendeten Quarzmikrowaage bestimmt (vgl. Abschnitt 4.2). Im Anschluss an das Aufdampfen von $1/3$ ML Sn auf $\text{Si}(111)$ wurde die gesamte Probe für 3 min auf eine Temperatur von $T = 970$ K geheizt [420] und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch das Hinzuführen von thermischer Energie können sich die Sn-Atome auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat energetisch günstig anlagern und bilden in diesem Dickenbereich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion aus.

Bei geringfügig höheren Bedeckungen $> 1/3$ ML lassen sich mit steigender Menge an Sn-Atomen laut strukturellem Phasendiagramm aus [402] im LEED zusätzliche $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Beugungsreflexe mit zunehmender Intensität beobachten und bei einer geringfügig kleineren Bedeckung an Sn-Atomen entsteht eine Mischphase aus einer $\gamma\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ - und einer $\alpha\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase. Die beiden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phasen (α und γ) lassen sich bei der Betrachtung von einzelnen LEED-Bildern nur durch einen verschiedenartigen Untergrund auf dem LEED-Schirm unterscheiden, da die $\gamma\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase im Vergleich zur reinen $\alpha\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase einen diffuseren Untergrund im LEED hervorruft [417, 421]. Der Untergrund der $\gamma\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase weist dabei sehr schwache Anzeichen einer (3×3) -Rekonstruktion mit zusätzlich verschwommenen Streifen in einer $\times 3$ -Periodizität auf [417].

Interessanterweise lassen sich die abgeschiedenen Sn-Atome durch ein erneutes Flashen der gesamten Probe vollständig von der Probenoberfläche entfernen [54]. Für den Fall, dass die herge-

stellte Probe zusätzliche Anzeichen einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase auf den LEED-Bildern zeigt, kann daher wie bei der Herstellung der Si(111)-(5×2)-Au-Probe aus Abschnitt 10.2 versucht werden die überschüssigen Adsorbatatome durch vorsichtiges Tempern bei leicht erhöhten Temperaturen von der Oberfläche zu lösen [417], um dementsprechend nur die gewünschte reine α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn-Phase zu erhalten [54].

11.2 LEED-Bilder der drei Winkel

Die anfängliche atomare Anordnung der Si-Atome innerhalb des DAS-Modells [369, 370] beschriebenen (7×7) -Oberflächenrekonstruktion des Si(111)-Substrats aus Abschnitt 10.1 nach dem Flashen (vgl. LEED-Bild in Abbildung 10.1(c)) wird durch das Aufdampfen von ausreichend vielen Sn-Atomen auf das Substrat und einer anschließenden Zufuhr von thermischer Energie verändert. Die beobachtbaren Beugungsreflexe im LEED werden bei der Bildung der reinen Adatom-induzierten Oberflächenrekonstruktion von α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn, die sich wie bereits erwähnt nur bei einer nominellen Sn-Bedeckung von $1/3$ ML ausbildet [402], durch die dreizählige Symmetrie des Si(111)-Substrats begünstigt. Eine Bedeckung von 1 ML ist dabei definiert als die Bedeckung mit einem einzigen Sn-Adatom pro (1×1) -Einheitszelle des darunterliegenden Si(111)-Substrats, so dass bei einer nominellen Sn-Bedeckung von $1/3$ ML nur jeder dritte vom Substrat zur Verfügung gestellte gleichwertige Adsorptionsplatz in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle mit einem Sn-Adatom besetzt wird. Durch die Reduzierung der Anzahl der vorhandenen ungesättigten Bindungen einer ideal terminierten (1×1) -Oberflächeneinheitszelle des Si(111)-Substrats (vgl. Abschnitt 10.1) wird die neu rekonstruierte Oberfläche mit ihren dreizähligen Beugungsreflexen energetisch stabilisiert.

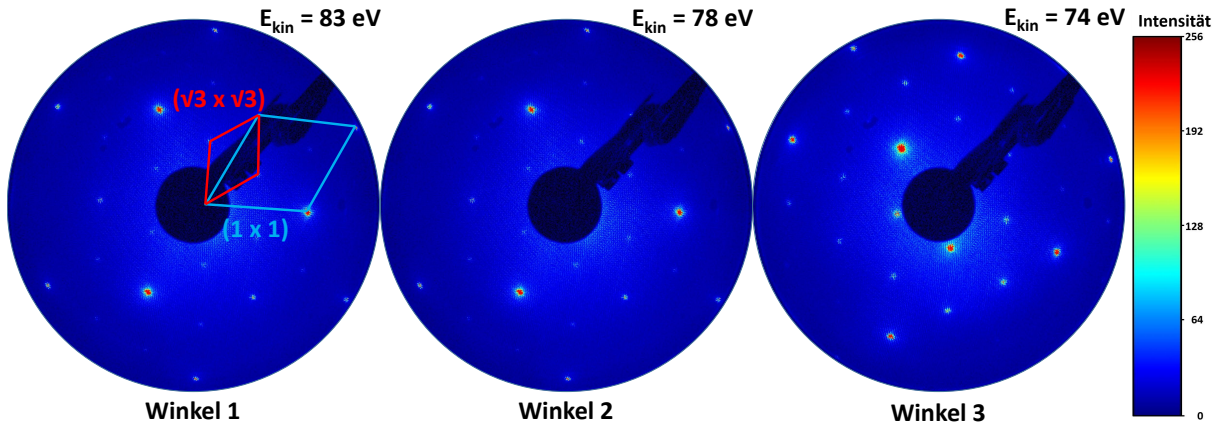


Abbildung 11.1: LEED-Bilder der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion aufgenommen bei drei unterschiedlichen Winkeln und unterschiedlicher Elektronenenergie. Winkel 1: $\vartheta_1 = 1.4^\circ$ und $\varphi_1 = 50.0^\circ$ bei 83 eV, Winkel 2: $\vartheta_2 = 2.4^\circ$ und $\varphi_2 = -35.0^\circ$ bei 78 eV und Winkel 3: $\vartheta_3 = 4.5^\circ$ und $\varphi_3 = -35.0^\circ$ bei 74 eV.

In Abbildung 11.1 sind dazu drei LEED-Bilder der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion bei unterschiedlichen Elektroneneinflussgeometrien auf die Probenoberfläche bei jeweils unterschiedlichen Elektronenenergien und unterschiedlichen Positionen auf der Probe dargestellt. Die Beugungsreflexe der zuvor erhaltenen (7×7) -Rekonstruktion des Si(111)-Substrats (vgl. Abbildung 10.1(c)) sind vollständig verschwunden und nur die dreizähligen (1×1) -Beugungsreflexe des Si(111)-Substrats sind neben den ebenfalls dreizähligen Beugungsreflexen der gebildeten Oberflächenrekonstruktion der Sn-Adatome zu erkennen. In Bezug auf die (1×1) -Einheitszelle des Substrats (vgl. Abbildung 11.1 hellblaues Parallelogramm) ist die rekonstruierte Einheitszelle im reziproken Raum um einen Faktor von $\sqrt{3}$ verkleinert und zusätzlich um einen Winkel von 30° gedreht (vgl. Abbildung 11.1 rotes Parallelogramm). Für die Beschreibung der Einheitszelle im Realraum wird dementsprechend eine um einen Faktor von $\sqrt{3}$ vergrößerte und um einen Winkel von 30° gedrehte Einheitszelle benötigt. Die Überstrukturmatrix \mathcal{M} nach Gleichung

chung (5.6) zur Charakterisierung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Oberflächenrekonstruktionen lässt sich dann dementsprechend wie folgt angeben:

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (11.1)$$

Die LEED-Bilder zeichnen sich zudem mit sehr scharfen Beugungsreflexen auf einem niedrigen Untergrund ab, so dass sich die Sn-Adatome auf der Oberfläche in einer sehr gut geordneten Art und Weise anlagern. Die Bildung des quasi-zweidimensionalen Adsorbatsystems aus den Sn-Adatomen kann daher mit einer langreichweitigen Ordnung und einer sehr geringen Anzahl an Defekten auf der Oberfläche des $\text{Si}(111)$ -Substrats beschrieben werden, wie es für die $\alpha\text{-Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ -Phase erwartet wird [54, 417]. In früheren RTM-Studien an vergleichbaren Sn-induzierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Oberflächenrekonstruktionen auf $\text{Si}(111)$ ließ sich die Defektdichte im Bereich von 2 bis 5 % abschätzen, wobei die Anzahl der Defekte von den gewählten Parametern des verwendeten Herstellungsverfahrens abhängen und insgesamt sechs unterschiedliche Defektarten beobachtet werden konnten [54, 410, 422, 423]. Zu den zwei häufigsten Defekten der in dieser Arbeit angewandten Präparationsschritte aus Abschnitt 11.1 zählen neben den substituierten Si-Atomen an T_4 -Adsorptionsstellen, die um einen Wert von $\approx 1.0 \text{ \AA}$ gegenüber den Sn-Adatomen in die Oberfläche vertikal verschoben sind, auch substituierte Sb-Verunreinigungen, die als Konsequenz der hohen Dotierung der verwendeten $\text{Si}(111)$ -Substrate mit Sb-Atomen entstehen und dabei $\approx 0.2 \text{ \AA}$ vertikal tiefer liegen als die Sn-Adatome [54]. Einige der Sb-Dotieratome diffundieren aus dem Volumen an die Oberfläche und nehmen ebenfalls T_4 -Adsorptionsstellen ein. Bei der geringen Anzahl an vorzufindenden Defekten, die sich zudem eher unregelmäßig auf dem Substrat anordnen, wird die Symmetrie des erhaltenen LEED-Bildes mit seinen sehr scharfen Beugungsreflexen nicht beeinflusst, da die substituierten Defektatome dieselben Gitterplätze einnehmen als es die Sn-Adatome nach der Zufuhr von thermischer Energie vollführen. Die unterschiedlichen Höhen der Defekte und Adsorbataatome auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat sind jedoch in den Intensitätsmodulationen der jeweiligen Reflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie verborgen, sofern eine ausreichende Anzahl an Defekten in einer vergleichsweise langreichweitigen Ordnung vorliegt.

Für die Bestimmung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion mit LEED-IV sind daher die Voraussetzungen mit einer langreichweitigen Ordnung und wenigen Defekten auf der Oberfläche sehr gut erfüllt. Inwieweit sich dabei die angesprochenen Defekte auf die extrahierte Intensität in den einzelnen experimentellen IV-Kurven auswirkt, kann in den IV-Rechnungen mit einer einzigen Einheitszelle nicht abgeschätzt werden. Dazu müsste in den jeweiligen Simulationen der theoretischen IV-Kurven eine wesentlich größere Einheitszelle, die sich aus mehreren unterschiedlichen Einheitszellen mit verschiedenen Adatomen (Sn, Si, Sb) zusammensetzt, berücksichtigt werden. Für die Annahme einer defektfreien $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion muss bei der Berechnung der theoretischen IV-Kurven lediglich eine Domäne berücksichtigt werden, da das darunterliegende $\text{Si}(111)$ -Substrat und die rekonstruierte Oberfläche mit den Sn-Atomen die gleiche Symmetrie C_{3v} aufweisen. Bei ungleicher Symmetrie wäre eine detailliertere Analyse von verschiedenen Rotations- und Spiegeldomänen nötig gewesen, wie es im vorangegangenen Kapitel 10 anhand der $\text{Si}(111)-(5 \times 2)\text{-Au}$ Oberflächenrekonstruktion explizit durchgeführt wurde. Die LEED-Bilder in Abbildung 11.1 lassen sich jeweils durch eine Rotation um einen Winkel von 120° in sich selbst überführen, wie es bei der Struktur der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche in Abbildung 10.1 auch schon der Fall war. Im Programm CLEED zur Simulation der theoretischen IV-Kurven könnte zwar eine explizite Betrachtung von drei Rotationsdomänen, die jeweils um einen Winkel von 120° gedreht sind, vorgenommen werden, aber im vorliegenden Fall der Sn-induzierten Oberflächenrekonstruktion würde dies für jede der drei Domänen zu keinen neuen Erkenntnissen führen, so dass von einer Einbeziehung von unterschiedlichen Rotationsdomänen abgesehen wurde. Gleichzeitig konnte dadurch die nötige Rechenzeit für die einzelnen Iterationsschritte minimiert werden.

11.3 Strukturmodelle für Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn

Auf einer ideal terminierten Si(111)-(1×1)-Oberfläche, die in den Abbildungen 11.2(a) und (b) in der Drauf- und der Seitenansicht gezeigt ist, existieren prinzipiell unterschiedliche Möglichkeiten, wie sich Adatome im sub-ML Bereich energetisch günstig anlagern können und dabei die Anzahl der ungesättigten Bindungen der Si-Atome an der Oberfläche reduzieren. Bisher wurden bei den in der Literatur beschriebenen Strukturanalysen von Adatom-induzierten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächenrekonstruktionen auf Si(111)-Substraten lediglich T₄-, H₃- und T₁-Gitterplätze, die von den Adatomen eingenommen werden, in Erwägung gezogen [51–53, 424–426]. Ein weiterer Schlüssel für das strukturelle Verständnis des komplexen Verhaltens der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion könnte neben den unterschiedlichen strukturellen Adsorptionsplätzen auch in den vertikalen Abständen zwischen dem Sn-Adatom in der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Einheitszelle und dem darunterliegenden Si(111)-Substrat liegen. Da die Methode LEED-IV sensitiver auf atomare Auslenkungen in z -Richtung als auf vergleichbare Auslenkungen in x - und y -Richtung ist, bietet die in diesem Kapitel angewandte Charakterisierungsmethode einen Vorteil gegenüber der oftmals zur Strukturauflösung verwendeten Methode der Röntgenbeugung (XRD), um in diesem Zusammenhang bei derselben Adsorptionsstelle zwischen unterschiedlichen Adsorbathöhen zu unterscheiden. Außerdem wäre theoretisch denkbar, dass die Adsorption von Sn-Atomen zu Fehlstellen in dem darunterliegenden Si(111)-Substrat führen, was bisher in der Literatur zu ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Oberflächenrekonstruktionen noch nicht berücksichtigt wurde und anhand eines Modells in dieser Arbeit zum ersten in Betracht gezogen wurde.

Die unterschiedlich in der Energie begünstigten Adsorptionsstellen, die gleichzeitig die möglichen Strukturmodelle für die Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion darstellen, sind in den Abbildungen 11.2(c) - (n) gezeigt. Neben einer (1×1)-Einheitszelle des idealisierten Si(111)-Substrats in blau sind in den Darstellungen der verschiedenen atomaren Strukturen im Realraum die Dimensionen einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- in grau und einer zusätzlichen (3×3)-Einheitszelle in grün angegeben. Die zuletzt genannte Einheitszelle würde im Fall eines in der Temperatur reversiblen strukturellen Phasenübergangs (($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° \longleftrightarrow (3×3)) zur Beschreibung der atomaren Struktur, bei der 2/3 der Sn-Adatome in der (3×3)-Einheitszelle um einen Wert von 0.2 bis 0.5 Å gegenüber den restlichen 1/3 der Sn-Adatomen hervorstehen, benötigt werden.

Die prinzipiell möglichen Strukturmodelle mit unterschiedlichen Sn-Adsorptionsplätzen lassen sich dabei in zwei Klassen unterteilen. Zum einen können sich die Sn-Adsorbatatome direkt auf der Oberfläche anordnen und zum anderen besteht die Möglichkeit, dass die Sn-Atome durch die Zufuhr von thermischer Energie in das Si(111)-Substrat eingebettet werden und dabei in gewisser Weise eine Oberflächenlegierung bilden. Welche der beiden Möglichkeiten dabei bevorzugt wird, hängt von der nominellen Sn-Bedeckung ab. Ausgehend vom strukturellen Phasendiagramm für unterschiedliche Sn-Bedeckungen bei Raumtemperatur aus [402] beginnt ab einer nominellen Sn-Bedeckung von 1/6 ML die Bildung einer γ -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase. Diese verdünnte Phase kann als eine Oberflächenlegierung von Si_xSn_{1-x}/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° mit $0.5 \geq x \geq 0$ angesehen werden, wobei neben den Sn-Atomen auch Si-Atome auf sogenannten T₄-Adsorptionsplätzen sitzen und die Sn-Atome gegenüber den Si-Atomen geringfügig aus der Oberfläche hinausragen [411, 427, 428]. Bei einer weiteren kontinuierlichen Erhöhung der Sn-Bedeckung zwischen 1/6 ML und 1/3 ML bildet sich eine Zwischenphase aus, die sich aus einer Koexistenz der γ - und der α -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase zusammensetzt. An der Obergrenze der Sn-Bedeckung von 1/3 ML für die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase formiert sich die reine α -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase, deren Sn-Adatome nicht mehr mit dem Si(111)-Substrat legieren, sondern sich energetisch günstige Adsorptionsplätze auf der Oberfläche suchen [402]. Die atomare Struktur der α -($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Phase wurde dazu bereits mit XRD, RHEED, RTM und ICISS untersucht [51–53]. Dabei nahmen die Sn-Adatome sogenannte T₄-Gitterplätze auf der Si(111)-Oberfläche ein und die strukturellen Relaxationen der Si-Atome des darunterliegenden Si(111)-Substrats ließen sich bis zur sechsten Si-Lage nachverfolgen.

Die in der folgenden Analyse der aufgenommenen LEED-IV-Daten betrachteten unterschiedlichen Strukturmodelle für die Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion werden

zusammen mit der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur der einzelnen Modelle mit ihren jeweiligen Adsorptionsplätzen der Sn-Atome auf dem $\text{Si}(111)$ -Substrat im Folgenden kurz vorgestellt:

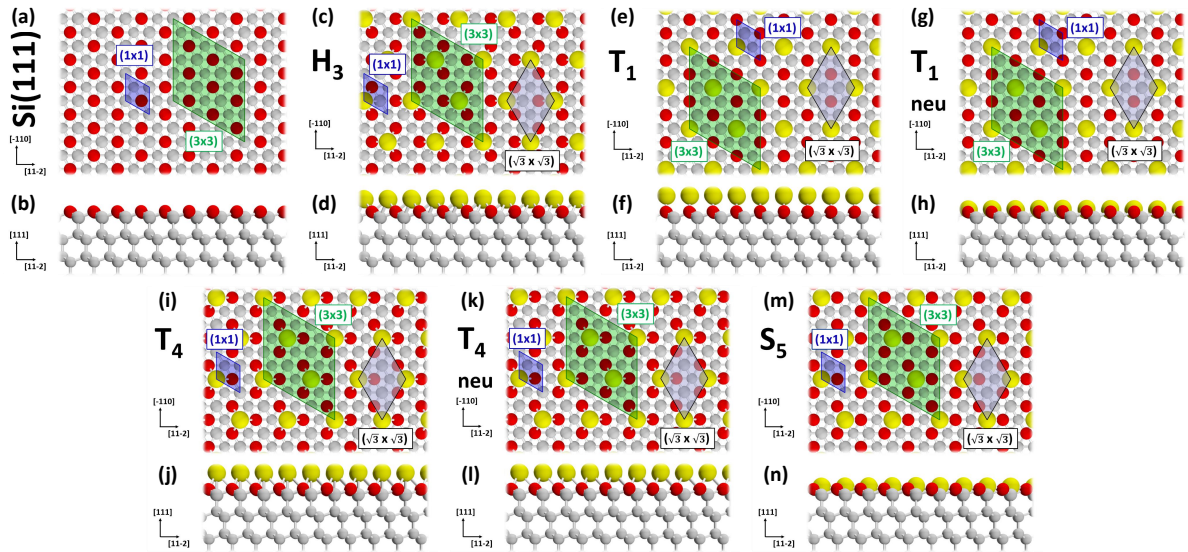


Abbildung 11.2: Darstellung der jeweiligen Drauf- und Seitenansicht der in die LEED-IV-Analyse einbezogenen Modelle zur Aufklärung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberfläche zusammen mit einer ideal terminierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche. (a) und (b) saubere ideal terminierte $\text{Si}(111)$ -Oberfläche. (c) und (d) Sn-Atom auf H_3 -Position. (e) und (f) Sn-Atom auf T_1 -Position. (g) und (h) Sn-Atom auf T_1neu -Position. (i) und (j) Sn-Atom auf T_4 -Position. (k) und (l) Sn-Atom auf T_4neu -Position. (m) und (n) Sn-Atom auf S_5 -Position. Die Sn-Atome der jeweiligen Struktur werden durch gelbe Kugeln, die Si-Atome der ersten Atomlage durch rote und schließlich noch die Si-Atome aus tiefer liegenden Atomlagen durch graue Kugeln repräsentiert. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Atomen ist die Dimension der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle in grau, die (3×3) -Einheitszelle in grün und die (1×1) -Einheitszelle in blau im Realraum angegeben.

- **H_3 -Modell:** Im H_3 -Modell besetzt das einzelne Sn-Adatom in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle einen von drei möglichen dreifach-koodinierten H_3 -Adsorptionsplätzen direkt über einem Si-Atom aus der vierten Si-Lage des zugrundeliegenden ideal terminierten $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Substrats. Das Sn-Atom befindet sich dabei in der Vertiefung, die von den Si-Atomen der ersten (rote Atome in der Abbildung) und der zweiten Siliziumschicht (graue Atome) gebildet werden. Die atomare Anordnung der Sn- und der Si-Atome für dieses Modell ist in einer Drauf- und einer Seitenansicht in den Abbildungen 11.2(c) und (d) dargestellt. Der H_3 -Adsorptionsplatz stellt neben dem T_4 -Adsorptionsplatz den am weit verbreitetsten Adsorptionsplatz für Abscheidungen von Metallatomen im sub-ML Bereich auf $\text{Si}(111)$ -Substrate dar.
- **T_1 -Modell:** Im T_1 -Modell besetzt das einzige Sn-Adatom in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle einen von drei möglichen einfach-koodinierten T_1 -Adsorptionsplätzen, die direkt über einem Si-Atom aus der obersten bzw. der ersten Si-Atomlage (rote Atome) liegen. Das Sn-Adatom verringert dabei die in einer ideal terminierten $\text{Si}(111)$ -Oberfläche vorhandene Anzahl der ungesättigten Bindungen um den Wert eins pro $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle. Eine Drauf- und eine Seitenansicht der atomaren Anordnung der Sn- und Si-Atome für dieses Modell wird dazu in den Abbildungen 11.2(e) und (f) bereitgestellt. Im DAS-Modell [369, 370] zur Beschreibung der atomaren Anordnung der Si-Atome bei der $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Oberflächenrekonstruktion nehmen beispielsweise sechs sogenannte Si-Restatome einen T_1 -Adsorptionsplatz ein, wobei jedoch die Anzahl der ungesättigten Bindungen nicht reduziert wird (vgl. rote Restatome in den Abbildungen 10.1(a) und (b)).
- **T_1neu -Modell:** Eine erste Möglichkeit der Bildung einer Oberflächenlegierung wird im

T_1 neu-Modell in den Abbildungen 11.2(g) und (h), in denen eine Drauf- und eine Seitenansicht der atomaren Struktur des Modells gezeigt ist, verwirklicht. Das einzige Sn-Adatom in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle ersetzt dabei das in einer ideal terminierten Si(111)-(1×1)-Einheitszelle an dieser Stelle sitzende Si-Adatom, so dass das Sn-Adatom in die Struktur des Substrats eingebettet wird. Dabei wird in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle jeweils nur einer von drei möglichen Plätzen von einem Sn-Atom besetzt, die anderen beiden gleichwertigen Plätze werden durch Si-Atome aufgefüllt.

- **T_4 -Modell:** Im T_4 -Modell, deren atomare Struktur in den Abbildungen 11.2(i) und (j) in einer Drauf- und einer Seitenansicht gezeigt ist, besetzt das einzelne Sn-Adatom in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle einen von drei möglichen vierfach-koordinierten T_4 -Adsorptionsplätzen, die direkt über einem auf einem S_5 -Platz sitzenden Si-Atom aus der zweiten Si-Lage des Si(111)-Substrats liegen. Das Sn-Adatom ist an dieser Stelle an drei Si-Atome der ersten Si-Substratschicht gebunden. Außerdem kann an dieser Adsorptionsstelle das Sn-Adatom zusätzlich mit dem zwei Lagen darunterliegenden Si-Atom wechselwirken und somit die Oberflächenenergie einer ungesättigten Bindung der ideal terminierten Si(111)-(1×1)-Einheitszelle vermindern. Bei einer (7×7)-Rekonstruktion des Si(111)-Substrats nehmen beispielsweise alle Si-Adatome im DAS-Modell [369, 370] einen T_4 -Adsorptionsplatz ein, um die vorhandene Anzahl an ungesättigten Bindungen zu reduzieren (vgl. blaue Adatome in den Abbildungen 10.1(a) und (b)). Aus früheren Experimenten zur Bestimmung der atomaren Struktur der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion wurde dem Sn-Adatom ein T_4 -Adsorptionsplatz innerhalb einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle zugewiesen [51–53], so dass dieses Modell die wahrscheinlichste atomare Anordnung der Sn- und Si-Atome für die in diesem Kapitel untersuchte Oberflächenrekonstruktion darstellt und mit der LEED-IV-Analyse bestätigt werden sollte.
- **T_4 neu-Modell:** Im T_4 neu-Modell nimmt das Sn-Adatom ebenfalls einen von drei möglichen vierfach-koordinierten T_4 -Adsorptionsplätzen ein, aber im Vergleich zum zuvor beschriebenen T_4 -Modell wurde ein Si-Atom des ideal terminierten Si(111)-Substrats pro $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle, das an einer S_5 -Adsorptionsstelle sitzen würde, entfernt. Dabei handelt es sich um das Si-Atom, das im Fall des T_4 -Modells aus der zweiten Lage mit den Sn-Adatom wechselwirken kann. Die strukturelle Anordnung der Sn- und Si-Atome in diesem Modell ist in einer Drauf- und einer Seitenansicht in den Abbildungen 11.2(k) und (l) dargestellt. Aus der dargestellten Perspektive der atomaren Anordnung lässt sich kein Unterschied zwischen dem T_4 - und dem T_4 neu-Modell feststellen, da die Si-Fehlstellen unter den Sn-Atomen durch die vorhandenen Si-Atome der zweiten Substratschicht verdeckt werden. Mit diesem Modell wird zudem erstmals die Auswirkung einer Si-Fehlstelle in einem ideal terminierten Si(111)-Substrat mit LEED-IV untersucht.
- **S_5 -Modell:** Im S_5 -Modell wird neben dem bereits erwähnten T_1 neu-Modell eine zweite Möglichkeit zur Bildung einer Oberflächenlegierung bereitgestellt, bei der die Sn-Atome in die Struktur einer ideal terminierten Si(111)-(1×1)-Oberfläche eingebettet werden. Die atomare Anordnung der Sn- und Si-Atome ist dazu in einer Drauf- und einer Seitenansicht in den Abbildungen 11.2(m) und (n) gezeigt. Das Sn-Atom wird dabei an eine von drei möglichen vierfach-koordinierten S_5 -Adsorptionsstellen innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle angelagert. Das an dieser Stelle vorher sitzende Si-Atom der ideal terminierten Si(111)-(1×1)-Oberfläche wurde wie bei dem T_4 neu-Modell zuvor dementsprechend entfernt. An dieser Stelle ist das Sn-Atom an vier Si-Atome gebunden.

11.4 LEED-IV-Analyse an den drei Energieserien

Zur quantitativen Bestimmung der atomaren Anordnung der Sn- und Si-Atome innerhalb der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion wurde die oberflächensensitive Methode

LEED-IV angewendet. Anhand den aus dem vorangegangenen Abschnitt 11.3 vorgestellten unterschiedlichen Strukturmodellen, bei denen die Sn-Atome verschiedene Adsorptionsplätze einnehmen, wurden mit dem Programm CLEED theoretische IV-Kurven generiert und mit den aus dem Experiment extrahierten IV-Kurven über den R-Faktor nach Pendry R_P (vgl. Abschnitt 5.3.3) verglichen. Das präferierte Strukturmodell, das die markanten Intensitätsmodulationen der IV-Kurven in Abhängigkeit von der Energie aus dem Experiment am besten wiedergibt, spiegelt sich dabei im Modell mit dem kleinsten R_P -Faktor wider.

Bevor jedoch ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie durchgeführt werden kann, müssen die experimentellen IV-Kurven aus den einzelnen LEED-Bildern extrahiert werden und dabei können zusätzliche Parameter, die bei den LEED-IV-Berechnungen als Startparameter dienen, aus geometrischen Überlegungen oder aus vergleichbaren Veröffentlichungen bezüglich der Strukturanalyse gewonnen werden. Zu den Startparametern zählen neben den geometrischen Parametern der x -, y - und z -Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle eines jeden betrachteten Modells auch nicht-geometrische Parameter. Die nicht-geometrischen Parameter setzen sich aus dem Azimut- und dem Polarwinkel ϑ_i und φ_i einer jeden betrachteten Energieserie, dem optischen Potenzial $v_{o,r}$ und $v_{o,i}$, den thermischen Fluktuationen Δr_{Sn} und Δr_{Si} der Sn- und Si-Atome um ihre Gleichgewichtslage und der zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven eingehenden Anzahl l_{max} der Streuphasen δ_l zusammen. Auf die Bestimmung der Startparameter wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen. Außerdem werden die einzelnen Optimierungsschritte zur Aufklärung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion vorgestellt.

11.4.1 Datenauswahl - experimentelle IV-Kurven

Zur Strukturaufklärung der $\alpha\text{-Si}(111)\text{-}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion wurden hintereinander bei insgesamt drei ausgewählten Elektroneneinfallswinkeln LEED-Bilder im Energiebereich von 40 bis 260 eV in Schritten von 1 eV aufgenommen. Die an unterschiedlichen Positionen auf der hergestellten Probenoberfläche aufgenommenen Energieserien ermöglichen durch die Wahl der drei unterschiedlichen Einfallswinkel und dem damit verbundenen größeren Energiebereich der in den Vergleich eingehenden experimentellen IV-Kurven mit den theoretisch berechneten IV-Kurven eines jeden Modells ein aussagekräftigeres Ergebnis bezüglich der zu bevorzugenden Modellgeometrie.

Im Folgenden werden die drei Energieserien, wie es bereits bei der Bestimmung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)\text{-}(5 \times 2)\text{-Au}$ Oberflächenrekonstruktion aus dem Kapitel 10 angewendet wurde, getrennt voneinander betrachtet, um eine homogene Sn-Bedeckung auf der gesamten Probe nachzuweisen, indem für alle drei Winkel dasselbe Modell den kleinsten R_P -Faktor annehmen sollte. Ein weiterer Vorteil der unabhängigen Betrachtung der drei Energieserien ist in den Unzulänglichkeiten der dynamischen Streutheorie bei großen Einfallswinkeln begründet. Die Näherung des Muffin-tin-Potenzials zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven für nicht-normalem Elektroneneinfall ist in der Regel geringfügig schlechter als für exakt senkrechten Elektroneneinfall auf die Probe, so dass den Daten, die bei kleinen Azimutwinkeln gewonnen werden eine größere Beachtung zukommen sollte. Im Gegensatz dazu kann bei Experimenten mit nicht-senkrechttem Elektroneneinfall, der zu einer Erhöhung der Parallelimpulsüberträge führt, die Empfindlichkeit auf laterale Struktureigenschaften gesteigert werden.

Zur Extraktion der energieabhängigen Intensitätsmodulationen der Beugungsreflexe aus den aufgenommenen LEED-Bildern wurde das beschriebene Verfahren aus Abschnitt 5.3.9 auf jeden in den LEED-Bildern sichtbaren Beugungsreflex angewendet. Der Verlauf der einzelnen Beugungsreflexe auf den LEED-Bildern bei Variation der Elektronenenergie ist dazu im reziproken Raum in der Abbildung 11.3 in Abhängigkeit von der jeweiligen x - und y -Pixelkoordinate gezeigt. Dabei wurden neben den experimentellen IV-Kurven der (1×1) -Hauptreflexe auch die IV-Kurven der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Beugungsreflexe jeweils bis zur 2. Ordnung berücksichtigt, um die Gesamtenergiebreite, die sich aus der Summe der einzelnen Energiebereiche, auf denen die einzelnen IV-Kurven existieren, zusammensetzt, zu maximieren. Gleichzeitig wird damit der doppelte Zuverlässigkeitsfaktor R_R über Gleichung (5.29) minimiert und folglich kann zwischen

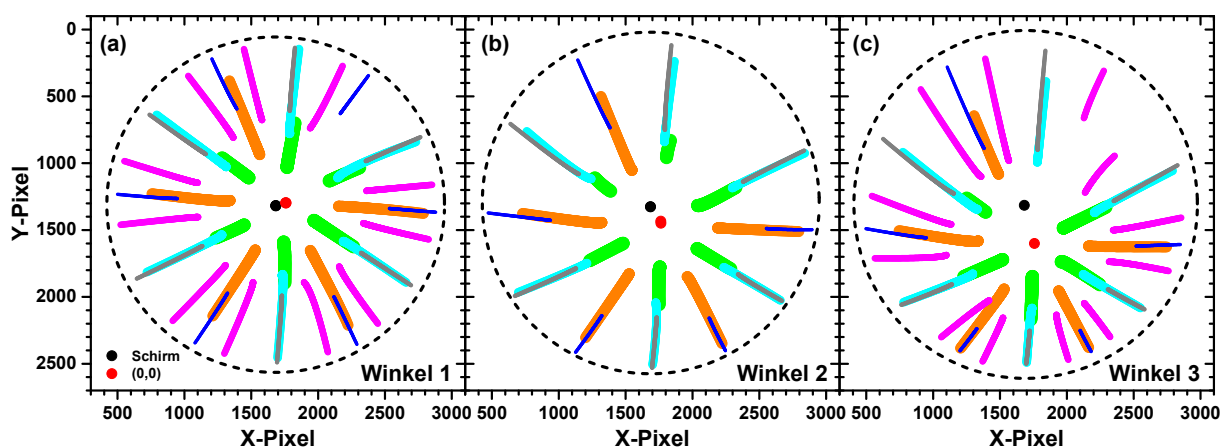


Abbildung 11.3: Darstellung des Verlaufs der einzelnen Beugungsreflexe auf dem LEED-Schirm in Abhängigkeit von der Energie bei den drei verschiedenen Winkeln. Dabei sind nur die Beugungsreflexe, die in den späteren Vergleich mit der Theorie eingehen, eingezeichnet. Die Beugungsreflexe verschiedener Ordnung sind in unterschiedlichen Farben angegeben. Anhand der drei Darstellungen lassen sich die Einfallswinkel der Elektronen auf die Probenoberfläche ϑ_i und φ_i aus geometrischen Berechnungen zwischen dem (0,0)-Beugungsreflex (roter Kreis), der Schirmmitte (schwarzer Kreis) und dem Schirmrand (schwarze gestrichelte Linie) auf den Bildern bestimmen. (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

den einzelnen Strukturmodellen durch das Ausschlusskriterium aus Gleichung (5.30) das präferierte Strukturmodell aus der Auswahl der möglichen Strukturmodelle aus Abbildung 11.2 zuverlässiger bestimmt werden. Auf dem gesamten Energiebereich für Winkel 1 gehen damit 40 verschiedene experimentelle IV-Kurven in den Vergleich mit den theoretisch berechneten IV-Kurven innerhalb des Programms CLEED ein. Für die beiden anderen Winkel konnten insgesamt 28 experimentelle IV-Kurven (Winkel 2) und 40 experimentelle IV-Kurven (Winkel 3) aus den LEED-Bildern extrahiert werden. Bei Winkel 2 wurden einige IV-Kurven nicht extrahiert, da bei einigen Beugungsreflexen die verschwindend geringe Intensität aus den LEED-Bildern nicht zuverlässig bestimmt werden konnte. Die experimentellen IV-Kurven wurden anschließend über Gleichung (5.33) mit einer 3-Punkt-Glättung mit unterschiedlicher Gewichtung der Datenpunkte geglättet.

11.4.2 Optimierungsverfahren und Wahl der Startparameter

Zur Aufklärung der atomaren Struktur der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche mit LEED-IV wurde auf eine Kombination aus den bereits in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren der einzelnen Optimierungsschritte, wie sie bei den Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111) sowie bei der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche angewendet wurden, zurückgegriffen. Im Folgenden werden die einzelnen Optimierungsverfahren vorgestellt, mit denen die Startparameter für die Suche nach den optimierten nicht-geometrischen und den geometrischen Parametern festgelegt wurden.

11.4.2.1 Startparameter für die x -, y - und z -Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle eines jeden Modells

Die bestmögliche Ausgangsposition für die Struktursuche der in diesem Kapitel durchgeführten LEED-IV-Rechnungen bildeten die Atomkoordinaten der einzelnen Sn- und Si-Atome aus den Strukturmodellen aus Abschnitt 11.3. Die Startparameter der jeweiligen Modelle für die x -, y - und z -Koordinaten der einzelnen Atome in der Deckschicht der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle und dem Volumen der (1×1)-Einheitszelle wurden dazu aus der Gitterkonstante $a_{Si} = 5.4309 \text{ \AA}$ des Si-Volumenkristalls [362] berechnet, wobei eine ideal terminierte Si(111)-(1×1)-Einheitszelle (vgl. Abbildungen 11.2(a) und (b)) als Startstruktur angenommen wurde. Die Startkoordinaten

der adsorbierten Sn-Atome sind dann dementsprechend die Koordinaten, die die Si-Atome bei einer einfachen Fortführung der Oberfläche bei den jeweiligen Adsorptionspositionen eines Si-Atoms einnehmen würden (vgl. Abbildungen 11.2(c) bis (n) für die jeweiligen Modelle).

11.4.2.2 Parameterauswahl und Definition der Deckschicht in CLEED

Aus früheren Experimenten zur Bestimmung der atomaren Struktur von $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ mittels XRD, RHEED, STM und ICISS [51–53] war ersichtlich, dass eine Adsorption von Sn-Adatomen auf T_4 -Gitterplätzen mit einer strukturellen Relaxation des darunterliegenden $\text{Si}(111)$ -Substrats einhergeht. Dabei konnten strukturelle Abweichungen der Si-Atome von ihren Atompositionen innerhalb einer ideal terminierten $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Einheitszelle festgestellt werden, die sogar bis hinunter zur sechsten Si-Lage reichten. Aus diesem Anlass wurden daher bei den in dieser Arbeit durchgeführten LEED-IV-Rechnungen zu jedem Modell ebenfalls strukturelle Relaxationen der Si-Atome bis zur sechsten Si-Lage berücksichtigt. Die Deckschicht in CLEED, in der die einzelnen Atome teilweise eingeschränkt relaxieren können, wurde daher aus drei Si-Doppellagen (entspricht sechs einfachen Si-Lagen) und den adsorbierten Sn-Atomen auf der Oberfläche gebildet. Innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktureinheitszelle können die darin enthaltenen Atome ihre x , y - und z -Koordinate variieren, um die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen. In einer vergleichbaren LEED-IV-Studie an einer $\text{Si}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion, die bei einer Sn-Bedeckung von 1 ML erhalten wurde, durften ebenfalls neben den Sn-Adatomen die Si-Atome aus drei weiteren Si-Doppellagen während der Strukturoptimierung relaxieren [400]. Dies unterstützt die Anzahl der in den Rechnungen aufgenommenen Si-Lagen in der Deckschicht von CLEED. Im unterliegenden Volumenbereich des Auswertprogramms CLEED (alle Si-Atome unterhalb der sechsten Si-Lage) können die Si-Atome hingegen ihre jeweilige x , y - und z -Koordinate nicht verändern, sondern diese Koordinaten der Si-Atome werden als feste Parameter in den Simulationen betrachtet.

11.4.2.3 Startparameter für die beiden Winkel der drei Energieserien

Um die Startparameter in der Struktursuche für den Azimut- und den Polarwinkel ϑ_i und φ_i für die drei Energieserien ($i = 1, 2, 3$) zu bestimmen, wurden die LEED-Bilder aus Abbildung 11.1 zusammen mit der Übersicht über die energieabhängigen Verläufe der Beugungsreflexe im reziproken Raum aus Abbildung 11.3 verwendet. Anhand einer geometrischen Betrachtung der Lage des $(0,0)$ -Beugungsreflexes bzw. der Hauptbeugungsreflexe der (1×1) -Ordnung bezüglich der LEED-Schirmmitte und des Schirmrandes können die vorliegenden Winkel der drei Energieserien relativ grob im Vorfeld der extensiven IV-Rechnungen abgeschätzt werden. Für die aufgenommene Energieserie bei Winkel 1 ergaben sich der Azimut- und der Polarwinkel zu $\vartheta_1 = 1.4^\circ$ und $\varphi_1 = 50.0^\circ$. Bei dieser Abschätzung wurde auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet, da diese Winkel in einem separaten Optimierungsprozess mit CLEED genauer bestimmt werden konnten. Für die beiden anderen Energieserien wurden aus der geometrischen Betrachtung die Winkel von $\vartheta_2 = 2.4^\circ$ und $\varphi_2 = -35.0^\circ$ für die Energieserie bei Winkel 2 und $\vartheta_3 = 4.5^\circ$ und $\varphi_3 = -35.0^\circ$ für die Energieserie bei Winkel 3 erhalten.

11.4.2.4 Startparameter für weitere nicht-geometrische Parameter

Als Startwerte für weitere nicht-geometrische Parameter, wie das optische Potenzial v_o mit seinem Real- $v_{o,r}$ und Imaginärteil $v_{o,i}$ wurden typische LEED-IV-Werte verwendet. Für den Imaginärteil des optischen Potenzials wurde ein Wert von $v_{o,i} = 4.0$ eV benutzt, der bereits bei der Strukturbestimmung der $\text{Si}(111)-(5 \times 2)\text{-Au}$ Oberflächenrekonstruktion zu guten Ergebnissen geführt hat (vgl. Kapitel 10) und ebenfalls in der Veröffentlichung zur Bestimmung der $\text{Si}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion mit LEED-IV erhalten wurde [400]. Aus einer groben Anpassung von Gaußprofilen an ausgewählte Peaks in den experimentellen IV-Kurven konnte ein vergleichbarer Wert für die Halbwertsbreite bestimmt werden, so dass der Wert für $v_{o,i}$ als Startwert zur Strukturanalyse der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion mit

LEED-IV sehr gut geeignet ist. Der anfängliche Wert für den Realteil des optischen Potentials wurde ebenfalls mit einem LEED-IV üblichen Wert von $v_{o,r} = -4.0$ eV gewählt.

Eine weitere Klasse von nicht-geometrischen Parametern stellen die mittleren thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} und Δr_{Si} der Sn- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage dar. Als Startparameter für diese beiden nicht-geometrischen Parameter zum Abrastern des Parameterraumes wurden Werte aus älteren LEED-IV-Studien für die Sn-Atome $\Delta r_{\text{Sn}} = 0.065$ Å aus [429] und für die Si-Atome $\Delta r_{\text{Si}} = 0.045$ Å aus [292, 385, 390] verwendet. Die Werte für Δr_{Sn} und Δr_{Si} mussten dazu aus den in den Veröffentlichungen angegebenen Debye-Temperaturen der Atome umgerechnet werden.

11.4.2.5 Eingrenzung der Streuphasen für den jeweiligen Energiebereich

Die Anzahl der verwendeten Streuphasen δ_l zur Berechnung der theoretischen IV-Kurven innerhalb von CLEED wurde durch die Eingabe des Parameters l_{max} eingeschränkt, um die nötige Rechenzeit für jeden einzelnen Iterationsschritt von CLEED zu minimieren, da die Rechenzeit signifikant von der Anzahl der eingehenden Streuphasen abhängt. Andererseits würde jedoch ein zu kleiner Wert für l_{max} dazu führen, dass die Genauigkeit der theoretischen Simulation der IV-Kurven in der dynamischen Streutheorie gemindert wird, da somit nicht alle Informationen aus den Streuphasen in die Berechnung eingehen und gleichzeitig die Qualität der Simulation darunter leidet. Daher sollte stets ein Mittelweg zwischen der Genauigkeit und der zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten gefunden werden und der Parameter l_{max} dementsprechend gewählt werden. Aus der Betrachtung des Gesamtstreuquerschnitts der beteiligten Atome lässt sich ein vernünftiger Wert für l_{max} der eingehenden Streuphasen bestimmen. Die Streuphasen mit ihren zugehörigen Gesamtstreuquerschnitten für die Si-Atome sind dazu in der Abbildung A.8 und für die Sn-Atome in der Abbildung A.9 jeweils im Anhang A.1 dargestellt. Auf dem betrachteten Energiebereich von 40 bis 150 eV liefern die Streuphasen δ_l bis $l_{\text{max}} = 8$ einen Beitrag zum Gesamtstreuquerschnitt, so dass der Parameter $l_{\text{max}} = 8$ auf dem eingeschränkten Energiebereich in den Simulationen einbezogen wurde. Eine konsistente Betrachtung der Streuphasen für den gesamten aufgenommenen Energiebereich der IV-Kurven von 40 bis 260 eV ergab einen Parameter $l_{\text{max}} = 10$, bis zu dem die Streuphasen δ_l auf dem kompletten Energiebereich in den Berechnungen berücksichtigt wurden.

11.4.2.6 Die verwendeten Optimierungsverfahren

Bei der Suche nach dem besten Strukturmodell, das für die α -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion die experimentellen IV-Kurven am wahrscheinlichsten repräsentiert, wurden aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten verschiedene Optimierungsverfahren angewendet. Die einzelnen Optimierungen werden in den folgenden Unterabschnitten kurz vorgestellt.

Eingrenzung des betrachteten Energiebereichs

In einem ersten Optimierungsprozess zur Bestimmung der atomaren Struktur der rekonstruierten α -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberfläche wurde der Energiebereich der betrachteten IV-Kurven eingeschränkt, um einerseits die Rechenzeit erheblich zu verkürzen und andererseits zwischen den unterschiedlichen Modellen aus Abschnitt 11.3 eine gewisse Vorauswahl zu treffen. Dabei werden zuerst die IV-Kurven der Strukturmodelle auf einem eingeschränkten Energiebereich von 40 bis 150 eV betrachtet, um die Modelle auszusortieren, die dem in Abschnitt 5.3.3 angegebenen Kriterium nach Pendry aus Gleichung (5.30), ob ein Modell als unwahrscheinlich eingestuft werden kann, nicht genügen. Dabei wurde nur die beim kleinsten Azimutwinkel aufgenommene Energieserie (Winkel 1) auf dem eingeschränkten Energiebereich betrachtet. Anschließend wurde die Suche nach dem wahrscheinlichsten Strukturmodell auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich der drei Energieserien (Winkel 1 - 3) der IV-Kurven von 40 bis 260 eV mit den wahrscheinlichsten Strukturmodellen fortgesetzt. Die Einschränkung des in den Vergleich zwischen Theorie und Experiment eingehenden Energiebereichs wurde bereits bei der Bestimmung

der atomaren Struktur von der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion aus dem vorangehenden Kapitel 10 erfolgreich angewendet.

Optimierung der nicht-geometrischen Parameter

Im Vergleich zur weitaus komplexeren atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion aus dem Kapitel 10 kann die in diesem Kapitel betrachtete Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion einerseits mit weniger freien Parametern beschrieben werden und andererseits ist die Dimension der Flächeneinheitszelle wesentlich kleiner, so dass ein modifiziertes Optimierungsverfahren entwickelt wurde, um das präferierte Strukturmodell zu finden. Das in diesem Kapitel angewendete Verfahren ist mit dem Optimierungsverfahren der einzelnen nicht-geometrischen Parameter von den intermetallischen Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111) aus den Abschnitten 8.4 und 9.3 vergleichbar und wird im Folgenden kurz vorgestellt.

Für jedes der sechs im Abschnitt 11.3 aufgelisteten Strukturmodelle wurden die Optimierungen der einzelnen Parameter für die rekonstruierte Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberfläche auf dem eingeschränkten Bereich der Energieserie bei Winkel 1 durchgeführt. In einem ersten Optimierungsverfahren wurde der Imaginärteil des optischen Potenzials $v_{o,i}$ im Bereich um typische Werte von vergleichbaren LEED-IV-Studien variiert, um die kleinsten R-Faktoren für diesen nicht-geometrischen Parameter zu erhalten. Dazu wurden zu jedem Strukturmodell IV-Rechnungen mit Werten von $v_{o,i}$ zwischen 2.0 und 8.0 eV in Schritten von 0.2 eV gestartet, um den Parameterraum des optischen Potenzials abzurastern und den minimalen R_P-Faktor zu finden.

Um außerdem einen Überblick über die Gitterkonstante der Oberflächenrekonstruktion zu erhalten, wurden in einem zweiten Optimierungsschritt die Gitterparameter ausgehend vom Volumenwert des Si-Kristalls über einen großen Parameterbereich abgerastert. Dazu wurden zahlreiche Rechnungen mit unterschiedlichen Startparametern für die x -, y - und z -Koordinaten der Atome in den unterschiedlichen Modellen ausgehend von der Gitterkonstante a_{Si} gestartet, wobei a_{Si} im Bereich zwischen 5.00 und 5.90 Å in Schritten von 0.01 Å variiert wurde. Aus der Auftragung des R-Faktors in Abhängigkeit von a_{Si} konnte damit das Minimum in R_P für diesen Parameter für jedes getestete Modell bestimmt werden.

Im letzten Optimierungsschritt wurden die thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} und Δr_{Si} der Sn- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage variiert, wobei die Si-Atome im Volumen die gleichen Werte wie die Si-Atome an der Oberfläche erhielten. Um den R_P-Faktor auf einem zweidimensionalen Raster darzustellen und das Minimum in R_P zu finden, wurden Werte für Δr_{Sn} zwischen 0.010 und 0.150 Å in Schritten von 0.010 Å und für Δr_{Si} ebenfalls zwischen 0.010 und 0.150 Å in Schritten von 0.010 Å variiert. Im Fall, dass in diesen Parameterbereichen von Δr_{Sn} und Δr_{Si} kein deutliches R_P-Minimum gefunden werden konnte, wurde der Parameterraum für Δr_{Si} und Δr_{Sn} auf 0.250 Å erweitert.

Die beiden Winkel (Azimut- und Polarwinkel) der Energieserie bei Winkel 1 konnten innerhalb von CLEED vom Programm optimiert werden im Gegensatz zum Optimierungsverfahren der Strukturbestimmung der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion zuvor. Die Anzahl der Parameter wurde dadurch um zwei erhöht.

Mit diesen erhaltenen nicht-geometrischen Parametern wurde im Anschluss die Struktursuche mit den wahrscheinlichsten Strukturmodellen auf dem ausgedehnten Energiebereich von 40 bis 260 eV für die drei Energieserien fortgesetzt. Die jeweiligen nicht-geometrischen Parameter wurden dabei erneut in einem kleineren Parameterbereich abgerastert, um das eindeutige R_P-Minimum zu erhalten und somit die wahrscheinlichste atomare Anordnung der Sn- und Si-Atome innerhalb des präferierten Strukturmodells zu bestimmen.

11.4.3 IV-Analyse an den ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Modellen bis 150 eV bei Winkel 1

Zur Eingrenzung der sechs unterschiedlichen Modelle aus Abschnitt 11.3 zur Beschreibung der atomaren Struktur der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberfläche wurde eine erste LEED-IV-Analyse

auf einem eingeschränkten Energiebereich von 40 bis 150 eV der Energieserie bei Winkel 1 durchgeführt. Während der einzelnen Optimierungsschritte konnten die x -, y - und z -Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle ihre Werte variieren und schließlich ihre optimierten Parameterwerte annehmen, um die theoretischen IV-Kurven an die experimentellen IV-Kurven anzugleichen. Dabei wurden die nicht-geometrischen Parameter (Imaginärteil des optischen Potentials $v_{o,i}$, Gitterkonstante a_{Si} und die thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} und Δr_{Si} der Sn- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage) im zuvor angesprochenen Parameterraum variiert, um das Minimum des R_P -Faktors für jedes individuelle Strukturmodell zu finden. In Abbildung 11.4 sind dazu die Abhängigkeiten des R_P -Faktors von den nicht-geometrischen Parametern der einzelnen Optimierungen für die unterschiedlichen Strukturmodelle dargestellt. Der Real- und Imaginärteil des optischen Potentials für die sechs untersuchten Strukturmodelle führte während den Optimierungen zu den minimalen Pendry-R-Faktoren für die jeweiligen Modelle bei typischen Werten im Bereich von $-4.5 \text{ eV} \leq v_{o,r} \leq -2.0 \text{ eV}$ und $3.7 \text{ eV} \leq v_{o,i} \leq 4.9 \text{ eV}$ (vgl. Abbildung 11.4(a)). Innerhalb der Fehlergrenzen stimmten dabei die Werte des Imaginärteils des optischen Potentials für alle Modelle miteinander überein, da $v_{o,i}$ lediglich von der Breite der Peaks in den LEED-IV-Kurven abhängt und daher unabhängig von den verschiedenen Modellen bleiben sollte. Ein vergleichbarer Wert für den Imaginärteil des optischen Potentials von $v_{o,i} = 4.5 \text{ eV}$ wurde bereits bei der LEED-IV-Analyse der Si(111)- $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion aus [51] ermittelt und stimmt mit dem optimierten Parameterbereich in dieser Arbeit überein.

Die optimierte Gitterkonstante a_{Si} der unterschiedlichen Modelle stimmte zudem bemerkenswert innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dem Literaturwert der Volumengitterkonstante von Silizium $a_{Si,Lit} = 5.4309 \text{ \AA}$ [362] überein und besitzt lediglich Abweichungen von maximal 1.8 % (vgl. Abbildung 11.4(b)).

Ein Vergleich der erhaltenen optimierten thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} und Δr_{Si} der Sn- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage der insgesamt sechs betrachteten Strukturmodelle mit Parameterwerten aus früheren Veröffentlichungen liefert eine bemerkenswerte Beobachtung (vgl. Abbildung 11.4(c)). Für die Si-Atome sind die erhaltenen Werte Δr_{Si} gegenüber $\Delta r_{Si} = 0.045 \text{ \AA}$ aus [292, 385, 390] leicht erhöht, was bereits anhand der Si(111)- (5×2) -Au Oberflächenrekonstruktion mit vergleichbar erhöhten Werten festzustellen war (vgl. Abschnitt 10.6). Bei den thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} der Sn-Atome um ihre Gleichgewichtslage weichen die optimierten Werte jedoch sehr viel stärker von $\Delta r_{Sn} = 0.065 \text{ \AA}$ aus [429] ab. Die starke Erhöhung der erhaltenen Werte liegt vermutlich an der in der Literatur beschriebenen dynamischen Fluktuation der Sn-Atome auf der Probenoberfläche, die bereits beim strukturell ähnlichen Adsorbatsystem Ge(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn theoretisch und experimentell beobachtet wurde [46–50, 406, 430–434]. Im sogenannten dynamischen Fluktuationsmodell können die Sn-Adatome auf dem Ge(111)-Substrat zwischen zwei Zuständen wechseln, wobei hier mit einem Zustand die vertikale Position des Sn-Atoms auf dem Substrat gemeint ist. Bei erhöhten Temperaturen kann demnach ein Sn-Atom seinen Zustand mit einer erhöhten z -Koordinate zufällig in einen Zustand mit einer niedrigeren z -Koordinate wechseln. Im Zusammenhang mit Messungen bezüglich des zeitabhängigen Tunnelstroms im RTM wurde für diesen Prozess bei einer Temperatur von 220 K eine Zeitskala von 1 ms angegeben [50]. Theoretische Simulationen bezüglich dieser molekularen Dynamik berichteten jedoch von einer wesentlich kürzere Zeitskala von 1 ps bei einer Temperatur von 350 K auf der die Sn-Atome ihre vertikale Höhe in Bezug auf die Substratoberfläche ändern [49]. Der vertikale Höhenunterschied zwischen diesen beiden Zuständen der Sn-Atome wurde in der Literatur im Bereich von 0.2 – 0.5 \AA angegeben [49, 50]. Bedenkt man zudem, dass die LEED-Bilder, aus denen die Intensitäten der einzelnen experimentellen IV-Kurven für die jeweiligen Beugungsreflexe extrahiert wurden, mit einer Belichtungszeit von 4 s aufgenommen wurden, so wurde über diese sogenannten dynamischen Fluktuationen der Sn-Atome in gewisser Weise gemittelt. Gleichzeitig wird in den LEED-IV-Kurven nicht nur die dynamische Fluktuation eines Sn-Atoms detektiert, sondern es tragen sehr viele Sn-Atome gleichzeitig zur Intensität in den LEED-IV-Kurven bei, so dass die Oszillationen der Sn-Atome zu erhöhten thermischen Auslenkungen um ihre Gleichgewichtslage in den theoretischen Berech-

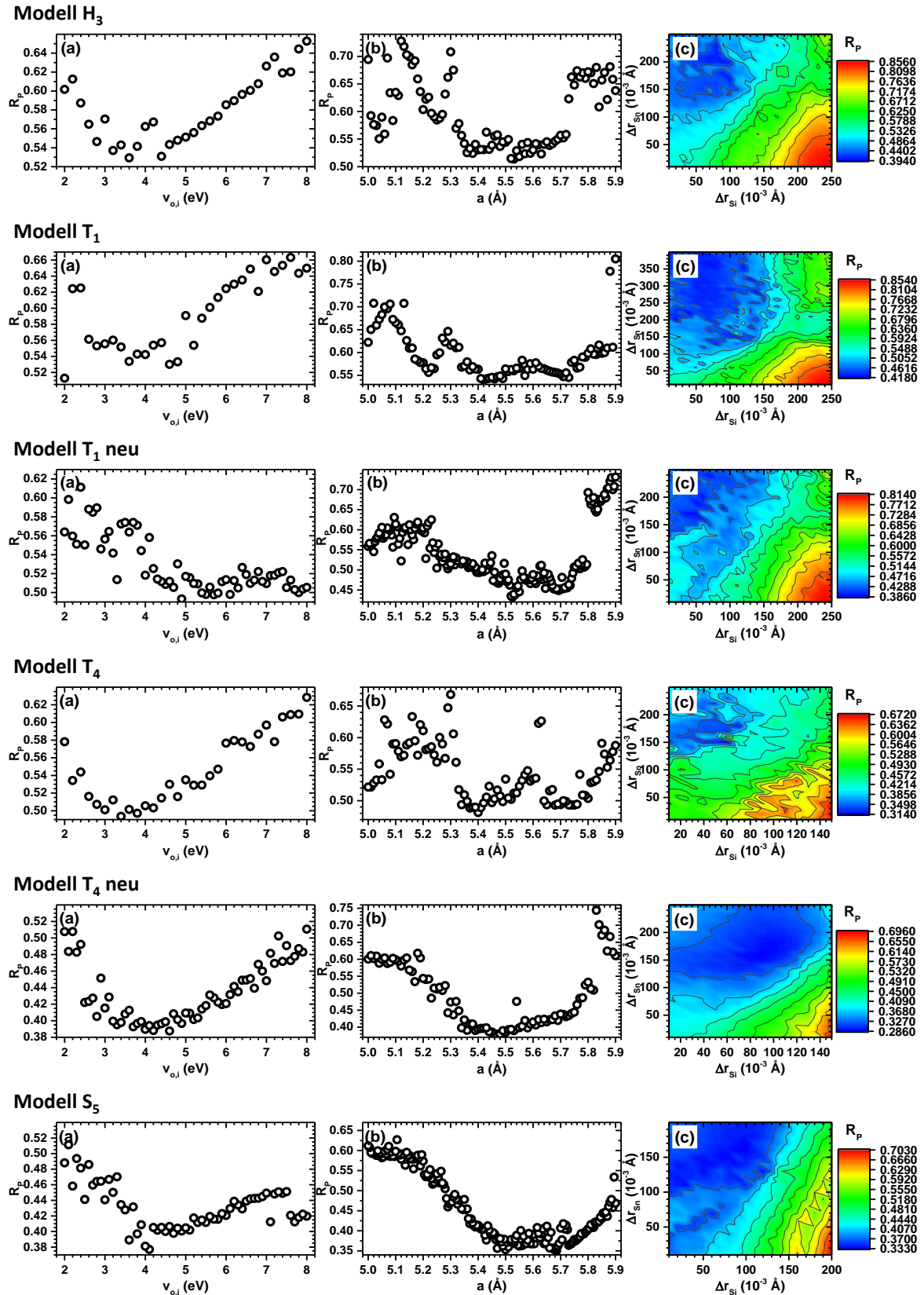


Abbildung 11.4: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während der einzelnen Optimierungsschritte zur Bestimmung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberfläche mit LEED-IV-Berechnungen anhand der unterschiedlichen Modelle bei dem betrachteten Winkel 1 bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Optimierung der Gitterkonstante a_{Si} und (c) Optimierung der thermischen Auslenkung (Δr_{Sn} und Δr_{Si}) der Sn- und Si-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage.

nungen führen kann. Die stark erhöhten optimierten Werte für Δr_{Sn} lassen sich zumindest mit diesem dynamischen Fluktuationsmodell begründen.

Die besten Ergebnisse des R_{P} -Faktors, die im Zusammenhang mit den Optimierungsschritten erzielt wurden, sind in Tabelle 11.1 für die sechs Modelle zusammen mit den optimierten nicht-geometrischen Parametern eingetragen. Die Fehlerbalken der einzelnen Parameter in Tabelle 11.1 wurden wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben berechnet. Zudem sind die vollständigen Sätze von IV-Kurven der optimierten Strukturen für die einzelnen Modelle in den Abbildungen A.38 bis A.43 im Anhang A.5 zusammen mit den jeweiligen individuellen R_{P} -Faktoren der einzelnen IV-Kurven dargestellt.

Winkel 150 eV	H ₃	T ₁	T ₁ neu	T ₄	T ₄ neu	S ₅
a_{Si} (Å)	5.53±0.16	5.42±0.10	5.53±0.15	5.48±0.12	5.50±0.16	5.50±0.14
$v_{\text{o,r}}$ (eV)	-4.5±5.0	-4.5±4.5	-3.0±5.5	-4.5±6.0	-3.0±5.5	-2.0±6.0
$v_{\text{o,i}}$ (eV)	4.0±1.3	4.0±1.4	4.9±1.4	4.0±1.4	3.7±1.3	4.1±1.2
Δr_{Si} (10 ⁻³ Å)	80±37	40±73	70±50	72±42	98±22	100±26
Δr_{Sn} (10 ⁻³ Å)	226±122	220±98	240±107	148±47	170±76	170±80
ϑ (°)	1.0±1.0	0.6±1.3	1.6±1.2	1.5±1.1	1.32±0.84	1.4±1.2
φ (°)	56±65	43±103	1±65	53±31	50±41	41±55
shift (eV)	3.75	-0.25	2.50	1.75	0.50	0.50
R_{P}	0.3943	0.4196	0.3878	0.3020	0.2870	0.3334
R_{R}	0.0994	0.0974	0.0987	0.0983	0.0976	0.0976
$R_{\text{P}} \cdot (1 + R_{\text{R}})$	-	-	-	-	0.3150	-
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	3241	3374	3288	3315	3361	3361

Tabelle 11.1: Endergebnisse der LEED-IV-Analyse der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion bei Winkel 1 im Energiebereich von 40 bis 150 eV.

Anhand der Tabelle 11.1 lässt sich sofort erkennen, welche Strukturmodelle die atomare Anordnung der einzelnen Atome in der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion am besten beschreiben und in der folgenden Struktursuche auf dem gesamten Energiebereich der aufgenommenen IV-Kurven berücksichtigt werden sollten. Für die jeweiligen Modelle beträgt der R-Faktor nach Pendry auf dem eingeschränkten Energiebereich bis 150 eV $R_{\text{P}} = 0.3943$ für das H₃-Modell, $R_{\text{P}} = 0.4193$ für das T₁-Modell, $R_{\text{P}} = 0.3878$ für das T₁neu-Modell, $R_{\text{P}} = 0.3020$ für das T₄-Modell, $R_{\text{P}} = 0.2870$ für das T₄neu-Modell und $R_{\text{P}} = 0.3334$ für das S₅-Modell. Der doppelte Zuverlässigkeitsfaktor nach Pendry liegt für alle Modelle im Bereich von $R_{\text{R}} \approx 0.10$. Mit Hilfe des Ausschlusskriteriums aus Gleichung (5.30) können die Modelle H₃, T₁, T₁neu und S₅ in Abbildung 11.2 gegenüber den beiden besten Modellen T₄ und T₄neu, die die kleinsten nicht unterscheidbaren R_{P} -Faktoren bei der IV-Analyse zeigen, als unwahrscheinliche Modelle eingestuft und somit aus der weiteren Struktursuche auf dem gesamten Energiebereich der drei Energieserien (Winkel 1 - 3) aussortiert werden. Die beiden Modelle (T₁neu und S₅), bei denen die Sn-Atome eine Art Legierung bilden sollten, konnten für die Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion deutlich gegenüber den beiden präferierten Modellen ausgeschlossen werden. Bei einer nominellen Sn-Bedeckung von 1/3 ML auf dem Si(111)-Substrat bevorzugen daher die Sn-Adatome Adsorptionsplätze auf der Oberfläche ohne in eine ideal terminierte Si(111)-Oberfläche eingebettet zu werden, wie es für die γ -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn-Phase in einer vergleichbaren strukturellen Anordnung der einzelnen Atome der Fall ist [411]. Außerdem wird damit das Strukturresultat aus früheren Experimenten mittels XRD, RHEED, RTM und ICISS an der α -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion aus [51–53] bestätigt. Die Sn-Adatome besetzen bei einer Sn-Bedeckung von 1/3 ML auf dem Si(111)-Substrat jeweils T₄-Adsorptionsplätze, ob dabei jedoch das Si-Atom in der zweiten Si-Lage direkt unter dem Sn-Atom vorhanden ist oder nicht, kann alleine auf der Grundlage der erhaltenen Werte für die R_{P} -Faktoren der beiden Modelle (T₄ und T₄neu) aus den LEED-IV-Rechnungen auf dem eingeschränkten Energiebereich nicht eindeutig geklärt werden. Dazu sind weitere Analysen notwendig, die einerseits durch die Vergrößerung des Energiebereichs und andererseits durch die

Einbeziehung der unter unterschiedlichen Winkeln aufgenommenen Energieserien bereitgestellt werden.

11.4.4 IV-Analyse an den ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Modellen bis 260 eV

In der erweiterten Struktursuche, bei der nur die zwei wahrscheinlichsten Strukturmodelle (T_4 und $T_{4\text{neu}}$) aus dem vorherigen Abschnitt einbezogen wurden, wurde die Analyse der IV-Kurven auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich von 40 bis 260 eV für die drei Energieserien (Winkel 1 - 3) fortgesetzt. Dabei wurden die zuvor optimierten nicht-geometrischen Parameter der Energieserie (Winkel 1) aus Tabelle 11.1 als Startwerte für die Struktursuche bei den anderen Energieserien (Winkel 2 und 3) verwendet. Der Parameterraum der nicht-geometrischen Parameter wurde dabei in kleineren Schrittweiten erneut abgerastert, um die optimierten Werte und das zu präferierende Strukturmodell zu bestimmen.

11.4.4.1 R_P -Faktoren der optimierten T_4 - und $T_{4\text{neu}}$ -Strukturmodelle

Das Endresultat der erweiterten Struktursuche für die beiden Modelle T_4 und $T_{4\text{neu}}$ auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich der drei betrachteten Energieserien (Winkel 1 - 3) ist dazu in Tabelle 11.2 mit den erhaltenen besten Parameterwerten zusammengefasst. Die entsprechenden vollständigen Sätze von IV-Kurven der optimierten Strukturen für die einzelnen Modelle der drei Energieserien (Winkel 1 - 3) sind in den Abbildungen A.44 bis A.49 im Anhang A.5 zusammen mit den jeweiligen individuellen R_P -Faktoren der einzelnen IV-Kurven dargestellt.

260 eV	Winkel 1		Winkel 2		Winkel 3	
	T_4	$T_{4\text{neu}}$	T_4	$T_{4\text{neu}}$	T_4	$T_{4\text{neu}}$
a_{Si} (Å)	5.43±0.11	5.47±0.15	5.45±0.14	5.47±0.11	5.47±0.14	5.43±0.13
$v_{\text{o,r}}$ (eV)	-4.5±3.5	-4.0±6.0	-3.5±6.5	-2.5±5.0	-3.5±6.5	-3.0±7.0
$v_{\text{o,i}}$ (eV)	4.0±1.3	4.5±1.1	3.8±1.1	4.3±0.8	4.0±1.0	4.3±1.1
Δr_{Si} (10^{-3} Å)	80±26	90±22	70±34	60±36	70±26	80±15
Δr_{Sn} (10^{-3} Å)	170±56	170±65	150±80	140±58	180±72	200±18
ϑ (°)	1.38±0.63	1.76±0.88	2.33±0.57	2.41±0.65	4.79±0.71	3.71±1.09
φ (°)	42±38	43±31	-25±22	-31±21	-36±10	-34.9±5.0
shift (eV)	0.50	1.50	-0.50	-0.50	1.00	-1.75
R_P	0.3024	0.2738	0.2356	0.2259	0.2799	0.3215
R_R	0.0774	0.0776	0.0882	0.0882	0.0799	0.0800
$R_P \cdot (1 + R_R)$	-	0.2950	-	0.2458	0.3022	-
$\sum_{n=1}^N \Delta E^n$ (eV)	5336	5319	4109	4109	5011	5005

Tabelle 11.2: Endergebnisse der LEED-IV-Analyse der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion der drei Winkeln im Energiebereich von 40 bis 260 eV.

Anhand der Tabelle lässt sich sofort erkennen, dass bei den beiden Energieserien zu Winkel 1 und Winkel 2 für das $T_{4\text{neu}}$ -Modell das beste Ergebnis in Bezug auf die R_P -Faktoren erhalten wurde. Bei der Energieserie zu Winkel 3 hingegen lieferte das T_4 -Modell den besten R_P -Faktor. Mit Hilfe des Ausschlusskriteriums aus Gleichung (5.30) konnte zwar bei der Energieserie zu Winkel 1 das T_4 -Modell gegenüber dem $T_{4\text{neu}}$ -Modell ausgeschlossen werden, aber bei der Energieserie zu Winkel 3 trat der gegensätzliche Fall ein, so dass das T_4 -Modell bei Winkel 3 gegenüber dem $T_{4\text{neu}}$ -Modell als unwahrscheinlich eingestuft werden konnte. Bei der Energieserie zu Winkel 2 konnte in der LEED-IV-Analyse zwischen den beiden Modellen anhand der erhaltenen R_P -Faktoren nicht differenziert werden, da die beiden Modelle vergleichbare R_P -Faktoren besitzen und über das Ausschlusskriterium keines der beiden Modelle eindeutig zu präferieren ist.

In Abhängigkeit von den aufgenommenen Energieserien werden die jeweiligen experimentellen IV-Kurven durch die theoretischen IV-Kurven der beiden Modelle zu unterschiedlichen Positionen auf der Probe am besten wiedergegeben. Auf der alleinigen Grundlage der erzielten R_P -Faktoren der drei Energieserien kann für die gesamte Probe zwischen dem T_4 -Modell und

dem T_4 neu-Modell nicht eindeutig unterschieden werden. Die Frage, ob bei der Sn-Bedeckung von $1/3$ ML auf dem Si(111)-Substrat ein Si-Atom auf einer S_5 -Position direkt unterhalb eines Sn-Adatoms auf einem T_4 -Gitterplatz vorhanden ist oder nicht, kann damit nicht endgültig beantwortet werden. Für eine zuverlässigere Schlussfolgerung bezüglich der Präferenz der beiden Strukturmodelle sollten daher neben den R_p -Faktoren auch die Bindungsverhältnisse bzw. die Bindungsabstände des Sn-Atoms mit den Si-Atomen in tiefer liegenden Si-Lagen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle der Strukturen näher bestimmt werden. Diese Betrachtung der atomaren Abstände wird in den noch folgenden Unterabschnitten durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit, die durch die unterschiedliche Präferenz der beiden Strukturmodelle in Abhängigkeit vom Winkel der Energieserien in Betracht gezogen werden sollte, liegt in den unterschiedlichen Probenpositionen, bei denen die einzelnen LEED-Bilder aufgenommen wurden. Die drei Energieserien stellen unterschiedliche Positionen auf der Probe dar, bei der sich unterschiedliche atomare Anordnungen der Sn- und Si-Atome ergeben können. Dies würde gleichzeitig implizieren, dass sowohl die Struktur des T_4 - als auch des T_4 neu-Modells die atomare Anordnung der beteiligten Sn- und Si-Atome in der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion gleichermaßen gut beschreiben. Theoretisch vorstellbar wäre hierbei, dass ein einziges Strukturmodell nicht ausreicht, um das komplexe Verhalten der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion zu beschreiben, sondern zur korrekten theoretischen Behandlung zwei Strukturmodelle nötig sind, die an unterschiedlichen Positionen auf der untersuchten Probe mit einer unterschiedlichen Gewichtung berücksichtigt werden sollten. Ein Indiz für dieses Verhalten könnte in früheren Photoemissionsstudien enthalten sein, bei denen zwei unterschiedliche Oberflächenzustände bei der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion gemessen wurden, die lediglich spekulativ fluktuierenden Adatomen zugeschrieben wurden [435, 436]. Die zwei Zustände könnten theoretisch auch von den beiden Strukturen die sich im oberflächennahen Bereich eher unregelmäßig ausbilden, stammen. Unterstützt wird diese These dadurch, dass diese zwei Zustände in der Photoemission zwei unterschiedlichen Sn-Adatomen zugewiesen wurden. Der Unterschied zwischen den beiden Sn-Atomen wird dann lediglich durch die mögliche Wechselwirkung zwischen dem Sn-Atom und dem Si-Atom auf dem S_5 -Gitterplatz hervorgerufen. Der Ursprung der beiden Oberflächenzustände in der Photoemission könnte daher durch die Ausbildung von zwei unterschiedlichen Sn-Adatomen, die sich im Fall von Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn eher unregelmäßig auf T_4 -Adsorptionsplätzen mit und ohne Si-Atom auf einem S_5 -Adsorptionsplatz auf der Si(111)-Oberfläche anordnen, begründet liegen. Zusätzlich wird die Annahme von zwei unterschiedlichen Sn-Adatomen auf der Oberfläche durch die Ergebnisse aus [437] unterstützt, da mit der Methode der stehenden Röntgenwellen (XSW) beobachtet wurde, dass $1/3$ der Sn-Atome um 0.26 \AA höher aus der Oberfläche hinausragen als die restlichen $2/3$ der Sn-Adatome. Diese Verteilung der Sn-Atome zu $1/3$ nach oben und $2/3$ nach unten stimmt mit den vertikalen Verschiebungen, die durch das dynamische Fluktuationsmodell für diese Oberfläche vorhergesagt wurden, überein [415, 435, 436]. Die unregelmäßige Verteilung dieser zwei unterschiedlichen Sn-Adatome auf der Oberfläche könnte außerdem ein Indiz dafür sein, dass sich bei der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberfläche beim Einkühlen zu tiefen Temperaturen kein struktureller Phasenübergang zu einer (3×3) -Phase im LEED zeigt, wobei ein Anzeichen einer lokalen (3×3) -Überstruktur bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen mit RTM-Aufnahmen aufgrund von Defekten bereits nachgewiesen wurde [54, 414]. Um dies zu überprüfen müssten weitere LEED-IV-Studien bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen an vergleichbaren Adsorbatsystemen, die diesen reversiblen strukturellen Phasenübergang bei tiefen Temperaturen zeigen, durchgeführt werden. Zu den weiteren Adsorbatsystemen mit einem reversiblen strukturellen Phasenübergang zählen: Pb/Ge(111) [34, 35], Sn/Ge(111) [34, 36, 37], Pb/Si(111) [38–41].

Betrachtet man hingegen die zeitliche Abfolge, in der die drei Energieserien im Experiment aufgenommen wurden, dann lassen sich weitere Vermutungen bezüglich der Präferenz der atomaren Anordnung und dementsprechend bezüglich des Vorhandenseins eines Si-Atoms an der S_5 -Adsorptionsstelle direkt unter dem Sn-Adatom anstellen. Direkt nach der durchgeführten Präparation der Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion wurde die Energieserie

bei Winkel 1, gefolgt von der Energieserie bei Winkel 2 und zum Abschluss die Energieserie bei Winkel 3 aufgenommen. Die Energieserie bei Winkel 1 stellt somit die LEED-Bilderserie mit der geringsten Wahrscheinlichkeit an zusätzlichen Adsorbatatomen bzw. Verunreinigungen auf der Probenoberfläche aufgrund von Restgasmolekülen dar. Geht man nun davon aus, dass sich mit voranschreitender Zeit immer mehr Restgasmoleküle auf die Probenoberfläche absetzen könnten, dann erhöht sich die Anzahl an möglichen Oberflächendefekten zwischen den Energieserien derart, dass bei der Energieserie unter Winkel 3 die meisten Verunreinigungen vorzufinden sind. Die extrahierten energieabhängigen Intensitätsmodulationen in den experimentellen IV-Kurven zu Winkel 3 werden daher durch zusätzliche Verunreinigungen beeinflusst und verändern die atomare Struktur geringfügig an der untersuchten Position auf der Probenoberfläche, so dass der Energieserie bei Winkel 1 die größte Bedeutung bei der Interpretation der LEED-IV-Daten zugeschrieben werden sollte. Bei der Energieserie bei Winkel 1 wird das T_4 neu-Modell in der LEED-IV-Analyse als bevorzugtes Modell erhalten, so dass die experimentellen IV-Kurven auf ein fehlendes Si-Atom an der S_5 -Adsorptionsstelle hindeuten. Mit zunehmenden Oberflächendefekten bei der unter Winkel 2 aufgenommenen Energieserie kann bereits anhand der erhaltenen R_P -Faktoren der beiden getesteten Strukturmodellen nicht mehr zwischen den beiden Modellen unterschieden werden. Zum Abschluss bei der Energieserie bei Winkel 3 mit der größten Anzahl an möglichen Defekten an der Oberfläche wird schließlich das T_4 -Modell in der IV-Analyse bevorzugt. Theoretisch vorstellbar wäre hierbei, dass sich ein Restgasatom auf die Probenoberfläche absetzt und sich anschließend an die S_5 -Adsorptionsstelle energetisch günstig anlagert und damit wie ein Dotieratom agiert. Aus einer LEED-IV-Studie an der $\text{Si}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion bei unterschiedlich stark dotierten $\text{Si}(111)$ -Substraten wurden unter der Annahme desselben Strukturmodells jeweils unterschiedliche R_P -Faktoren erzielt, bei gleichbleibender Einfallsgometrie der Elektronen auf die Probenoberfläche [400]. Die Dotierung des $\text{Si}(111)$ -Substrats kann daher einen Einfluss auf die Struktur und dementsprechend auf den R_P -Faktor haben. In einer weiteren Studie im Zusammenhang mit einer Bor-Passivierung von $\text{Si}(111)$ -Substrate konnte eine nachträgliche Dotierung mit Bor-Atomen erzielt werden, wobei die Bor-Atome durch Aufdampfen auf eine $\text{Si}(111)$ -Probenoberfläche zuerst T_4 -Adsorptionsplätze einnahmen und anschließend bei ausreichender Zufuhr von thermischer Energie in das $\text{Si}(111)$ -Substrat auf S_5 -Adsorptionsplätze diffundierten [438]. Eine vergleichbare Diffusion von Atomen aus den Verunreinigungen in das Volumen des zugrundeliegenden $\text{Si}(111)$ -Substrats wäre bei der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion ebenfalls denkbar. Inwiefern dieses Szenario für die hier verwendeten Sb-dotierten $\text{Si}(111)$ -Substrate zutreffen könnte, kann aus der LEED-IV-Analyse nicht geklärt werden.

Insgesamt liegen die R-Faktoren nach Pendry für die hier untersuchte $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion für die beiden Modelle im Bereich von ≤ 0.32 bei zum Teil niedrigeren oder vergleichbaren Werten, die in der Literatur mittels LEED-IV zu ähnlich komplexen Systemen gefunden wurden [328, 385, 391–400]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die besten Modelle zur Beschreibung der atomaren Struktur der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion gefunden wurden. Im Vergleich zur bereits erwähnten LEED-IV-Analyse an der $\text{Si}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion [400], die bei einer Sn-Bedeckung von 1 ML durchgeführt wurde, sind die in dieser Arbeit erhaltenen R_P -Faktoren für die beiden wahrscheinlichsten Strukturmodelle deutlich geringer. Die aus Kapitel 10 erzielten R_P -Faktoren der $\text{Si}(111)-(5 \times 2)\text{-Au}$ Oberflächenrekonstruktion sind mit den R_P -Faktoren der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion vergleichbar.

11.4.4.2 Relaxationen der Sn- und Si-Atome in den optimierten T_4 - und T_4 neu-Modellen

Das verwendete Programm CLEED zur Berechnung der theoretischen LEED-IV-Kurven und zum Vergleich mit den experimentellen IV-Kurven verschiebt die einzelnen Sn- und Si-Atome aus ihrer anfänglichen Position in ihren x , y - und z -Koordinaten innerhalb des jeweiligen Strukturmodells, um die theoretisch berechneten IV-Kurven an die aus dem Experiment extrahierten IV-Kurven in bester Weise anzugleichen und dabei den R_P -Faktor für die betrachteten Modelle

zu minimieren. Um sicherzustellen, dass die vom Programm vorgenommenen relativen Verschiebungen der einzelnen Atome innerhalb der beiden betrachteten Strukturmodelle T_4 und $T_{4\text{neu}}$ für die drei einbezogenen Energieserien die strukturellen Eigenschaften der jeweiligen Modelle bewahrt haben, wurden diese vorgenommenen Verschiebungen graphisch dargestellt. In den Abbildungen 11.5 und 11.6 sind dazu die jeweiligen Differenzen der Atomkoordinaten vor und nach dem Relaxationsprozess für die beiden Strukturmodelle T_4 und $T_{4\text{neu}}$ dargestellt. Gleichzeitig sind die mit dem Programm CLEED ermittelten Fehlerbalken der einzelnen Atomkoordinaten in den Abbildungen zusätzlich aufgetragen. Die Fehlerbalken der einzelnen Parameter wurden dabei wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben berechnet.

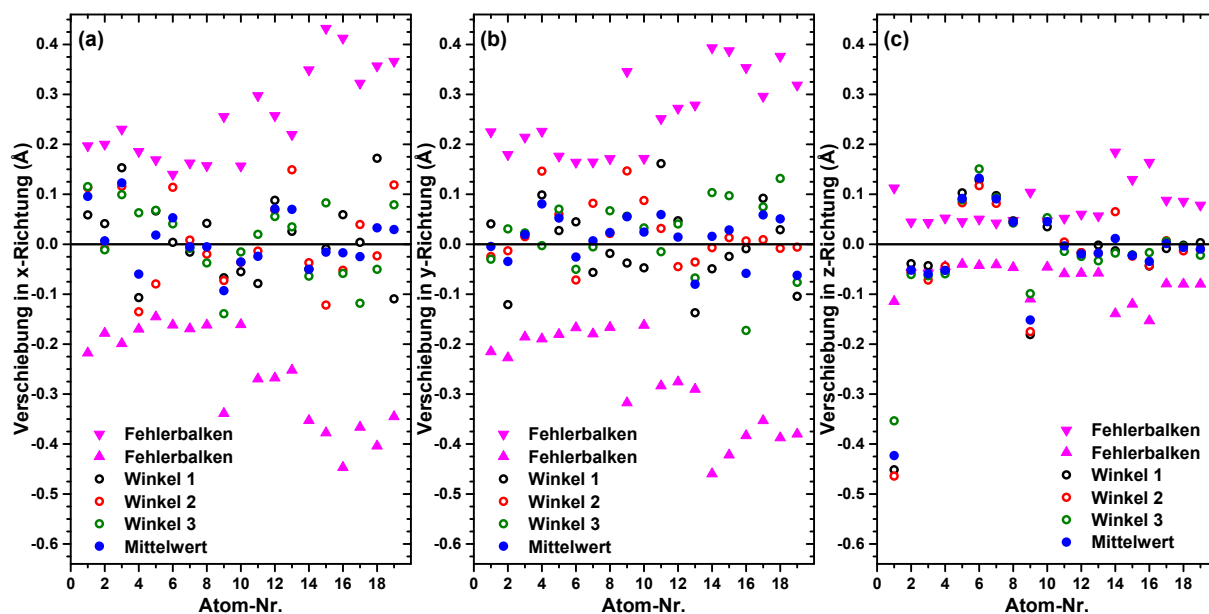


Abbildung 11.5: Darstellung der Verschiebung der jeweiligen Sn- und Si-Atome im T_4 -Modell der LEED-IV-Analyse zu den drei betrachteten Winkel in Bezug auf die anfänglichen x -, y - und z -Koordinaten des T_4 -Modells. Zusätzlich zu diesen Koordinaten sind die bestimmten Fehlerbalken eingetragen. Die jeweiligen Atomnummern können der Tabelle A.4, in der die jeweiligen Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Verschiebung in x -Richtung, (b) Verschiebung in y -Richtung und (c) Verschiebung in z -Richtung.

Die relativen Verschiebungen der einzelnen Atome werden in den Abbildungen für die Energieserien der drei Winkel getrennt voneinander betrachtet, da einerseits die Probenpositionen, bei denen die Energieserien aufgenommen wurden, unterschiedlich waren und andererseits die R_P -Faktoren der drei Energieserien eine unterschiedliche Präferenz für die beiden betrachteten Strukturmodelle zeigen. Die drei Energieserien sind daher mit unterschiedlichen Farbsymbolen in den Abbildungen dargestellt, wobei die Atome mit ihren angegebenen Nummern nach der absteigenden z -Koordinate in der jeweiligen Struktur sortiert wurden. Die einzelnen Atomkoordinaten der Sn- und Si-Atome in den beiden Strukturmodellen für die drei Energieserien sind dazu in den Tabellen A.4 und A.5 im Anhang A.5 aufgelistet.

Bei der Betrachtung der relativen Verschiebungen der beteiligten Atome in x -, y - und z -Richtung in den Abbildungen 11.5(a) bis (c) und 11.6(a) bis (c) für die beiden Strukturmodelle fällt sofort auf, dass die mit CLEED bestimmten Fehlerbalken für die jeweiligen z -Verschiebungen wesentlich kleiner sind als die zugehörigen Fehlerbalken der x - und y -Verschiebungen. Dies lässt sich auf die größere Sensitivität der Methode LEED-IV gegenüber Auslenkungen in z -Richtung im Vergleich zu weniger sensitiven Auslenkungen in x - und y -Richtung zurückführen. Gleichzeitig nehmen die Fehlerbalken mit zunehmender z -Koordinate der Atome in der Struktur zu, so dass die atomare Position für tiefer liegende Atome innerhalb der Strukturmodelle mit LEED-IV ungenauer bestimmt werden kann, als die Position der Atome im oberflächennahen Bereich. Eine Begründung für diese Oberflächensensitivität liegt darin, dass tief liegende Atome innerhalb einer Struktur einen geringeren Beitrag zum Gesamtstreuungspotenzial der Struktur besitzen und

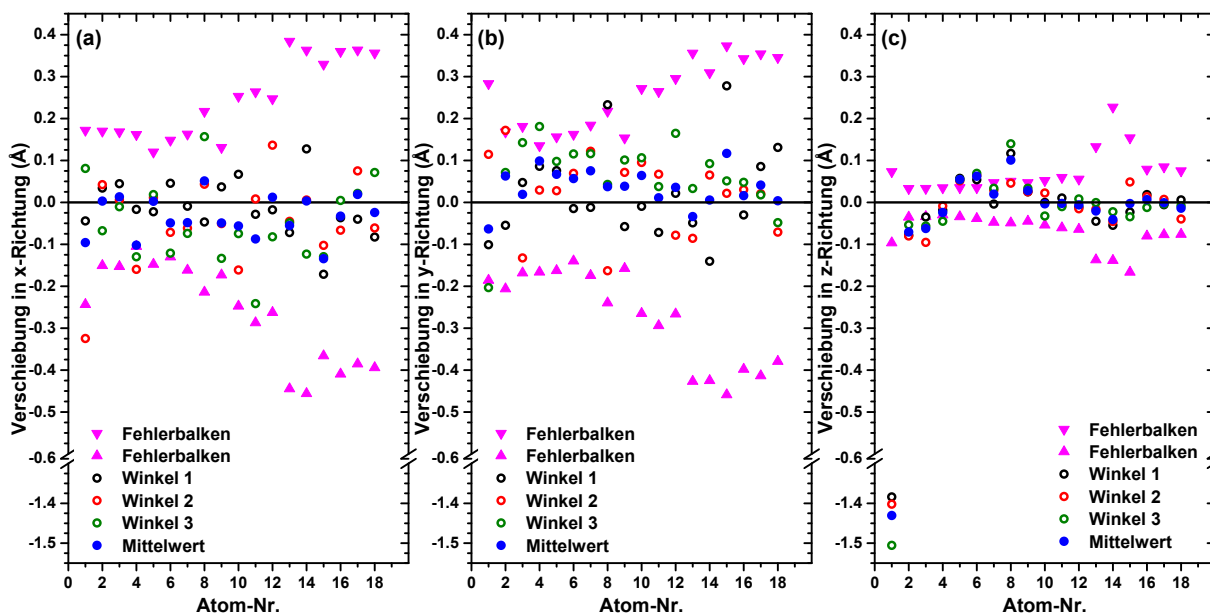


Abbildung 11.6: Darstellung der Verschiebung der jeweiligen Sn- und Si-Atome im T_4neu -Modell der LEED-IV-Analyse zu den drei betrachteten Winkel in Bezug auf die anfänglichen x -, y - und z -Koordinaten des T_4neu -Modells. Zusätzlich zu diesen Koordinaten sind die bestimmten Fehlerbalken eingetragen. Die jeweiligen Atomnummern können der Tabelle A.5, in der die jeweiligen Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Verschiebung in x -Richtung, (b) Verschiebung in y -Richtung und (c) Verschiebung in z -Richtung.

daher weniger stark in den LEED-IV-Kurven beitragen.

Die einzelnen relativen Verschiebungen der x -, y - und z -Koordinaten der jeweiligen Atome in der Deckschicht von CLEED liegen bei den beiden Strukturmodellen T_4 und T_4neu zum größten Teil innerhalb der mit CLEED bestimmten Fehlerbalken. Dies trifft für alle drei aufgenommenen Energieserien gleichermaßen zu. Es lassen sich lediglich einige wenige atomare Verschiebungen finden, die nicht innerhalb der bestimmten Fehlerbalken liegen, wobei die Abweichungen in diesen Fällen sehr gering sind. Die relativen Verschiebungen der x - und y -Koordinaten der einzelnen Atome liegen dabei im Bereich von -0.2 und 0.2 Å. Bei den Verschiebungen der Atome in z -Richtung liegen die Werte hingegen zum größten Teil im Bereich von -0.1 und 0.1 Å. Die Adsorption von Sn-Adatomen auf T_4 -Adsorptionsplätzen auf einem $\text{Si}(111)$ -Substrat führen bei der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion zu einer geringfügigen strukturellen Relaxationen des darunterliegenden Substrats, deren atomare Abweichungen der Si-Atome von ihren Atompositionen innerhalb einer ideal terminierten $\text{Si}(111)-(1 \times 1)$ -Einheitszelle sich bis in die sechste Si-Lage nachverfolgen lassen. Eine vergleichbare Beobachtung konnte bereits mittels unterschiedlichen experimentellen Methoden an dieser Struktur festgestellt werden [51–53]. Die einzelnen vom Programm CLEED vorgenommenen Verschiebungen auf atomarer Ebene lassen die Eigenschaften der beiden Strukturmodelle unberührt, da keine großen Umordnungsprozesse innerhalb der Strukturmodelle vom Programm vorgenommen werden. Auffallend ist hingegen die große relative Verschiebung der z -Koordinate des Sn-Atoms (Atom-Nr. 1) in der gebildeten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Einheitszelle, da dieses Atom bei allen drei Energieserien die größten Verschiebungen weit außerhalb der bestimmten Fehlerbalken aufweist (siehe Abbildung 11.5(c) für das T_4 -Modell und Abbildung 11.6(c) für das T_4neu -Modell). Bemerkenswert ist auch das Vorzeichen dieser Verschiebungen beim Vergleich der beiden betrachteten Modelle. Im T_4 -Modell, in dem ein Si-Atom an der S_5 -Position direkt unter dem Sn-Atom sitzt und die beiden angesprochenen Atome miteinander wechselwirken können, schiebt sich das Sn-Atom in seiner z -Koordinate näher an das Substrat heran. Auf den ersten Blick verkürzt sich demnach der Bindungsabstand zwischen den beiden Atomen (negativer Wert der relativen Verschiebung). Um eine detailliertere Aussage des Bindungsabstandes zu treffen, müsste die x - und y -Koordinaten der beteiligten Atome mit berücksichtigt werden. Das gleiche Verhalten tritt für das Sn-Atom im T_4neu -Modell

ein, bei dem das Si-Atom an der S_5 -Position bewusst entfernt wurde. Das Sn-Atom schiebt sich noch weiter an der Oberfläche heran (negativer Wert der relativen Verschiebung), da unterhalb des Sn-Atoms genügend Platz vorhanden ist aufgrund des fehlenden Si-Atoms an dieser Stelle im T_4 neu-Modell. Die Bindungsabstände zwischen dem Sn-Atom und den Si-Atomen in der ersten Si-Lage werden scheinbar drastisch verkürzt, was prinzipiell aufgrund des größeren Atomvolumens der Sn-Atome gegenüber Si-Atome nicht zu erwarten war, da die anfängliche Position des Sn-Atoms in den Modellen aus einer einfachen Fortführung des ideal terminierten Si(111)-Substrats berechnet wurde. Einen Aufschluss über die unterschiedlich starke Relaxation der Sn-Atome in z -Richtung bei den beiden Modellen könnte die Analyse der Bindungsabstände innerhalb der optimierten Atomkoordinaten geben. Um in diesem Zusammenhang eine detailliertere Aussage zu den beiden optimierten Strukturmodellen treffen zu können, werden im nachfolgenden Abschnitt die atomaren Abstände der jeweiligen Atome in den beiden Modellen näher betrachtet.

11.4.4.3 Abstände der Sn- und Si-Atome in den optimierten T_4 - und T_4 neu-Modellen

Indem das Programm CLEED bei der Minimierung des R_p -Faktors und den damit verbundenen Optimierungen der Strukturparameter die x -, y - und z -Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle des jeweiligen Strukturmodells variiert, verändern sich die Bindungsabstände der einzelnen Atome innerhalb der betrachteten Oberflächeneinheitszelle. Um dabei zu überprüfen, ob es zur Ausbildung von physikalisch weniger sinnvollen Konstellationen innerhalb den Optimierungen gekommen ist, dient Abbildung 11.7 für das T_4 -Modell und Abbildung 11.8 für das T_4 neu-Modell, in denen die berechneten atomaren Abstände zu jeder der drei betrachteten Energieserien (Winkel 1 - 3) dargestellt sind. Dabei sind jeweils nur die Abstände zusammen mit ihren Fehlerbalken eingezeichnet, die sich aus der Betrachtung der Atome in derselben Lage oder zwischen zwei aufeinanderfolgenden Lagen in den beiden optimierten Strukturmodellen ergeben. Außerdem sind zur einfacheren Interpretation der Abstände zusätzliche Hilfslinien in den beiden Abbildungen für diejenigen Abstände eingezeichnet, die aus der optimierten Gitterkonstante von Si im Volumenkristall berechnet wurden (schwarze Linien in den Abbildungen 11.7 und 11.8). Die orangefarbene Referenzlinie gibt die $\sqrt{3}$ -fache Oberflächengitterkonstante von a_{Si} an, mit dessen Abstand sich die Sn-Adatome auf der Oberfläche anordnen.

Bei der Betrachtung der einzelnen atomaren Abstände in den beiden Abbildungen fällt auf, dass sich die Atomabstände der Si-Atome im zugrundeliegenden Si(111)-Substrat innerhalb ihrer Fehlerbalken auf den idealen Positionen der Referenzlinien der Si-Volumenstruktur befinden. Kleinere Abweichungen vom idealisierten Bild des ideal terminierten Si(111)-Substrats entstehen durch die Anordnung der Sn-Atome auf der Oberfläche, die bis zu $\approx 0.75 \text{ \AA}$ betragen können und sich bis in die sechste Si-Lage mit geringeren Abweichungen nachverfolgen lassen. Die atomaren Abstände der Sn-Atome, die mit schwarzen Kreisen in den beiden Abbildungen dargestellt sind, liegen exakt auf der orangefarbenen Referenzlinie, da bei der Betrachtung der Einheitszelle nur ein Sn-Adatom pro $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle beiträgt und die Position zwischen benachbarten Einheitszellen im Programm CLEED durch die angegebenen Überstrukturvektoren fest vorgegeben ist.

Viel interessanter ist die Betrachtung der atomaren Abstände zwischen dem Sn-Adatom auf der rekonstruierten Oberfläche und den eine Lage tiefer liegenden Si-Atomen aus der ersten Si-Lage des relaxierten Si(111)-Substrats im Vergleich zwischen den beiden T_4 - und T_4 neu-Modellen (vgl. rote Dreiecke in den Abbildungen 11.7 und 11.8). Beim T_4 -Modell liegen die Bindungsabstände zwischen dem Sn-Atom und den Si-Atomen bei allen drei betrachteten Energieserien bei Werten im Bereich von $(2.73 \pm 0.32) \text{ \AA}$ bis $(3.09 \pm 0.26) \text{ \AA}$, die von den eingetragenen Referenzlinien abweichen, da das Sn-Atom ein wesentlich größeres Atomvolumen als das Si-Atom vorweisen kann. Die Atomabstände liegen dabei bei stets größeren Werten als die erwarteten Werte für den Bindungsabstand zwischen zwei Si-Atomen im Volumen von 2.35 \AA . Neben den Bindungsabständen lassen sich auch die vertikalen Lagenabstände zwischen dem Sn-Atom und

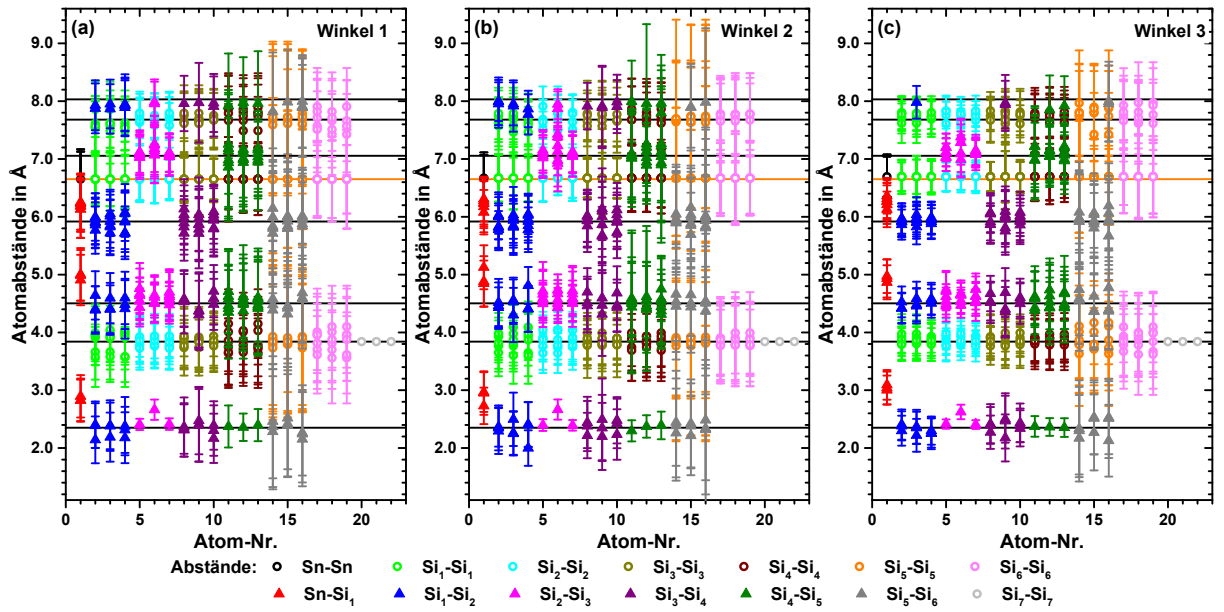


Abbildung 11.7: Darstellung der Abstände der Sn- und Si-Atome im T_4 -Modell der LEED-IV-Analyse innerhalb einer Lage (Kreise) und zwischen aufeinanderfolgenden Lagen (gefüllte Dreiecke) der drei betrachteten Winkel. Zusätzlich sind Hilfslinien eingezeichnet, die den Bindungsabstand in einem idealisierten $\text{Si}(111)$ -Kristall (schwarz) und in einem $\text{Sn}(111)$ -Kristall (orange) wiedergeben. Die jeweiligen Atomnummern können der Tabelle A.4, in der die jeweiligen Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

dem darunterliegenden $\text{Si}(111)$ -Substrat auswerten und mit erhaltenen Werten aus früheren Strukturbestimmungen der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion vergleichen. Für den Lagenabstand zwischen dem Sn-Atom und dem Si-Atom aus der ersten Si-Lage ergibt sich ein Wert aus den mit LEED-IV optimierten Atomkoordinaten des T_4 -Modells bei den drei Energieserien zu $d_{\text{Sn-Si1}} = (1.99 \pm 0.16) \text{ \AA}$. Dieser Wert ist mit dem aus [52] bestimmten Wert ($d_{\text{Sn-Si1}} = 2.06 \text{ \AA}$) innerhalb seiner Fehlergrenzen vereinbar. Im Vergleich zu den bestimmten Werten aus [53] ($d_{\text{Sn-Si1}} = (1.35 \pm 0.15) \text{ \AA}$) und [51] ($d_{\text{Sn-Si1}} = (1.44 \pm 0.32) \text{ \AA}$) entsteht jedoch eine größere Diskrepanz. Für den Abstand zwischen dem Sn-Atom und dem Si-Atom auf der S_5 -Position aus der zweiten Si-Lage lässt sich aus den mit LEED-IV optimierten Atomkoordinaten der drei Energieserien ein Wert von $d_{\text{Sn-Si2}} = (2.59 \pm 0.16) \text{ \AA}$ bestimmen. Dieser Wert stimmt mit dem erhaltenen Wert aus [53] ($d_{\text{Sn-Si2}} = (2.60 \pm 0.30) \text{ \AA}$) überein, aber im Gegensatz zu den bestimmten Werten aus [52] ($d_{\text{Sn-Si2}} = 3.17 \text{ \AA}$) und aus [51] ($d_{\text{Sn-Si2}} = (3.21 \pm 0.37) \text{ \AA}$) ergibt sich innerhalb seiner bestimmten Fehlerbalken eine sehr große Abweichung.

Beim T_4 neu-Modell hingegen liegen die Bindungsabstände für das Sn-Adatom und den Si-Atomen aus der ersten Si-Lage bei Werten im Bereich von $(2.33 \pm 0.28) \text{ \AA}$ bis $(2.65 \pm 0.43) \text{ \AA}$, die nur geringfügig aus einer einfachen Fortführung des Si-Volumenkristalls erhaltenen Werten abweichen und mit dem Bindungsabstand zwischen zwei Si-Atomen im Volumenkristall von 2.35 \AA vergleichbar sind. Bezieht man die Atomvolumina der beiden Elemente Si und Sn in die Betrachtung mit ein, dann besitzt das Sn-Atom aufgrund seiner Ordnungszahl im Periodensystem eine wesentlich größere Ausdehnung seiner Elektronenhülle, so dass ein Abstand zwischen einem Sn- und einem Si-Atom niemals den gleichen Wert wie zwei Si-Atome einnehmen kann. Bei dem T_4 neu-Modell kommt es demnach in Einzelfällen zu einer Konstellation die unter normalen Umständen in der Natur nicht vorkommen kann, so dass dieses Modell, obwohl es sehr gute R_P -Faktoren besitzt, gegenüber dem T_4 -Modell prinzipiell ausgeschlossen werden sollte. Dies wird zusätzlich unterstützt durch eine Betrachtung des Lagenabstandes zwischen dem Sn-Atom und den Si-Atomen der ersten Si-Lage des darunterliegenden $\text{Si}(111)$ -Substrats. Für die drei Energieserien ergeben sich aus den mit LEED-IV optimierten Atomkoordinaten die Lagenabstände zu $d_{\text{Sn-Si1}} = (1.05 \pm 0.12) \text{ \AA}$. Dieser Wert ist innerhalb seiner Fehlerbalken weder mit

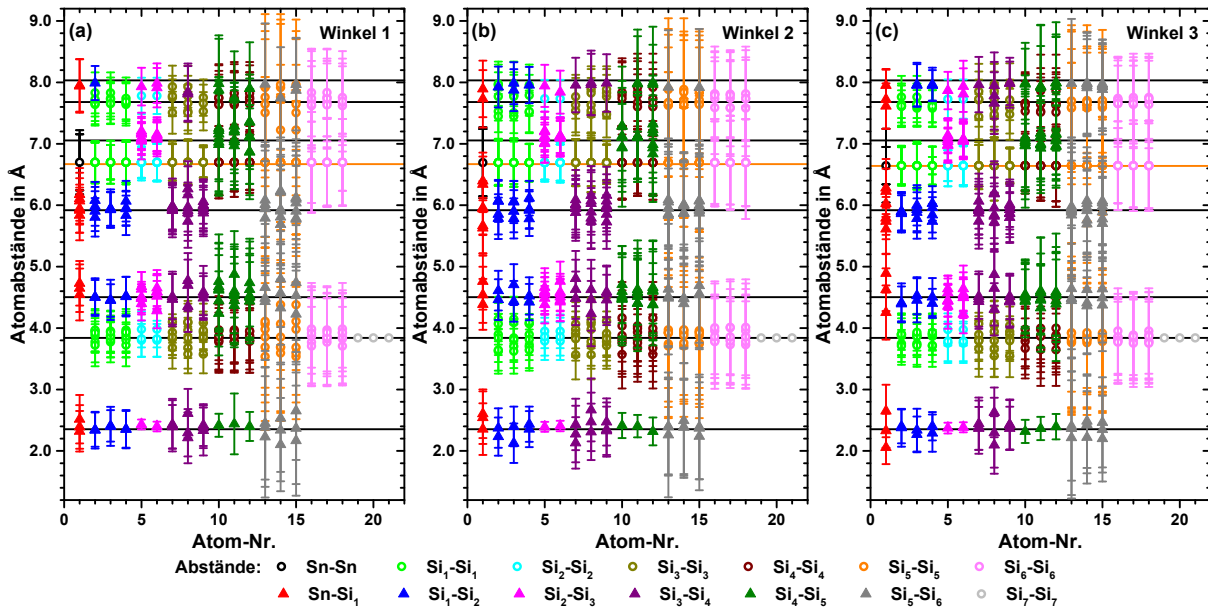


Abbildung 11.8: Darstellung der Abstände der Sn- und Si-Atome im T_4neu -Modell der LEED-IV-Analyse innerhalb einer Lage (Kreise) und zwischen aufeinanderfolgenden Lagen (gefüllte Dreiecke) der drei betrachteten Winkel. Zusätzlich sind Hilfslinien eingezeichnet, die den Bindungsabstand in einem idealisierten $\text{Si}(111)$ -Kristall (schwarz) und in einem $\text{Sn}(111)$ -Kristall (orange) wiedergeben. Die jeweiligen Atomnummern können der Tabelle A.5, in denen die jeweiligen Atomkoordinaten zu jedem Winkel eingetragen sind, im Anhang entnommen werden. (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

den erhaltenen Werten aus [53], [52] noch aus [51] (Werte siehe oben) vereinbar. Ein Vergleich des Lagenabstandes zwischen dem Sn-Atom und dem auf der S_5 -Position sitzenden Si-Atom wird für das T_4neu -Modell verhindert, da in diesem Modell das Si-Atom fehlt.

Vor der endgültigen Ausgrenzung des T_4neu -Modells sollten allerdings die sehr stark erhöhten thermischen Auslenkungen Δr_{Sn} der Sn-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in die Betrachtung mit einbezogen werden. Durch die dynamischen Fluktuationen der Sn-Adatome auf der Oberfläche und der verwendeten Belichtungszeit bei der Aufnahme der LEED-Bilder, wird über diese Fluktuationen gemittelt und können im ungünstigsten Fall geringfügig verkürzte Bindungsabstände in den theoretischen Simulationen der IV-Kurven hervorgerufen werden. Somit stellen die beiden Modelle, bei denen sich die Sn-Adatome auf der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche auf sogenannten T_4 -Gitterplätzen energetisch günstig anordnen, die beiden präferierten Strukturmodelle bei der Beschreibung der atomaren Struktur der Sn- und Si-Atome der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion dar. Zwischen den beiden Modellen kann aus den in dieser Arbeit extrahierten IV-Kurven in den Simulationen nicht unterschieden werden. Aus der Gesamtbetrachtung der erzielten Ergebnisse ergeben sich unterschiedliche Bereiche auf der Probenoberfläche, bei denen entweder ein Si-Atom auf einer S_5 -Adsorptionsstelle vorhanden ist oder in anderen Bereichen fehlt. Damit werden die Strukturresultate aus Experimenten bezüglich XRD, RHEED, RTM und ICISS [51–53] nur für eine Teilregion auf der Probenoberfläche mit dem T_4 -Modell bestätigt. Für die Bestätigung des T_4neu -Modells fehlt eine vergleichbare Studie, da bisher in den Veröffentlichungen kein vergleichbares Modell angenommen wurde.

11.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zu $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$

In diesem Kapitel wurde die $\alpha\text{-Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ Oberflächenrekonstruktion, die sich bei einer Sn-Bedeckung von $1/3$ ML auf einem zuvor gesäuberten $\text{Si}(111)$ -Substrat und anschließender Zufuhr von thermischer Energie ausbildet, hinsichtlich der atomaren Struktur bei Raumtemperatur mit LEED und LEED-IV untersucht. Bei der abgeschiedenen Menge an Sn-

Atomen auf der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche konnten auf den Beugungsbildern im LEED sehr scharfe Beugungsreflexe beobachtet werden, die von einer weitreichenden Ordnung auf der gebildeten Oberfläche zeugen. In Bezug auf die $\text{Si}(111)$ - (1×1) -Oberfläche ist die durch die Sn-Adatom-induzierte und rekonstruierte Oberflächeneinheitszelle um einen Winkel von 30° gedreht und die zur theoretischen Behandlung nötigen Gittervektoren um einen Faktor $\sqrt{3}$ vergrößert. Die gebildete Oberflächenrekonstruktion besitzt dabei die gleiche Symmetrie C_{3v} , wie sie bei einer ideal terminierten $\text{Si}(111)$ - (1×1) -Oberfläche vorzufinden wäre.

Aus den bei drei unterschiedlichen Elektroneneinfallswinkeln aufgenommenen Energieserien im Bereich von 40 bis 260 eV konnten die individuellen Intensitätsmodulationen der einzelnen Überstrukturbeugungsreflexe bis zur 2. Ordnung in Abhängigkeit von der Energie (experimentellen IV-Kurven) aus den LEED-Bildern extrahiert werden. Jede Energieserie stammte dabei von einer anderen Position auf der hergestellten Probe und gibt daher einerseits Aufschluss über eine homogen bedeckte Probe und andererseits erhöht dies gleichzeitig die Zuverlässigkeit bei der Suche nach dem korrekten Strukturmodell zur Beschreibung der atomaren Anordnung der Sn-Atome auf der Oberfläche. Zu den mit dem Programm CLEED getesteten Strukturmodellen zählten neben den in der Literatur oftmals berücksichtigten Adsorptionsplätzen im sub-ML Bereich (H_3 -, T_1 - und T_4 -Modell) auch Modelle, bei denen sich die Sn-Atome in einer Art Legierung anordnen (T_1 neu- und S_5 -Modell). Zudem wurde das erste Mal ein eher unkonventionelles Modell (T_4 neu-Modell) in Betracht gezogen, in dem das Sn-Adatom auf der Oberfläche auf einem T_4 -Gitterplatz sitzt, aber im Vergleich zum T_4 -Modell das Si-Atom an einem S_5 -Gitterplatz unterhalb des Sn-Atoms entfernt wurde.

Ein Vergleich zwischen den experimentellen IV-Kurven und den mit dem Programm CLEED berechneten theoretischen IV-Kurven zu jedem einzelnen Modell auf einem eingeschränkten Energiebereich zwischen 40 und 150 eV der Energieserie bei Winkel 1 lieferte folgende Reihenfolge der R_P -Faktoren:

$$\text{Winkel 1: } R_P^{\text{T1}} > R_P^{\text{H3}} > R_P^{\text{T1neu}} > R_P^{\text{S5}} > R_P^{\text{T4}} \geq R_P^{\text{T4neu}}$$

Auf der Grundlage der R-Faktoren nach Pendry konnten die Modelle T_1 , T_1 neu, H_3 und S_5 über das Ausschlusskriterium von Pendry aus einer erweiterten Struktursuche auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich für die drei Winkel ausgegrenzt werden. Die beiden wahrscheinlichsten Modelle, die die besten R_P -Faktoren zeigten ($R_P^{\text{T4}} = 0.3020$ und $R_P^{\text{T4neu}} = 0.2870$) wiesen Sn-Adatome auf T_4 -Gitterplätzen auf und die strukturellen Relaxationen des $\text{Si}(111)$ -Substrats ließen sich bis in die sechste Si-Lage nachverfolgen. Diese Beobachtung stimmte mit bereits erfolgten Strukturresultaten an dieser Oberflächenrekonstruktion aus Experimenten bezüglich XRD, RHEED, RTM und ICISS überein [51–53]. Außerdem konnte anhand der erhöhten thermischen Auslenkungen der Sn-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage das in der Literatur beschriebene Fluktuationsmodell für diese Oberflächenrekonstruktion bestätigt werden. Die Frage, ob ein Si-Atom auf einem S_5 -Gitterplatz in der zweiten Si-Lage des Substrats direkt unter dem Sn-Atom vorhanden ist oder nicht, konnte auf dem eingeschränkten Energiebereich zu Winkel 1 nicht eindeutig bestimmt werden.

Für den gesamten aufgenommenen Energiebereich von 40 bis 260 eV ergab sich innerhalb des Vergleichs zwischen den experimentellen und theoretischen IV-Kurven der einbezogenen Modelle folgende Reihenfolge für die R_P -Faktoren:

$$\text{Winkel 1: } R_P^{\text{T4}} > R_P^{\text{T4neu}}$$

$$\text{Winkel 2: } R_P^{\text{T4}} \geq R_P^{\text{T4neu}}$$

$$\text{Winkel 3: } R_P^{\text{T4neu}} > R_P^{\text{T4}}$$

Auf der alleinigen Grundlage der R_P -Faktoren ließen sich in Abhängigkeit von der Probenposition die beiden getesteten Modelle (T_4 und $T_{4\text{neu}}$) gegenseitig als zu präferierendes Strukturmodell ausschließen, so dass ein Widerspruch entsteht, der mit der Betrachtung der atomaren Abstände innerhalb der optimierten Strukturen versucht wurde aufzulösen. Da die Bindungsabstände zwischen dem Sn-Atom und den darunterliegenden Si-Atomen aus der ersten Si-Lage im Bereich von akzeptablen Werten lag, besteht die Möglichkeit, dass an unterschiedlichen Probenpositionen die atomare Anordnung der Sn- und Si-Atomen mit (T_4 -Modell) oder ohne Si-Fehlstelle ($T_{4\text{neu}}$ -Modell) mit unterschiedlicher Gewichtung die experimentellen Daten gleichermaßen gut beschreiben. Im Fall, dass sich die beiden Einheitszellen der beiden präferierten Modelle auf der untersuchten Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberfläche eher unregelmäßig anordnen, kann eine Ausbildung eines in der Temperatur reversiblen strukturellen Phasenübergangs zu einer (3×3)-Überstruktur, wie er beispielsweise bei Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn beobachtet wird, verhindert werden. Um diese Behauptung zu bestätigen müssten in zukünftigen Experimenten an dieser Oberfläche ebenfalls bei tiefen Temperaturen LEED-IV-Analysen durchgeführt werden und mit zweidimensionalen Systemen, die einen nachgewiesenen reversiblen strukturellen Phasenübergang aufweisen, verglichen werden.

Kapitel

12

Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der vorgestellten und in dieser Arbeit erzielten strukturellen Erkenntnisse zu den unterschiedlich komplexen Oberflächensystemen mit ihren neuartigen und bemerkenswerten Eigenschaften stellt die Methode der Beugung von langsamen Elektronen ihre volle Leistungsfähigkeit unter Beweis. Gleichzeitig bestätigt sie, dass sich unter Einbeziehung der dynamischen Streutheorie, trotz ihrer vorhandenen Näherungsverfahren, die Analysemethode LEED-IV zu einer der mächtigsten, präzisesten und vielseitigsten Techniken in der Oberflächenkristallographie zur Bestimmung der atomaren Anordnung im oberflächennahen Bereich der jeweiligen Materialsysteme entwickelt hat. Ihre Anwendbarkeit konnte innerhalb dieser Arbeit sowohl auf dreidimensionale Oberflächenstrukturen, wie intermetallische Oberflächenlegierungen auf einem metallischen Substrat, als auch auf Adsorbatstrukturen im sub-ML Bereich in reduzierten Dimensionen auf Halbleiteroberflächen aufgezeigt werden. Außerdem ermöglicht sie selbst für hochgradig komplexe strukturelle Systeme mit sehr großen Einheitszellen eine Aufklärung der atomaren Struktur, deren jeweilige Details aus dem oberflächennahen und mit LEED sondierbaren Bereich der Proben für andere Untersuchungsmethoden unerreichbar erschienen. Insbesondere ist es bei der Aufstellung von Strukturmodellen hilfreich neben bereits dokumentierten Informationen aus Phasendiagrammen für binäre Systeme aus der Literatur die Methode LEED-IV mit anderen spektroskopischen Verfahren wie beispielsweise der Auger-Elektronen-Spektroskopie oder bildgebenden Verfahren wie der Rastertunnelmikroskopie zu kombinieren, um einerseits die oberflächennahe Stöchiometrie zu bestimmen und andererseits einen direkten Einblick in die atomare Anordnung innerhalb der neu gebildeten Einheitszelle direkt an der Oberfläche der Materialsysteme zu erhalten und dementsprechend die in den Vergleich mit den experimentellen IV-Kurven eingehenden theoretisch berechneten IV-Kurven aus den einzelnen Strukturmodellen über den in der Forscherwelt etablierten R-Faktor nach Pendry einzugrenzen. Zudem konnte aufgezeigt werden, dass Beugungsexperimente komplementäre Informationen zu lokalen Sondierungsmethoden bereitstellen können, um mittels der strukturellen Gegebenheiten der zu untersuchenden Materialien die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Systeme in einem einfachen Bild korrekt zu deuten und zu interpretieren. Dies zeigt sich bereits anhand der Raman-Spektroskopie als eine vielseitig einsetzbare und insbesondere optische und zerstörungsfreie Sondierungsmethode für Oberflächen und deren angrenzenden oberflächennahen Bereich, um Schwingungsmoden und gegebenenfalls die auftretenden elektronischen Anregungen in Form von Kristallfeldaufspaltungen bei Seltenen Erd-Materialien mit einer hohen spektralen Auflösung und einer starken Empfindlichkeit auf die lokale Symmetrie zu erhalten. Für eine korrekte Zuweisung von Raman-Peaks in den Spektren sind neben den Details der strukturellen Gegebenheiten des zu untersuchenden Probensystems auch zusätzliche Informationen, die aus der Temperaturabhängigkeit und den unterschiedlichen Einstellungen der Polarisationskonfiguration gewonnen werden können, in Kombination mit Überlegungen aus der Gruppentheorie unabdingbar. Des Weiteren bietet die Röntgenabsorptionsspektroskopie mit ihrer abgeleiteten

Methode des Röntgenzirkulardichroismus zur gezielten Detektion der magnetischen Polarisation von verschiedenen Elementen und deren einzelnen Atomorbitale in einem Material interessante Einblicke in die Bandstruktur von Kondo- und Schwerfermionensysteme, deren Messung von bestimmten Charakteristika zuvor auf die Röntgenphotoemissionsspektroskopie oder der Rastertunnelspektroskopie begrenzt waren. Dabei liefern in vielerlei Hinsicht theoretische Konzepte, wie beispielsweise der von der theoretischen Physik zur Seite gestellte metamagnetische Lifshitz-Übergang für Ce-haltige Kondo- und Schwerfermionensysteme, einen wertvollen Beitrag für das tiefere Verständnis dieser Materialien.

Zum Abschluss dieser Arbeit werden nochmals die zentralen Aspekte und die gewonnenen Erkenntnisse der einzelnen Oberflächensysteme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zusammengefasst. Die dargestellten Resultate stellen eine interessante Grundlage für weitere experimentelle und theoretische Studien zu Kondo- und Schwerfermionensysteme sowie Adsorbatsysteme in der Oberflächen- und Festkörperphysik bereit. Darüber hinaus wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Messungen gegeben, um einen noch tieferen Einblick in die strukturellen Gegebenheiten der untersuchten Materialsysteme zu erhalten und ein breiteres Verständnis von den abgeleiteten elektronischen und magnetischen Eigenschaften zu generieren.

Resultate der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$

Im ersten experimentellen Kapitel dieser Arbeit wurde die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ in Abhängigkeit von der gebildeten Legierungsdicke im Hinblick auf die isostrukturellen und elektronischen Eigenschaften zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ analysiert. Eine strukturelle Übereinstimmung zwischen den beiden Oberflächenlegierungen könnte bei einer vollständigen Substitution von Ce-Atomen durch La-Atome dazu verwendet werden, um die hervorgerufenen Phänomene der $4f$ -Elektronen bezüglich des Kondo- und Schwerfermionenverhaltens bei $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ eindeutig zu identifizieren und gegenüber anderen Effekten, die auf geringfügige strukturelle Unterschiede zurückzuführen sind, abzugrenzen, da die La-Atome in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ im Vergleich zu den Ce-Atomen in $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ in ihrem atomaren Aufbau keine $4f$ -Elektronen beherbergen und daher keine induzierten Effekte durch $4f$ -Elektronen bei $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ zu erwarten sind.

Die Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ formiert sich an der Oberfläche eines $\text{Pt}(111)$ -Substrats, wenn ausreichend viele La-Atome durch die Methode der Molekularstrahlepitaxie auf das saubere Substrat abgeschieden werden und anschließend zur Legierungsbildung thermische Energie hinzugefügt wird. Die jeweilige Dicke der LaPt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat kann über die zuvor angebotene Menge an La-Atomen eingestellt werden und resultiert in Abhängigkeit von der Legierungsdicke in insgesamt sechs unterschiedliche Beugungsmuster im LEED. Die verschiedenen LEED-Phasen lassen sich durch näherungsweise (2×2) -artige Rekonstruktionen charakterisieren, wobei die laterale Gitterkonstante der Filme aufgrund der Gitterfehlانpassung der LaPt_5 -Filme auf dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat einem Prozess aus Verspannung und Dehnung ausgesetzt ist, wodurch sich in den jeweiligen Bereichen der Legierungsdicke zwei unterschiedliche Rotationsausrichtungen des Überstrukturgitters in Bezug auf das Gitter des Substrats ausbilden. Ein konsistentes Verhalten der lateralen Gitterkonstante wurde bereits für die Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ beobachtet [4, 9] und deutet auf die isostrukturellen Eigenschaften zu $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ hin.

Ein erster Schritt in Richtung einer isostrukturellen Übereinstimmung konnte mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie, die während des Herstellungsprozesses der Legierungen zur Überwachung der Sauberkeit der Oberflächen eingesetzt wurde, erreicht werden. Aus den dickenabhängigen La- und Pt-Signalen in den jeweiligen Auger-Spektren konnte mit einem geeigneten Strukturmodell, bei dem die Elementverteilung in den gebildeten Filmen und dem Substrat explizit berücksichtigt wurde, die Stöchiometrie der resultierenden Legierungsfilme zu LaPt_5 bestimmt werden. Dabei zeigte sich außerdem auch, dass sich an der Oberfläche der Filme in der Terminierungslage eine erhöhte Konzentration an Pt-Atomen befindet und durch die Interdiffusion der La-Atome bei dem Legierungsprozess sich im $\text{Pt}(111)$ -Substrat die La-Atome in tieferliegenden Schichten energetisch günstig anlagern.

Ein weiterer Schritt zur Bestätigung der isostrukturellen Eigenschaften wurde durch eine detaillierte LEED-IV Studie erbracht, bei der die atomare Struktur der LaPt₅-Filme über dem gesamten in dieser Arbeit untersuchten Dickenbereich auf eine gemeinsame Kristallstruktur zurückgeführt werden konnte. Das Wachstum der LaPt₅-Filme geschieht in der CaCu₅-Struktur, wobei die Oberflächenterminierungslage im Vergleich zum Volumengitter ein zusätzliches Pt-Atom pro Einheitszelle aufweist und damit eine vollständige Pt(111)-Schicht an der Oberfläche entsteht. Gleichzeitig kann mit der vollständigen Pt-Terminierung die bemerkenswerte Inertheit der gebildeten Legierungen unterschiedlicher Dicke gegenüber Restgasmolekülen erklärt werden. Die Terminierung stimmt mit der theoretischen Modellierung der Oberflächenlegierung LaPt₅/Pt(111) aus einer DFT+U Studie von P. Tereshchuk *et al.* [255] überein. Das zusätzliche Pt-Atom der Abschlusslage steht um einen Wert von $\approx 0.26 \text{ \AA}$ aus der Oberfläche hervor, wohingegen die La-Atome, die direkt unterhalb der Oberflächenabschlusslage legiert werden, sich um einen vergleichbaren Wert in entgegengesetzter Richtung verschieben und damit zu einer veränderten lokalen Umgebung bzw. Symmetrie der La-Atome im oberflächennahen Bereich der LaPt₅-Filme führen. Eine veränderte bzw. reduzierte lokale Symmetrie kann die elektronischen Eigenschaften sowie das magnetische Verhalten eines elektronischen Systems grundlegend verändern und führt zu neuartigen Phänomenen im Vergleich zu ihren oftmals aus der Literatur bekannten volumenartigen Eigenschaften. Die isostrukturellen Eigenschaften konnten mit der durchgeführten LEED-IV-Analyse bestätigt werden, da sich bei CePt₅/Pt(111) im vergleichbaren Dickenbereich der Legierungen ebenfalls eine geschlossene Pt(111)-Lage an der Oberfläche ausbildet, deren zusätzliches Pt-Atom und die Ce-Atome der obersten CePt₂-Lage des CePt₅-Films dasselbe Verhalten im Vergleich zu dem zusätzlichen Pt-Atom und den La-Atomen der obersten LaPt₂-Lage des LaPt₅-Films in LaPt₅/Pt(111) aufzeigen [4, 9].

Die Schwingungseigenschaften der LaPt₅-Filme unterschiedlicher Dicke wurden außerdem mittels der polarisierten in situ Raman-Spektroskopie analysiert, um sie einem späteren Vergleich mit CePt₅/Pt(111) zu unterziehen und dementsprechend die induzierten Phänomene der 4*f*-Elektronen bei den CePt₅-Filmen eindeutig zu identifizieren. LaPt₅/Pt(111) zeigte in den Raman-Spektren bis zu drei deutliche Schwingungspeaks, deren Raman-aktive Schwingungsmoden ihren Ursprung in unterschiedlichen Tiefenbereichen der LaPt₅-Filme besitzen und deren spektrale Position mit der Gitterfehlانpassung der LaPt₅-Filme auf dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat korreliert. Dies konnte einerseits durch die detaillierte Kenntnis der atomaren Struktur und andererseits durch Überlegungen bezüglich der Polarisationsabhängigkeit aus der Gruppentheorie der Raman-Streuung erreicht werden, sowie aus dem Verhalten der spektralen Intensität der jeweiligen Raman-Peaks in Abhängigkeit von der LaPt₅-Filmdicke abgeleitet werden. Das innere Volumen des LaPt₅-Films besitzt durch seine D_{6h}-Symmetrie lediglich eine Schwingungsmode, die E_{2g}-Volumenmode, wohingegen die beiden anderen Schwingungsmoden, eine E₂-Mode und eine A₁-Mode, aus dem oberflächennahen Bereich mit der reduzierten Symmetrie C_{6v} stammen. Bei einer Betrachtung der Schwingungsmoden in Abhängigkeit von der Temperatur der LaPt₅-Filme verhielt sich die Raman-Verschiebung der einzelnen Raman-aktiven Moden in den Spektren im Sinne einer thermisch induzierten Dämpfung und folgte daher dem Normalfall für Schwingungsmoden.

Resultate der intermetallischen Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111)

Im zweiten experimentellen Kapitel wurde die intermetallische Oberflächenlegierung CePt₅/Pt(111), die bereits im Vorfeld dieser Arbeit mit einem Kondo- und Schwerfermionensystem in Verbindung gebracht werden konnte, hinsichtlich der atomaren Struktur zur korrekten Interpretation der auftretenden physikalischen Phänomene durch die 4*f*-Elektronen der Ce-Atome, sowie in Hinblick auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Eine theoretische Behandlung des elektronischen und magnetischen Verhaltens von CePt₅/Pt(111) bedingt eine ausgiebige strukturelle Charakterisierung, da die vorherrschenden Wechselwirkungsmechanismen in dieser Oberflächenlegierung empfindlich durch die chemische Umgebung, in der die Ce-Atome eingebettet werden, beeinflusst werden und folglich von den vorliegenden lokalen Symmetrien und den einzelnen strukturellen Gegebenheiten am Ort der jeweiligen Ce-Atome abhängen. Dies

trifft sowohl auf die RKKY-Wechselwirkung, die Kondo-Wechselwirkung, die Hybridisierung als auch auf die Energieniveaufspaltung durch das vorhandene Kristallfeld zu, deren jeweilige Merkmale ausschließlich auf die $4f$ -Elektronen der Ce-Atome zurückgeführt werden können und daher in der isostrukturellen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ nicht auftreten.

$\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bildet sich an der Oberfläche eines $\text{Pt}(111)$ -Substrats aus, wenn ausreichend viele Ce-Atome mittels der Methode der Molekularstrahlepitaxie auf das Substrat abgeschieden werden und anschließend zur Legierungsbildung thermische Energie hinzugefügt wird. In Abhängigkeit von der vor dem Legierungsprozess angebotenen Menge an Ce-Atomen kann die Dicke der ausgebildeten Legierung der CePt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat eingestellt werden und resultiert in insgesamt sieben unterschiedliche Oberflächenrekonstruktionen, die mit LEED identifiziert werden konnten und mit früheren Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmten [4, 9, 272, 274]. Die jeweiligen LEED-Phasen ließen sich durch (2×2) -artige Oberflächenrekonstruktionen charakterisieren, wobei einerseits die laterale Gitterkonstante der CePt_5 -Filme unterschiedlicher Dicke auf dem zugrundeliegenden $\text{Pt}(111)$ -Substrat einem Prozess aus Verspannung und Dehnung aufgrund der Gitterfehlpassung von Film und Substrat ausgesetzt ist und andererseits unterschiedliche Rotationsausrichtungen des Überstrukturgitters in Bezug auf das Gitter des Substrats erscheinen. Das Wachstum der CePt_5 -Filme geschieht dabei in der CaCu_5 -Struktur mit einer Pt-reichen Oberflächenabschlusslage, deren Pt_3 -Kagomé-Lage im Vergleich zum Volumengitter mit einem zusätzlichen Pt-Atom pro Einheitszelle gefüllt ist und zu einer geschlossenen $\text{Pt}(111)$ -Lage an der Oberfläche führt. Dies bestätigte eine erneut durchgeführte LEED-IV Analyse innerhalb dieser Arbeit und stimmte mit den strukturellen Ergebnissen aus früheren Arbeiten überein [4, 171, 255]. Gleichzeitig verdeutlichte die strukturelle Analyse die isostrukturellen Eigenschaften zur intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$, jedoch mit geringfügig abweichenden lateralen Gitterkonstanten, die innerhalb dieser Arbeit als ein Parameter für das korrelierte Elektronensystem zur Bestimmung des elektronischen und magnetischen Verhaltens ausgenutzt wurde.

Zur Analyse der Schwingungs- und der elektronischen Eigenschaften der CePt_5 -Filme unterschiedlicher Legierungsdicke im Bereich von 1.0 bis 18.0 u.c. wurde die polarisierte in situ Raman-Spektroskopie auf $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei zwei Temperaturen ($T = 300 \text{ K}$ und $T = 20 \text{ K}$) angewendet, mit dem vorrangigen Ziel der direkten Erfassung der Kristallfeldaufspaltungsenergien der Ce $4f$ -Elektronen im Spin-Bahn-aufgespaltenen $j = \frac{5}{2}$ -Multiplett in diesen Filmen. Die jeweiligen Raman-Spektren wiesen dabei insgesamt drei markante Schwingungspeaks im Bereich der Raman-Verschiebungen von 9.0 bis 19.0 meV auf, die unterschiedlichen Tiefenregionen innerhalb der CePt_5 -Filme zugewiesen wurden, aufgrund (i) einer charakteristischen Polarisationsabhängigkeit der jeweiligen Moden, (ii) einer individuellen Entwicklung der spektralen Intensität gegenüber der CePt_5 -Filmdicke und (iii) einer Raman-spektroskopischen Übereinstimmung mit isostrukturellen LaPt_5 -Filmen. Dabei wurde einem der drei Schwingungspeaks die E_{2g} -Volumenmode des inneren CePt_5 -Films mit der Symmetrie D_{6h} zugeordnet und den beiden anderen Schwingungspeaks die E_2 - und A_1 -Mode des Symmetrie-reduzierten oberflächennahen Bereichs des CePt_5 -Films mit der Symmetrie C_{6v} . Die Volumenmode E_{2g} zeigte infolge der aus den aufgenommenen LEED-Bildern abgeleiteten Struktur- und Spannungsrelaxation der lateralen Gitterkonstante aufgrund der Gitterfehlpassung der CePt_5 -Filme auf dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat eine starke Abhängigkeit von der eingestellten Filmdicke der Legierung. Bei den beiden anderen Schwingungsmoden aus dem oberflächennahen Bereich konnte aus dem spektroskopischen Verhalten durch den Einfluss der Gitterfehlpassung eine wesentlich schwächere Abhängigkeit detektiert werden. Beim Übergang von Raumtemperatur zu tiefer Temperatur verhielten sich die E_{2g} -Volumenmode und die E_2 -Mode aus der Oberfläche im Sinne eines Oszillators mit thermisch induzierter Dämpfung. Die A_1 -Schwingungsmode aus dem Bereich der Oberfläche besaß hingegen eine anomale Frequenz- bzw. Energieverschiebung bei tiefer Temperatur, die in den isostrukturellen LaPt_5 -Filmen für keine der drei Schwingungsmoden beobachtet werden konnte. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff Phonon-Erweichung bekannt und wird durch eine Kopplung der A_1 -Schwingungsmode an das Ce $4f$ -Elektronensystem in den CePt_5 -Filmen aufgrund der speziellen Symmetrie der A_1 -Mode hervorgerufen.

Neben den drei Schwingungsmoden wiesen die aufgenommenen Raman-Spektren je nach Dicke der CePt₅-Filme bis zu drei zusätzliche elektronische Übergänge auf, wobei sich die spektralen Signaturen dieser Übergänge auf den Bereich der Raman-Verschiebung zwischen 8.0 und 30.0 meV konzentrierten. Dabei handelte es sich um Aufspaltungsenergien der Ce 4*f*-Elektronen des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts, die durch das vorhandene hexagonale Kristallfeld in den ultradünnen CePt₅-Filmen auf dem Pt(111)-Substrat hervorgerufen wurden und mit der Raman-Spektroskopie einfach und direkt bestimmt werden konnten. Der Nachweis des elektronischen Charakters dieser Raman-Signaturen erfolgte dabei aus (i) der charakteristischen Temperaturabhängigkeit, (ii) den Symmetrierauswahlregeln von Zwei-Photonen-Prozessen mit $\Delta m_j = \pm 2$, (iii) der Polarisationsabhängigkeit, (iv) der größeren Halbwertsbreite im Vergleich zu den Schwingungspeaks von Phononen und (v) der Abwesenheit in isostrukturellen LaPt₅-Filmen. Die Peaks besaßen jeweils eine individuelle Entwicklung der spektralen Intensität gegenüber der CePt₅-Filmdicke, so dass die elektronischen Übergänge von verschiedenen Ce-Atomen aus unterschiedlichen Regionen innerhalb der CePt₅-Filme resultieren und nicht mit einem einzelnen Kristallfeldaufspaltungsschema vereinbar sind. Die Zuordnung der elektronischen Peaks aufgrund des hexagonalen Kristallfeldes zu den räumlich unterschiedlichen atomaren Umgebungen der Ce-Positionen innerhalb der CePt₅-Filme erfolgte daher zu: (CE1) Ce-Atome aus der Grenzschicht zwischen dem CePt₅-Film und dem Pt(111)-Substrat (Interface), (CE2) Ce-Atome aus dem inneren Volumen der CePt₅-Filme und (CE3) Ce-Atome aus dem oberflächennahen Bereich. Neben den beiden bei tiefer Temperatur markanten Übergängen CE2 bei Raman-Verschiebungen von (23.1 ± 0.2) meV und CE3 bei Raman-Verschiebungen von (25.4 ± 0.1) meV für dickere CePt₅-Filme befand sich ein weiterer elektronischer Übergang CE1 bei Energien von (16.4 ± 0.5) meV bei kleineren Filmdicken, der zudem mit zwei Schwingungsmoden spektral überlappte und in Verbindung mit der aus XAS bestimmten Hybridisierung der Ce 4*f*-Elektronen mit den itineranten Elektronen des Leitungsbandes korrelierte. Bei den angegebenen Energiewerten für die Kristallfeldaufspaltung handelt es jeweils um die Übergänge zwischen zwei Kramers-Dubletten vom $|5/2, \pm 1/2\rangle$ -Grundzustand in den energetisch höher liegenden $|5/2, \pm 5/2\rangle$ -Zustand des $j = \frac{5}{2}$ -Multipletts, da aus komplementären Röntgenabsorptionsexperimenten (XLD und XMCD) [4, 11] bekannt war, dass die energetisch kleinere Aufspaltung in diesen CePt₅-Filmen zwischen dem $|5/2, \pm 1/2\rangle$ -Grundzustand und dem energetisch geringfügig höher liegenden $|5/2, \mp 3/2\rangle$ -Zustand im Bereich von $\lesssim 1$ meV liegt und mit dem verwendeten Raman-Aufbau, mit dem bis zu 8.0 meV an die Laserlinie gemessen werden konnte, die zugehörigen Übergänge nicht detektiert werden konnten. Die geringe Energiedifferenz zwischen den elektronischen Übergängen CE2 und CE3 hätte zudem mit hoher Wahrscheinlichkeit mit anderen Untersuchungsmethoden nicht aufgelöst werden können.

Die magnetischen Eigenschaften der CePt₅-Filme unterschiedlicher Dicke auf dem Pt(111)-Substrat wurden mittels XAS und XMCD an den Ce M_{4,5}-Kanten in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Einfallswinkel und der Stärke des von außen angelegten Magnetfelds analysiert, um einen tieferen Einblick in die konkurrierenden Wechselwirkungsmechanismen der Ce 4*f*-Elektronen in dem Kondo- und Schwerfermionensystem zu erhalten. Die Stärke der Hybridisierung zwischen den lokalisierten 4*f*-Elektronen der Ce-Atome und den Leitungsbandelektronen ließ sich über die Gitterfehlpassung der CePt₅-Filme steuern und zeigte außerdem eine individuelle Abhängigkeit von den strukturellen Eigenschaften der CePt₅-Filme im oberflächennahen Bereich, dem inneren Volumen der CePt₅-Filme und der Grenzschicht zwischen den CePt₅-Filmen und dem zugrundeliegenden Pt(111)-Substrat (Interface). Insbesondere spielte dabei die reduzierte Symmetrie der Ce-Atome im oberflächennahen Bereich und dem Interface im Vergleich zum inneren Volumen der CePt₅-Filme eine entscheidende Rolle. Die Ce-Valenz, die aus den $f^0 \rightarrow f^1$ -Beiträgen in den Röntgenabsorptionsspektren gewonnen werden konnte, weist dabei ein nicht monotones Verhalten in Abhängigkeit von der CePt₅-Filmdicke auf, mit einer kleineren Valenz bei sehr dünnen und bei verhältnismäßig dicken CePt₅-Filmen sowie einer stark erhöhten Valenz im Bereich der nominellen Filmdicke zwischen 2.5 und 3.5 u.c. und bestätigte gleichzeitig die erhaltenen Resultate aus früheren Arbeiten [4, 9, 269]. Einen Zugang zu den relevanten Wechselwirkungsmechanismen für Kondo- und Schwerfermionensysteme ermöglichte die Aufnahme der anisotropen paramagnetischen inversen Ce 4*f* Suszeptibilität. Aus

den markanten Abweichungen der inversen Suszeptibilität von einem einfachen Curie-Weiss-Verhalten ließen sich Rückschlüsse über das vorherrschende hexagonale Kristallfeld, die Stärke der Kondo-Wechselwirkung und die RKKY-Wechselwirkung ziehen.

Die energetische Reihenfolge der durch das hexagonale Kristallfeld aufgespaltenen m_j -Zustände des $j = 5/2$ -Multipletts der Ce $4f$ -Elektronen konnte aufgrund der beobachteten Anisotropie und der durch eine thermische Besetzung der einzelnen Energieniveaus ausgelösten Steigungsänderung zwischen verschiedenen Temperaturbereichen in den $\chi_{0^\circ}^{-1}(T)$ - und $\chi_{60^\circ}^{-1}(T)$ -Daten analog zu früheren Arbeiten [4, 11] bestimmt werden. Die erhaltenen Werte für die Gesamt-Multiplettaufspaltung der Ce $4f$ -Elektronen durch das hexagonale Kristallfeld stimmte dabei mit den direkt bestimmten Werten aus der Raman-Spektroskopie überein.

Signaturen der Kondo-Wechselwirkung ließen sich aus den Geradensteigungen der inversen Suszeptibilität extrahieren, deren effektive paramagnetische Momente der Ce-Atome im Vergleich zu Werten eines freien Ce^{3+} -Ions signifikant reduziert sind. Diese durch den Kondo-Effekt abgeschirmten magnetischen Momente der Ce $4f$ -Elektronen wiesen in Abhängigkeit von der untersuchten Dicke der CePt_5 -Filme eine starke Korrelation mit der Ce-Valenz auf.

Der über die Leitungsbandelektronen übermittelte Wechselwirkungsmechanismus zwischen den lokalisierten Ce $4f$ -Elektronen von verschiedenen Positionen in den CePt_5 -Filmen, der durch die RKKY-Wechselwirkung repräsentiert wird, führte oberhalb einer charakteristischen Temperatur, der Kohärenztemperatur T^* des Systems, zu ferromagnetischen Korrelationen, die sich durch eine positive Curie-Weiss-Temperatur in der inversen Suszeptibilität ausdrückt. Wird die untersuchte Probe auf eine Temperatur unterhalb von T^* abgekühlt, dann herrschen anti-ferromagnetische Korrelationen in den Filmen vor, mit einer negativen Curie-Weiss-Temperatur in der inversen Suszeptibilität.

Zwischen den beiden in der Temperatur getrennten Bereichen entsteht eine Anomalie auf einem schmalen Bereich in der inversen Suszeptibilität, deren Temperatur-unabhängiges Verhalten noch keinen magnetisch geordneten Zustand darstellt, sondern mit einem Übergang in den kohärenten Schwerfermionen-Zustand und mit einer Änderung der Fermi-Oberfläche in Verbindung steht, die wiederum den Beginn der Ausbildung von kohärenten Quasiteilchen und von Schwerfermionenbändern darstellt. Alle innerhalb dieser Arbeit untersuchten CePt_5 -Filme wiesen diese Anomalie auf, so dass die intermetallische Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ bei jeder ausgebildeten Legierungsdicke der CePt_5 -Filme bei ausreichend tiefen Temperaturen unterhalb von $T^* \approx 20$ K ein System aus Schweren Fermionen ausbildet.

Im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Magnetisierungskurven bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern an unterschiedlichen dicken CePt_5 -Filmen deuten auf einen metamagnetischen Lifshitz-Übergang hin, der infolge der renormalisierten Bandstruktur verstanden werden konnte und den Zugang zu zwei wichtigen Parametern der Bandstruktur von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ ebnete. Zu den aus den Magnetisierungskurven bestimmten Parametern der Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ zählten die Abmessungen des Headrooms ($E_{\text{head}} \geq (0.6 \pm 0.1)\text{meV}$) und der Hybridisierungslücke ($E_{\text{gap}} \geq (1.3 \pm 0.1)\text{meV}$). Durch den Nachweis des metamagnetischen Lifshitz-Übergangs an den unterschiedlich dicken CePt_5 -Filmen konnte die bereits erfolgte Einstufung der intermetallischen Oberflächenlegierung $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ als ein Kondo- und Schwerfermionensystem über den gesamten untersuchten Dickenbereich zusätzlich bestätigt werden.

Die innerhalb dieser Arbeit nachgewiesenen isostrukturellen Eigenschaften zwischen den beiden intermetallischen Oberflächenlegierungen $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ und $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ eröffnen in zukünftigen Experimenten die Möglichkeit neue Einsichten in das Kondo- und Schwerfermionenverhalten von $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ zu gewinnen. So kann beispielsweise durch eine partielle Substitution von Ce-Atomen mit La-Atomen in $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$ der Übergang in den kohärenten Schwerfermionen-Zustand näher untersucht werden. Da in derartigen Legierungen nur die Ce-Atome ein magnetisches Moment besitzen, können gezielt die Eigenschaften in den unterschiedlichen Grenzbereichen zwischen (i) dem $\text{Pt}(111)$ -Substrat und dem CePt_5 -Film (Interface), (ii) in der obersten CePt_2 -Lage mit der Pt-reichen Oberflächenabschlusslage sowie (iii) im inneren Filmvolumen untersucht werden, indem einzelne CePt_2 -Lagen durch LaPt_2 -Lagen substituiert werden. Ob sich eine derart gezielte Substitution von verschiedenen Lagen in den Filmen durch

eventuell veränderte Präparationsbedingungen, die noch zu bestimmen sind, bewerkstelligen lässt, muss in den Einzelfällen noch gezeigt werden. Für die strukturelle Charakterisierung solcher intermetallischen Oberflächenlegierungen $Ce_xLa_{1-x}Pt_5/Pt(111)$ bietet sich die Methode LEED-IV in Kombination mit dickenabhängigen AES-Messungen an.

Resultate der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion

Das dritte experimentelle Kapitel dieser Arbeit befasste sich mit der Aufklärung der quasi-eindimensionalen und durchaus komplexen atomaren Struktur der selbstorganisierten Au-Nanodrähte auf der Halbleiteroberfläche Si(111) mit LEED und LEED-IV. Die rekonstruierte Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche bildete sich bei einer Au-Bedeckung von 0.60 bis 0.70 ML auf einem zuvor gesäuberten Si(111)-Substrat unter der Hinzuführung von thermischer Energie aus und zeigte ein unverkennbares Beugungsmuster im LEED mit einer verhältnismäßig sehr großen Einheitszelle für Adsorbatsysteme, was einerseits die theoretische Behandlung dieses Oberflächensystems innerhalb der dynamischen Streutheorie zu LEED erschwerte und andererseits den Grund für eine bisherig ausbleibende Charakterisierung mit LEED-IV lieferte, da oftmals die zur Behandlung der Streutheorie nötigen Rechenkapazitäten für derart große Systeme nur eingeschränkt zur Verfügung stehen. Die markanten Beugungsreflexe ließen sich mit einer (5×1)-Überstruktur beschreiben, wohingegen die zusätzlichen Streifen auf den LEED-Bildern eine ×2-Periodizität implizieren und die ausgebildete Oberflächenrekonstruktion daher mit einer (5×2)-Einheitszelle charakterisiert wurde. Durchgeführte Simulationen der experimentellen Beugungsbilder ergaben, dass sich drei gleichwertige Rotationsdomänen, die jeweils um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind, sowie drei gleichwertige Spiegeldomänen, die ebenfalls um einen Winkel von 120° gegeneinander gedreht sind und gleichzeitig eine Phasenverschiebung von einem halben Überstrukturvektor einführen, sich an der Oberfläche ausbilden und das Auftreten von Beugungsreflexen und von zusätzlichen Streifen erklärte. Bei einer detaillierten LEED-IV Studie mit der korrekten Berechnung der Intensitäten in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen aus der dynamischen Streutheorie zur Beugung von langsamen Elektronen galt es diese sechs unterschiedlichen Domänen zu berücksichtigen, um zu einem guten und zuverlässigen Ergebnis zu gelangen. Die extrahierten energieabhängigen Intensitätsmodulationen der experimentellen IV-Kurven wurden mit theoretisch berechneten IV-Kurven aus den in der Literatur vorgeschlagenen und vielversprechendsten Strukturmodellen (AN1-Modell [30], AN-Modell [32], EBH-Modell [29], KK-Modell [31], SB-Modell [33]) mit ihren jeweiligen atomaren Anordnungen der Au-Atome auf dem Si(111)-Substrat verglichen. Dabei kristallisierte sich das von S.G. Kwon und M.H. Kang entwickelte KK-Modell als bestes Strukturmodell heraus, das anhand der bei drei unabhängig voneinander betrachteten unterschiedlichen Einfallswinkeln der Elektronen auf die Oberfläche gewonnenen IV-Daten und des R-Faktors nach Pendry eindeutig zu bevorzugen ist, um die Au-Ketten und die ausgebildete Si-Honigwabenstruktur an der Oberfläche zu beschreiben. Unter der expliziten Berücksichtigung der Si-Adatome, die sich zusätzlich auf der Oberfläche befinden und in einer (5×4)-Einheitszelle beschrieben werden können, blieb das KK-Modell gegenüber den anderen in die Analyse aufgenommenen Strukturmodellen das zu präferierende Modell der atomaren Anordnung der ausgebildeten Au-Ketten bei der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion.

Resultate der Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion

Im vierten und letzten experimentellen Kapitel wurde die atomare Struktur der zweidimensionalen α -Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion bei Raumtemperatur mit LEED und LEED-IV untersucht. Diese Oberflächenrekonstruktion bildet sich bei 1/3 ML an adsorbierter Sn-Atome und einer Hinzuführung von thermischer Energie auf dem Halbleitersubstrat Si(111) aus. Aus den insgesamt sechs in die Analyse aufgenommenen unterschiedlichen Strukturmodellen, bei denen die Sn-Atome innerhalb der rekonstruierten (√3 × √3)R30°-Einheitszelle unterschiedlich energetisch begünstigte Adsorptionsplätze auf einer ideal terminierten Si(111)-Oberfläche einnahmen, konnte ein Legierungsverhalten, wie es bei der γ -Si(111)-(√3 × √3)R30°-

Sn Phase auftritt, ausgeschlossen werden. Die Sn-Atome ordneten sich ausschließlich auf der Oberfläche neu an und führten zu einer Relaxation des darunterliegenden Substrats, deren atomaren Verschiebungen sich in den Berechnungen zur dynamischen Streutheorie bis in die sechste Si-Lage nachverfolgen ließen. Im Vergleich zu früheren Strukturaufklärungen an diesem Oberflächensystem bestätigt diese Analyse, dass sich die abgeschiedenen Sn-Atome auf sogenannten T_4 -Adsorptionsplätzen energetisch günstig anlagern [51–53], wobei die bei drei unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommenen experimentellen Daten von verschiedenen Positionen der Probe auf ein vorhandenes bzw. fehlendes Si-Atom auf einem S_5 -Gitterplatz im darunterliegenden Si(111)-Substrat hindeuten. Außerdem konnte das theoretisch vorhergesagte dynamische Fluktuations-Modell aufgrund der sehr stark erhöhten thermischen Auslenkungen der Sn-Atome aus ihrer Gleichgewichtslage in den Modellrechnungen zur dynamischen Streutheorie nachgewiesen werden. Dies könnte neben den unregelmäßig an der Oberfläche angeordneten Si-Fehlstellen eine Ursache für das Ausbleiben des strukturell reversiblen Phasenübergangs von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase zu einer (3×3) -Phase bei tiefen Temperaturen, wie er beispielsweise beim elektronisch vergleichbaren Adsorbatsystem Ge(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn auftritt, sein.

Um weiterhin ein tieferes Verständnis über die vorhandenen bzw. nicht-vorhandenen Si-Fehlstellen auf den S_5 -Gitterplätzen direkt unterhalb der Sn-Atome in der zweiten Si-Lage zu bekommen, müsste eine vergleichbare Probe mit der α -Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sn Oberflächenrekonstruktion bei tiefen Temperaturen erneut mit LEED-IV untersucht werden. Damit könnte erreicht werden, dass die thermischen Fluktuationen der Sn-Atome eingefroren und soweit minimiert werden, dass sie zu einer Bestätigung der Si-Fehlstellen führen könnten. Außerdem wäre ein Vergleich mit einer LEED-IV Studie bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen unterhalb des strukturell reversiblen Phasenübergangs bei elektronisch vergleichbaren Oberflächensystemen, die den strukturell reversiblen Phasenübergang aufweisen, wünschenswert, um die Ursache für den Phasenübergang in zukünftigen Experimenten eindeutig zu identifizieren.

Inhalt

A.1 Streuphasen zur LEED-IV Berechnung	248
A.1.1 Streuphasen für Pt(111)	248
A.1.2 Streuphasen für LaPt ₅ /Pt(111)	249
A.1.3 Streuphasen für CePt ₅ /Pt(111)	250
A.1.4 Streuphasen für Si(111)-(5×2)-Au	251
A.1.5 Streuphasen für Si(111)-(√3 × √3)R30°-Sn	252
A.2 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an LaPt₅/Pt(111)	253
A.2.1 LEED-IV-Analyse am Modell K bis 122 eV	253
A.2.2 LEED-IV-Analyse am Modell L bis 122 eV	254
A.2.3 Vollständige LEED-IV-Analyse von Modell P bis 252 eV	255
A.3 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an CePt₅/Pt(111)	258
A.3.1 LEED-IV Modell K bis 122 eV	258
A.3.2 LEED-IV Modell C bis 122 eV	259
A.4 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an Si(111)-(5×2)-Au	260
A.4.1 LEED-IV-Analyse am EBH-(5×2)-Modell bis 150 eV	260
A.4.2 LEED-IV-Analyse am SB-(5×2)-Modell bis 150 eV	262
A.4.3 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 150 eV	264
A.4.4 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV	271
A.4.5 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV	278
A.5 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an Si(111)-(√3×√3)R30°-Sn	281
A.5.1 LEED-IV-Analyse am H ₃ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	281
A.5.2 LEED-IV-Analyse am T ₁ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	282
A.5.3 LEED-IV-Analyse am T ₁ neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1	283
A.5.4 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	284
A.5.5 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1	285
A.5.6 LEED-IV-Analyse am S ₅ -Modell bis 150 eV bei Winkel 1	286
A.5.7 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 1	287
A.5.8 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 1	288
A.5.9 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 2	289
A.5.10 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 2	290
A.5.11 LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV bei Winkel 3	291
A.5.12 LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 3	292
A.5.13 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T ₄ -Modell bis 260 eV	293
A.5.14 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T ₄ neu-Modell bis 260 eV	294

A.1 Streuphasen zur LEED-IV Berechnung

A.1.1 Streuphasen für Pt(111)

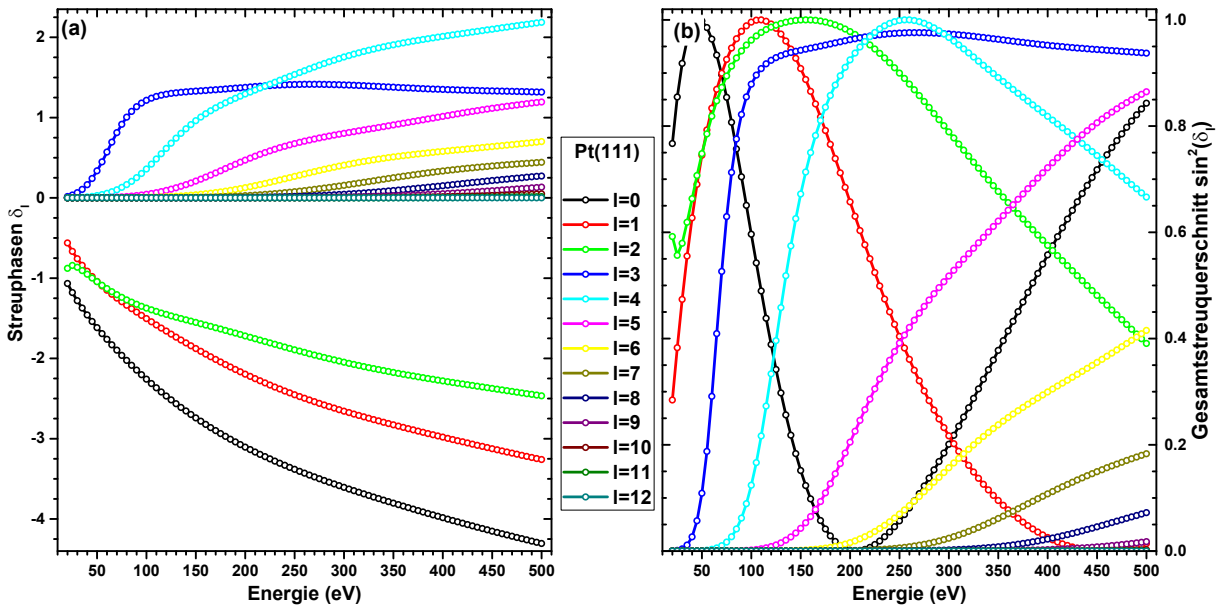


Abbildung A.1: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Pt-Atom an der Pt(111)-Oberfläche. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta)$.

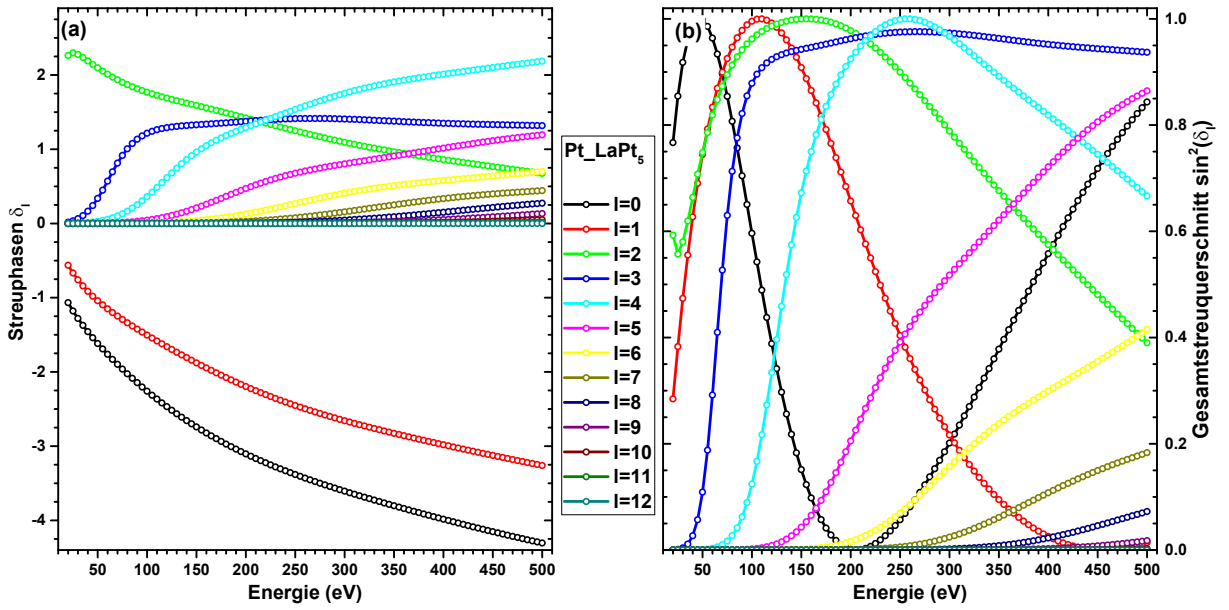
A.1.2 Streuphasen für $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$ 

Abbildung A.2: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Pt-Atom in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

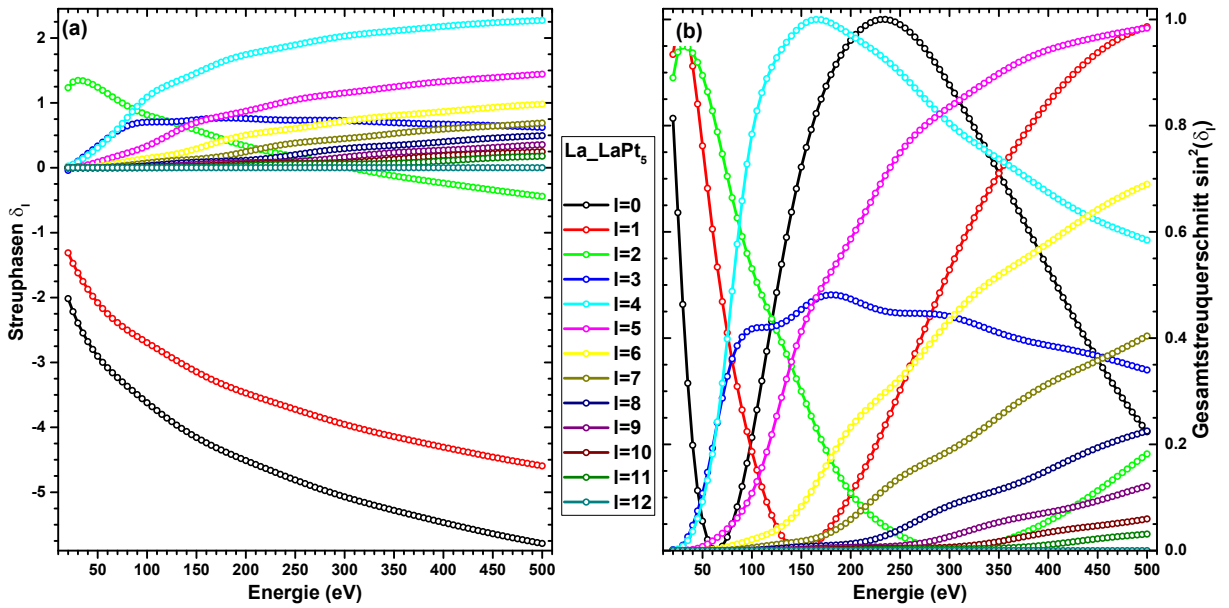


Abbildung A.3: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem La-Atom in $\text{LaPt}_5/\text{Pt}(111)$. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

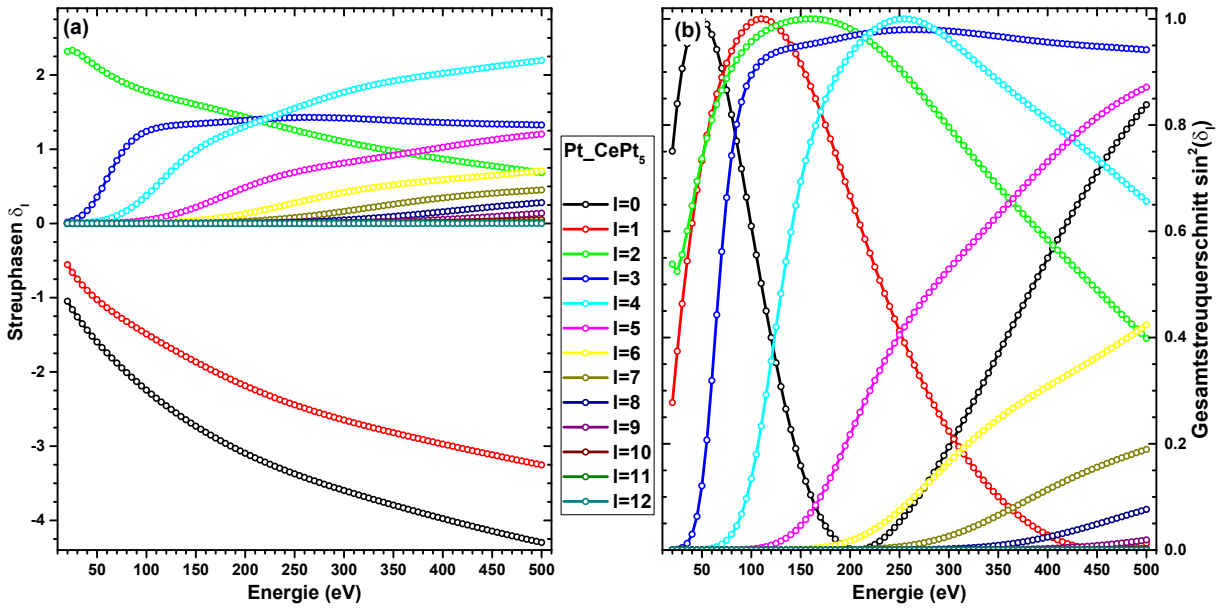
A.1.3 Streuphasen für CePt₅/Pt(111)

Abbildung A.4: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Pt-Atom in CePt₅/Pt(111). (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

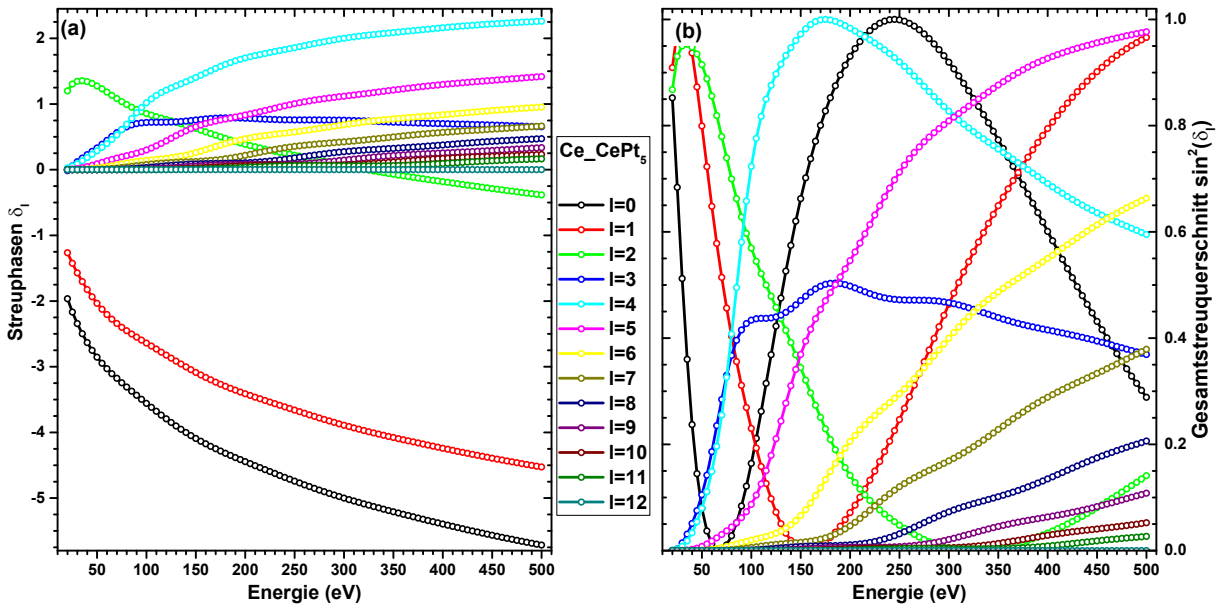


Abbildung A.5: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Ce-Atom in CePt₅/Pt(111). (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

A.1.4 Streuphasen für Si(111)-(5×2)-Au

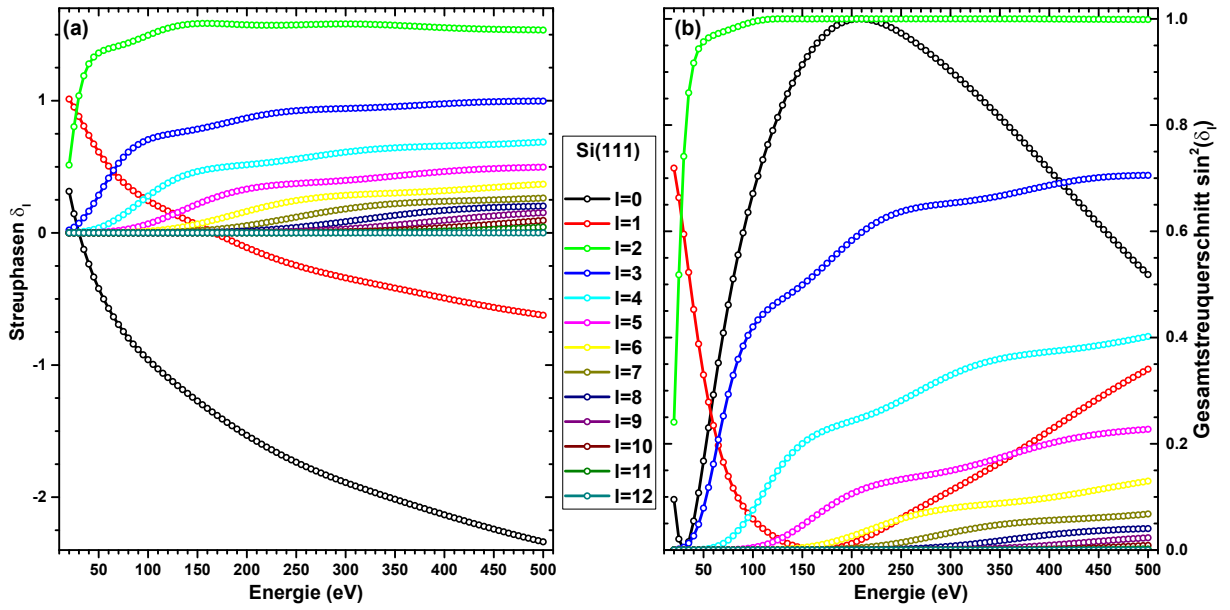


Abbildung A.6: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Si-Atom an der Si(111)-Oberfläche. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

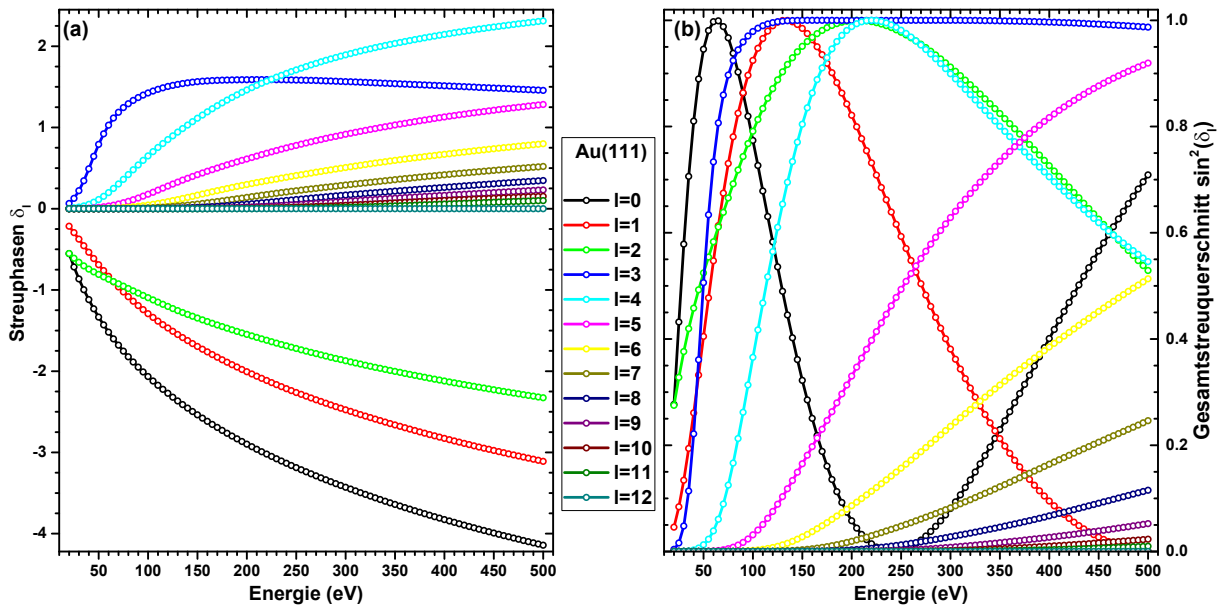


Abbildung A.7: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Au-Atom an der Au(111)-Oberfläche. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

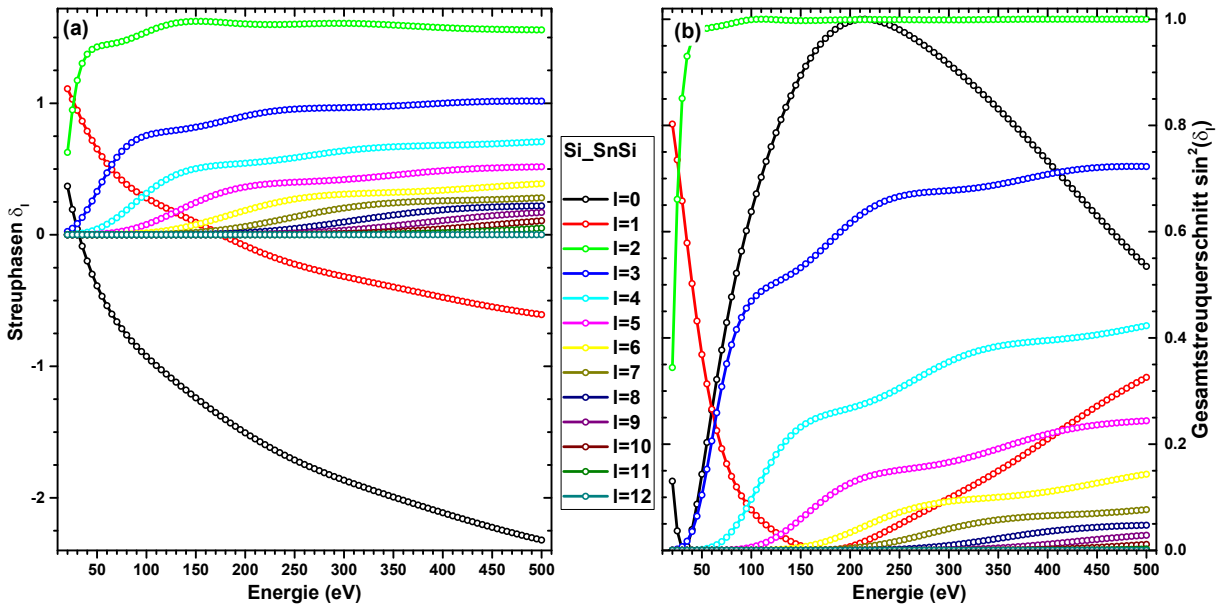
A.1.5 Streuphasen für $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$


Abbildung A.8: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Si-Atom an der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ -Oberfläche. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

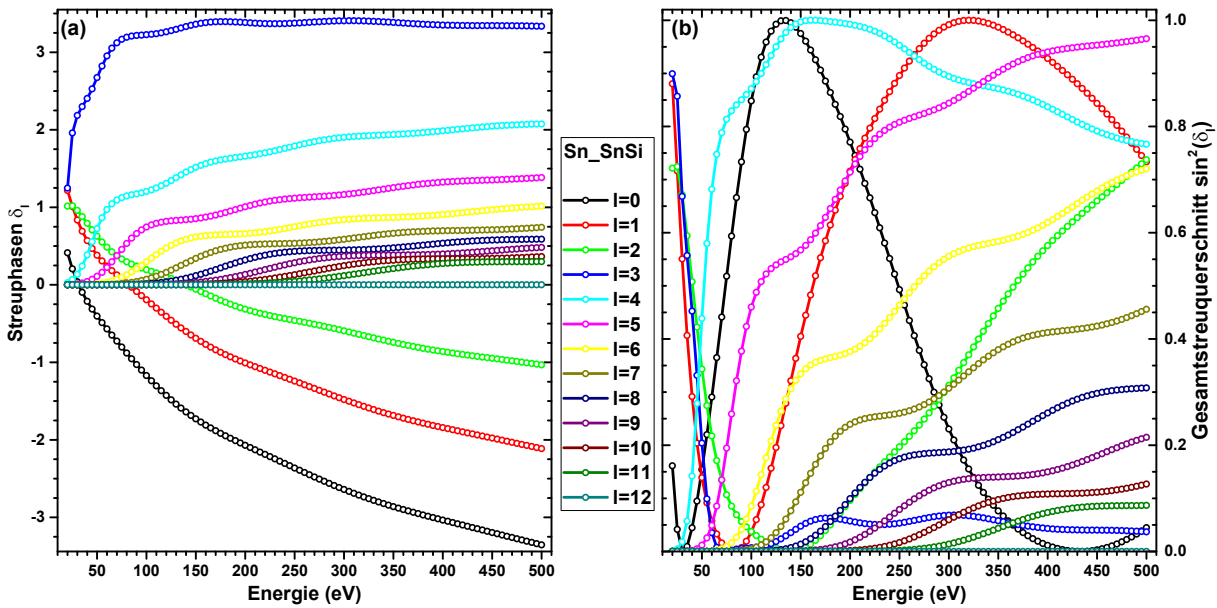


Abbildung A.9: Die Energieabhängigkeit der Streuung an einem Sn-Atom an der $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$ -Oberfläche. (a) Streuphasen δ_l für $l = 0 \dots 12$ (b) Beitrag der Streuphasen δ_l zum Gesamtstreuquerschnitt $\sin^2(\delta_l)$.

A.2 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an LaPt₅/Pt(111)

A.2.1 LEED-IV-Analyse am Modell K bis 122 eV

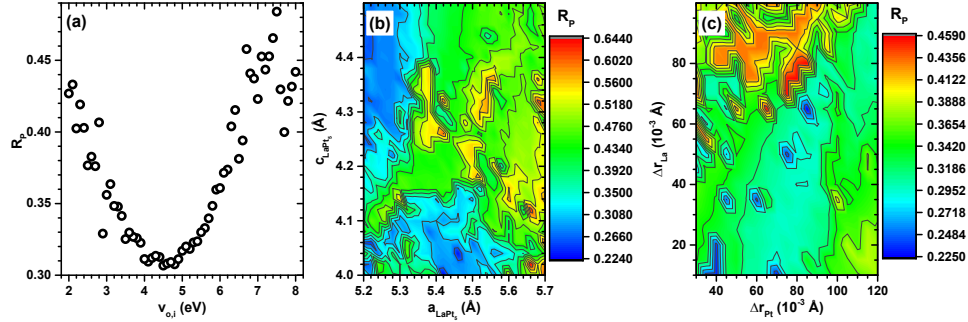


Abbildung A.10: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_P während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur von LaPt₅ durch LEED-IV-Berechnungen anhand von Modell K (Kagome-Terminierung Pt₃) bis zu einer Energie von $E_{kin} = 122$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Gleichzeitige Optimierung der Gitterkonstante von LaPt₅ (a_{LaPt} und c_{LaPt}) und (c) Optimierung der mittleren thermischen Auslenkung der La- und Pt-Atome (Δr_{La} und Δr_{Pt}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

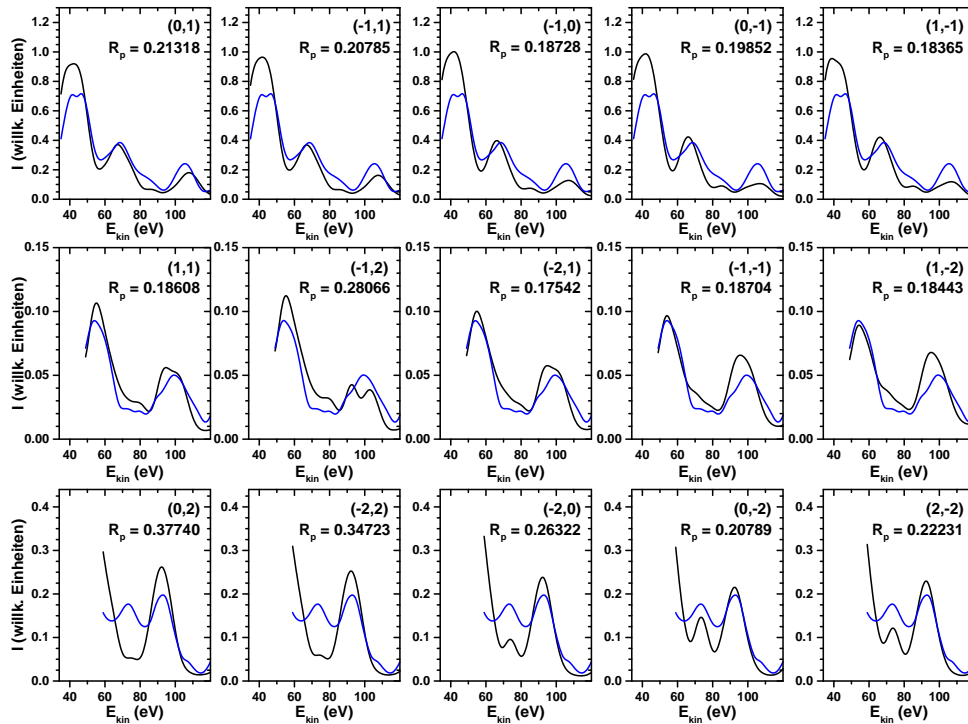


Abbildung A.11: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{kin} = 122$ eV für Modell K (Kagome-Terminierung Pt₃) einer LaPt₅-Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{nom} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_P angegeben.

A.2.2 LEED-IV-Analyse am Modell L bis 122 eV

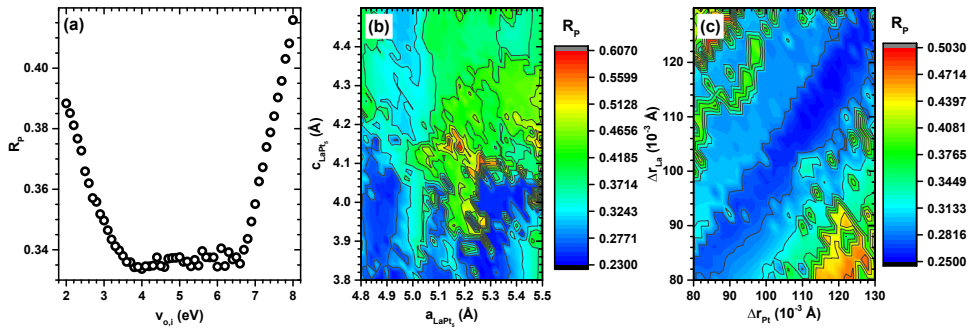


Abbildung A.12: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur von LaPt₅ durch LEED-IV-Berechnungen anhand von Modell L (LaPt₂-Terminierung) bis zu einer Energie von $E_{kin} = 122$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Gleichzeitige Optimierung der Gitterkonstante von LaPt₅ (a_{LaPt} und c_{LaPt}) und (c) Optimierung der mittleren thermischen Auslenkung der La- und Pt-Atome (Δr_{La} und Δr_{Pt}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

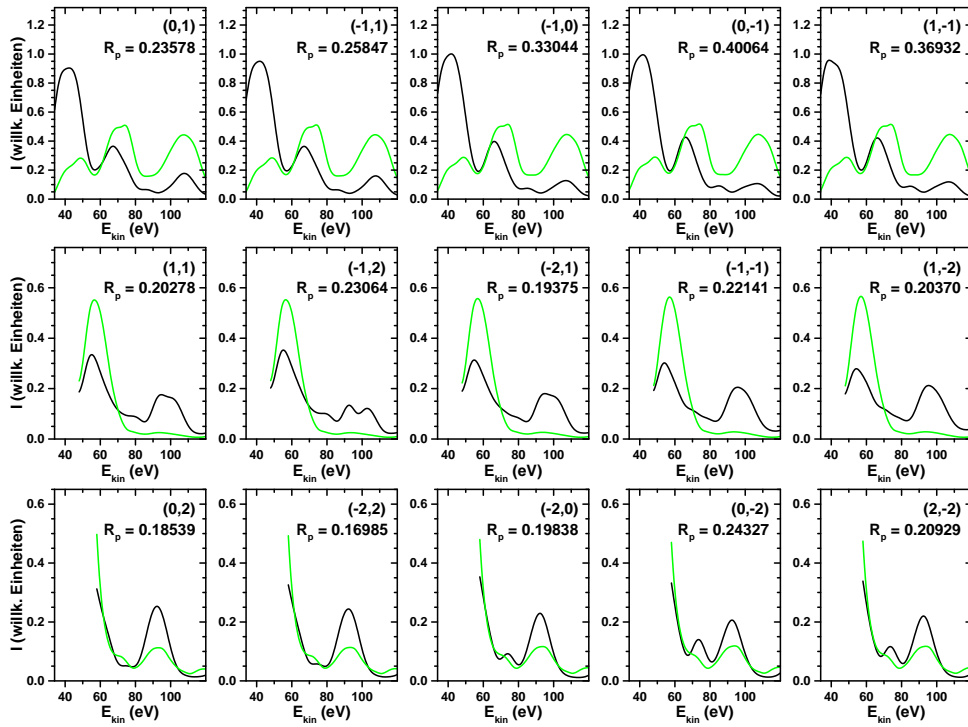


Abbildung A.13: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{kin} = 122$ eV für Modell L (LaPt₂-Terminierung) einer LaPt₅-Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{nom} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in grün). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.2.3 Vollständige LEED-IV-Analyse von Modell P bis 252 eV

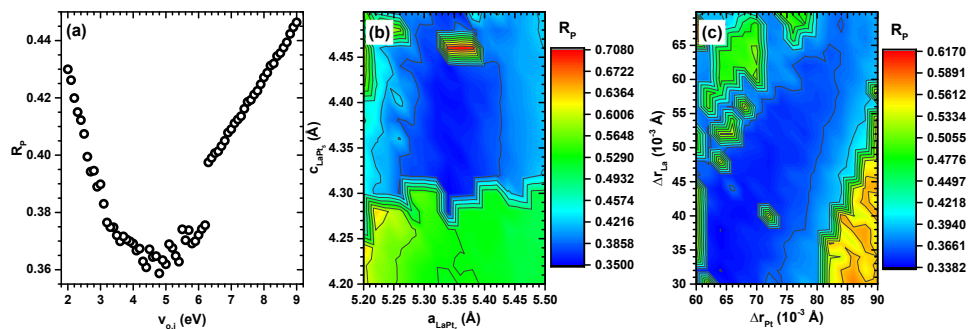


Abbildung A.14: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_P während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur von LaPt_5 durch LEED-IV-Berechnungen anhand von Modell P (vollständige Pt-Terminierung Pt_4) bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 252$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Gleichzeitige Optimierung der Gitterkonstante von LaPt_5 (a_{LaPt} und c_{LaPt}) und (c) Optimierung der mittleren thermischen Auslenkung der La- und Pt-Atome (Δr_{La} und Δr_{Pt}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

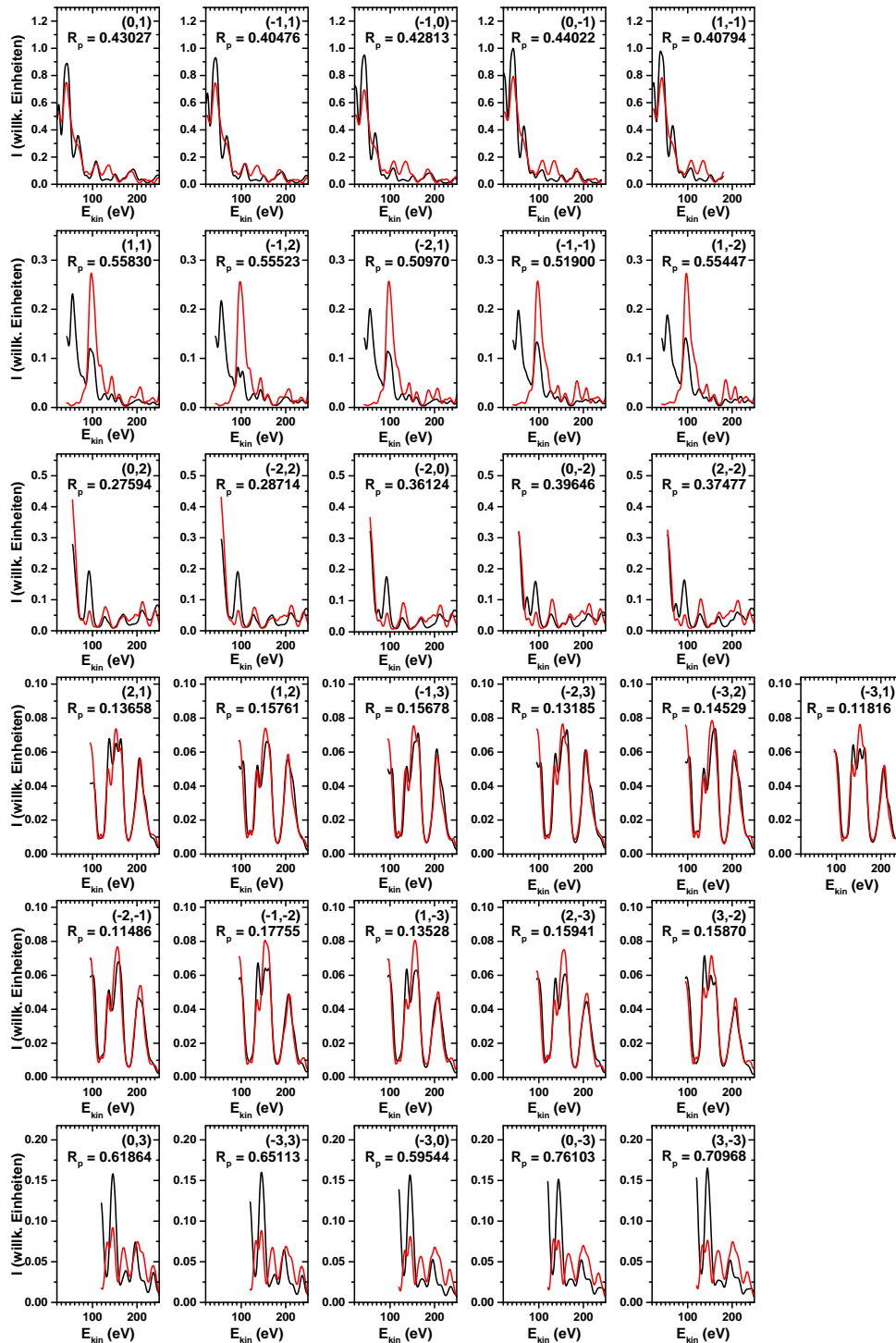


Abbildung A.15: Teil 1 der LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 252$ eV für Modell P (vollständige Pt-Terminierung Pt_4) einer LaPt_5 -Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

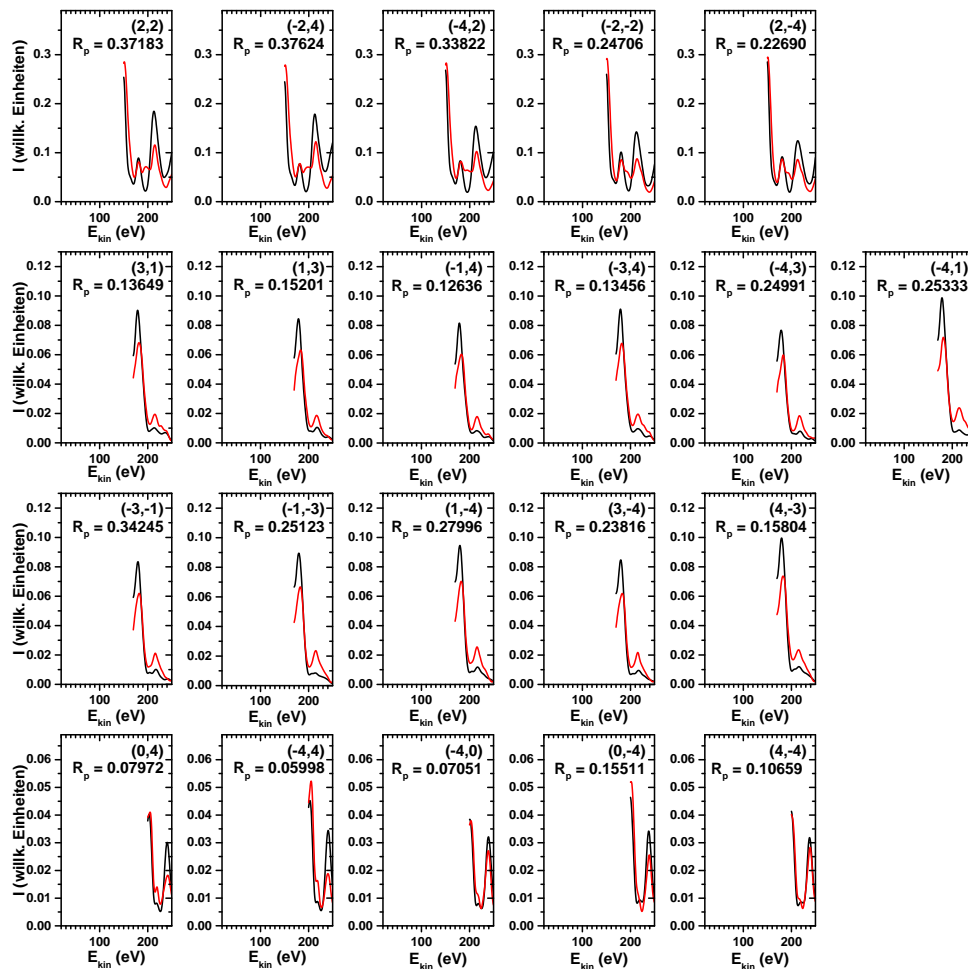


Abbildung A.16: Teil 2 der LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 252$ eV für Modell P (vollständige Pt-Terminierung Pt_4) einer LaPt_5 -Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.3 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an $CePt_5/Pt(111)$

A.3.1 LEED-IV Modell K bis 122 eV

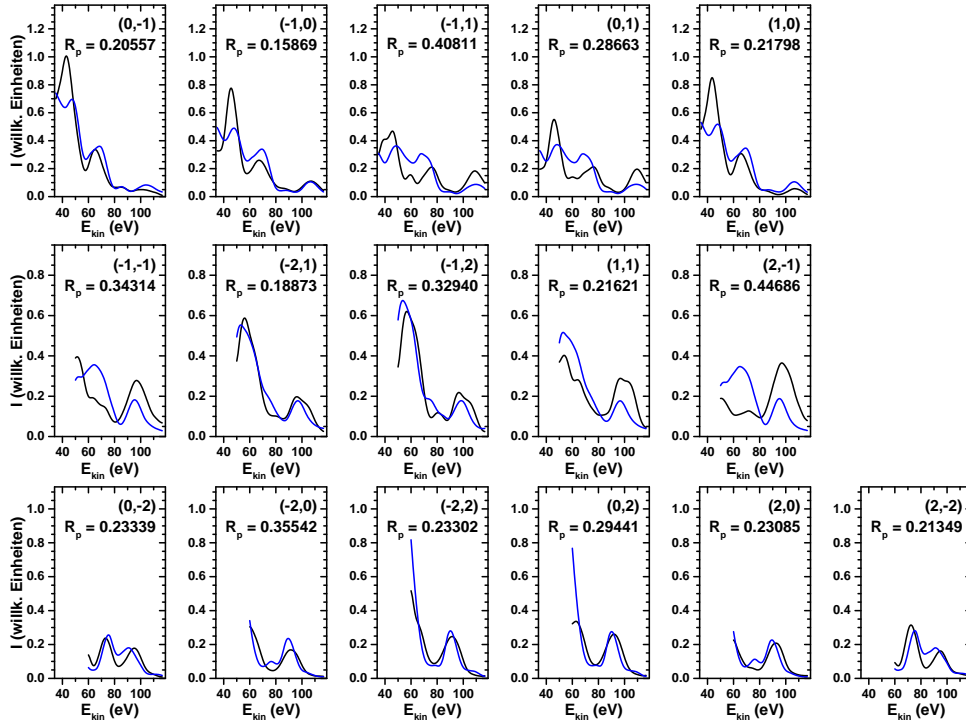


Abbildung A.17: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 120$ eV für Modell K (Kagome-Terminierung Pt_3) einer $CePt_5$ -Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 11.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.3.2 LEED-IV Modell C bis 122 eV

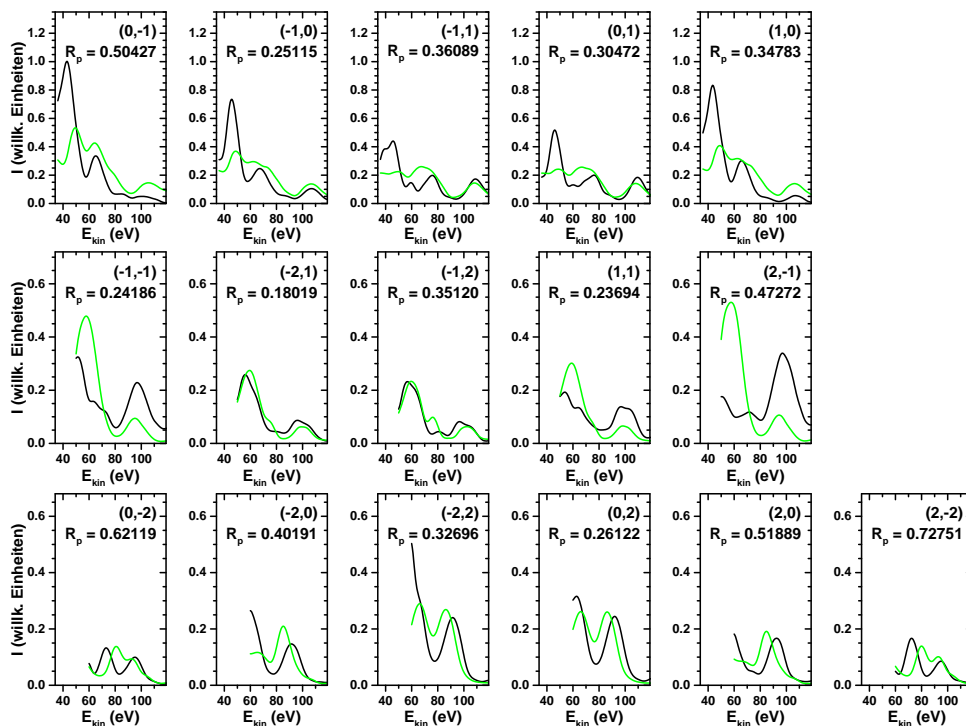


Abbildung A.18: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 120$ eV für Modell C (CePt₂-Terminierung) einer CePt₅-Probe mit einer nominellen Dicke von $t_{\text{nom}} = 4.0$ u.c.. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in grün). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.4 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an Si(111)-(5×2)-Au

A.4.1 LEED-IV-Analyse am EBH-(5×2)-Modell bis 150 eV

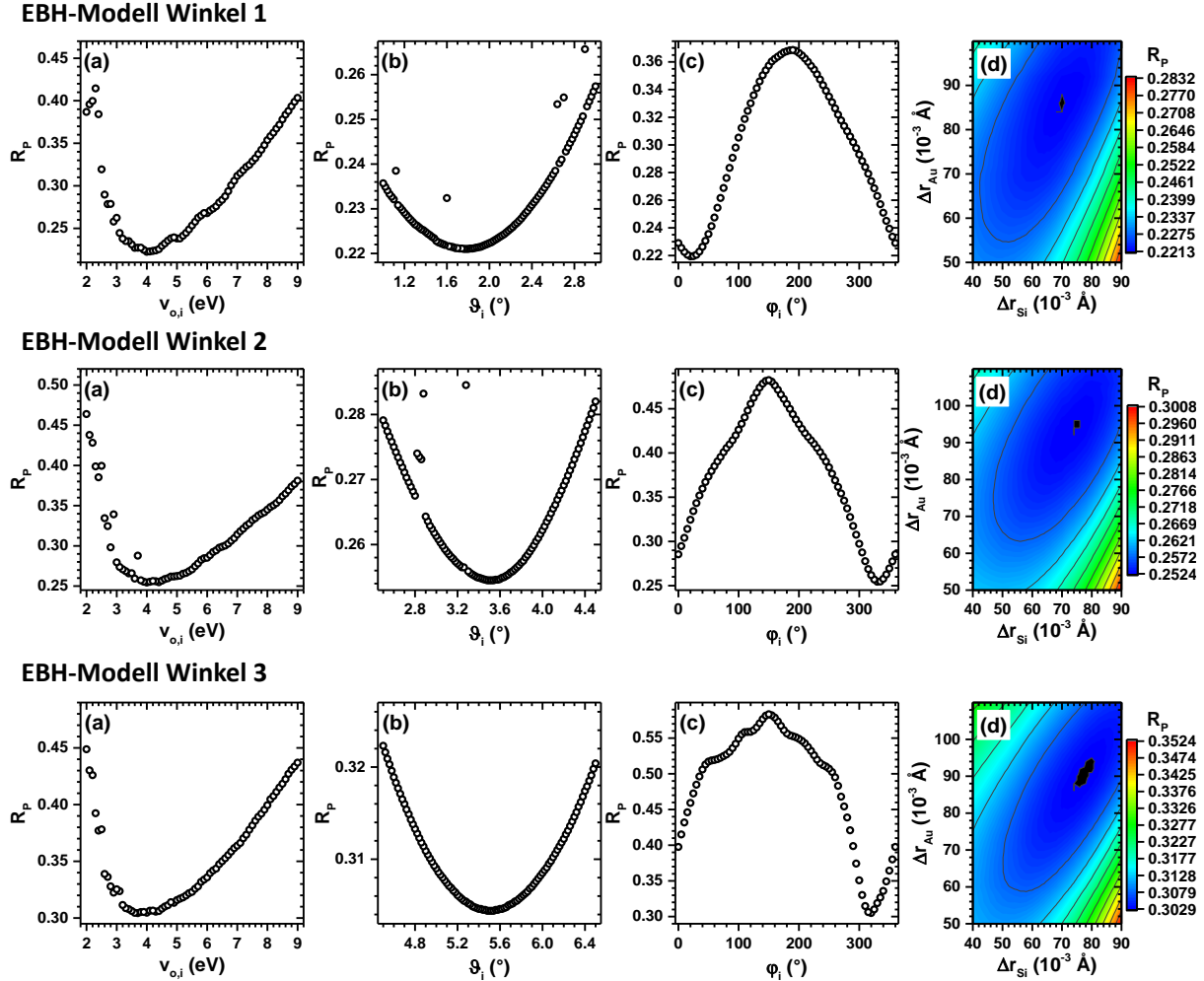


Abbildung A.19: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche mit LEED-IV-Berechnungen anhand des EBH-Modells bei den drei betrachteten Winkeln bis zu einer Energie von $E_{kin} = 150$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Optimierung des Einfallswinkels ϑ_i , (c) Optimierung des Einfallswinkels φ_i und (d) Optimierung der thermischen Auslenkung der Au- und Si-Atome (Δr_{Au} und Δr_{Si}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

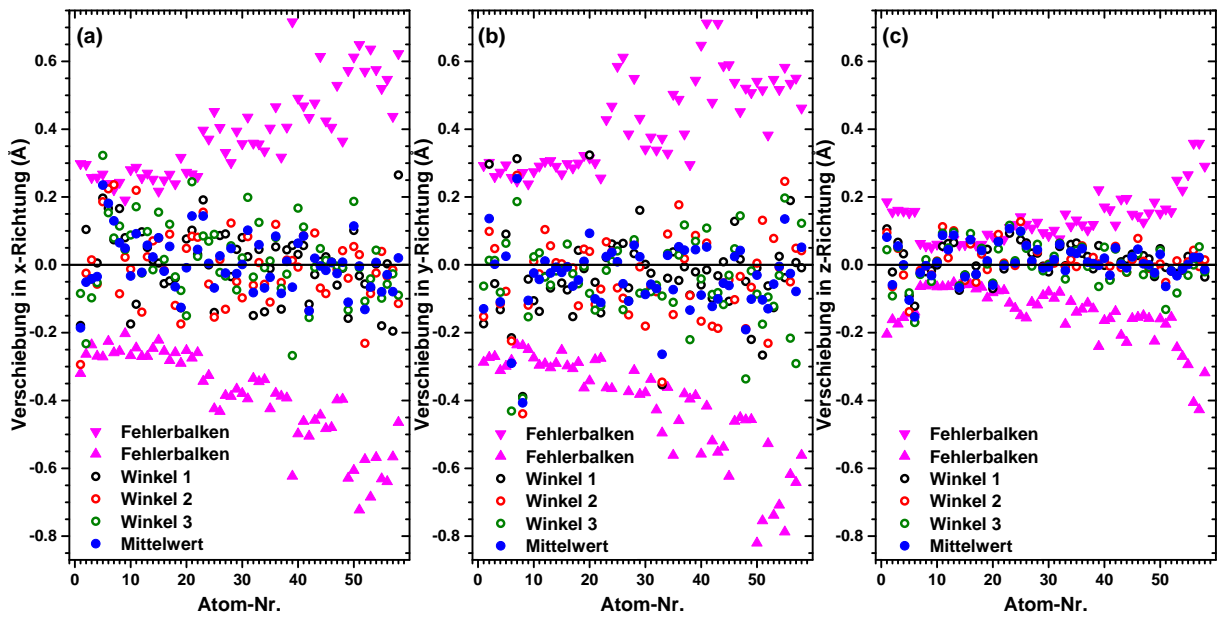


Abbildung A.20: Darstellung der relativen Verschiebung der jeweiligen Au- und Si-Atome im EBH-Modell der LEED-IV-Analyse zu den drei betrachteten Winkeln in Bezug auf die anfänglichen x -, y - und z -Koordinaten aus den DFT-Rechnungen. (a) x -Koordinate, (b) y -Koordinate und (c) z -Koordinate.

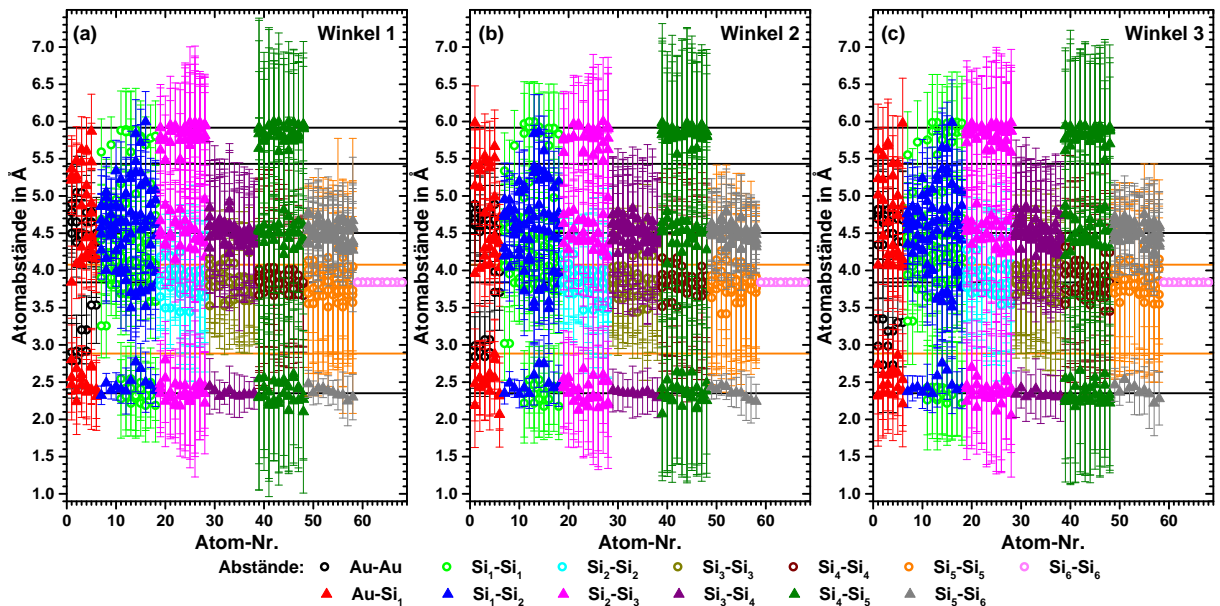


Abbildung A.21: Darstellung der Abstände der Au- und Si-Atome im EBH-Modell der LEED-IV-Analyse innerhalb einer Lage (Kreise) und zwischen aufeinanderfolgenden Lagen (Dreiecke) der drei betrachteten Winkel. Zusätzlich sind Hilfslinien eingezeichnet, die den Bindungsabstand in einem idealisierten Si(111)-Kristall (schwarz) wiedergeben und in einem Au(111)-Kristall (orange). (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

A.4.2 LEED-IV-Analyse am SB-(5×2)-Modell bis 150 eV

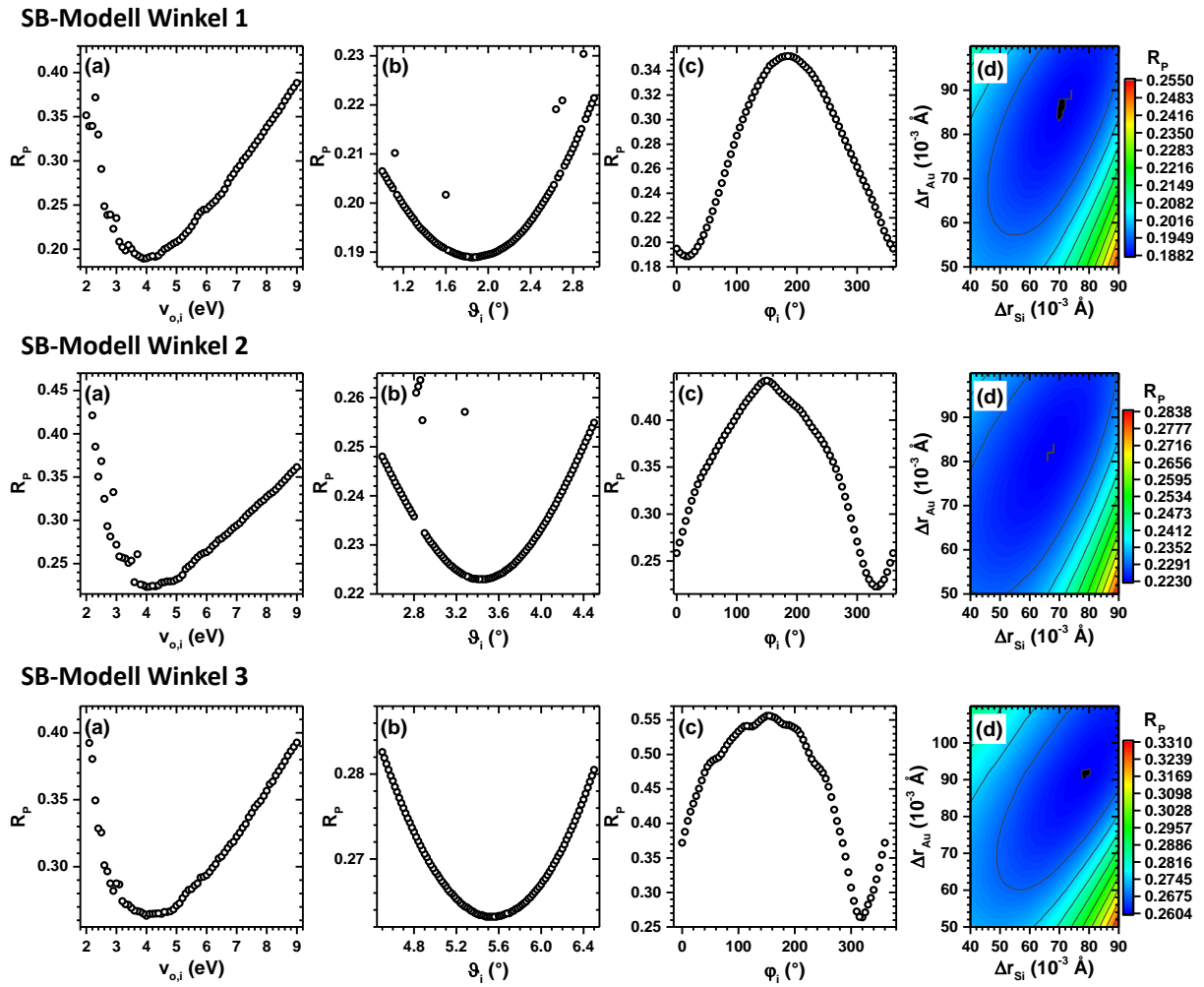


Abbildung A.22: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche mit LEED-IV-Berechnungen anhand des SB-Modells bei den drei betrachteten Winkeln bis zu einer Energie von $E_{kin} = 150$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Optimierung des Einfallswinkels ϑ_i , (c) Optimierung des Einfallswinkels φ_i und (d) Optimierung der thermischen Auslenkung der Au- und Si-Atome (Δr_{Au} und Δr_{Si}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

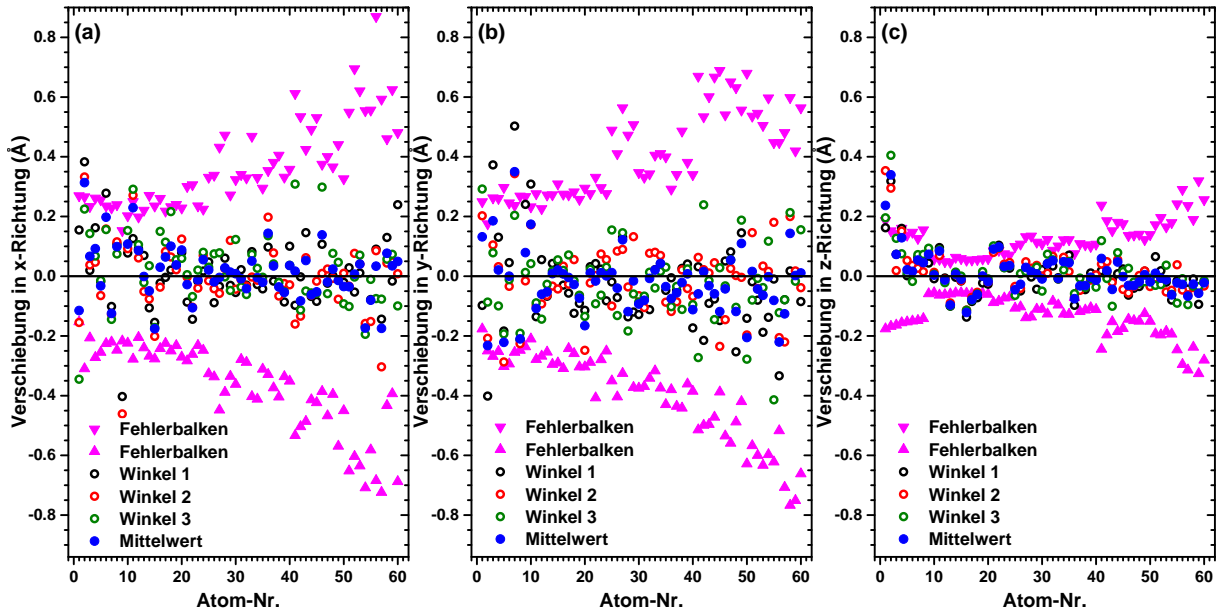


Abbildung A.23: Darstellung der relativen Verschiebung der jeweiligen Au- und Si-Atome im SB-Modell der LEED-IV-Analyse zu den drei betrachteten Winkeln in Bezug auf die anfänglichen x -, y - und z -Koordinaten aus den DFT-Rechnungen. (a) x -Koordinate, (b) y -Koordinate und (c) z -Koordinate.

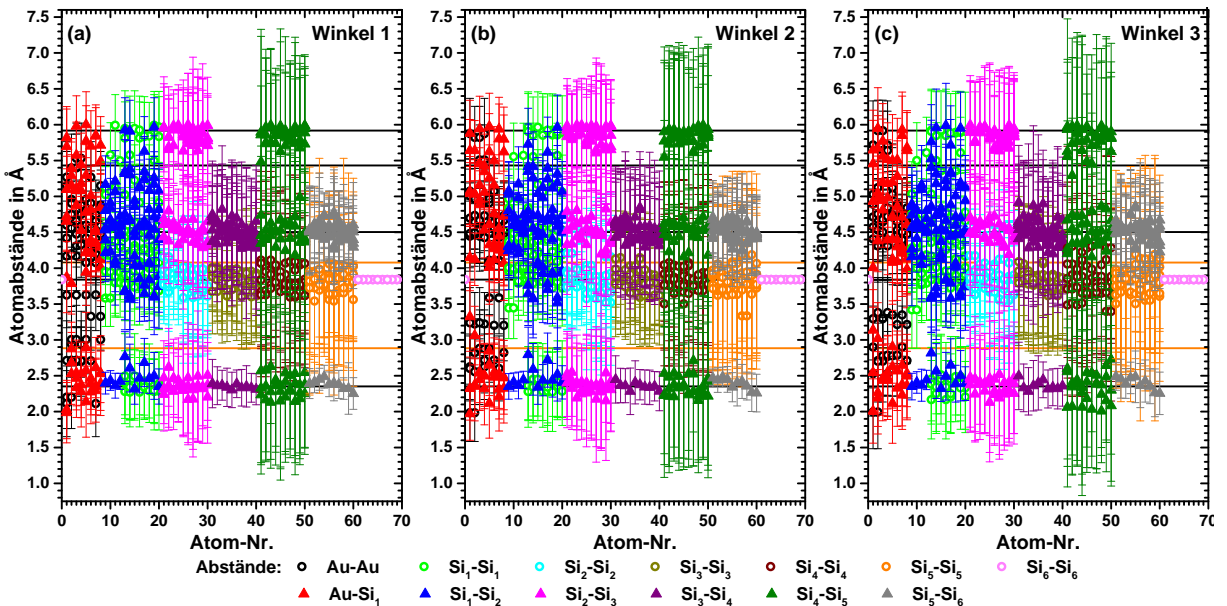


Abbildung A.24: Darstellung der Abstände der Au- und Si-Atome im SB-Modell der LEED-IV-Analyse innerhalb einer Lage (Kreise) und zwischen aufeinanderfolgenden Lagen (Dreiecke) der drei betrachteten Winkel. Zusätzlich sind Hilfslinien eingezeichnet, die den Bindungsabstand in einem idealisierten Si(111)-Kristall (schwarz) wiedergeben und in einem Au(111)-Kristall (orange). (a) Winkel 1, (b) Winkel 2 und (c) Winkel 3.

A.4.3 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 150 eV

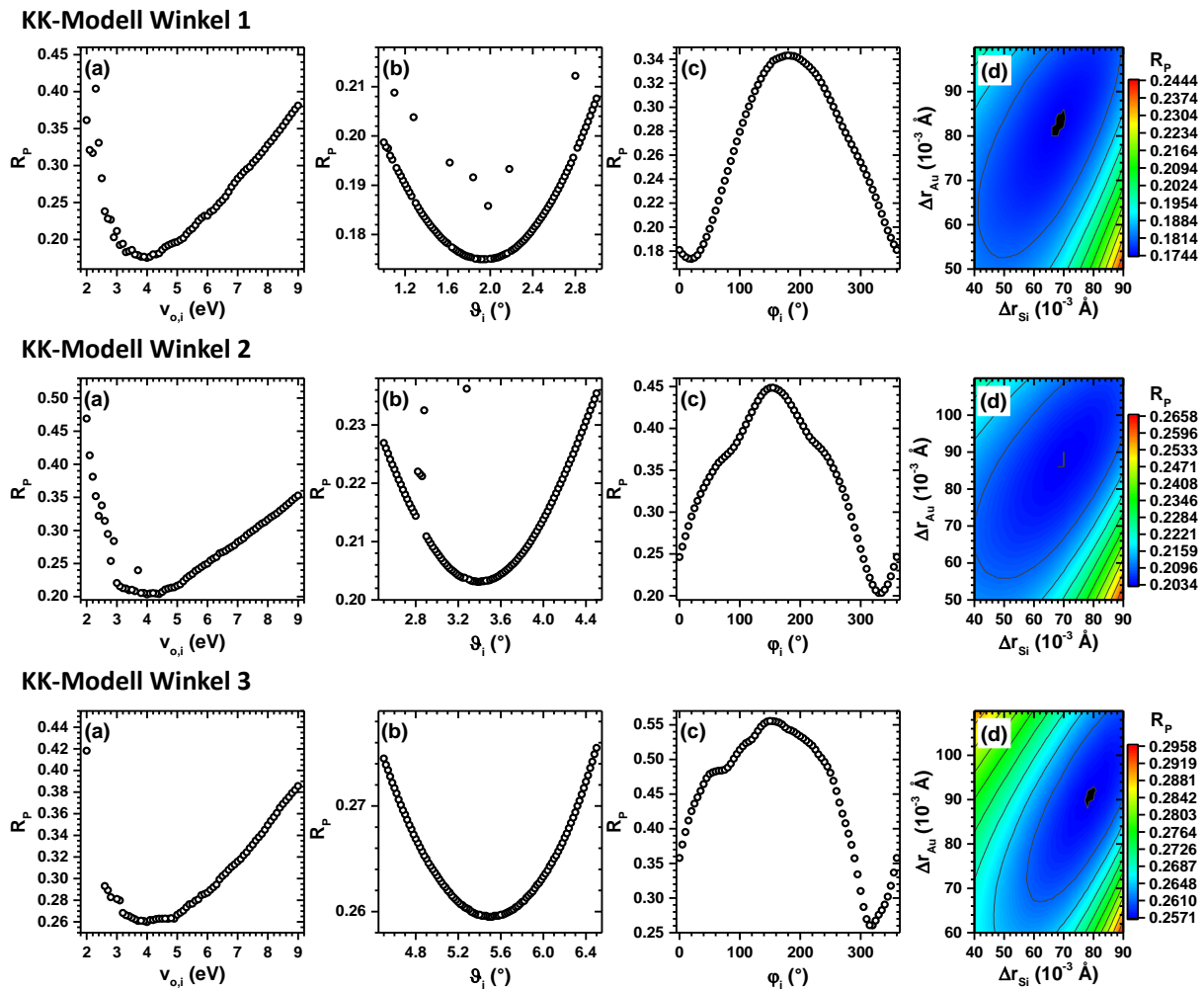


Abbildung A.25: Darstellung des Pendry-R-Faktors R_p während den einzelnen Optimierungsschritten zur Bestimmung der atomaren Struktur der Si(111)-(5×2)-Au Oberfläche mit LEED-IV-Berechnungen anhand des KK-Modells bei den drei betrachteten Winkeln bis zu einer Energie von $E_{kin} = 150$ eV. (a) Optimierung des Imaginärteils des optischen Potentials $v_{o,i}$, (b) Optimierung des Einfallswinkels ϑ_i , (c) Optimierung des Einfallswinkels φ_i und (d) Optimierung der thermischen Auslenkung der Au- und Si-Atome (Δr_{Au} und Δr_{Si}) aus ihrer Gleichgewichtslage.

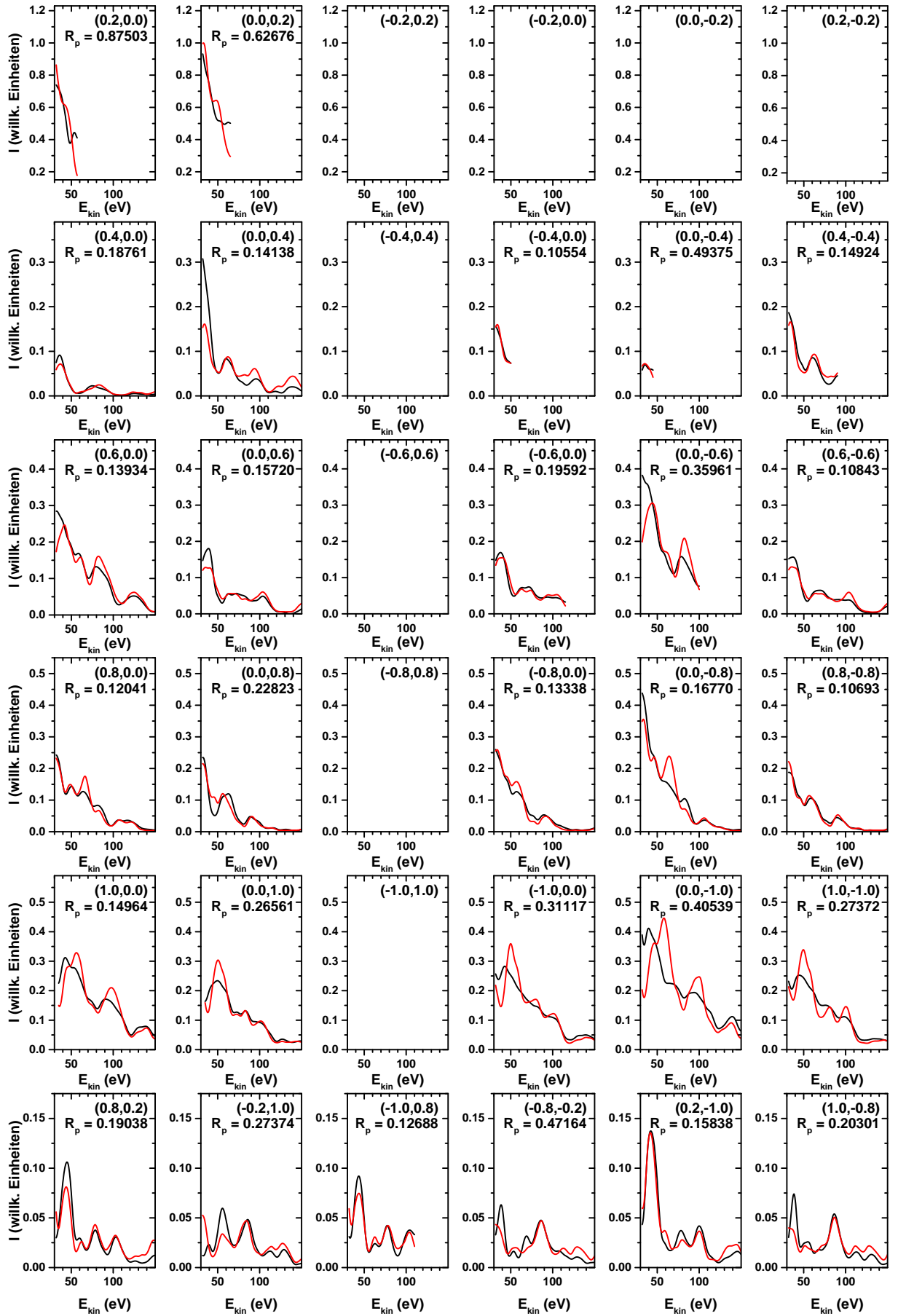


Abbildung A.26: Teil 1 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

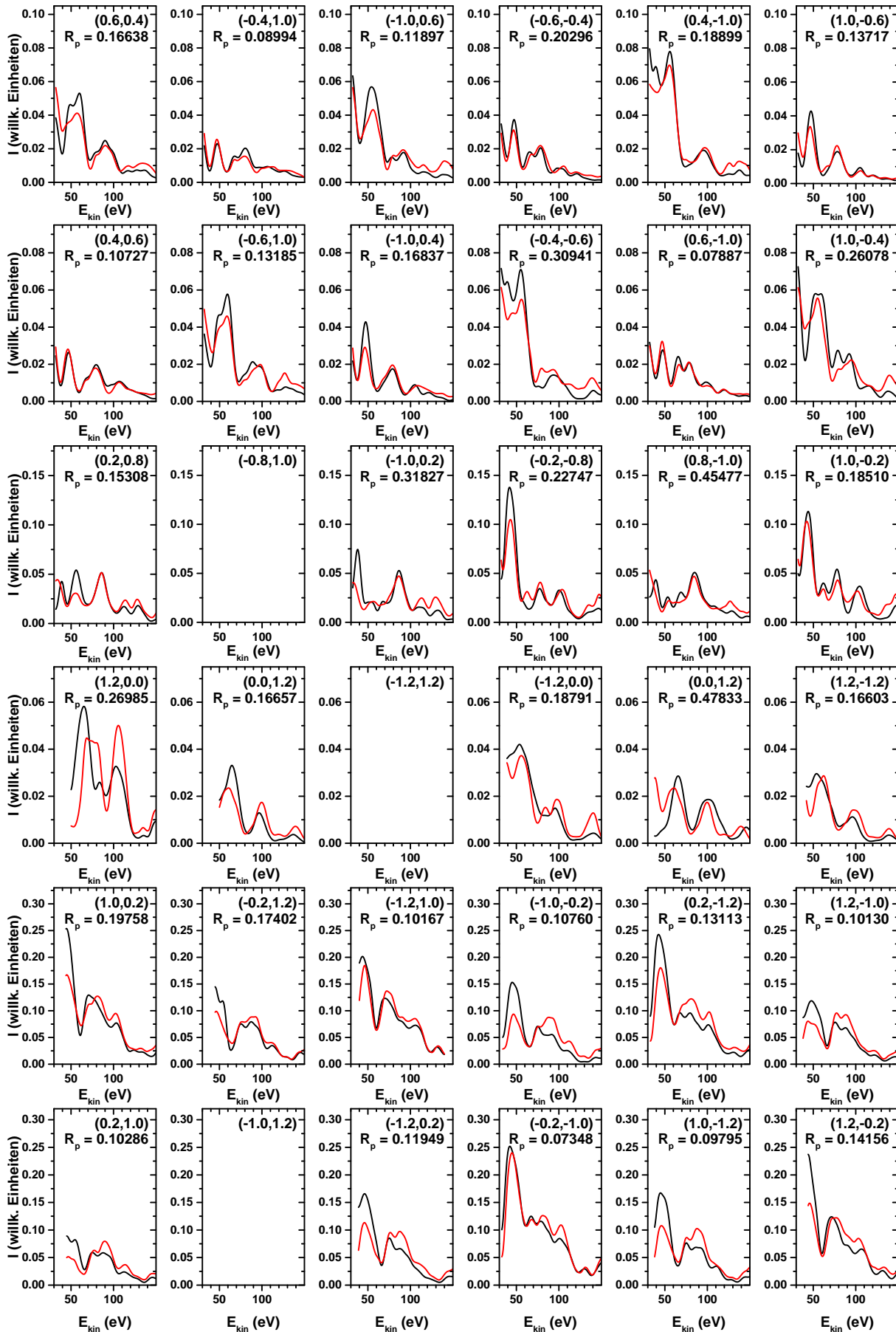


Abbildung A.27: Teil 2 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

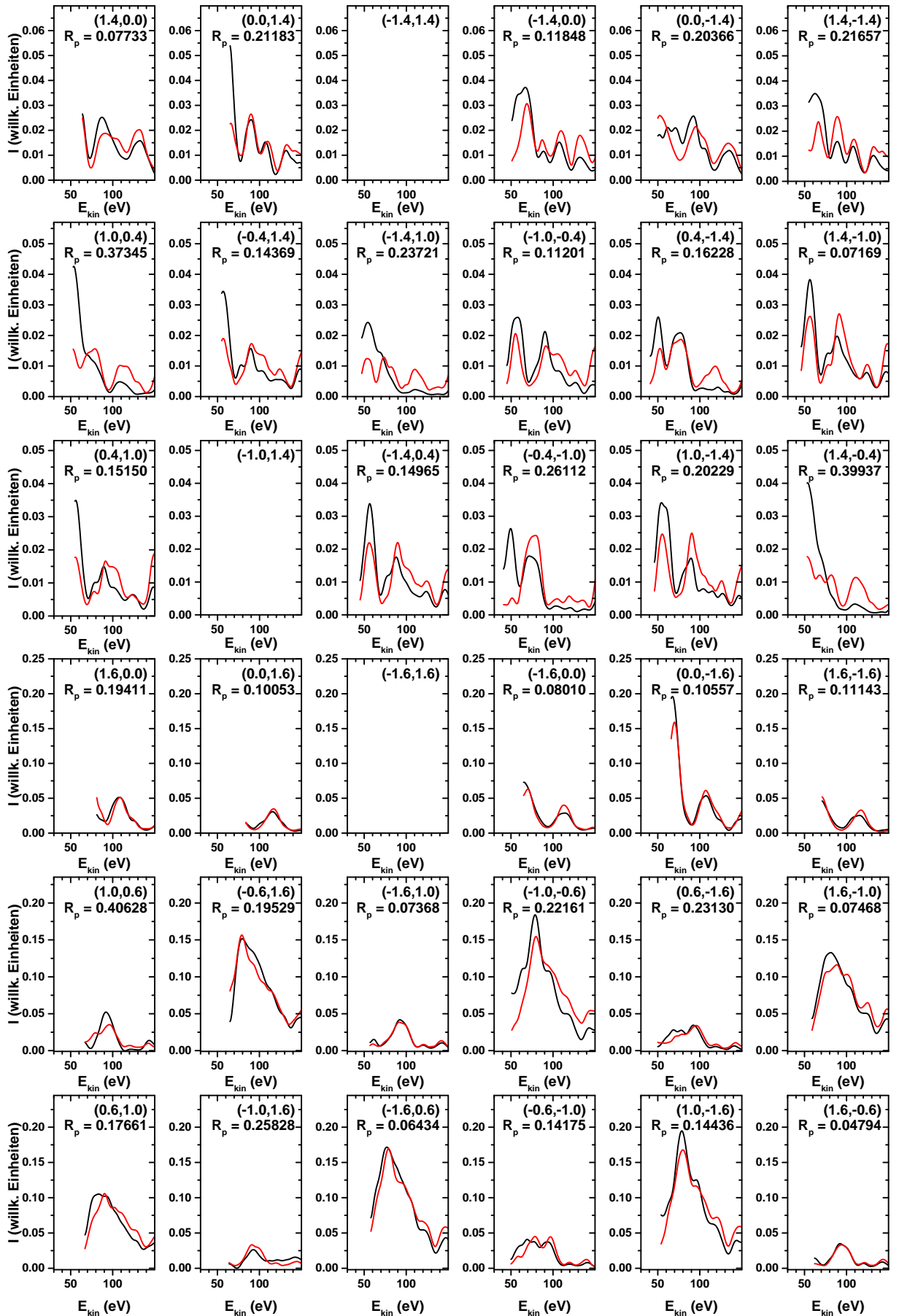


Abbildung A.28: Teil 3 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Biegungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

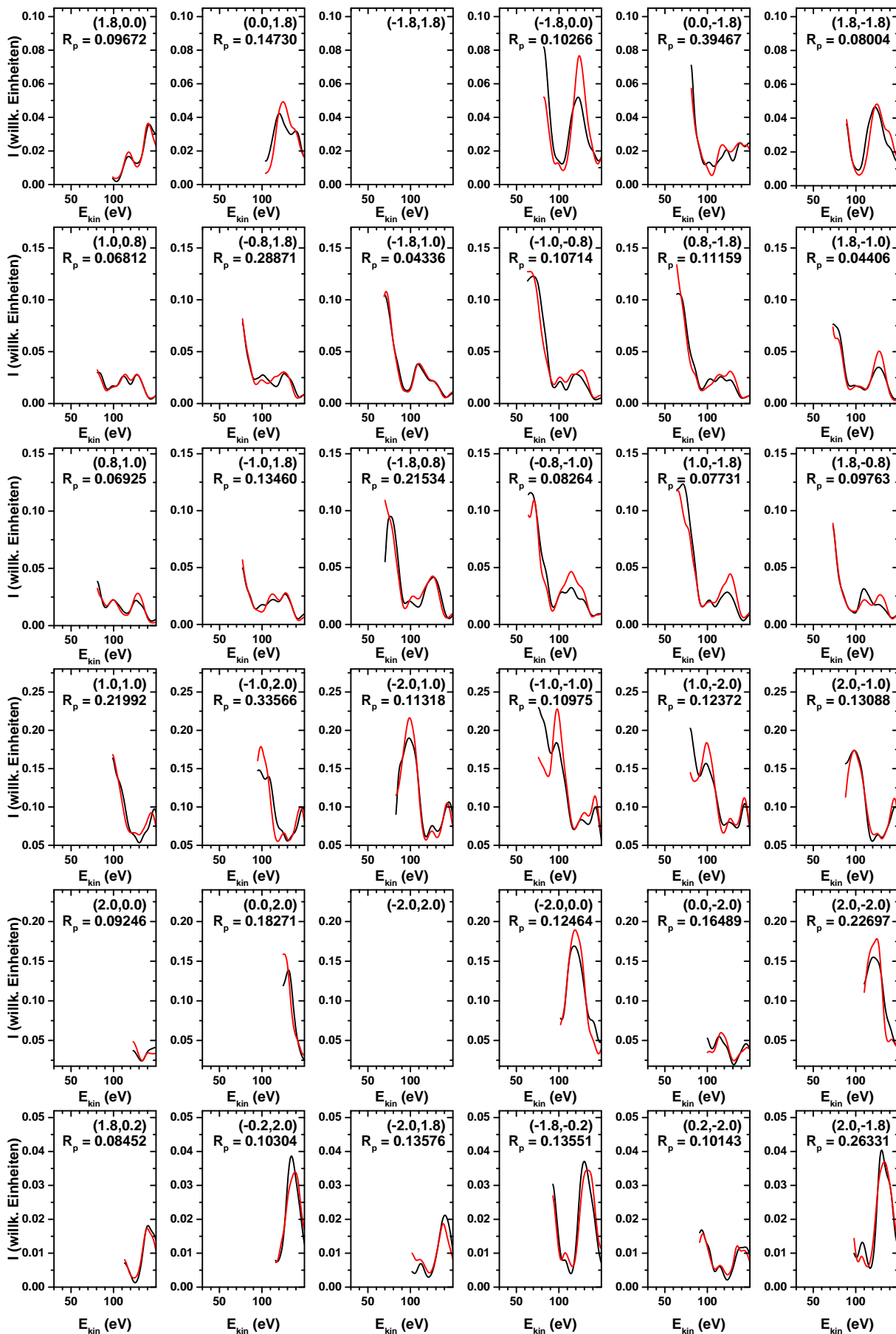


Abbildung A.29: Teil 4 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

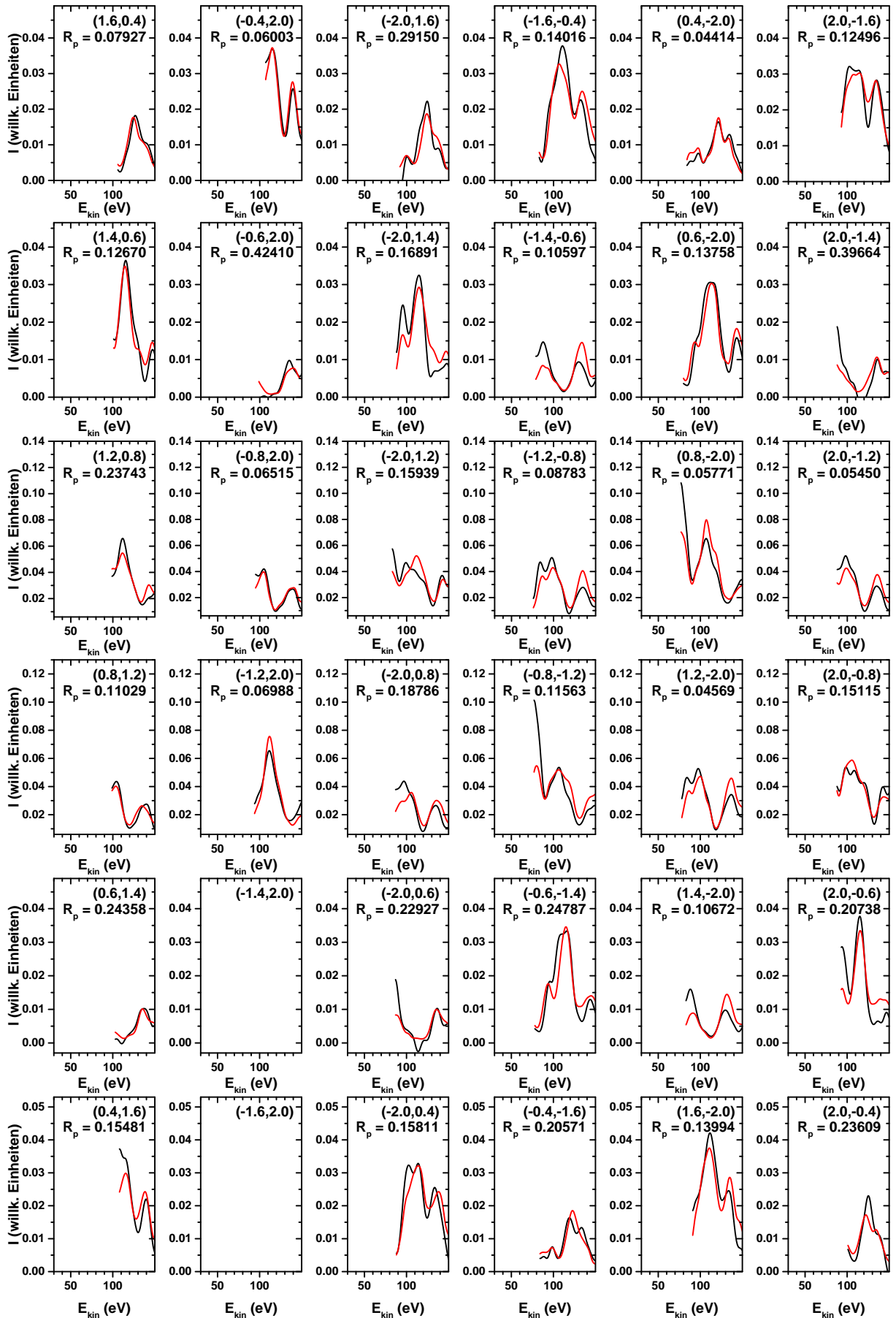


Abbildung A.30: Teil 5 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

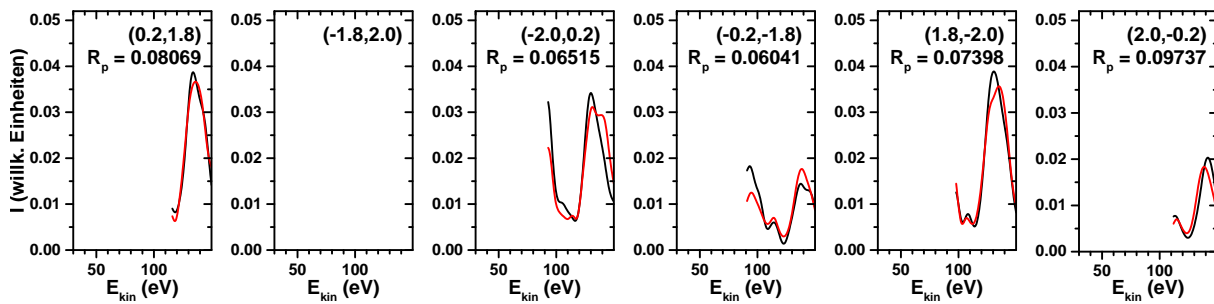


Abbildung A.31: Teil 6 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_P angegeben.

A.4.4 LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV

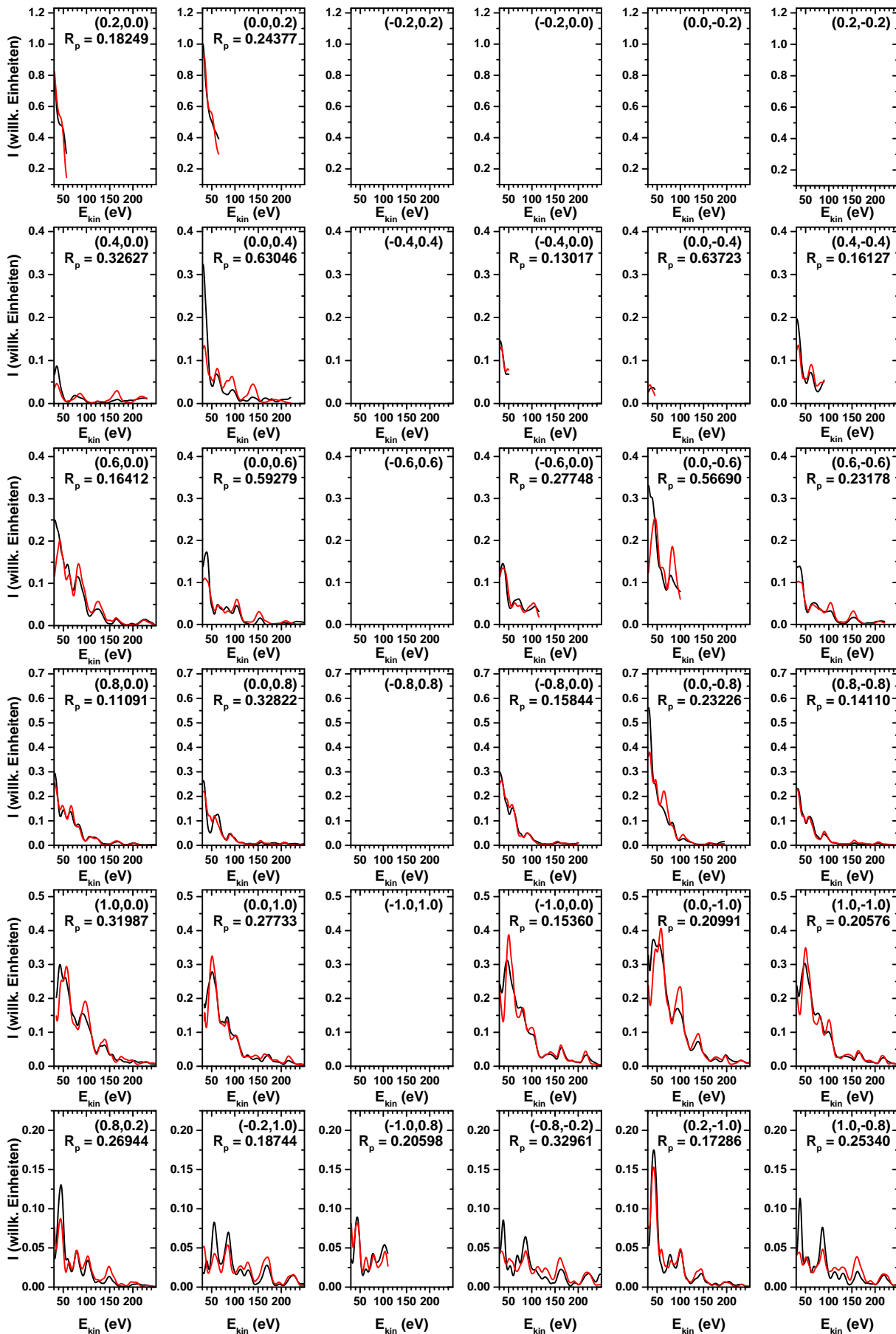


Abbildung A.32: Teil 1 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

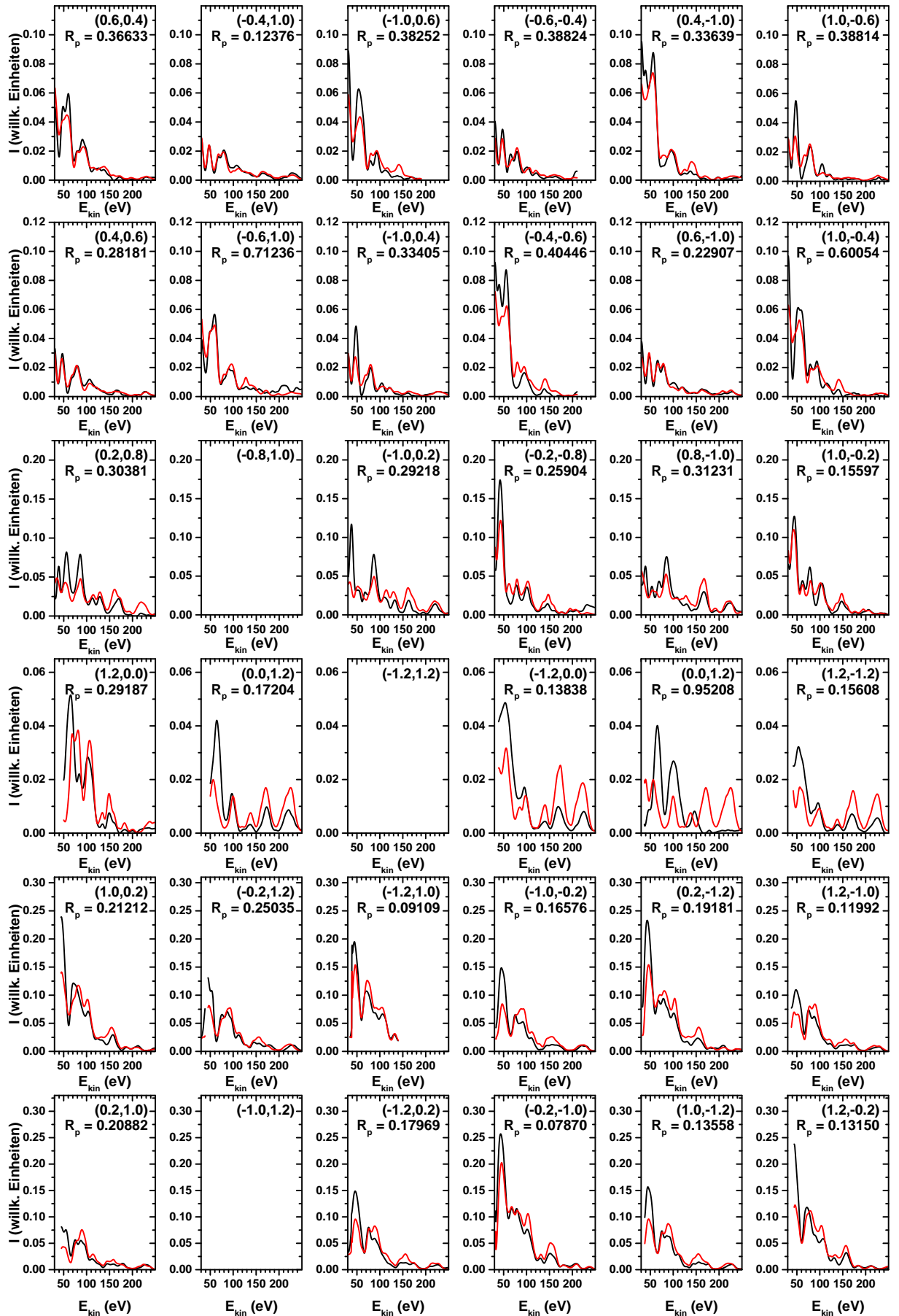


Abbildung A.33: Teil 2 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

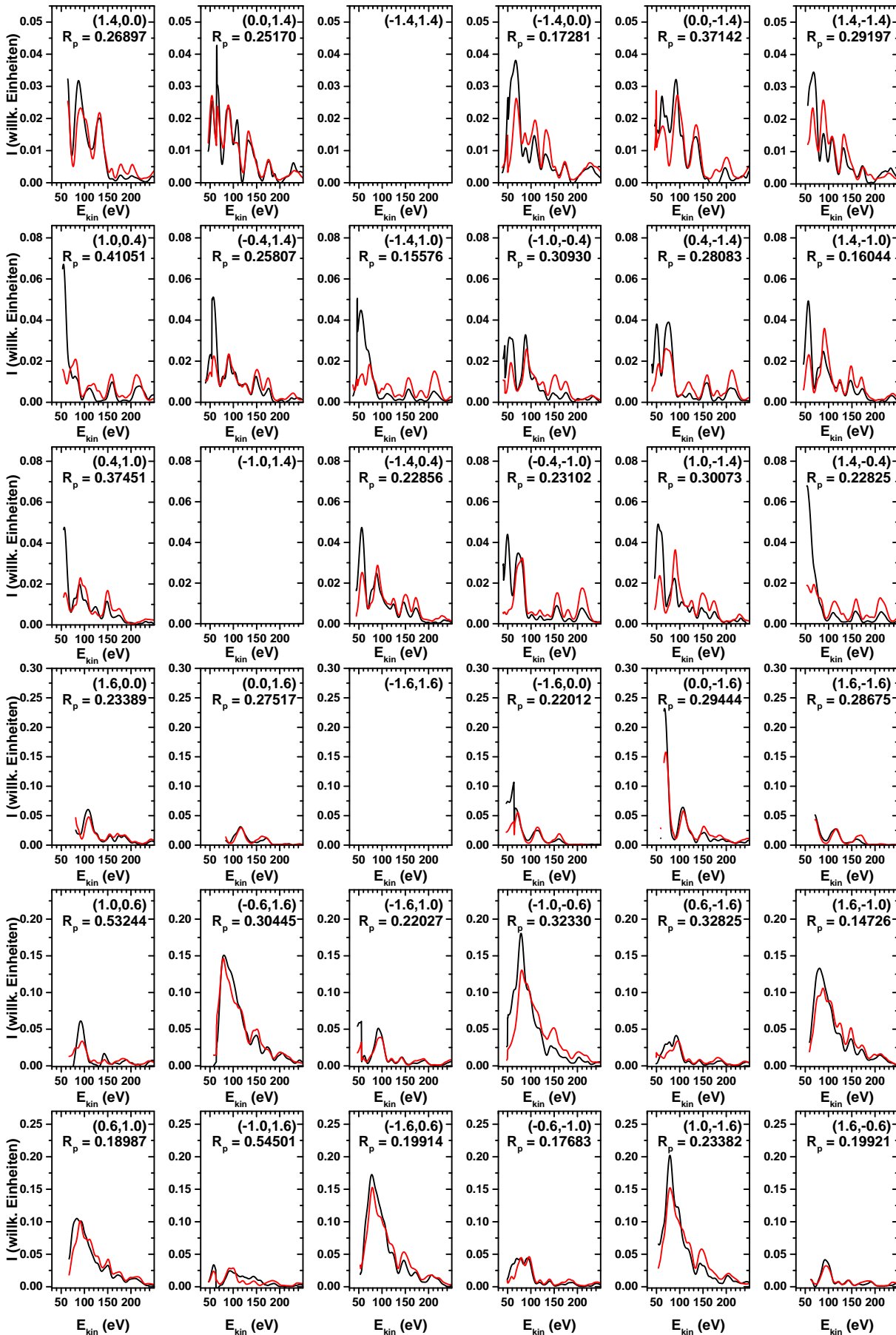


Abbildung A.34: Teil 3 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

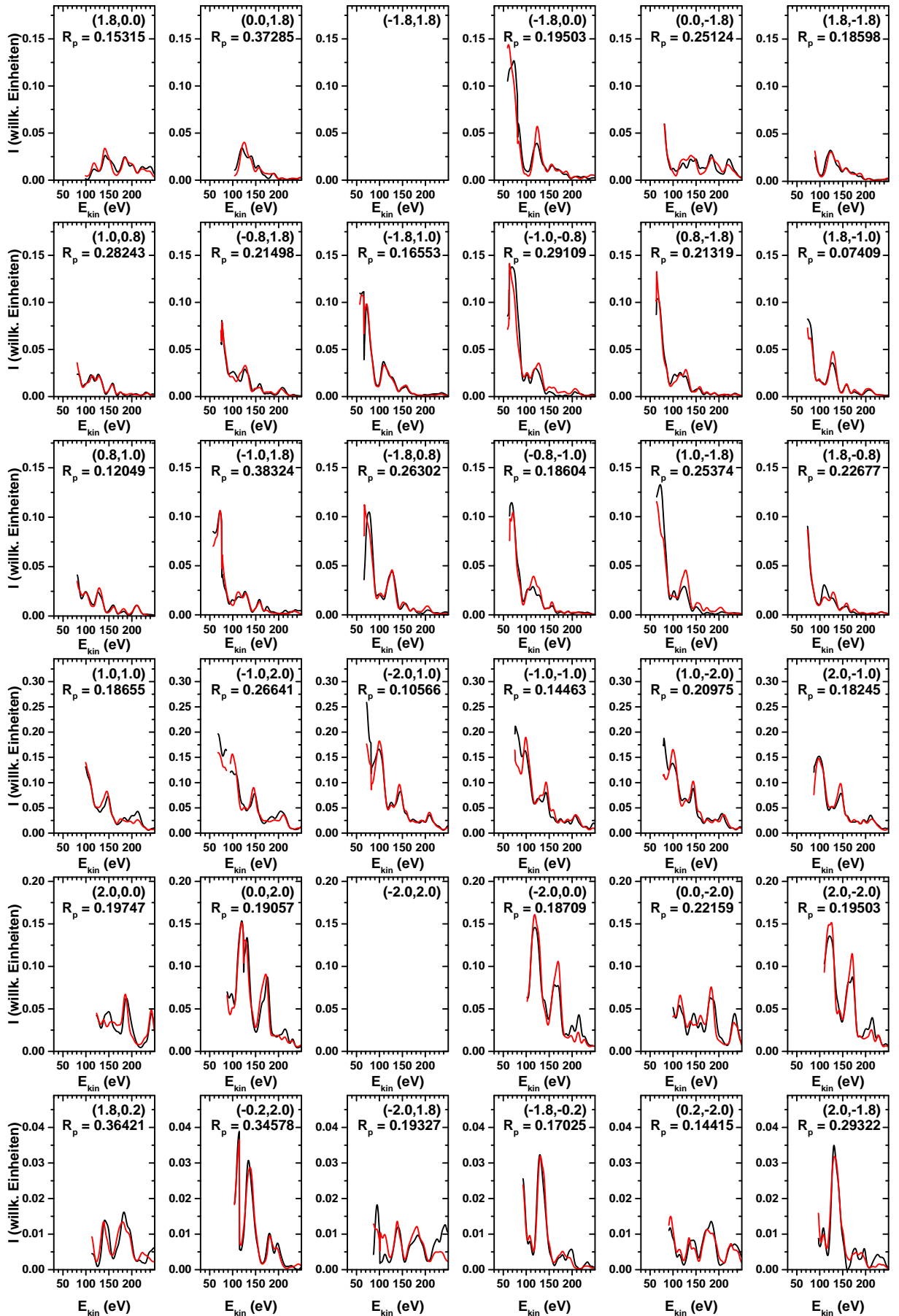


Abbildung A.35: Teil 4 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Biegungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

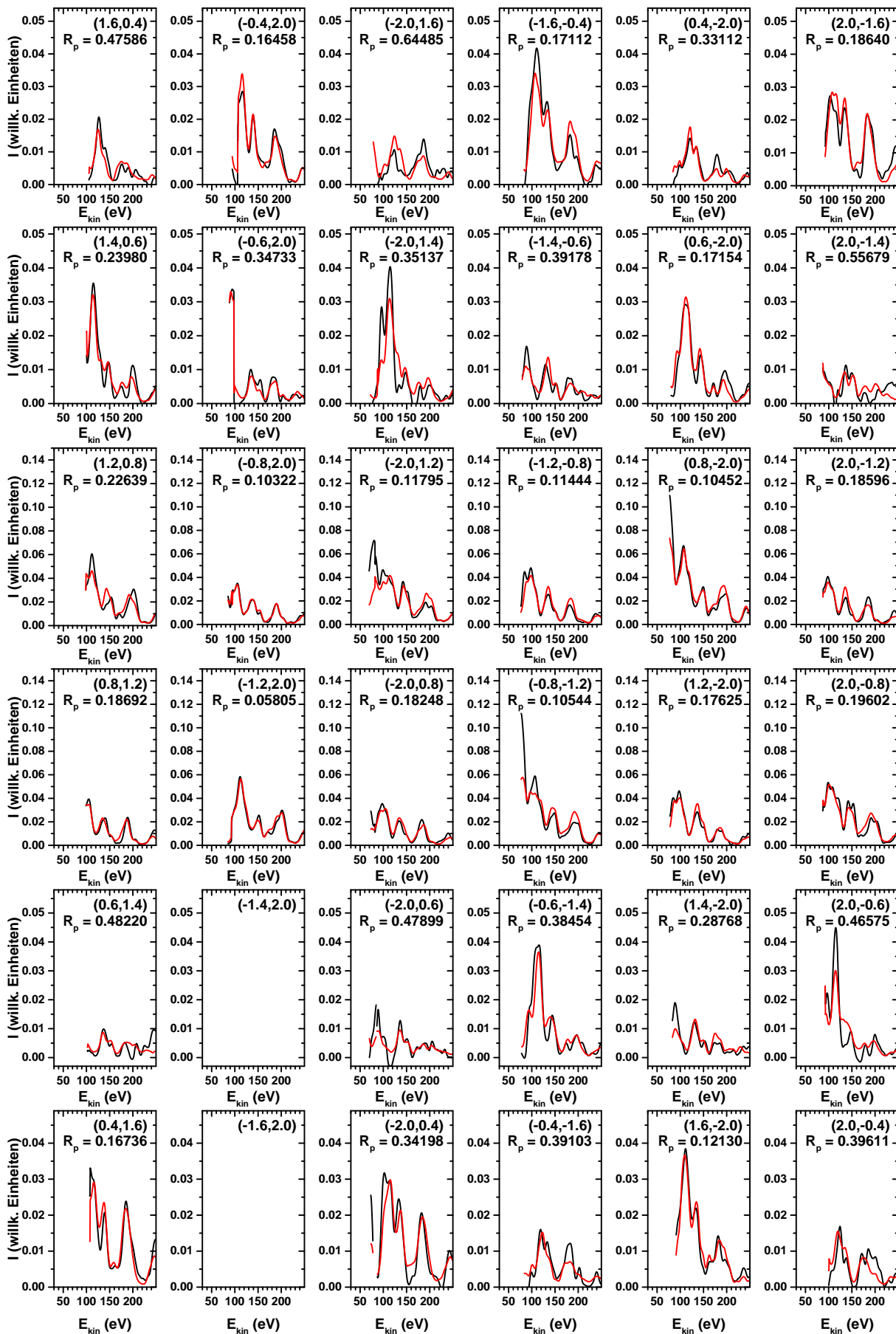


Abbildung A.36: Teil 5 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

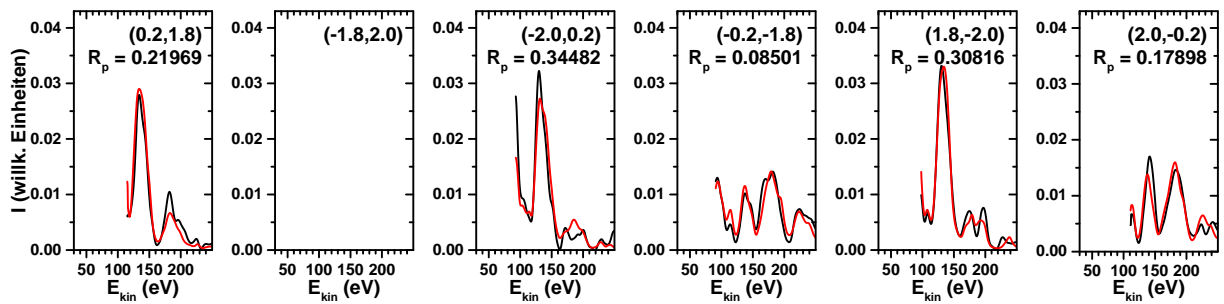


Abbildung A.37: Teil 6 der vollständigen LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 250$ eV für das KK-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.4.5 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am KK-(5×2)-Modell bis 250 eV

Winkel 1									
Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	Au	7.6071 ± 0.1943	-4.3038 ± 0.2254	9.2776 ± 0.1102	31	Si	7.7104 ± 0.2375	-4.3494 ± 0.2718	5.5684 ± 0.0565
2	Au	7.5423 ± 0.2116	-7.0615 ± 0.1995	9.2045 ± 0.1156	32	Si	5.6469 ± 0.3102	-0.9915 ± 0.2930	5.5795 ± 0.0657
3	Au	6.1445 ± 0.1998	-9.6301 ± 0.2127	9.1600 ± 0.1330	33	Si	3.8762 ± 0.2762	-4.4666 ± 0.2721	5.6076 ± 0.0601
4	Au	7.1116 ± 0.2074	0.1812 ± 0.2495	9.0811 ± 0.1028	34	Si	7.7179 ± 0.2745	-11.1894 ± 0.2897	5.5499 ± 0.0983
5	Au	10.3253 ± 0.2098	-7.8256 ± 0.2440	9.1167 ± 0.1231	35	Si	9.7124 ± 0.2384	-7.8071 ± 0.3412	5.4943 ± 0.0980
6	Au	8.1951 ± 0.1865	-11.6882 ± 0.2088	9.0335 ± 0.1172	36	Si	3.8031 ± 0.3551	2.1544 ± 0.3828	5.3953 ± 0.1054
7	Au	5.2678 ± 0.2106	-2.9490 ± 0.2612	9.1283 ± 0.1115	37	Si	1.8607 ± 0.3693	-1.0309 ± 0.4115	5.3590 ± 0.0789
8	Si	9.6564 ± 0.1578	-5.5309 ± 0.2063	8.7701 ± 0.0434	38	Si	11.5674 ± 0.2843	-11.1019 ± 0.3121	5.3262 ± 0.0882
9	Si	7.8217 ± 0.1713	-1.9971 ± 0.2200	8.7434 ± 0.0950	39	Si	9.7193 ± 0.3034	-14.4254 ± 0.3278	5.3326 ± 0.0934
10	Si	5.3762 ± 0.1741	-5.5989 ± 0.1941	8.7951 ± 0.0419	40	Si	5.8309 ± 0.4444	-7.7323 ± 0.8133	3.2271 ± 0.1888
11	Si	8.4992 ± 0.2220	-9.1886 ± 0.2484	8.6729 ± 0.0436	41	Si	7.6867 ± 0.4738	-4.3255 ± 0.4259	3.2120 ± 0.1702
12	Si	5.0751 ± 0.2005	1.6298 ± 0.2434	8.6073 ± 0.0415	42	Si	5.7371 ± 0.3151	-1.0595 ± 0.4333	3.2536 ± 0.0923
13	Si	4.8612 ± 0.1831	3.8615 ± 0.2337	8.6399 ± 0.0409	43	Si	3.8551 ± 0.4434	-4.3855 ± 0.5016	3.1925 ± 0.1184
14	Si	2.9939 ± 0.2012	0.5699 ± 0.2477	8.5426 ± 0.0433	44	Si	7.6866 ± 0.4041	-11.0673 ± 0.4511	3.2048 ± 0.1436
15	Si	3.3085 ± 0.2246	-1.9418 ± 0.2617	8.5346 ± 0.0443	45	Si	9.6497 ± 0.3414	-7.8845 ± 0.4646	3.1525 ± 0.1334
16	Si	12.5241 ± 0.1720	-11.5654 ± 0.2059	8.5612 ± 0.0405	46	Si	3.8773 ± 0.3309	2.1716 ± 0.4134	3.0674 ± 0.1068
17	Si	12.2460 ± 0.1999	-9.2410 ± 0.2388	8.5287 ± 0.0433	47	Si	1.8558 ± 0.4037	-0.8916 ± 0.6581	3.0518 ± 0.1176
18	Si	10.3862 ± 0.2004	-12.6487 ± 0.2559	8.4680 ± 0.0431	48	Si	11.5676 ± 0.2653	-11.0981 ± 0.4195	3.0006 ± 0.0874
19	Si	0.9864 ± 0.1720	1.6666 ± 0.2198	8.4735 ± 0.0450	49	Si	9.7194 ± 0.2969	-14.3762 ± 0.4999	3.0185 ± 0.1021
20	Si	7.7904 ± 0.2178	-2.1727 ± 0.2130	6.3797 ± 0.0584	50	Si	3.8839 ± 0.5244	-6.4323 ± 0.5633	2.4373 ± 0.1189
21	Si	5.7857 ± 0.2121	-5.4681 ± 0.2782	6.3774 ± 0.0630	51	Si	5.7799 ± 0.4856	-9.9519 ± 0.5019	2.4582 ± 0.1399
22	Si	9.6213 ± 0.1762	-5.5648 ± 0.2252	6.3656 ± 0.0527	52	Si	7.7336 ± 0.5905	-6.6078 ± 1.0740	2.4104 ± 0.1503
23	Si	7.9426 ± 0.2053	-8.8315 ± 0.2947	6.3497 ± 0.0746	53	Si	5.7965 ± 0.5075	-3.3019 ± 0.4976	2.4271 ± 0.1527
24	Si	5.6381 ± 0.2498	1.2470 ± 0.3541	6.2739 ± 0.0792	54	Si	9.6392 ± 0.5254	-9.9838 ± 0.4889	2.3911 ± 0.1414
25	Si	3.8427 ± 0.2823	-2.3097 ± 0.4304	6.2783 ± 0.0950	55	Si	3.8330 ± 0.4523	0.0217 ± 0.4872	2.3506 ± 0.1130
26	Si	3.9573 ± 0.4084	4.3226 ± 0.5196	6.2001 ± 0.1141	56	Si	1.7591 ± 0.5006	-3.4611 ± 0.6996	2.3627 ± 0.1629
27	Si	1.8806 ± 0.3545	1.2005 ± 0.4521	6.2075 ± 0.1185	57	Si	7.7182 ± 0.5231	-13.5755 ± 0.6101	2.3110 ± 0.5886
28	Si	9.7342 ± 0.2571	-12.3826 ± 0.3437	6.1866 ± 0.0884	58	Si	1.8815 ± 0.5032	3.2420 ± 0.5238	2.2959 ± 0.2665
29	Si	11.6017 ± 0.2799	-8.8235 ± 0.3828	6.1879 ± 0.1035	59	Si	-0.2485 ± 0.4368	-0.0656 ± 0.4630	2.2298 ± 0.1989
30	Si	5.9577 ± 0.2805	-7.7985 ± 0.3661	5.5842 ± 0.0697					

Tabelle A.1: Optimierte x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome innerhalb der Si(111)-(5×2)-Au-Einheitszelle anhand des KK-Modells für Winkel 1 auf dem vollständigen Energiebereich bis 250 eV.

Winkel 2									
Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	Au	7.57251 ± 0.2145	-4.3475 ± 0.2336	9.27035 ± 0.1339	31	Si	7.72108 ± 0.2754	-4.3274 ± 0.2896	5.55915 ± 0.0693
2	Au	7.59065 ± 0.2421	-7.0796 ± 0.21395	9.20628 ± 0.1422	32	Si	5.74598 ± 0.2972	-0.9175 ± 0.28215	5.582 ± 0.0671
3	Au	6.24047 ± 0.2204	-9.6232 ± 0.2385	9.1736 ± 0.1704	33	Si	3.84668 ± 0.3489	-4.6627 ± 0.3286	5.63503 ± 0.0820
4	Au	7.05237 ± 0.2088	0.3496 ± 0.28675	9.20158 ± 0.1241	34	Si	7.75244 ± 0.3276	-11.0841 ± 0.32255	5.56262 ± 0.1310
5	Au	10.42545 ± 0.2233	-7.7755 ± 0.2375	9.12646 ± 0.1391	35	Si	9.78872 ± 0.2704	-7.8202 ± 0.4048	5.49819 ± 0.1066
6	Au	8.20402 ± 0.2258	-11.7688 ± 0.2377	9.06832 ± 0.1297	36	Si	3.75864 ± 0.3647	2.2501 ± 0.40165	5.35361 ± 0.0813
7	Au	5.32387 ± 0.2030	-3.0529 ± 0.2682	9.07283 ± 0.1238	37	Si	1.96573 ± 0.3763	-1.0773 ± 0.5036	5.40882 ± 0.1293
8	Si	9.64907 ± 0.1827	-5.5695 ± 0.21775	8.77377 ± 0.0470	38	Si	11.60775 ± 0.2778	-11.0772 ± 0.3466	5.34529 ± 0.1036
9	Si	7.82372 ± 0.1986	-1.9339 ± 0.2182	8.76777 ± 0.0516	39	Si	9.72347 ± 0.2990	-14.4203 ± 0.3332	5.31915 ± 0.0991
10	Si	5.40078 ± 0.2293	-5.6957 ± 0.22935	8.7406 ± 0.0508	40	Si	5.87887 ± 0.5230	-7.7516 ± 0.49415	3.22946 ± 0.1788
11	Si	8.51458 ± 0.2481	-9.2080 ± 0.25295	8.68416 ± 0.0565	41	Si	7.83326 ± 0.4737	-4.4003 ± 0.56865	3.17021 ± 0.1721
12	Si	5.1956 ± 0.2612	1.3839 ± 0.2722	8.60621 ± 0.0499	42	Si	5.8211 ± 0.3701	-0.9645 ± 0.5878	3.23076 ± 0.1298
13	Si	4.87508 ± 0.2225	4.0260 ± 0.2566	8.60821 ± 0.0523	43	Si	3.6934 ± 0.4815	-4.6186 ± 0.4223	3.19682 ± 0.1351
14	Si	2.96759 ± 0.2393	0.3818 ± 0.25705	8.54723 ± 0.0582	44	Si	7.77845 ± 0.4869	-11.0110 ± 0.50915	3.16515 ± 0.1560
15	Si	3.25726 ± 0.2267	-1.7409 ± 0.24015	8.52196 ± 0.0524	45	Si	9.57468 ± 0.4664	-7.9371 ± 0.4675	3.23157 ± 0.1585
16	Si	12.47136 ± 0.2085	-11.6158 ± 0.25755	8.56241 ± 0.0520	46	Si	3.84041 ± 0.4750	2.2537 ± 0.49935	3.0313 ± 0.1337
17	Si	12.26311 ± 0.2401	-9.3252 ± 0.2594	8.51293 ± 0.0555	47	Si	1.9374 ± 0.3289	-0.9886 ± 0.53	3.04771 ± 0.1364
18	Si	10.40661 ± 0.2229	-12.6034 ± 0.261	8.49505 ± 0.0559	48	Si	11.61344 ± 0.3908	-11.1011 ± 0.4874	3.00587 ± 0.1029
19	Si	1.08716 ± 0.2181	1.6980 ± 0.2417	8.45893 ± 0.0523	49	Si	9.64759 ± 0.2644	-14.3241 ± 0.59365	3.02647 ± 0.1653
20	Si	7.70404 ± 0.2533	-2.2423 ± 0.251	6.34779 ± 0.0741	50	Si	3.81114 ± 0.4593	-6.6770 ± 0.57995	2.43127 ± 0.1435
21	Si	5.82483 ± 0.2406	-5.5374 ± 0.27105	6.40063 ± 0.0765	51	Si	5.84687 ± 0.5284	-9.9541 ± 0.53855	2.43108 ± 0.1426
22	Si	9.63462 ± 0.2014	-5.5256 ± 0.2619	6.3542 ± 0.0605	52	Si	7.73389 ± 0.5547	-6.7634 ± 0.65575	2.4252 ± 0.1612
23	Si	7.9807 ± 0.2108	-9.0034 ± 0.31685	6.37303 ± 0.0768	53	Si	5.86506 ± 0.6138	-3.3855 ± 0.70135	2.44335 ± 0.1586
24	Si	5.66536 ± 0.2865	1.1823 ± 0.3218	6.24734 ± 0.0806	54	Si	9.71294 ± 0.5488	-9.9467 ± 0.68415	2.35034 ± 0.1696
25	Si	3.71705 ± 0.3368	-2.3512 ± 0.3211	6.28017 ± 0.1074	55	Si	3.90249 ± 0.4153	-0.1258 ± 0.4496	2.39136 ± 0.1910
26	Si	3.9091 ± 0.3889	4.4218 ± 0.4529	6.17633 ± 0.1071	56	Si	2.20829 ± 0.8124	-3.1826 ± 0.62415	2.36219 ± 0.2623
27	Si	1.97665 ± 0.4235	1.0901 ± 0.4506	6.20827 ± 0.1165	57	Si	7.77554 ± 0.5376	-13.6041 ± 0.7494	2.31133 ± 0.4851
28	Si	9.75851 ± 0.2515	-12.4106 ± 0.34545	6.18646 ± 0.0936	58	Si	1.79723 ± 0.4467	3.1975 ± 0.74585	2.30009 ± 0.5650
29	Si	11.65256 ± 0.3641	-8.7072 ± 0.4138	6.16879 ± 0.1344	59	Si	0.15984 ± 0.4953	-0.1149 ± 0.68215	2.24828 ± 0.2785
30	Si	5.91303 ± 0.3605	-7.8716 ± 0.35495	5.56542 ± 0.0787					

Tabelle A.2: Optimierte x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome innerhalb der Si(111)-(5×2)-Au-Einheitszelle anhand des KK-Modells für Winkel 2 auf dem vollständigen Energiebereich bis 250 eV.

Winkel 3									
Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)	Atom-Nr.	Element	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	Au	7.5421 ± 0.2399	-4.2736 ± 0.2805	9.29004 ± 0.1293	31	Si	7.68188 ± 0.3273	-4.30382 ± 0.3263	5.57254 ± 0.0910
2	Au	7.67711 ± 0.3317	-6.83026 ± 0.3471	9.27361 ± 0.1364	32	Si	5.78105 ± 0.5511	-1.06016 ± 0.45255	5.58574 ± 0.1312
3	Au	6.33835 ± 0.3135	-9.77049 ± 0.29405	9.09361 ± 0.1601	33	Si	3.71996 ± 0.4413	-4.37534 ± 0.36465	5.57695 ± 0.0862
4	Au	6.92348 ± 0.2776	0.2855 ± 0.2921	9.18234 ± 0.1237	34	Si	7.62386 ± 0.4222	-11.22716 ± 0.4408	5.57337 ± 0.1654
5	Au	10.44219 ± 0.2432	-7.91067 ± 0.26935	9.12334 ± 0.1294	35	Si	9.79258 ± 0.3382	-7.78957 ± 0.4074	5.53188 ± 0.1184
6	Au	8.17723 ± 0.2548	-11.7812 ± 0.2783	9.09491 ± 0.1354	36	Si	3.75972 ± 0.4316	2.41728 ± 0.47155	5.38487 ± 0.1088
7	Au	5.39275 ± 0.2620	-2.74939 ± 0.29725	9.08755 ± 0.1483	37	Si	1.87498 ± 0.4182	-1.18823 ± 0.4499	5.3836 ± 0.1284
8	Si	9.58249 ± 0.2035	-5.49457 ± 0.23735	8.78464 ± 0.0496	38	Si	11.64666 ± 0.3770	-11.25761 ± 0.49535	5.35099 ± 0.1200
9	Si	7.76054 ± 0.2266	-1.95366 ± 0.2461	8.69877 ± 0.0532	39	Si	9.6328 ± 0.3509	-14.41118 ± 0.3599	5.34824 ± 0.1141
10	Si	5.38185 ± 0.2281	-5.54879 ± 0.2734	8.78999 ± 0.0526	40	Si	6.21723 ± 0.5703	-7.91742 ± 0.4781	3.26594 ± 0.1570
11	Si	8.412 ± 0.2546	-9.12907 ± 0.3095	8.71098 ± 0.0553	41	Si	7.72398 ± 0.4791	-4.36759 ± 0.6195	3.19971 ± 0.1981
12	Si	5.04309 ± 0.2814	1.41878 ± 0.27985	8.60976 ± 0.0582	42	Si	5.57318 ± 0.4757	-1.26001 ± 0.51685	3.19662 ± 0.1852
13	Si	4.76382 ± 0.2657	3.94212 ± 0.26915	8.52566 ± 0.0604	43	Si	3.6454 ± 0.4399	-4.37187 ± 0.5348	3.1662 ± 0.1609
14	Si	3.03149 ± 0.2443	0.4839 ± 0.2495	8.63417 ± 0.0543	44	Si	7.57756 ± 0.5848	-11.02663 ± 0.46755	3.24167 ± 0.2455
15	Si	3.21257 ± 0.2765	-1.67826 ± 0.2856	8.53402 ± 0.0560	45	Si	9.68148 ± 0.3705	-7.93659 ± 0.49475	3.14041 ± 0.2041
16	Si	12.46586 ± 0.2389	-11.68348 ± 0.27715	8.56463 ± 0.0550	46	Si	3.80649 ± 0.4490	2.24849 ± 0.52865	3.05266 ± 0.1264
17	Si	12.23573 ± 0.2481	-9.30327 ± 0.26925	8.54207 ± 0.0607	47	Si	1.9295 ± 0.4140	-1.08108 ± 0.5163	3.03845 ± 0.1576
18	Si	10.37602 ± 0.2444	-12.65859 ± 0.29445	8.46014 ± 0.0565	48	Si	11.57312 ± 0.6036	-11.30524 ± 0.58425	3.03401 ± 0.1569
19	Si	0.94022 ± 0.2269	1.66727 ± 0.2482	8.45147 ± 0.0566	49	Si	9.75973 ± 0.3601	-14.21916 ± 0.58255	3.03751 ± 0.1663
20	Si	7.6941 ± 0.2650	-2.22176 ± 0.2815	6.36304 ± 0.0839	50	Si	3.84664 ± 0.6479	-6.61786 ± 0.6568	2.41455 ± 0.1994
21	Si	5.71533 ± 0.2494	-5.41184 ± 0.3259	6.40377 ± 0.0852	51	Si	5.62282 ± 0.5267	-9.94208 ± 0.5702	2.52134 ± 0.2123
22	Si	9.5701 ± 0.2436	-5.51793 ± 0.2841	6.36337 ± 0.0748	52	Si	7.81803 ± 0.6311	-6.58753 ± 0.65	2.46979 ± 0.1806
23	Si	7.91951 ± 0.2827	-9.00267 ± 0.40245	6.39644 ± 0.0961	53	Si	5.86259 ± 0.7928	-3.20682 ± 0.4478	2.44988 ± 0.2192
24	Si	5.6412 ± 0.3480	1.17157 ± 0.4596	6.28745 ± 0.1143	54	Si	9.69164 ± 0.8984	-9.83402 ± 0.38965	2.40476 ± 0.2230
25	Si	3.75988 ± 0.4168	-2.2602 ± 0.3837	6.22674 ± 0.1347	55	Si	3.91743 ± 0.5254	-0.04732 ± 0.70235	2.42247 ± 0.2467
26	Si	3.92158 ± 0.3454	4.55797 ± 0.4417	6.20421 ± 0.1238	56	Si	1.90447 ± 0.6171	-3.28371 ± 0.5123	2.31988 ± 0.2698
27	Si	1.83541 ± 0.4193	1.0617 ± 0.53935	6.17413 ± 0.1288	57	Si	7.53651 ± 0.4029	-13.9654 ± 0.5987	2.29568 ± 0.4104
28	Si	9.75217 ± 0.2596	-12.4254 ± 0.3815	6.1815 ± 0.0950	58	Si	1.77413 ± 0.4676	3.29656 ± 0.4054	2.27351 ± 0.3544
29	Si	11.60849 ± 0.3270	-8.90816 ± 0.3656	6.21752 ± 0.1196	59	Si	0.22301 ± 0.6710	-0.04243 ± 0.7277	2.27087 ± 0.3140
30	Si	5.91902 ± 0.3567	-7.78959 ± 0.37085	5.58084 ± 0.0892					

Tabelle A.3: Optimierte x -, y - und z -Koordinaten der Au- und Si-Atome innerhalb der Si(111)-(5×2)-Au-Einheitszelle anhand des KK-Modells für Winkel 3 auf dem vollständigen Energiebereich bis 250 eV.

A.5 Zusatzmaterial für die LEED-IV-Analyse an $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-Sn}$

A.5.1 LEED-IV-Analyse am H_3 -Modell bis 150 eV bei Winkel 1

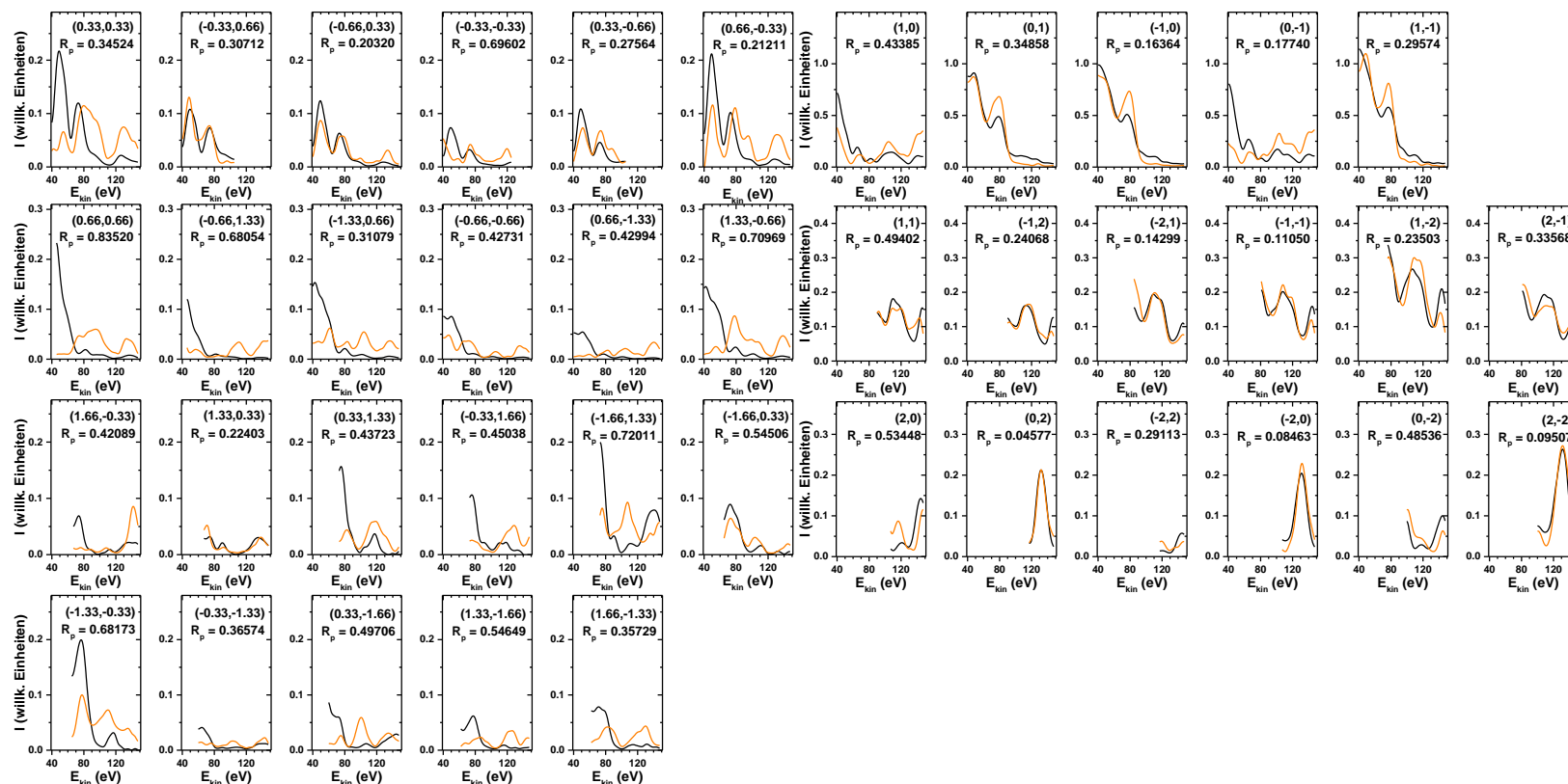


Abbildung A.38: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das H_3 -Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in orange). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.5.2 LEED-IV-Analyse am T_1 -Modell bis 150 eV bei Winkel 1

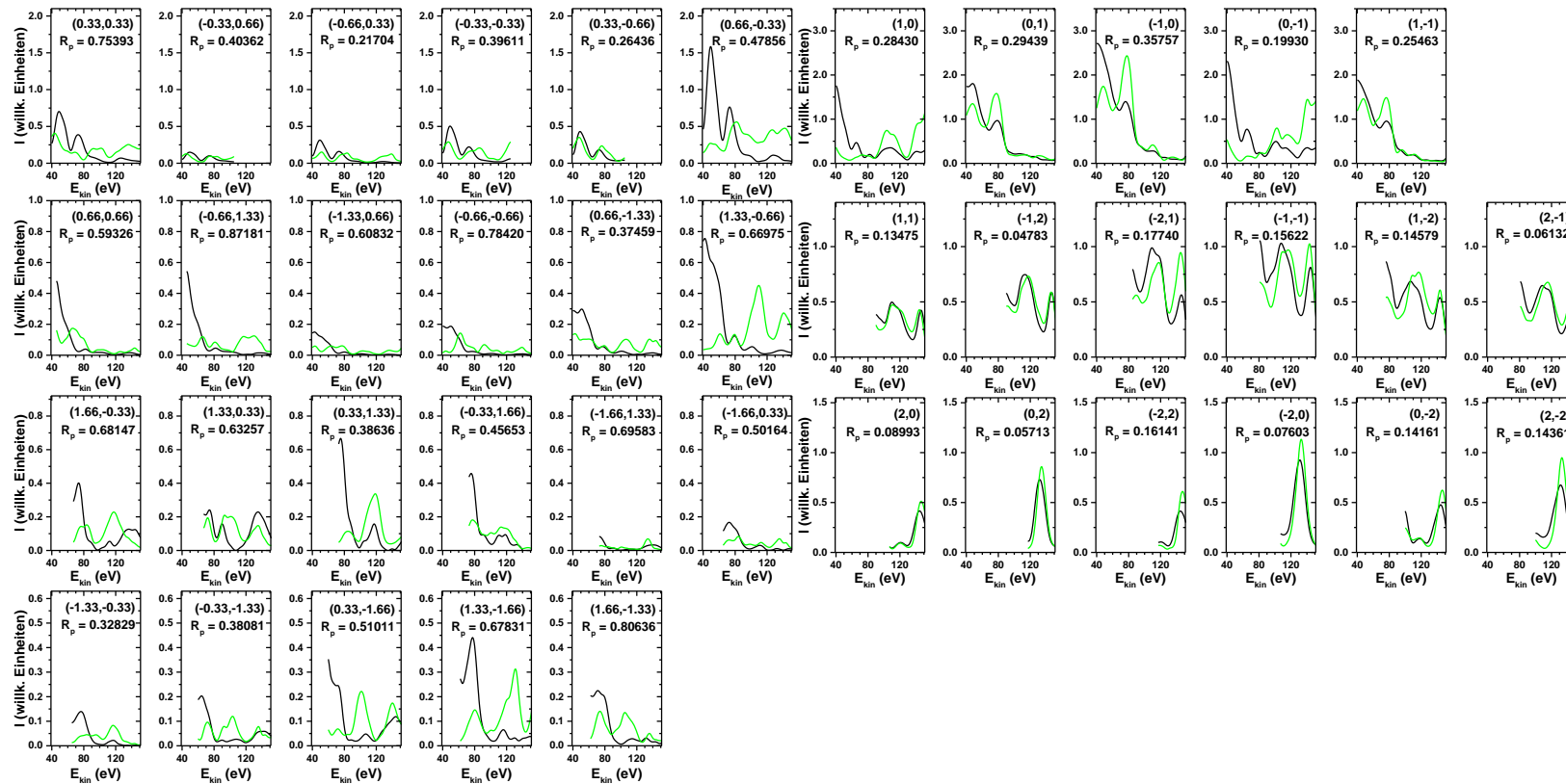


Abbildung A.39: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das T_1 -Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in grün). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

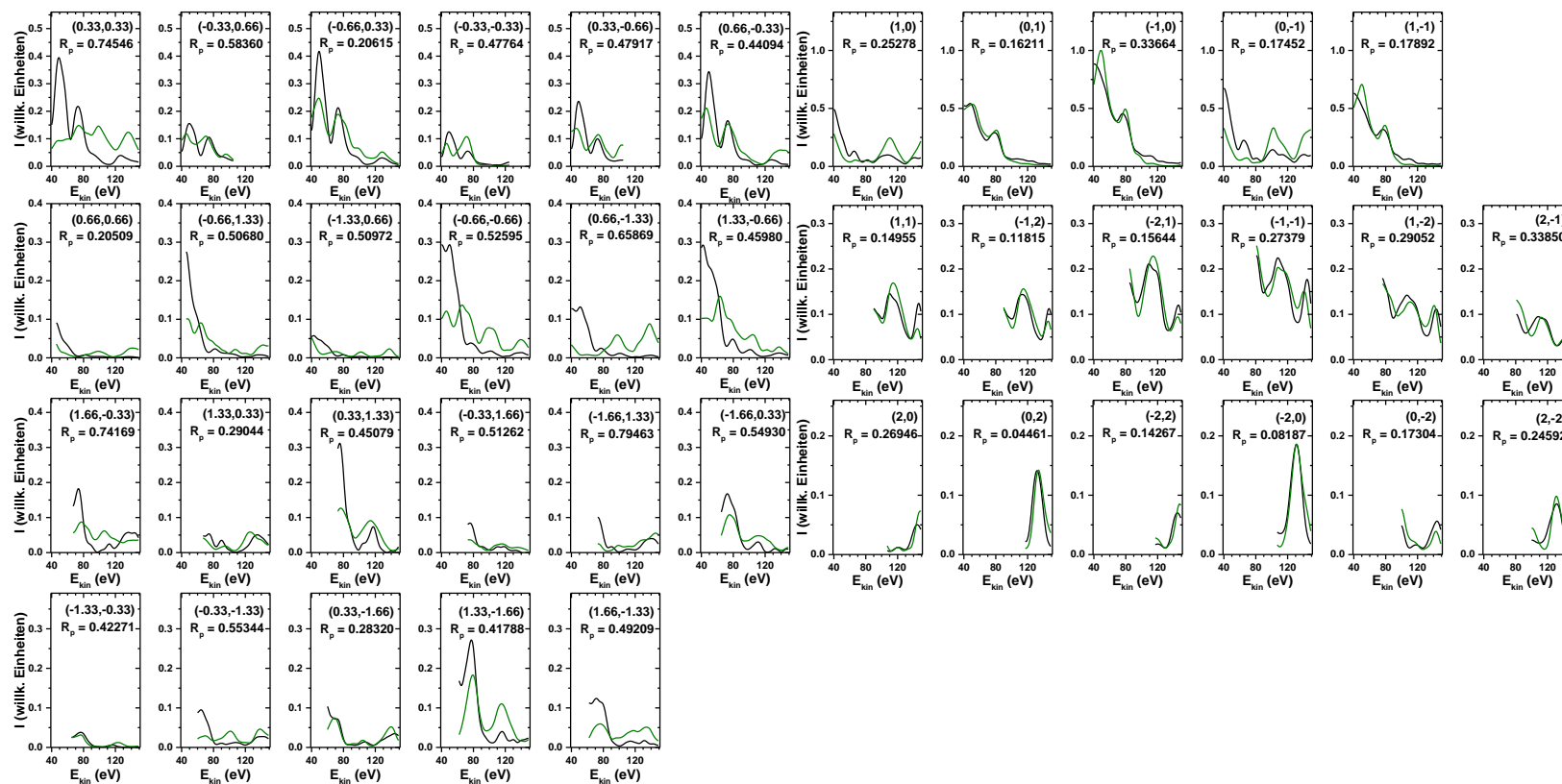
A.5.3 LEED-IV-Analyse am T_1 neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1

Abbildung A.40: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das T_1 neu-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in oliv). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.5.4 LEED-IV-Analyse am T_4 -Modell bis 150 eV bei Winkel 1

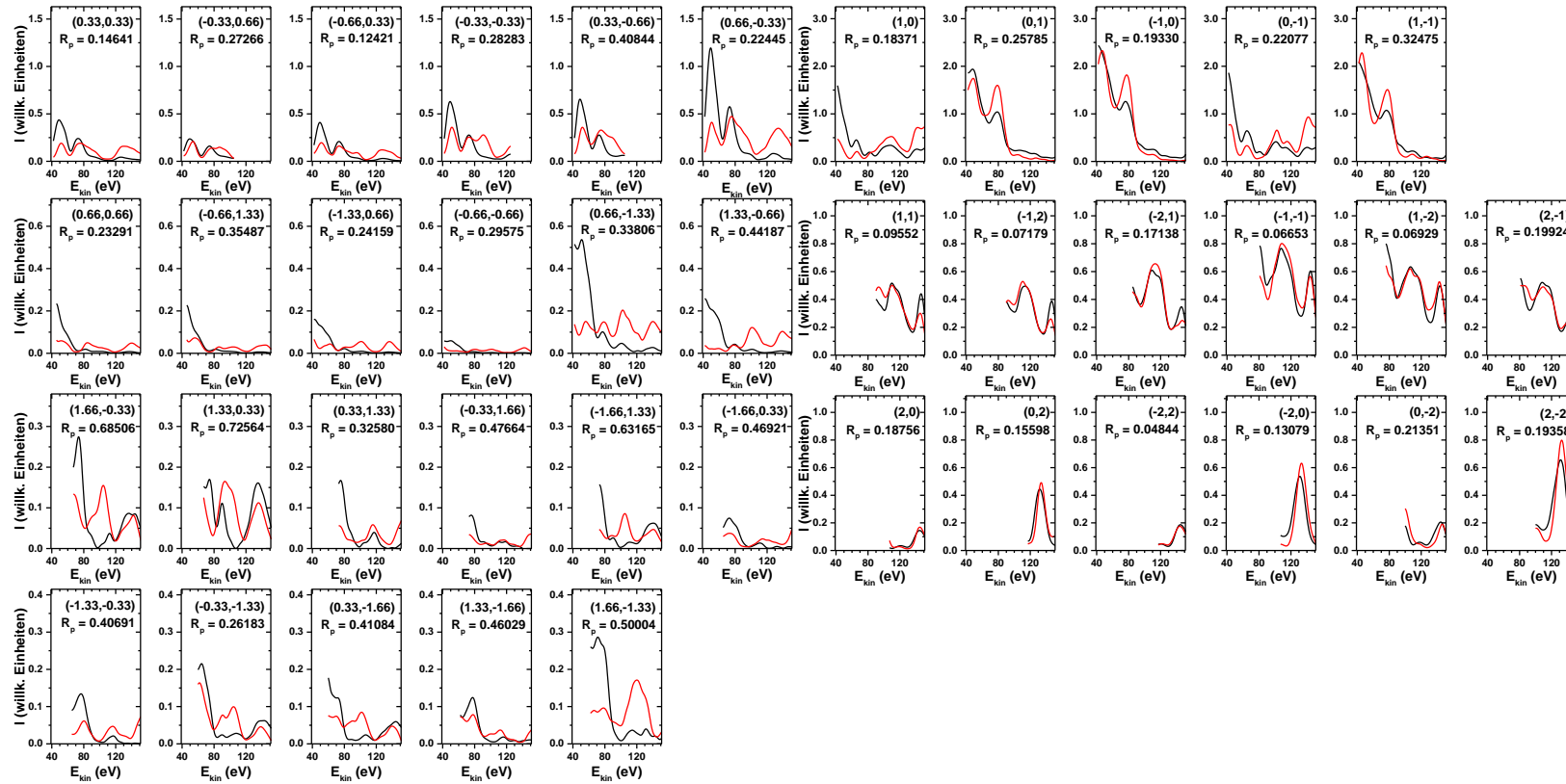


Abbildung A.41: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das T_4 -Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

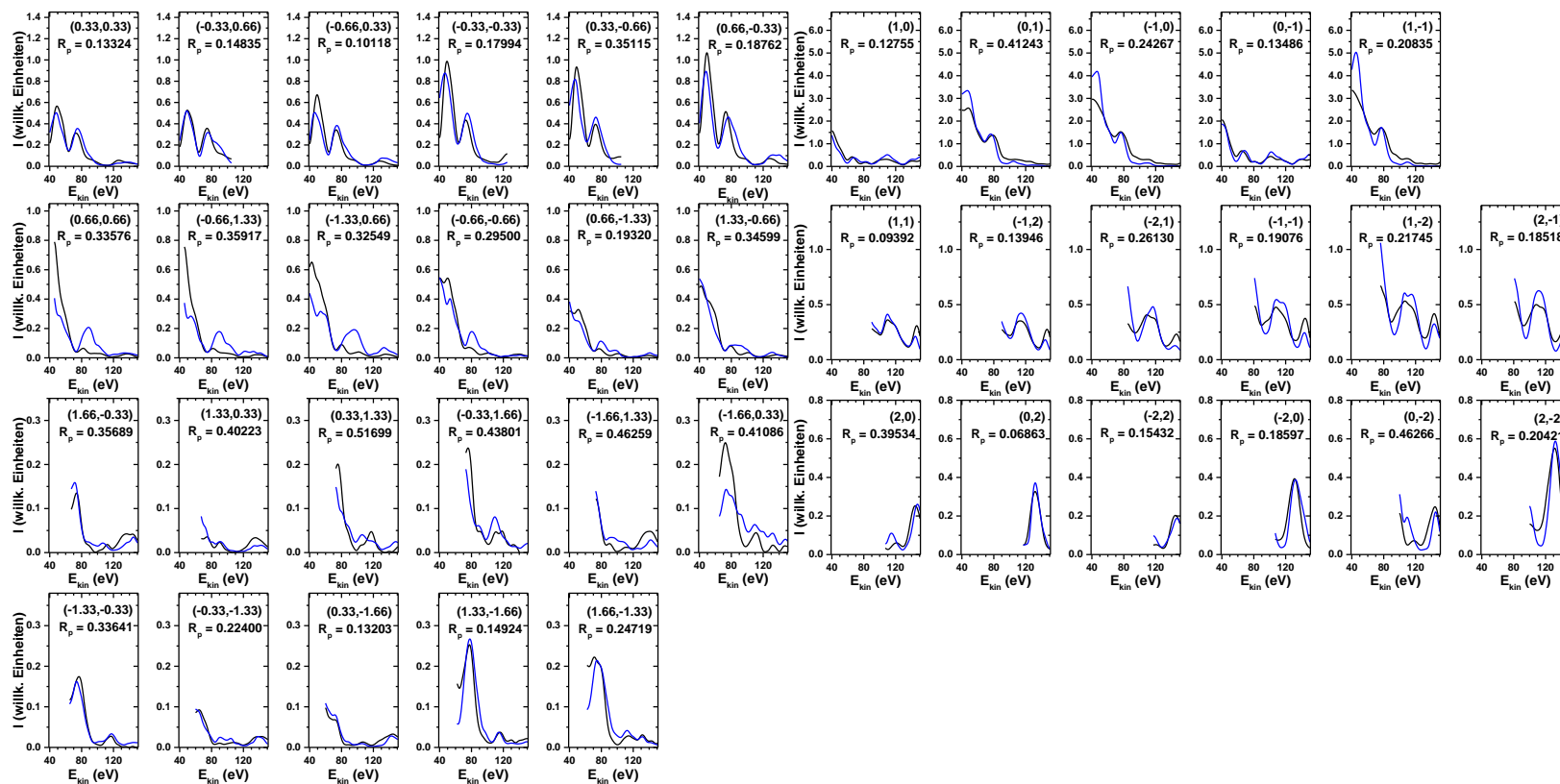
A.5.5 LEED-IV-Analyse am T_4 neu-Modell bis 150 eV bei Winkel 1

Abbildung A.42: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das T_4 neu-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.5.6 LEED-IV-Analyse am S_5 -Modell bis 150 eV bei Winkel 1

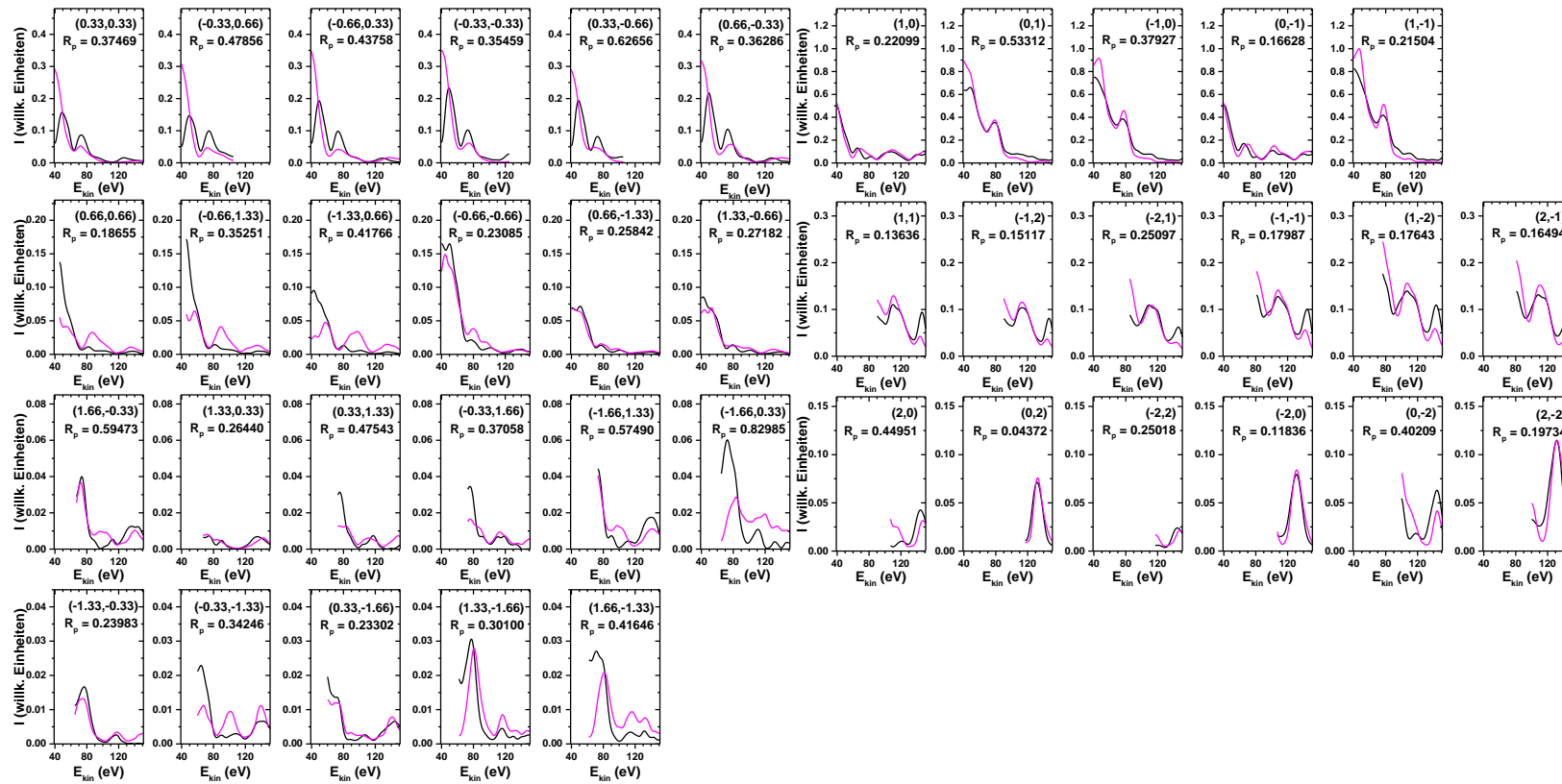


Abbildung A.43: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 150$ eV für das S_5 -Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in magenta). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

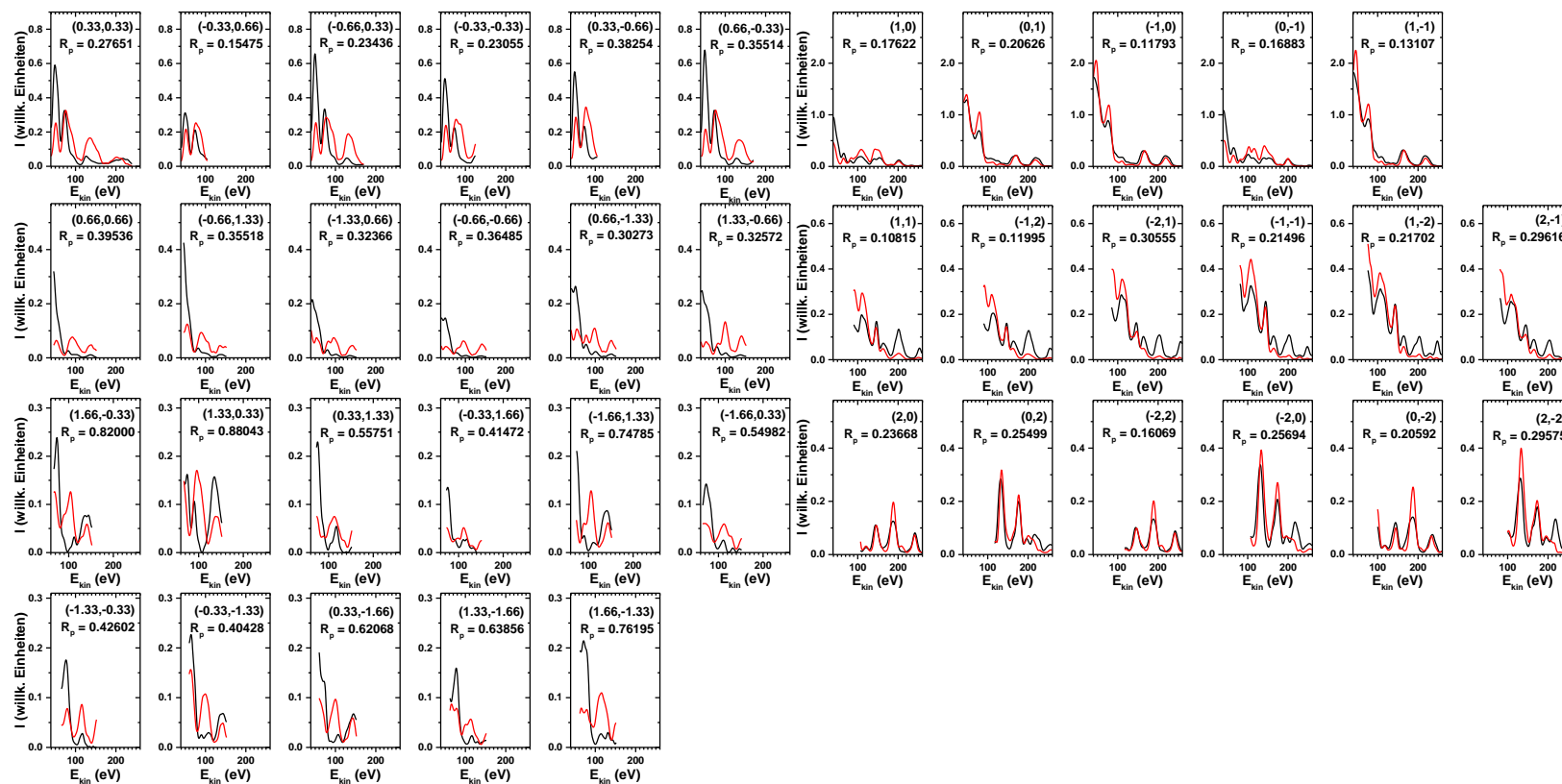
A.5.7 LEED-IV-Analyse am T_4 -Modell bis 260 eV bei Winkel 1

Abbildung A.44: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 -Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.5.8 LEED-IV-Analyse am T_4 neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 1

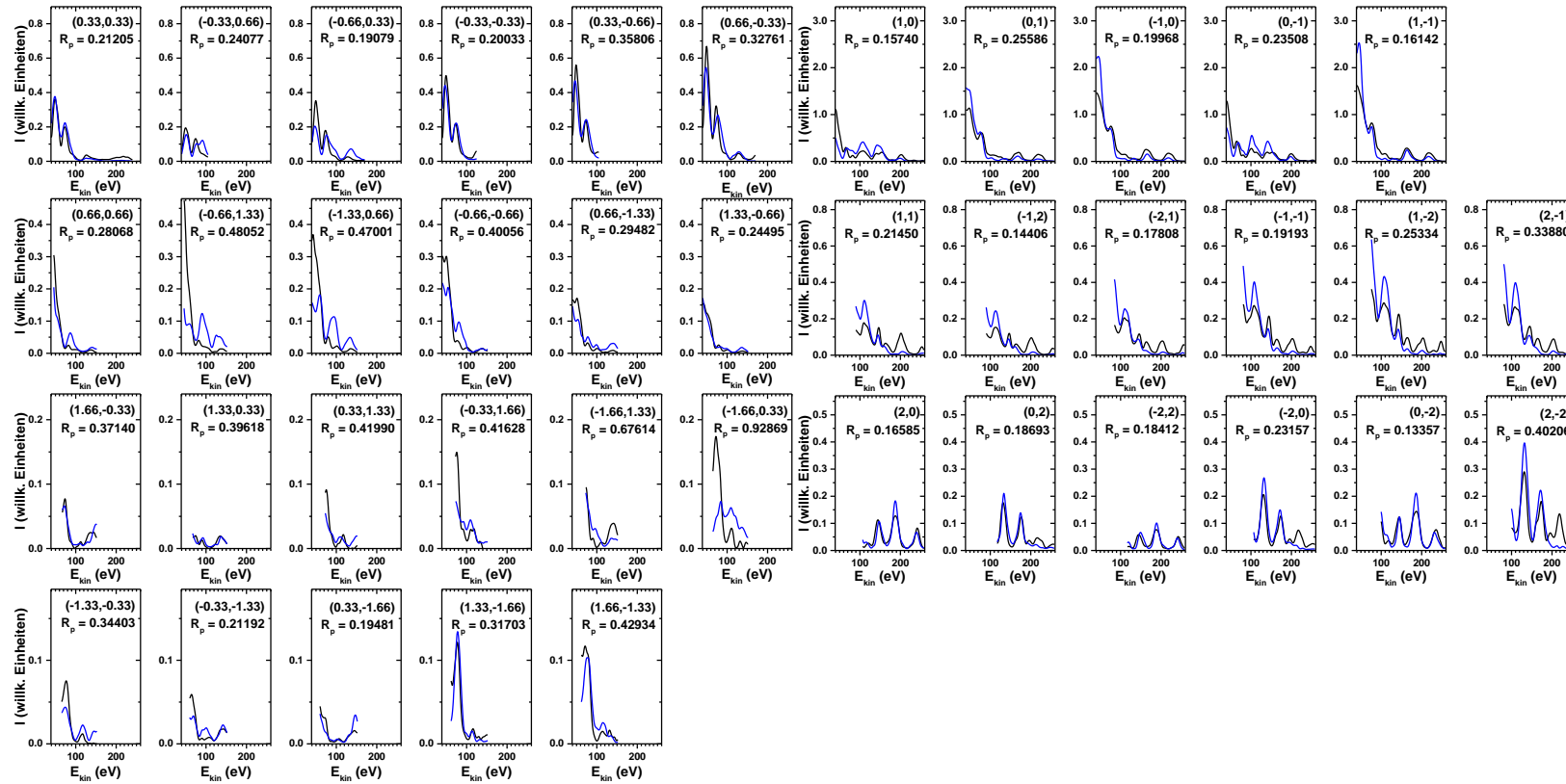


Abbildung A.45: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 neu-Modell bei Winkel 1. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

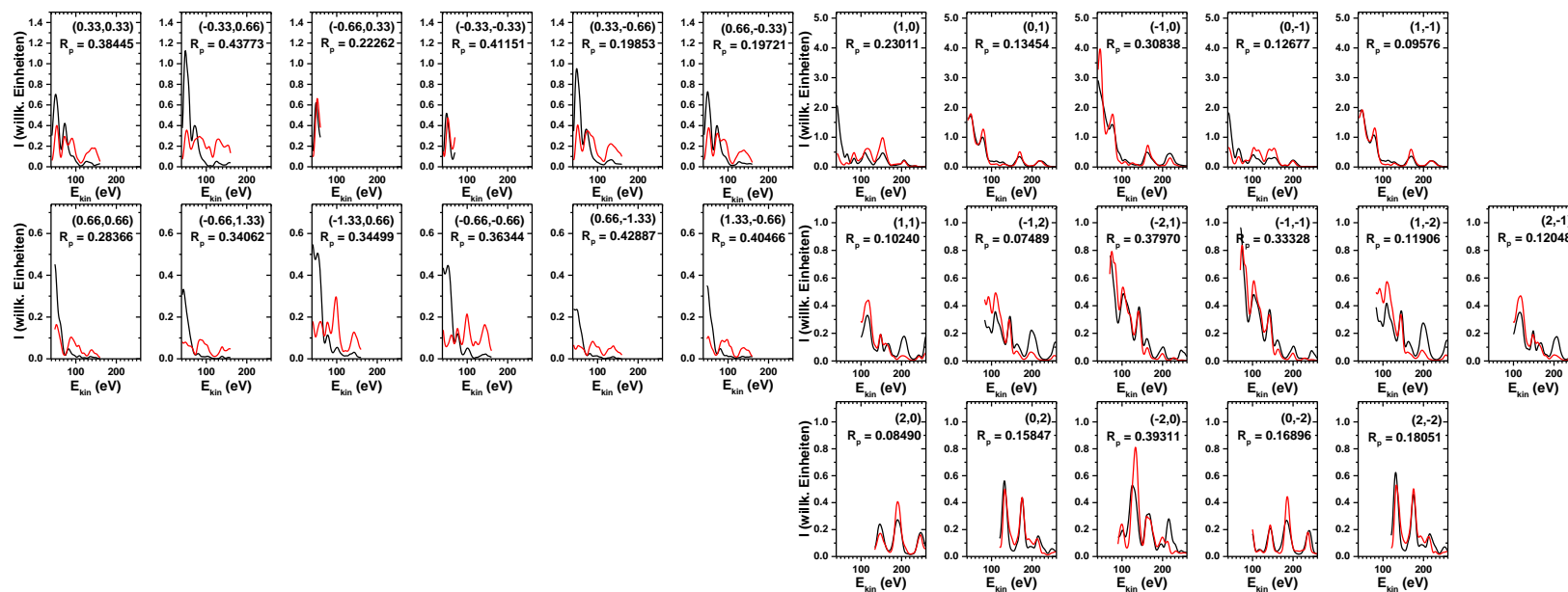
A.5.9 LEED-IV-Analyse am T_4 -Modell bis 260 eV bei Winkel 2

Abbildung A.46: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 -Modell bei Winkel 2. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

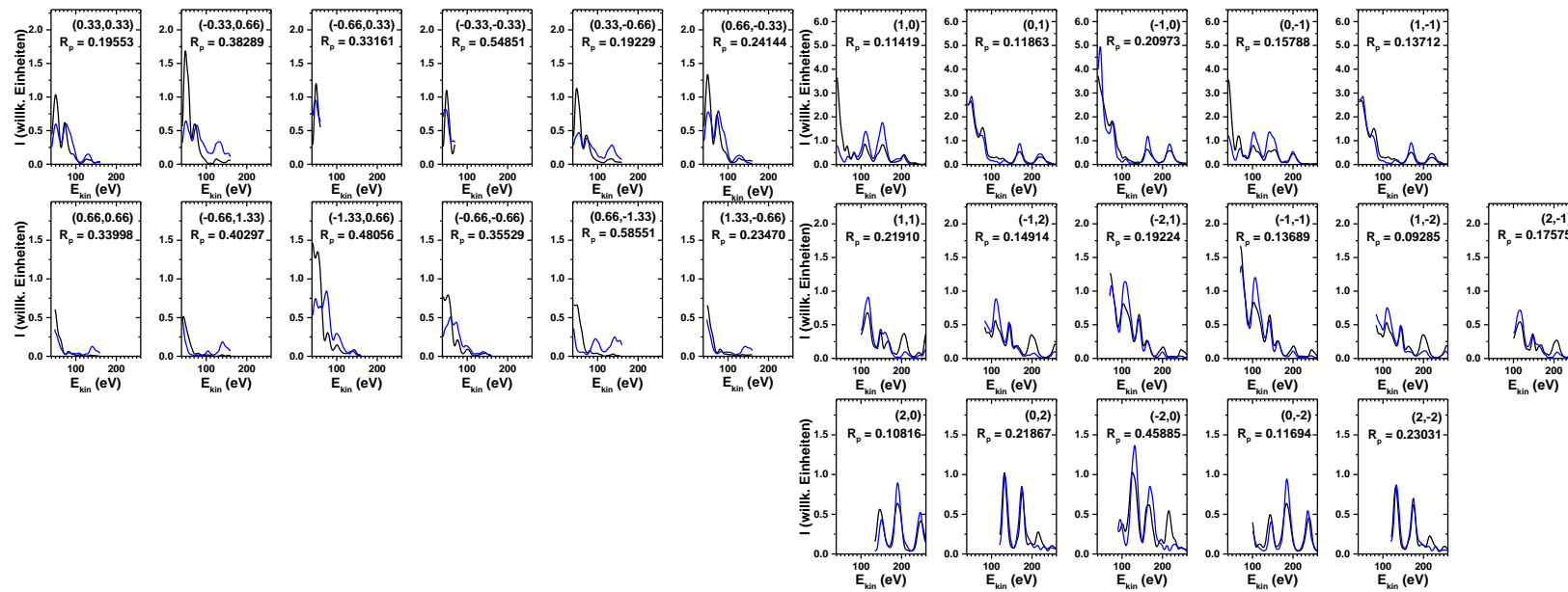
A.5.10 LEED-IV-Analyse am T_4 neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 2

Abbildung A.47: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 neu-Modell bei Winkel 2. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

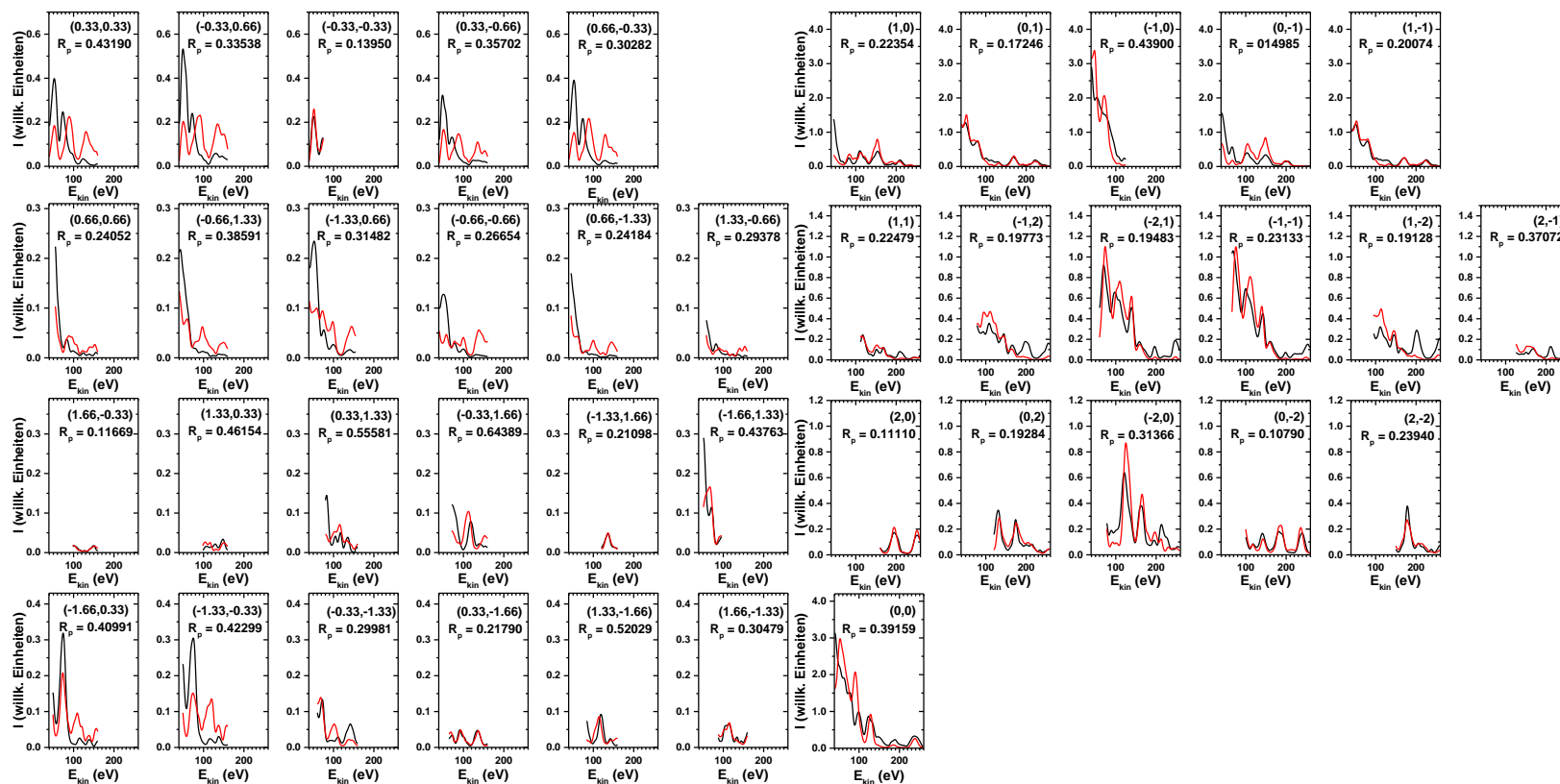
A.5.11 LEED-IV-Analyse am T_4 -Modell bis 260 eV bei Winkel 3

Abbildung A.48: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 -Modell bei Winkel 3. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in rot). Zu jedem LEED-Beugungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

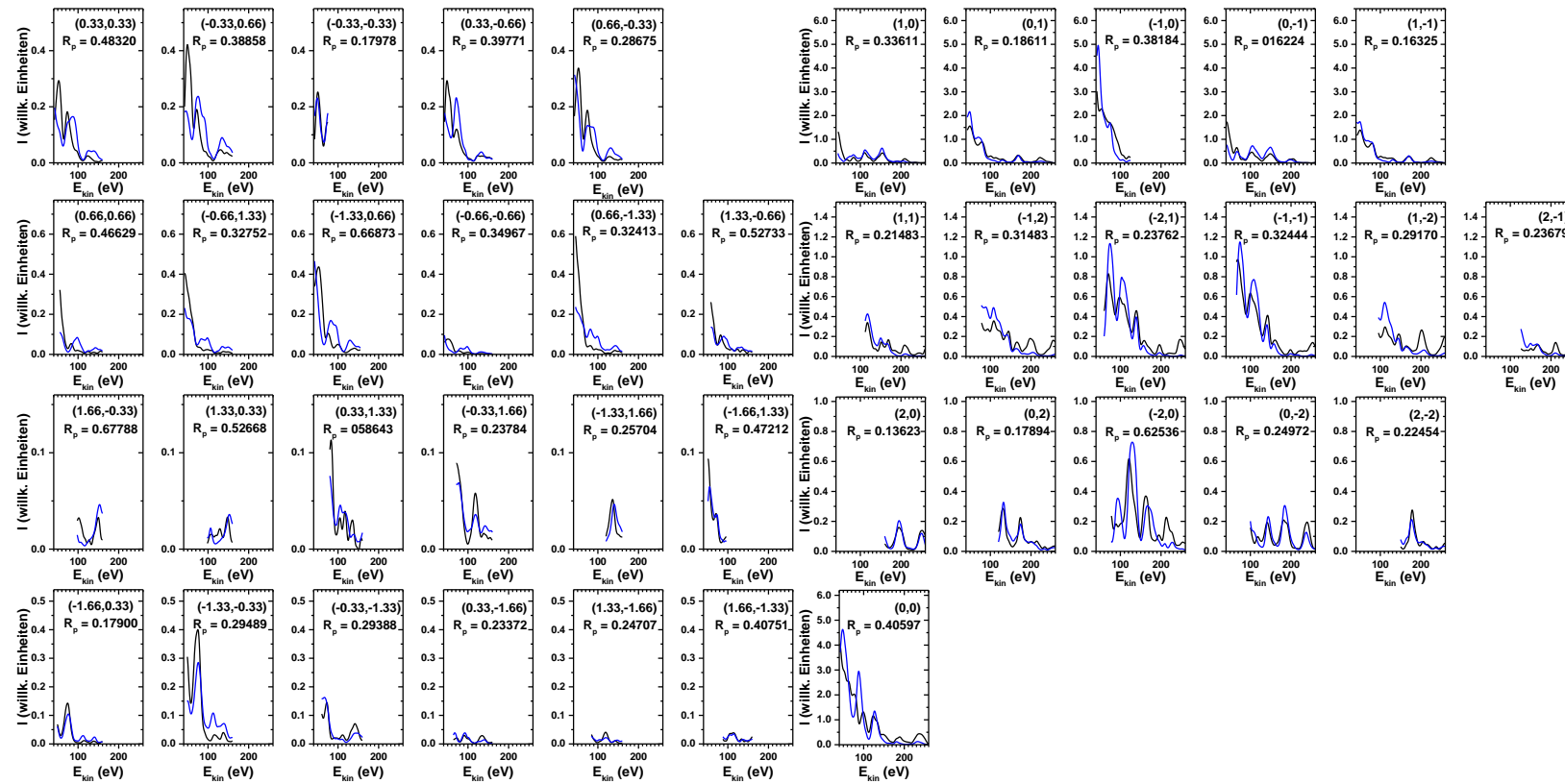
A.5.12 LEED-IV-Analyse am T_4 neu-Modell bis 260 eV bei Winkel 3

Abbildung A.49: Vollständige LEED-IV-Ergebnisse bis zu einer Energie von $E_{\text{kin}} = 260$ eV für das T_4 neu-Modell bei Winkel 3. Die Intensitäten der experimentellen Kurven (in schwarz) wurden so skaliert, dass sie die gleiche Fläche einschließen, wie die Berechneten (in blau). Zu jedem LEED-Begungsreflex ist zusätzlich der individuelle Pendry-R-Faktor R_p angegeben.

A.5.13 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T₄-Modell bis 260 eV

Atom-Nr.	Element	Winkel 1			Winkel 2			Winkel 3		
		<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)	<i>x</i> (Å)	<i>y</i> (Å)	<i>z</i> (Å)
1	Sn	1.979 ± 0.229	-1.068 ± 0.260	11.305 ± 0.105	2.039 ± 0.205	-1.136 ± 0.221	11.325 ± 0.124	2.047 ± 0.188	-1.146 ± 0.180	11.479 ± 0.113
2	Si	1.961 ± 0.215	0.987 ± 0.209	9.366 ± 0.055	1.916 ± 0.215	1.098 ± 0.240	9.375 ± 0.051	1.921 ± 0.137	1.146 ± 0.161	9.405 ± 0.030
3	Si	0.153 ± 0.216	-2.197 ± 0.243	9.362 ± 0.054	0.116 ± 0.262	-2.208 ± 0.212	9.359 ± 0.051	0.099 ± 0.165	-2.208 ± 0.145	9.403 ± 0.032
4	Si	3.733 ± 0.234	-2.118 ± 0.288	9.351 ± 0.060	3.715 ± 0.162	-2.077 ± 0.194	9.387 ± 0.054	3.927 ± 0.138	-2.234 ± 0.141	9.407 ± 0.032
5	Si	3.906 ± 0.169	2.244 ± 0.200	8.724 ± 0.048	3.771 ± 0.179	2.283 ± 0.204	8.728 ± 0.048	3.932 ± 0.124	2.301 ± 0.132	8.766 ± 0.032
6	Si	1.924 ± 0.207	-1.064 ± 0.224	8.750 ± 0.057	2.039 ± 0.135	-1.183 ± 0.144	8.762 ± 0.047	1.973 ± 0.111	-1.166 ± 0.130	8.828 ± 0.036
7	Si	-0.016 ± 0.171	-4.490 ± 0.191	8.719 ± 0.047	0.008 ± 0.205	-4.364 ± 0.190	8.727 ± 0.047	-0.008 ± 0.122	-4.468 ± 0.136	8.770 ± 0.032
8	Si	3.881 ± 0.182	2.198 ± 0.198	6.317 ± 0.053	3.830 ± 0.166	2.244 ± 0.170	6.331 ± 0.047	3.827 ± 0.131	2.298 ± 0.139	6.353 ± 0.042
9	Si	1.853 ± 0.350	-1.146 ± 0.372	6.089 ± 0.097	1.853 ± 0.317	-0.965 ± 0.372	6.112 ± 0.121	1.793 ± 0.225	-1.060 ± 0.251	6.212 ± 0.103
10	Si	-0.055 ± 0.171	-4.481 ± 0.194	6.305 ± 0.052	-0.036 ± 0.176	-4.358 ± 0.171	6.335 ± 0.047	-0.016 ± 0.129	-4.430 ± 0.137	6.363 ± 0.040
11	Si	-0.079 ± 0.347	0.162 ± 0.306	5.486 ± 0.064	-0.014 ± 0.286	0.032 ± 0.272	5.506 ± 0.053	0.020 ± 0.218	-0.015 ± 0.225	5.507 ± 0.049
12	Si	3.927 ± 0.292	0.047 ± 0.291	5.469 ± 0.062	3.919 ± 0.292	-0.045 ± 0.312	5.484 ± 0.063	3.920 ± 0.204	0.041 ± 0.219	5.497 ± 0.053
13	Si	1.946 ± 0.253	-3.462 ± 0.326	5.484 ± 0.063	2.074 ± 0.253	-3.370 ± 0.319	5.483 ± 0.056	1.967 ± 0.202	-3.414 ± 0.208	5.488 ± 0.052
14	Si	-0.050 ± 0.652	-0.049 ± 0.532	3.122 ± 0.510	-0.037 ± 0.442	-0.007 ± 0.571	3.209 ± 0.144	-0.064 ± 0.409	0.103 ± 0.477	3.138 ± 0.132
15	Si	3.831 ± 0.491	-0.025 ± 0.545	3.113 ± 0.155	3.728 ± 0.386	0.013 ± 0.479	3.120 ± 0.120	3.947 ± 0.338	0.097 ± 0.340	3.134 ± 0.100
16	Si	1.979 ± 0.409	-3.334 ± 0.483	3.091 ± 0.193	1.873 ± 0.521	-3.328 ± 0.877	3.101 ± 0.172	1.874 ± 0.359	-3.519 ± 0.346	3.139 ± 0.110
17	Si	1.924 ± 0.331	1.200 ± 0.331	2.343 ± 0.089	1.965 ± 0.341	1.121 ± 0.337	2.365 ± 0.082	1.814 ± 0.361	1.190 ± 0.306	2.372 ± 0.081
18	Si	0.172 ± 0.389	-2.188 ± 0.381	2.349 ± 0.080	-0.024 ± 0.393	-2.231 ± 0.393	2.345 ± 0.087	-0.050 ± 0.359	-2.099 ± 0.372	2.362 ± 0.082
19	Si	3.730 ± 0.375	-2.321 ± 0.351	2.354 ± 0.088	3.969 ± 0.336	-2.229 ± 0.353	2.348 ± 0.073	3.943 ± 0.357	-2.307 ± 0.344	2.344 ± 0.077

Tabelle A.4: *x*-, *y*- und *z*-Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn-Einheitszelle anhand des T₄-Modells für die Winkel 1 bis 3 auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich bis 260 eV.

A.5.14 Atomkoordinaten der LEED-IV-Analyse am T₄neu-Modell bis 260 eV

Atom-Nr.	Element	Winkel 1			Winkel 2			Winkel 3		
		x (Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	Sn	1.890 ± 0.207	-1.218 ± 0.258	10.459 ± 0.075	1.607 ± 0.276	-1.001 ± 0.259	10.430 ± 0.086	1.999 ± 0.140	-1.311 ± 0.187	10.240 ± 0.094
2	Si	1.968 ± 0.151	1.062 ± 0.192	9.396 ± 0.035	1.974 ± 0.177	1.287 ± 0.184	9.385 ± 0.035	1.850 ± 0.153	1.178 ± 0.185	9.343 ± 0.032
3	Si	0.045 ± 0.129	-2.186 ± 0.171	9.439 ± 0.033	0.006 ± 0.186	-2.364 ± 0.177	9.370 ± 0.036	-0.011 ± 0.167	-2.072 ± 0.176	9.340 ± 0.032
4	Si	3.851 ± 0.152	-2.147 ± 0.167	9.456 ± 0.025	3.704 ± 0.145	-2.202 ± 0.166	9.457 ± 0.034	3.706 ± 0.103	-2.034 ± 0.119	9.351 ± 0.038
5	Si	3.845 ± 0.122	2.309 ± 0.153	8.742 ± 0.034	3.876 ± 0.147	2.259 ± 0.154	8.728 ± 0.035	3.855 ± 0.133	2.312 ± 0.172	8.668 ± 0.035
6	Si	0.046 ± 0.134	-4.481 ± 0.143	8.739 ± 0.038	-0.072 ± 0.142	-4.393 ± 0.149	8.741 ± 0.035	-0.121 ± 0.142	-4.314 ± 0.162	8.682 ± 0.037
7	Si	3.859 ± 0.144	2.221 ± 0.167	6.312 ± 0.044	3.803 ± 0.188	2.353 ± 0.201	6.339 ± 0.049	3.762 ± 0.155	2.331 ± 0.170	6.298 ± 0.049
8	Si	1.887 ± 0.191	-0.884 ± 0.182	6.433 ± 0.043	1.975 ± 0.220	-1.279 ± 0.226	6.356 ± 0.046	2.075 ± 0.236	-1.065 ± 0.278	6.404 ± 0.060
9	Si	0.037 ± 0.128	-4.524 ± 0.149	6.341 ± 0.042	-0.051 ± 0.179	-4.391 ± 0.170	6.335 ± 0.049	-0.134 ± 0.149	-4.329 ± 0.148	6.298 ± 0.047
10	Si	0.067 ± 0.235	-0.010 ± 0.279	5.526 ± 0.053	-0.161 ± 0.304	0.095 ± 0.314	5.544 ± 0.054	-0.075 ± 0.212	0.106 ± 0.212	5.449 ± 0.051
11	Si	3.839 ± 0.241	-0.072 ± 0.283	5.537 ± 0.063	3.872 ± 0.318	0.067 ± 0.301	5.514 ± 0.056	3.594 ± 0.267	0.038 ± 0.254	5.471 ± 0.061
12	Si	1.916 ± 0.222	-3.328 ± 0.236	5.515 ± 0.053	2.068 ± 0.263	-3.425 ± 0.303	5.506 ± 0.060	1.836 ± 0.279	-3.158 ± 0.303	5.489 ± 0.067
13	Si	-0.072 ± 0.513	-0.049 ± 0.531	3.113 ± 0.129	-0.045 ± 0.414	-0.086 ± 0.573	3.139 ± 0.144	-0.049 ± 0.467	0.033 ± 0.670	3.131 ± 0.132
14	Si	3.995 ± 0.474	-0.141 ± 0.396	3.103 ± 0.281	3.870 ± 0.465	0.065 ± 0.469	3.110 ± 0.139	3.713 ± 0.440	0.092 ± 0.537	3.110 ± 0.129
15	Si	1.762 ± 0.457	-3.072 ± 0.607	3.135 ± 0.162	1.830 ± 0.492	-3.325 ± 0.528	3.204 ± 0.177	1.789 ± 0.395	-3.271 ± 0.413	3.098 ± 0.142
16	Si	1.897 ± 0.426	1.086 ± 0.395	2.387 ± 0.079	1.866 ± 0.418	1.146 ± 0.359	2.380 ± 0.089	1.922 ± 0.310	1.155 ± 0.357	2.337 ± 0.071
17	Si	-0.040 ± 0.392	-2.148 ± 0.432	2.363 ± 0.082	0.075 ± 0.373	-2.211 ± 0.348	2.373 ± 0.085	0.021 ± 0.358	-2.197 ± 0.372	2.345 ± 0.076
18	Si	3.785 ± 0.416	-2.102 ± 0.384	2.374 ± 0.075	3.803 ± 0.330	-2.302 ± 0.363	2.327 ± 0.073	3.907 ± 0.379	-2.263 ± 0.340	2.341 ± 0.080

Tabelle A.5: x -, y - und z -Koordinaten der Sn- und Si-Atome innerhalb der Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn-Einheitszelle anhand des T₄neu-Modells für die Winkel 1 bis 3 auf dem gesamten aufgenommenen Energiebereich bis 260 eV.

Literaturverzeichnis

Generelle Literatur

- [1] J. Kondo: Resistance Minimum In Dilute Magnetic Alloys, *Prog. Theor. Phys.* **32** 37 (1964)
- [2] A. C. Hewson: *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press (1993)
- [3] P. Misra: *Heavy-Fermion Systems*, Handbook of Metal Physics, Elsevier Science (2008)
- [4] C. M. Praetorius: *Ce M_{4,5} XAS and XMCD as Local Probes for Kondo and Heavy Fermion Materials - A Study of CePt₅/Pt(111) Surface Intermetallics -*, Dissertation, Universität Würzburg (2016)
- [5] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schäfer: Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂, *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892 (1979)
- [6] M. Klein: *Starke Korrelationen in Festkörpern: von lokalisierten zu itineranten Elektronen*, Dissertation, Universität Würzburg (2009)
- [7] M. Klein, A. Nuber, H. Schwab, C. Albers, N. Tobita, M. Higashiguchi, J. Jiang, S. Fukuda, K. Tanaka, K. Shimada, M. Mulazzi, F. F. Assaad and F. Reinert: Coherent Heavy Quasiparticles in a CePt₅ Surface Alloy, *Phys. Rev. Lett.* **106** 186407 (2011)
- [8] H. Schwab, M. Mulazzi, J. Jiang, H. Hayashi, T. Habuchi, D. Hirayama, H. Iwasawa, K. Shimada and F. Reinert: Character of valence-band states in the Kondo surface alloys CeAg_x/Ag(111) and CePt₅/Pt(111), *Phys. Rev. B* **85** 125130 (2012)
- [9] C. Praetorius, M. Zinner, A. Köhl, H. Kießling, S. Brück, B. Muenzing, M. Kamp, T. Kachel, F. Choeikani, P. Ohresser, F. Wilhelm, A. Rogalev and K. Fauth: Electronic tuneability of a structurally rigid surface intermetallic and Kondo lattice: CePt₅/Pt(111), *Phys. Rev. B* **92** 045116 (2015)
- [10] K. Treiber: *Manipulation der elektronischen Struktur in epitaktischem CePt₅/Pt(111)*, Masterarbeit, Universität Würzburg (2016)
- [11] C. Praetorius and K. Fauth: Kondo screening and beyond: An x-ray absorption and dichroism study of CePt₅/Pt(111), *Phys. Rev. B* **95** 115113 (2017)
- [12] H. E. Bishop and J. C. Rivière: Segregation of gold to the silicon (111) surface observed by Auger emission spectroscopy and by LEED, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2** 1635 (1969)
- [13] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford (1964)
- [14] F. D. M. Haldane: 'Luttinger liquid theory' of one-dimensional quantum fluids. I. Properties of the Luttinger model and their extension to the general 1D interacting spinless Fermi gas, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14** 2585 (1981)

-
- [15] R. Bennewitz, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. L. McChesney, D. Y. Petrovykh and F. J. Himpsel: Atomic scale memory at a silicon surface, *Nanotechnology* **13** 499 (2002)
- [16] T. Nagao, G. Han, C. Hoang, J.-S. Wi, A. Pucci, D. Weber, F. Neubrech, V. M. Silkin, D. Enders, O. Saito and M. Rana: Plasmons in nanoscale and atomic-scale systems, *Science and Technology of Advanced Materials* **11** 054506 (2010)
- [17] I. Collins, J. Moran, P. Andrews, R. Cosso, J. O'Mahony, J. McGilp and G. Margaritondo: Angle-resolved photoemission from an unusual quasi-one-dimensional metallic system: a single domain Au-induced 5×2 reconstruction of Si(111), *Surface Science* **325** 45 (1995)
- [18] R. Losio, K. N. Altmann and F. J. Himpsel: Continuous Transition from Two- to One-Dimensional States in Si(111)-(5×2)-Au, *Phys. Rev. Lett.* **85** 808 (2000)
- [19] F. Y. Timmer: Diffraction studies on ordering of quasi-one-dimensional structures and nanowires on silicon surfaces induced by metals, Dissertation, Universität Osnabrück (2017)
- [20] J. Aulbach: Gold-Induced Atomic Wires on Terraced Silicon Surfaces: Formation and Interactions of Silicon Spin Chains, Dissertation, Universität Würzburg (2018)
- [21] B. Z. Liu and J. Nogami: A scanning tunneling microscopy study of dysprosium silicide nanowire growth on Si(001), *Journal of Applied Physics* **93** 593 (2003)
- [22] B. Z. Liu and J. Nogami: Growth of parallel rare-earth silicide nanowire arrays on vicinal Si(001), *Nanotechnology* **14** 873 (2003)
- [23] Y. Cui, J. Chung and J. Nogami: Controlling the width of self-assembled dysprosium silicide nanowires on the Si(001) surface, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** 045003 (2012)
- [24] S. Appelfeller, S. Kuls and M. Dähne: Tb silicide nanowire growth on planar and vicinal Si(001) surfaces, *Surface Science* **641** 180 (2015)
- [25] S. Sanna, C. Dues, W. G. Schmidt, F. Timmer, J. Wollschläger, M. Franz, S. Appelfeller and M. Dähne: Rare-earth silicide thin films on the Si(111) surface, *Phys. Rev. B* **93** 195407 (2016)
- [26] F. Timmer, R. Oelke, C. Dues, S. Sanna, W. G. Schmidt, M. Franz, S. Appelfeller, M. Dähne and J. Wollschläger: Strain-induced quasi-one-dimensional rare-earth silicide structures on Si(111), *Phys. Rev. B* **94** 205431 (2016)
- [27] I. K. Robinson, P. A. Bennett and F. J. Himpsel: Structure of Quantum Wires in Au/Si(557), *Phys. Rev. Lett.* **88** 096104 (2002)
- [28] J. N. Crain, A. Kirakosian, K. N. Altmann, C. Bromberger, S. C. Erwin, J. L. McChesney, J.-L. Lin and F. J. Himpsel: Fractional Band Filling in an Atomic Chain Structure, *Phys. Rev. Lett.* **90** 176805 (2003)
- [29] S. C. Erwin, I. Barke and F. J. Himpsel: Structure and energetics of Si(111)-(5×2)-Au, *Phys. Rev. B* **80** 155409 (2009)
- [30] T. Abukawa and Y. Nishigaya: Structure of the Si(111)-(5×2)-Au Surface, *Phys. Rev. Lett.* **110** 036102 (2013)
- [31] S. G. Kwon and M. H. Kang: Identification of the Au Coverage and Structure of the Au/Si(111)-(5×2) Surface, *Phys. Rev. Lett.* **113** 086101 (2014)
- [32] K. Seino and F. Bechstedt: First-principles calculations of energetics and electronic structure for reconstructed Si(111)-($5 \times n$)-Au surfaces, *Phys. Rev. B* **90** 165407 (2014)

- [33] F. Hötzel, K. Seino, S. Chandola, E. Speiser, N. Esser, F. Bechstedt and A. Pucci: Metal-to-Insulator Transition in Au Chains on Si(111)-(5×2)-Au by Band Filling: Infrared Plasmonic Signal and Ab Initio Band Structure Calculation, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6** 3615 (2015), pMID: 26722731
- [34] J. S. Pedersen, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, K. Kjr, F. Grey and R. L. Johnson: Adsorbate registry and subsurface relaxation of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ reconstructions, *Surface Science* **189-190** 1047 (1987)
- [35] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer and R. Stumpf: Direct observation of a surface charge density wave, *Nature* **381** 398 (1996)
- [36] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, M. Bartkowiak, R. Stumpf and E. W. Plummer: Surface Charge Ordering Transition: α Phase of Sn/Ge(111), *Phys. Rev. Lett.* **79** 2859 (1997)
- [37] L. Petersen, Ismail and E. Plummer: Defect-blurred two-dimensional phase transition, *Progress in Surface Science* **71** 1 (2002)
- [38] I. Brihuega, O. Custance, M. M. Ugeda, N. Oyabu, S. Morita and J. M. Gómez-Rodríguez: Direct Observation of a (3×3) Phase in α -Pb/Ge(111) at 10 K, *Phys. Rev. Lett.* **95** 206102 (2005)
- [39] I. Brihuega, O. Custance, M. M. Ugeda and J. M. Gómez-Rodríguez: Defects in the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) \leftrightarrow (3×3) phase transition in the Pb/Si(111) system, *Phys. Rev. B* **75** 155411 (2007)
- [40] I. Brihuega, M. M. Ugeda and J. M. Gómez-Rodríguez: Surface diffusion of Pb single adatoms on the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Pb system, *Phys. Rev. B* **76** 035422 (2007)
- [41] I. Brihuega, A. Cano, M. M. Ugeda, J. J. Sáenz, A. P. Levanyuk and J. M. Gómez-Rodríguez: Adatom-Adatom Interaction Mediated by an Underlying Surface Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.* **98** 156102 (2007)
- [42] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering and E. W. Plummer: Two-Dimensional Phase Transition Mediated by Extrinsic Defects, *Phys. Rev. Lett.* **83** 999 (1999)
- [43] H. H. Weitering, J. M. Carpinelli, A. V. Melechko, J. Zhang, M. Bartkowiak and E. W. Plummer: Defect-Mediated Condensation of a Charge Density Wave, *Science* **285** 2107 (1999)
- [44] A. V. Melechko, J. Braun, H. H. Weitering and E. W. Plummer: Role of defects in two-dimensional phase transitions: An STM study of the Sn/Ge(111) system, *Phys. Rev. B* **61** 2235 (2000)
- [45] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou and T.-C. Chiang: Sn/Ge(111) Surface Charge-Density-Wave Phase Transition, *Phys. Rev. Lett.* **85** 3684 (2000)
- [46] J. Avila, A. Mascaraque, E. G. Michel, M. C. Asensio, G. Le Lay, J. Ortega, R. Pérez and F. Flores: Dynamical Fluctuations as the Origin of a Surface Phase Transition in Sn/Ge(111), *Phys. Rev. Lett.* **82** 442 (1999)
- [47] R. Pérez, J. Ortega and F. Flores: Surface Soft Phonon and the $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$ Phase Transition in Sn/Ge(111) and Sn/Si(111), *Phys. Rev. Lett.* **86** 4891 (2001)
- [48] J. Ortega, R. Pérez and F. Flores: Dynamical fluctuations and the $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \leftrightarrow 3 \times 3$ transition in α -Sn/Ge(111) and Sn/Si(111), *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** 5979 (2002)
- [49] D. Farías, W. Kamiński, J. Lobo, J. Ortega, E. Hulpke, R. Pérez, F. Flores and E. G. Michel: Phonon Softening, Chaotic Motion, and Order-Disorder Transition in Sn/Ge(111), *Phys. Rev. Lett.* **91** 016103 (2003)

-
- [50] F. Ronci, S. Colonna, S. D. Thorpe, A. Cricenti and G. Le Lay: Direct Observation of Sn Adatoms Dynamical Fluctuations at the Sn/Ge(111) Surface, *Phys. Rev. Lett.* **95** 156101 (2005)
- [51] K. Conway, J. Macdonald, C. Norris, E. Vlieg and J. van der Veen: The structure of the Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn surface determined using X-ray diffraction, *Surface Science* **215** 555 (1989)
- [52] T. Yamanaka and S. Ino: Surface electron standing waves and adatom heights on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -(Ga, In, Sn) surfaces, *Phys. Rev. B* **61** R5074 (2000)
- [53] M. Worthington, J. Stevens, C. Chang and I. Tsong: Surface reconstructions of the Sn/Si(111) system investigated by ion-scattering spectrometry and scanning tunneling microscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **64** 566 (1992)
- [54] P. A. Höpfner: Two-Dimensional Electron Systems at Surfaces — Spin-Orbit Interaction and Electronic Correlations, Dissertation, Universität Würzburg (2013)
- [55] G. R. Stewart: Heavy-fermion systems, *Rev. Mod. Phys.* **56** 755 (1984)
- [56] P. Coleman: Heavy Fermions: Electrons at the Edge of Magnetism, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* 1 95, American Cancer Society (2007)
- [57] J. Kondo: Effect of Ordinary Scattering on Exchange Scattering from Magnetic Impurity in Metals, *Phys. Rev.* **169** 437 (1968)
- [58] M. A. Ruderman and C. Kittel: Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons, *Phys. Rev.* **96** 99 (1954)
- [59] T. Kasuya: A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model, *Progress of Theoretical Physics* **16** 45 (1956)
- [60] K. Yosida: Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, *Phys. Rev.* **106** 893 (1957)
- [61] S. Doniach: Kondo Lattice and Weak Antiferromagnetism, *Physica B* **91** 231 (1977)
- [62] L. Degiorgi: The electrodynamic response of heavy-electron compounds, *Rev. Mod. Phys.* **71** 687 (1999)
- [63] P. S. Riseborough: Heavy fermion semiconductors, *Advances in Physics* **49** 257 (2000)
- [64] K. S. D. Beach and F. F. Assaad: Coherence and metamagnetism in the two-dimensional Kondo lattice model, *Phys. Rev. B* **77** 205123 (2008)
- [65] M. Vojta: Orbital-Selective Mott Transitions: Heavy Fermions and Beyond, *Journal of Low Temperature Physics* **161** 203 (2010)
- [66] L. C. Martin, M. Bercx and F. F. Assaad: Fermi surface topology of the two-dimensional Kondo lattice model: Dynamical cluster approximation approach, *Phys. Rev. B* **82** 245105 (2010)
- [67] M. Dzero, K. Sun, V. Galitski and P. Coleman: Topological Kondo Insulators, *Phys. Rev. Lett.* **104** 106408 (2010)
- [68] W. de Haas, J. de Boer and G. van den Berg: The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures, *Physica* **1** 1115 (1934)
- [69] B. Knook and G. Van Den Berg: The electrical resistance of pure Au and Ag at low temperatures, *Physica* **26** 505 (1960)

- [70] G. J. van den Berg: Anomalies in Dilute Metallic Solutions of Transition Metals, in J. G. Daunt, D. O. Edwards, F. J. Milford and M. Yaqub (eds.), *Low Temperature Physics LT9*, 955–984, Springer US, Boston, MA (1965)
- [71] P. W. Anderson: Localized Magnetic States in Metals, *Phys. Rev.* **124** 41 (1961)
- [72] G. S. Knapp and M. P. Sarachik: Resistivity and Susceptibility of Rh–Ru Alloys Containing Fe, *Journal of Applied Physics* **40** 1474 (1969)
- [73] K. Andres, J. E. Graebner and H. R. Ott: $4f$ -Virtual-Bound-State Formation in CeAl_3 at Low Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* **35** 1779 (1975)
- [74] Z. Fisk, H. R. Ott, T. M. Rice and J. L. Smith: Heavy-electron metals, *Nature* **320** 124 (1986)
- [75] M. Sigrist and K. Ueda: Phenomenological theory of unconventional superconductivity, *Rev. Mod. Phys.* **63** 239 (1991)
- [76] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck and T. Trappmann: Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability, *Phys. Rev. Lett.* **72** 3262 (1994)
- [77] G. R. Stewart: Non-Fermi-liquid behavior in d - and f -electron metals, *Rev. Mod. Phys.* **73** 797 (2001)
- [78] C. Zener: Interaction Between the d Shells in the Transition Metals, *Phys. Rev.* **81** 440 (1951)
- [79] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff: Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians, *Phys. Rev.* **149** 491 (1966)
- [80] H. Tsunetsugu, M. Sigrist and K. Ueda: The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model, *Rev. Mod. Phys.* **69** 809 (1997)
- [81] H. Suhl: Formation of Local Magnetic Moments in Metals, *Phys. Rev. Lett.* **19** 442 (1967)
- [82] J. W. Allen, S. J. Oh, M. B. Maple and M. S. Torikachvili: Large Fermi-level resonance in the electron-addition spectrum of CeRu_2 and CeIr_2 , *Phys. Rev. B* **28** 5347 (1983)
- [83] F. Patthey, W. D. Schneider, Y. Baer and B. Delley: High-temperature collapse of the Kondo resonance in CeSi_2 observed by photoemission, *Phys. Rev. Lett.* **58** 2810 (1987)
- [84] F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, H. Beck, Y. Baer and B. Delley: High-resolution photoemission study of the low-energy excitations in $4f$ -electron systems, *Phys. Rev. B* **42** 8864 (1990)
- [85] D. Ehm, S. Huefner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölfle, O. Stockert, C. Geibel and H. von Löhneysen: High-resolution photoemission study on low- T_K Ce systems: Kondo resonance, crystal field structures, and their temperature dependence, *Phys. Rev. B* **76** 045117 (2007)
- [86] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie and N. S. Wingreen: Tunneling into a Single Magnetic Atom: Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance, *Science* **280** 567 (1998)
- [87] W.-D. Schneider: A local view of the Kondo effect: Scanning tunneling spectroscopy, *Pramana* **52** 537 (1999)
- [88] M. Ternes, A. J. Heinrich and W.-D. Schneider: Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** 053001 (2008)

-
- [89] D. C. Mattis: Symmetry of Ground State in a Dilute Magnetic Metal Alloy, *Phys. Rev. Lett.* **19** 1478 (1967)
- [90] P. Fulde: *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer-Verlag (1993)
- [91] M. Bercx and F. F. Assaad: Metamagnetism and Lifshitz transitions in models for heavy fermions, *Phys. Rev. B* **86** 075108 (2012)
- [92] M. H. Bercx: Numerical studies of heavy-fermion systems and correlated topological insulators, Dissertation, Universität Würzburg (2014)
- [93] A. Auerbach and K. Levin: Kondo Bosons and the Kondo Lattice: Microscopic Basis for the Heavy Fermi Liquid, *Phys. Rev. Lett.* **57** 877 (1986)
- [94] S. Burdin, A. Georges and D. R. Grempel: Coherence Scale of the Kondo Lattice, *Phys. Rev. Lett.* **85** 1048 (2000)
- [95] H. Binder: *Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*, Hirzel (1999)
- [96] M. A. Weeks: The discovery of the elements. XI. Some elements isolated with the aid of Potassium and Sodium: Zirconium, Titanium, Cerium and Thorium, *J. Chem. Educ.* **9** 1231 (1932)
- [97] M. E. Wieser and T. B. Coplen: Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **83** 359 (2011)
- [98] D. C. Koskenmaki and K. A. Gschneidner Jr.: Cerium, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 1, chapter 4, 337, Elsevier (1978)
- [99] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Many body formulation of spectra of mixed valence systems, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 10, chapter 64, 103, Elsevier (1987)
- [100] F. de Groot and A. Kotani: *Core level spectroscopy of solids*, CRC Press (2008)
- [101] R. Taylor: Electron spin resonance of magnetic ions in metals an experimental review, *Advances in Physics* **24** 681 (1975)
- [102] J. M. Lawrence, P. S. Riseborough and R. D. Parks: Valence fluctuation phenomena, *Rep. Prog. Phys.* **44** 1 (1981)
- [103] J. Röhler, D. Wohlleben, J. P. Kappler and G. Krill: The Valence of Cerium Under High-pressure, *Phys. Lett. A* **103** 220 (1984)
- [104] J. Röhler, J. Klug and K. Keulerz: The Valence of Cerium In CeCu_2Si_2 Under High-pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* **76-7** 340 (1988)
- [105] R. D. Cowan: *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press (1981)
- [106] H. Haken and H. Wolf: *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, 8th edition (2004)
- [107] A. P. Murani, Z. A. Bowden, A. D. Taylor, R. Osborn and W. G. Marshall: Evidence for localized $4f$ states in α -Ce, *Phys. Rev. B* **48** 13981 (1993)
- [108] P. Hansmann: Crystal-Field ground states of rare-earth materials determined by linear dichroism: A feasibility study and its experimental proof, Masterarbeit, Universität Köln (2007)
-

- [109] G. Amoretti, L. Andreani, E. Bauer, B. Delley, R. Monnier, E. Pavarini and P. Santini: Kondo reduction of magnetic moment under high external field in CeCu₅: Theoretical interpretation, *Solid State Communications* **103** 585 (1997)
- [110] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer and Z. Fisk: Crystal-field excitations in CeB₆ studied by Raman and neutron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **30** 4052 (1984)
- [111] S. L. Cooper, M. V. Klein, Z. Fisk and J. L. Smith: Raman scattering study of the electronic and vibrational excitations in CeCu₂Si₂, *Phys. Rev. B* **34** 6235 (1986)
- [112] N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, M. Udagawa, F. Iga, M. Sera, J. Akimitsu and S. Kunii: Raman scattering investigation of RB₆ (R=Ca, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, and Yb), *Phys. Rev. B* **68** 224305 (2003)
- [113] B. Predel: Ce-Pt (Cerium-Platinum), in O. Madelung (ed.), *The Landolt-Börnstein Database*, volume 5c, SpringerMaterials (1993)
- [114] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger and Y. Baer: Momentum-resolved photoemission of the Kondo peak in an ordered Ce-containing alloy, *Phys. Rev. B* **56** 11399 (1997)
- [115] E. Segal and W. E. Wallace: Rare-Earth Ions in a Hexagonal Field IV, *J. Solid State Chem.* **13** 201 (1975)
- [116] R. Aleonard, P. Boutron and D. Bloch: Anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des monocristaux de terres rares: Gd, Tb, Dy, Ho et Er, *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2277 (1969)
- [117] L. Duò: Surface effects in the spectroscopy of mixed-valent Ce compounds, *Surface Science Reports* **32** 235 (1998)
- [118] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, J. M. Esteve, R. C. Karnatak, O. Gunnarsson and K. Schönhammer: *f*-count effects in x-ray-absorption spectra of the 3*d* levels in Ce and its intermetallic compounds, *Phys. Rev. B* **27** 4637 (1983)
- [119] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, Z. Zolnierrek, R. Lasser, C. Freiburg, O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Electronic-structure of Ce and Its Intermetallic Compounds, *Phys. Rev. B* **27** 7330 (1983)
- [120] M. Heßler: Elektronenspektroskopie an Übergangsmetallclustern, Dissertation, Universität Würzburg (2005)
- [121] B. Münzing: Synthese und Charakterisierung magnetischer 3d-4d-Übergangsmetall-Nanopartikel, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2009)
- [122] F. Wudy: Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente, Dissertation, Universität Regensburg (2009)
- [123] G. Sauerbrey: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys.* **155** 206 (1959)
- [124] M. Höpfner: Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Quarzmikrowaage für pharmazeutische Fragestellungen, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg (2005)
- [125] P. M. Seah and W. A. Dench: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, *Surf. Interface Anal.* **1** 2 (1979)
- [126] S. Rosseland: Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge, *Zeitschrift für Physik* **14** 173 (1923)

-
- [127] P. Auger: Sur les rayons β secondaires produit dans un gaz par des rayons, *Comp. Rend.* **180** 65 (1925)
- [128] L. Meitner: Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung, *Z. Phys.* **11** 35 (1922)
- [129] G. Ertl and J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, 2nd edition (1985)
- [130] M. A. van Hove, W. H. Weinberg and C. M. Chan: *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag (1986)
- [131] P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber and N. C. MacDonald: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc. (1972)
- [132] C. J. Davisson and L. H. Germer: Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, *Phys. Rev.* **30** 705 (1927)
- [133] C. J. Davisson and L. H. Germer: The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel, *Nature* **119** 558 (1927)
- [134] L. de Broglie: XXXV. A Tentative Theory of Light Quanta, *Philos. Mag.* **6** 446 (1924)
- [135] J. B. Pendry: *Low-Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London (1974)
- [136] M. A. van Hove and S. Y. Tong: *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- [137] L. J. Clarke: *Surface Crystallography - An Introduction to Low Energy Electron Diffraction*, Wiley, Chichester (1985)
- [138] K. Heinz: LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination, *Rep. Prog. Phys.* **58** 637 (1995)
- [139] G. Held: Oberflächenstrukturuntersuchung mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) bei geringer Probenbelastung: H, O und H₂O auf Ru(001), Dissertation, Technische Universität München (1994)
- [140] M. Henzler, W. Göpel and C. Ziegler: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart (1994)
- [141] F. Jona, J. A. S. Jr and W. S. Yang: Low-energy electron diffraction for surface structure analysis, *Reports on Progress in Physics* **45** 527 (1982)
- [142] H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer Study Edition, Springer Berlin Heidelberg (2013)
- [143] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley John and Sons (2004)
- [144] E. A. Wood: Vocabulary of Surface Crystallography, *J. Appl. Phys.* **35** 1306 (1964)
- [145] F. Bechstedt: *Principles of Surface Physics*, Springer (2003)
- [146] R. L. Park and H. H. Madden: Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption, *Surface Science* **11** 188 (1968)
- [147] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2003)
- [148] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz and M. Schneider: *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*, De Gruyter (2013)
-

- [149] G. Held: Documentation for the automated LEED-IV package CLEED, PDF File (2001)
- [150] J. C. Slater: A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical Review* **81** 385 (1951)
- [151] K. Schwarz: Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the Free Atoms H through Nb, *Phys. Rev. B* **5** 2466 (1972)
- [152] K. Schwarz: Optimized Statistical Exchange Parameters α for Atoms with Higher Z , *Theoretica Chimica Acta* **34** 225 (1974)
- [153] J. L. Beeby: The diffraction of low-energy electrons by crystals, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1** 82 (1968)
- [154] S. Y. Tong and M. A. Van Hove: Unified computation scheme of low-energy electron diffraction – the combined-space method, *Phys. Rev. B* **16** 1459 (1977)
- [155] J. B. Pendry: Reliability factors for LEED calculations, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13** 937 (1980)
- [156] S. D. More: Untersuchung von Adsorbaten auf Einkristalloberflächen mittels Beugung niederenergetischer Elektronen, Dissertation, Freie Universität Berlin (1998)
- [157] G. Held, S. Uremovic, C. Stellwag and D. Menzel: A low-energy electron diffraction data acquisition system for very low electron doses based upon a slow scan charge coupled device camera, *Rev. Sci. Instrum.* **67** 378 (1996)
- [158] A. Barbieri and M. van Hove: Programm Paket zur Berechnung der Streuphasen (phase shift), private Kommunikation
- [159] D. Hobbs, E. Piparo, R. Girlanda and M. Monaca: Optical properties studied using linear-muffin-tin orbital theory, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7** 2541 (1995)
- [160] F. Szmulowicz: Self-consistent non-muffin-tin augmented-plane-wave calculation of the band structure of silicon, *Phys. Rev. B* **23** 1652 (1981)
- [161] H. Jin, J. Im and A. J. Freeman: Topological insulator phase in halide perovskite structures, *Phys. Rev. B* **86** 121102 (2012)
- [162] A. Reshak and S. Azam: First principle study of the electronic structure, Fermi surface, electronic charge density and optical properties of ThCu_5In and ThCu_5Sn single crystals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **352** 72 (2014)
- [163] N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. van Hove and G. Somorjai: Reliability of detailed LEED structural analyses: $\text{Pt}(111)$ and $\text{Pt}(111)\text{-p}(2\times 2)\text{-O}$, *Surf. Sci.* **325** 207 (1995)
- [164] M. Lahti, K. Pussi, M. Alatalo, S. Krasnikov and A. Cafolla: Sulphur adsorption on $\text{Au}\{110\}$: DFT and LEED study, *Surface Science* **604** 797 (2010)
- [165] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler: The quantum theory of the electron, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **117** 610 (1928)
- [166] L. F. Mattheiss: Energy Bands for Solid Argon, *Phys. Rev.* **133** A1399 (1964)
- [167] G. Held: private Kommunikation
- [168] P. J. Rous: A global approach to the search problem in surface crystallography by low-energy electron diffraction, *Surf. Sci.* **296** 358 (1993)

-
- [169] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery: Numerical Recipes, Cambridge University Press, third edition (2007)
- [170] J. A. Nelder and R. Mead: A Simplex-method For Function Minimization, Computer Journal **7** 308 (1965)
- [171] C. Praetorius, M. Zinner, G. Held and K. Fauth: Surface termination of CePt₅/Pt(111): The key to chemical inertness, Phys. Rev. B **92** 195427 (2015)
- [172] F. Sojka, M. Meissner, C. Zwick, R. Forker and T. Fritz: Determination and correction of distortions and systematic errors in low-energy electron diffraction, Rev. Sci. Instrum. **84** 015111 (2013)
- [173] P. Sprau: Ultradünne magnetische Lagen aus seltenen Erden und Silizium, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2012)
- [174] R. Fradczyk: Untersuchung struktureller Eigenschaften von Fe auf Pt(997) mittels LEED, AES und TEAS, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2013)
- [175] M. de Broglie: Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen, Comp. Rend. **157** 924 (1913)
- [176] H. Wende: Recent advances in x-ray absorption spectroscopy, Rep. Prog. Phys. **67** 2105 (2004)
- [177] J. L. Erskine and E. A. Stern: Calculation of M₂₃ Magneto-optical Absorption-spectrum of Ferromagnetic Nickel, Phys. Rev. B **12** 5016 (1975)
- [178] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik: Absorption of Circularly Polarized X-rays In Iron, Phys. Rev. Lett. **58** 737 (1987)
- [179] G. Schütz, E. Goering and H. H. Stoll: Synchrotron radiation techniques based on X-ray magnetic circular dichroism, in H. Kronmüller and S. Parkin (eds.), Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, volume 3, 1311, John Wiley & Sons (2007)
- [180] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan: X-ray Circular-dichroism As A Probe of Orbital Magnetization, Phys. Rev. Lett. **68** 1943 (1992)
- [181] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. D. Wang: X-ray Circular-dichroism and Local Magnetic-fields, Phys. Rev. Lett. **70** 694 (1993)
- [182] W. C. Röntgen: Über Eine neue Art von Strahlen, Sitzungsberichte der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft (1895)
- [183] Beer: Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten, Annalen der Physik **162** 78 (1852)
- [184] J. Lambert and E. Anding: Lamberts Photometrie: (Photometria, sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae) (1760), number Nr. 31 in Lamberts Photometrie: (Photometria, sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae) (1760), W. Engelmann (1892)
- [185] A. Thompson, I. Lindau, D. Attwood, Y. Liu, E. Gullikson, P. Pianetta, M. Howells, A. Robinson, K.-J. Kim, J. Scofield, J. Kirz, J. Underwood, J. Kortright, W. Gwyn and H. Winick: X-ray data booklet, Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California (2009)
- [186] D. Attwood and A. Sakdinawat: X-Ray and Extreme Ultraviolet Optics, 446–513, Cambridge University Press, 2 edition (2017)
-

- [187] A. Einstein: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* **322** 132 (1905)
- [188] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag (1992)
- [189] B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: X-ray Interactions - Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E=50\text{-}30.000$ eV, $Z=1\text{-}92$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54** 181 (1993)
- [190] P. A. M. Dirac: The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation, *Proc. R. Soc. Lond. A* **114** 243 (1927)
- [191] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander and M. Knupfer: Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **66** 395 (1994)
- [192] G. Bunker: *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, Cambridge University Press (2010)
- [193] J. Stöhr and H. C. Siegmann: *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag (2006)
- [194] A. Ankudinov and J. J. Rehr: Sum rules for polarization-dependent x-ray absorption, *Phys. Rev. B* **51** 1282 (1995)
- [195] J. Kanamori: 4 - Anisotropy and Magnetostriction of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Materials, in G. T. Rado and H. Suhl (eds.), *Magnetism*, 127 – 203, Academic Press (1963)
- [196] T. Jo: The 3d–4f exchange interaction, X-ray second-order optical processes and the magnetic circular (MCD) spin sum rule in rare earths, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86** 73 (1997)
- [197] Y. Teramura, A. Tanaka, B. T. Thole and T. Jo: Effect of Coulomb Interaction on the X-Ray Magnetic Circular Dichroism, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 3056 (1996)
- [198] J. Schwinger: On the Classical Radiation of Accelerated Electrons, *Phys. Rev.* **75** 1912 (1949)
- [199] S. Sasaki: Analyses for a planar variably-polarizing undulator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **347** 83 (1994)
- [200] J. Bahrtdt, W. Frentrup, A. Gaupp, M. Scheer, W. Gudat, G. Ingold and S. Sasaki: A quasi-periodic hybrid undulator at BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **467-468** 130 (2001), 7th Int.Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation
- [201] T. Kachel, F. Eggenstein and R. Follath: A soft X-ray plane-grating monochromator optimized for elliptical dipole radiation from modern sources, *Journal of Synchrotron Radiation* **22** 1301 (2015)
- [202] T. Kachel: The PM3 beamline at BESSY II, *Journal of large-scale research facilities* (2016)
- [203] T. Kachel and F. Eggenstein: BESSY II: PM3 beamline Information sheet (2002)
- [204] H. Petersen: The plane grating and elliptical mirror: A new optical configuration for monochromators, *Opt. Commun.* **40** 402 (1982)
- [205] P. Willmott: *An Introduction to Synchrotron Radiation*, John Wiley and Sons (2011)

-
- [206] J. Weinen: A New Detector for Bulk-Sensitive XAS on Highly Insulating Samples, Diplomarbeit, Universität Köln (2009)
- [207] K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings and L. E. Berman: Elimination of the inner-shell lifetime broadening in x-ray-absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **67** 2850 (1991)
- [208] A. Kotani and S. Shin: Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids, *Rev. Mod. Phys.* **73** 203 (2001)
- [209] C. Dallera, M. Grioni, A. Shukla, G. Vankó, J. L. Sarrao, J. P. Rueff and D. L. Cox: New Spectroscopy Solves an Old Puzzle: The Kondo Scale in Heavy Fermions, *Phys. Rev. Lett.* **88** 196403 (2002)
- [210] C. Dallera and M. Grioni: Resonant Scattering of X Rays as a Probe of Valence and Hybridization in Solids, *Structural Chemistry* **14** 57 (2003)
- [211] J.-P. Rueff and A. Shukla: Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure, *Rev. Mod. Phys.* **82** 847 (2010)
- [212] M. Abbate, J. B. Goedkoop, F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, S. Hofmann, H. Petersen and M. Sacchi: Probing Depth of Soft-x-ray Absorption-spectroscopy Measured In Total-electron-yield Mode, *Surf. Interface Anal.* **18** 65 (1992)
- [213] M. Nuß: 2D-Seltenerd-Silizide: Innovation einer Methode zur XAS/XMCD-Analyse hinsichtlich der Temperatur und des Kristallfeldes in 4f-Elektronen dominierten Systemen, Masterthesis, Universität Würzburg (2017)
- [214] E. Goering, S. Gold, A. Bayer and G. Schütz: Non symmetric influences in the total electron yield X-ray magnetic circular dichroism signal in applied magnetic fields, *J. Synchrotron Rad.* **8** 434 (2001)
- [215] S. Gold: Winkel- und Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropieenergie und der mikroskopischen magnetischen Momente des ferromagnetischen Halbmetalls CrO₂, Dissertation, Universität Würzburg (2005)
- [216] M. Zinner: Struktur und magnetische Eigenschaften der Oberflächenlegierungen CeAg₂/Ag(111) und CePt₅/Pt(111), Diplomarbeit, Universität Würzburg (2012)
- [217] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, J. M. Esteva, R. C. Karnatak and B. Hillebrand: Occupancy and Hybridization of the *f* Level In Ce Compounds, *Phys. Rev. B* **28** 7330 (1983)
- [218] F. de Groot, M. Arrio, P. Sainctavit, C. Cartier and C. Chen: Fluorescence yield detection: Why it does not measure the X-ray absorption cross section, *Solid State Communications* **92** 991 (1994)
- [219] C. Praetorius, M. Zinner, P. Hansmann, M. W. Haverkort and K. Fauth: Exploring small energy scales with x-ray absorption and dichroism, *Phys. Rev. B* **93** 165107 (2016)
- [220] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette: Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt, *Phys. Rev. Lett.* **75** 152 (1995)
- [221] J. Lee, G. Lauhoff, C. Fermon, S. Hope, J. A. C. Bland, J. P. Schillé, G. van der Laan, C. Chappert and P. Beauvillain: A direct test of x-ray magnetic circular dichroism sum rules for strained Ni films using polarized neutron reflection, *Journal of Physics-condensed Matter* **9** L137 (1997)
-

- [222] A. L. Ankudinov, A. I. Nesvizhskii and J. J. Rehr: Hole counts from X-ray absorption spectra, *Journal of Synchrotron Radiation* **8** 92 (2001)
- [223] B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak and J. M. Esteve: $3d$ x-ray-absorption Lines and the $3d^9 4f^{n+1}$ multiplets of the lanthanides, *Phys. Rev. B* **32** 5107 (1985)
- [224] D. Gardiner and P. Graves: *Practical Raman Spectroscopy*, volume 53, Springer Berlin Heidelberg (1989)
- [225] P. Yu and M. Cardona: *Fundamentals of Semiconductors*, Graduate Texts in Physics, Springer Berlin Heidelberg (2005)
- [226] J. Geurts: The characterization of semiconductor layer and interface quality with special reference to Raman spectroscopy, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **32** 185 (1996)
- [227] N. Esser: Analysis of semiconductor surface phonons by Raman spectroscopy, *Applied Physics A* **69** 507 (1999)
- [228] N. Esser and W. Richter: Raman Scattering from Surface Phonons, in M. Cardona and G. Güntherodt (eds.), *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons*, volume 76, 96 – 168, Springer (2000)
- [229] J. Räthel, E. Speiser, N. Esser, U. Bass, S. Meyer, J. Schäfer and J. Geurts: Surface phonons of Ge(001) and their correlation with the $p(2\times 1)$ and $c(4\times 2)$ reconstruction as shown by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* **86** 035312 (2012)
- [230] V. Wagner, J. Wagner, S. Gundel, L. Hansen and J. Geurts: Chemical Surface Analysis by Raman Spectroscopy Utilizing Dimer Vibrations, *Phys. Rev. Lett.* **89** 166103 (2002)
- [231] M. Liebhaber, U. Bass, P. Bayersdorfer, J. Geurts, E. Speiser, J. Räthel, A. Baumann, S. Chandola and N. Esser: Surface phonons of the Si(111)-(7×7) reconstruction observed by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* **89** 045313 (2014)
- [232] M. Liebhaber, B. Halbig, U. Bass, J. Geurts, S. Neufeld, S. Sanna, W. G. Schmidt, E. Speiser, J. Räthel, S. Chandola and N. Esser: Vibration eigenmodes of the Au-(5×2)/Si(111) surface studied by Raman spectroscopy and first-principles calculations, *Phys. Rev. B* **94** 235304 (2016)
- [233] R. Loudon: The Raman effect in crystals, *Advances in Physics* **13** 423 (1964)
- [234] M. Cardona and G. Güntherodt (eds.): *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation*, volume 50, Springer (1982)
- [235] G. Schaack: Raman Scattering by Crystal-Field Excitations, in M. Cardona and G. Güntherodt (eds.), *Light Scattering in Solids VII: Crystal-Field and Magnetic Excitations*, volume 75, 24 – 173, Springer (2000)
- [236] M. Cardona and G. Güntherodt (eds.): *Light Scattering in Solids VII: Crystal-Field and Magnetic Excitations*, volume 75, Springer (2000)
- [237] G. Güntherodt, A. Jayaraman, B. Batlogg, M. Croft and E. Melzner: Raman Scattering from Coupled Phonon and Electronic Crystal-Field Excitations in CeAl₂, *Phys. Rev. Lett.* **51** 2330 (1983)
- [238] G. Güntherodt, E. Zirngiebl, S. Blumenröder, A. Jayaraman, B. Batlogg, M. Croft and E. Melzner: Resonant electron-phonon coupling in CeAl₂, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **47** 315 (1985)

- [239] A. Smekal: Zur Quantentheorie der Dispersion, *Naturwissenschaften* **11** 873 (1923)
- [240] H. A. Kramers and W. Heisenberg: Über die Streuung von Strahlung durch Atome, *Zeitschrift für Physik* **31** 681 (1925)
- [241] G. Landsberg and L. Mandelstam: Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen, *Naturwissenschaften* **16** 557 (1928)
- [242] W. Kiefer and D. Long: *Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1982)
- [243] B. Schrader: *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, VCH, Weinheim (1995)
- [244] J. Geurts: Analysis of band bending at III–V semiconductor interfaces by Raman spectroscopy, *Surface Science Reports* **18** 1 (1993)
- [245] G. Bauer and W. Richter: *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*, Springer Berlin Heidelberg (2012)
- [246] H. Ibach and H. Lüth: *Festkörperphysik*, Springer, Berlin (2001)
- [247] U. Baß: *Analysis of MBE-grown II-VI Hetero-Interfaces and Quantum-Dots by Raman Spectroscopy*, Dissertation, Universität Würzburg (2011)
- [248] H. Kuzmany: *Solid-State Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd edition (2009)
- [249] M. Cardona: *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, Topics in Applied Physics, Springer Berlin Heidelberg (2006)
- [250] M. Schumm: *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*, Dissertation, Universität Würzburg (2008)
- [251] R. C. Powell: *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals (Lecture Notes in Physics)*, Springer (2010)
- [252] A. Kiel and S. Porto: Selection rules for the electronic Raman effect, *Journal of Molecular Spectroscopy* **32** 458 (1969)
- [253] T. C. Damen, S. P. S. Porto and B. Tell: Raman Effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev.* **142** 570 (1966)
- [254] R. S. Hölldobler: *Ramanspektroskopie an Seltenerd-Platin-Verbindungen*, Bachelorarbeit, Universität Würzburg (2015)
- [255] P. Tereshchuk, M. J. Piotrowski and J. L. F. Da Silva: Atomic structure of the La/Pt(111) and Ce/Pt(111) surfaces revealed by DFT+U calculations, *RCS Adv.* **5** 521 (2015)
- [256] H.-H. Kung, M. Salehi, I. Boulares, A. F. Kemper, N. Koirala, M. Brahlek, P. Lošťák, C. Uher, R. Merlin, X. Wang, S.-W. Cheong, S. Oh and G. Blumberg: Surface vibrational modes of the topological insulator Bi₂Se₃ observed by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* **95** 245406 (2017)
- [257] D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto: Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* **10** 253 (1981)
- [258] Z. Blazina: Structural and magnetic studies of the REPt_{5-x}M_x (RE≡La, Nd; M≡Al, Ga, In) systems, *Journal of Alloys and Compounds* **216** 251 (1995)

- [259] G. Koster, J. Dimmock, R. Wheeler and H. Statz: Properties of the Thirty-Two Point Groups, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts (1963)
- [260] T. Inui, Y. Tanabe and Y. Onodera: Group Theory and its applications in physics, Springer Verlag, Berlin (1990)
- [261] R. Elliott and R. Loudon: The possible observation of electronic Raman transitions in crystals, *Physics Letters* **3** 189 (1963)
- [262] H. Gerlinger and G. Schaack: Crystal-field states of the Ce^{3+} ion in CeF_3 : A demonstration of vibronic interaction in ionic rare-earth compounds, *Phys. Rev. B* **33** 7438 (1986)
- [263] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro: Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, *Phys. Rev. B* **28** 1928 (1983)
- [264] J. Buhot, M. A. Méasson, Y. Gallais, M. Cazayous, A. Sacuto, F. Bourdarot, S. Raymond, G. Lapertot, D. Aoki, L. P. Regnault, A. Ivanov, P. Piekarz, K. Parlinski, D. Legut, C. C. Homes, P. Lejay and R. P. S. M. Lobo: Lattice dynamics of the heavy-fermion compound URu_2Si_2 , *Phys. Rev. B* **91** 035129 (2015)
- [265] N. C. Craig and I. W. Levin: Calibrating Raman Spectrometers with Plasma Lines from the Argon Ion Laser, *Applied Spectroscopy* **33** 475 (1979)
- [266] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger and Y. Baer: Comparative photoemission study of $Pt(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Ce and $Pt(111)(2 \times 2)$ La, *Phys. Rev. B* **58** 9697 (1998)
- [267] A. Ramstad and S. Raaen: Formation of and CO adsorption on an inert La-Pt(111) surface alloy, *Phys. Rev. B* **59** 15935 (1999)
- [268] A. Ramstad, S. Raaen and N. Barrett: Electronic structure of the La-Pt(111) surface alloy, *Surf. Sci.* **448** 179 (2000)
- [269] J. Tang, J. M. Lawrence and J. C. Hemminger: Structure and Valence of the Ce/Pt(111) System, *Phys. Rev. B* **48** 15342 (1993)
- [270] C. J. Baddeley, A. W. Stephenson, C. Hardacre, M. Tikhov and R. M. Lambert: Structural and electronic properties of Ce overlayers and low-dimensional Pt-Ce alloys on $Pt\{111\}$, *Phys. Rev. B* **56** 12589 (1997)
- [271] J. M. Essen, C. Becker and K. Wandelt: Pt_xCe_{1-x} Surface Alloys on Pt(111): Structure and Adsorption, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7** 421 (2009)
- [272] J. Kemmer, C. Praetorius, A. Krönlein, P.-J. Hsu, K. Fauth and M. Bode: Structural analysis of the intermetallic surface compound $CePt_5/Pt(111)$, *Phys. Rev. B* **90** 195401 (2014)
- [273] K. D. Schierbaum: Ordered ultra-thin Cerium oxide overlayers on Pt(111) single crystal surfaces studied by LEED and XPS, *Surf. Sci.* **399** 29 (1998)
- [274] J. Kemmer: Strukturelle und elektronische Eigenschaften metallischer Oberflächen unter dem Einfluss von Korrelationseffekten, Dissertation, Universität Würzburg (2017)
- [275] D. C. Grinter, R. Ithnin, C. L. Pang and G. Thornton: Defect Structure of Ultrathin Ceria Films on Pt(111): Atomic Views from Scanning Tunnelling Microscopy, *J. Phys. Chem. C* **114** 17036 (2010)
- [276] C. Breinlich, J. M. Essen, E. Barletta and K. Wandelt: Growth, structure and electronic properties of ultrathin Cerium oxide films grown on Pt(111), *Thin Solid Films* **519** 3752 (2011)

- [277] P. Luches, F. Pagliuca and S. Valeri: Morphology, Stoichiometry, and Interface Structure of CeO₂ Ultrathin Films on Pt(111), *J. Phys. Chem. C* **115** 10718 (2011)
- [278] D. L. Adams, H. B. Nielsen and M. A. Van Hove: Quantitative analysis of low-energy-electron diffraction: Application to Pt(111), *Phys. Rev. B* **20** 4789 (1979)
- [279] M. V. Hove and G. Somorjai: Adsorption and adsorbate-induced restructuring: a LEED perspective, *Surface Science* **299-300** 487 (1994)
- [280] B. Predel: La-Pt (Lanthanum-Platinum), in O. Madelung (ed.), *The Landolt-Börnstein Database*, volume 5c, SpringerMaterials (1993)
- [281] Pt₅La (LaPt₅) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0250645) (2016), copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan
- [282] S. Gallego, C. Ocal, M. C. Munoz and F. Soria: Surface-layered ordered alloy (Pt/Pt₃Mn) on Pt(111), *Phys. Rev. B* **56** 12139 (1997)
- [283] E. Soares, V. Nascimento, V. de Carvalho, C. de Castilho, A. de Carvalho, R. Toomes and D. Woodruff: Structure determination of Ag(111) by low-energy electron diffraction, *Surface Science* **419** 89 (1999)
- [284] V. B. Nascimento, V. E. De Carvalho, C. M. C. De Castilho, E. A. Soares, C. Bittencourt and D. P. Woodruff: The simulated annealing global search algorithm applied to the crystallography of surfaces by LEED, *Surface Review and Letters* **06** 651 (1999)
- [285] E. Soares, G. Leatherman, R. Diehl and M. V. Hove: Low-energy electron diffraction study of the thermal expansion of Ag(111), *Surface Science* **468** 129 (2000)
- [286] S. Walter, H. Baier, M. Weinelt, K. Heinz and T. Fauster: Quantitative determination of Cu(117) multilayer surface relaxations by LEED, *Phys. Rev. B* **63** 155407 (2001)
- [287] G. Jones, M. J. Gladys, J. Ottal, S. J. Jenkins and G. Held: Surface geometry of Cu(531), *Phys. Rev. B* **79** 165420 (2009)
- [288] H. A. Etman, Z. V. Zheleva, G. Held and R. A. Bennett: Epitaxial Growth of Ultrathin Palladium Films on Re(0001), *The Journal of Physical Chemistry C* **115** 4191 (2011)
- [289] J. Quinn, Y. S. Li, F. Jona and D. Fort: Surface Relaxation On Tb(0001), *Surf. Sci.* **257** L647 (1991)
- [290] J. Quinn, Y. S. Li, F. Jona and D. Fort: Atomic-structure of A Gd(0001) Surface, *Phys. Rev. B* **46** 9694 (1992)
- [291] J. Giergiel, A. W. Pang, H. Hopster, X. Guo, S. Y. Tong and D. Weller: Surface-structure of Epitaxial Gd(0001) Films On W(110) Studied By Quantitative Leed Analysis, *Phys. Rev. B* **51** 10201 (1995)
- [292] C. Bonet, D. J. Spence and S. P. Tear: Structural study of 2D dysprosium germanide and silicide by means of quantitative LEED I-V analysis, *Surf. Sci.* **504** PII S0039 (2002)
- [293] J. P. Ruf, P. D. C. King, V. B. Nascimento, D. G. Schlom and K. M. Shen: Surface atomic structure of epitaxial LaNiO₃ thin films studied by in situ LEED-*I(V)*, *Phys. Rev. B* **95** 115418 (2017)
- [294] B. Halbig, U. Bass, J. Geurts, M. Zinner and K. Fauth: Study of crystal-field splitting in ultrathin CePt₅ films by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* **95** 165115 (2017)

- [295] M. Zinner, K. Fauth, B. Halbig, U. Bass and J. Geurts: Raman study of the vibration eigenmodes of CePt₅ films on Pt(111), *Materials Research Express* **6** 026416 (2019)
- [296] P. G. Klemens: Anharmonic Decay of Optical Phonons, *Phys. Rev.* **148** 845 (1966)
- [297] B. Vermang, M. Juel and S. Raaen: CO adsorption on Ce-Pt(111) studied with LEED, XPS, and temperature programmed desorption, *Phys. Rev. B* **73** 033407 (2006)
- [298] A. Köhl: Präparation von CePt₅-Oberflächenlegierungen und Charakterisierung mittels LEED, XAS und XMCD, Masterarbeit, Universität Würzburg (2010)
- [299] S. Götz: Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität von CePt₅-Oberflächenlegierungen durch XMCD, Bachelorarbeit, Universität Würzburg (2010)
- [300] T. Pillo, J. Hayoz, P. Aebi and L. Schlapbach: Ce-Pt(111) surface alloys: Electronic structure by photoemission, *Physica B* **259-61** 1118 (1999)
- [301] M. Garnier, D. Purdie, M. Hengsberger, K. Breuer and Y. Baer: Photoemission from Ce alloys at high resolution, *Physica B* **259-61** 1095 (1999)
- [302] H. Lueken, M. Meier, G. Klessen, W. Bronger and J. Fleischhauer: Magnetische Eigenschaften von CePt₅ zwischen 4,2 und 295 K, *J. Less-Comm. Met.* **63** P35 (1979)
- [303] A. Schröder, R. Van Den Berg, H. von Löhneysen, W. Paul and H. Lueken: Magnetic ordering of CePt₅, *Solid State Commun.* **65** 99 (1988)
- [304] A. Janghorban, M. Lomello-Tafin, J. M. Moreau and P. Galez: The phase diagram of the Ce-Pt system, *Intermetallics* **18** 2208 (2010)
- [305] CePt₅ Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0525102) (2016), copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan
- [306] U. Berner and K. D. Schierbaum: Cerium oxides and Cerium-Platinum surface alloys on Pt(111) single-crystal surfaces studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **65** 235404 (2002)
- [307] N. Grewe and F. Steglich: Many body formulation of spectra of mixed valence systems, in K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 14, 343, Elsevier, Amsterdam (1991)
- [308] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta and P. Wölfle: Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions, *Rev. Mod. Phys.* **79** 1015 (2007)
- [309] Y.-F. Yang: Two-fluid model for heavy electron physics, *Reports on Progress in Physics* **79** 074501 (2016)
- [310] F. Steglich and S. Wirth: Foundations of heavy-fermion superconductivity: lattice Kondo effect and Mott physics, *Reports on Progress in Physics* **79** 084502 (2016)
- [311] D. Pines: Emergent behavior in strongly correlated electron systems, *Reports on Progress in Physics* **79** 092501 (2016)
- [312] P. Grosse: *Elektron-Phonon-Kopplung*, 198–225, Springer Berlin Heidelberg (1979)
- [313] J. R. Cullen and A. E. Clark: Magnetostriction and structural distortion in rare-earth intermetallics, *Phys. Rev. B* **15** 4510 (1977)

- [314] W. Reichardt and N. Nucker: Phonon softening in CeAl₂, *Journal of Physics F: Metal Physics* **14** L135 (1984)
- [315] M. Loewenhaupt, U. Witte, S. Kramp, M. Braden and P. Svoboda: Unusual phonon softening in the Kondo lattice CeCu₂, *Physica B: Condensed Matter* **312-313** 181 (2002), the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems
- [316] R. Schedler, U. Witte, M. Loewenhaupt and J. Kulda: Coupling between crystal field transitions and phonons in the 4f-electron system CeCu₂, *Physica B: Condensed Matter* **335** 41 (2003), proceedings of the Fourth International Workshop on Polarised Neutrons for Condensed Matter Investigations
- [317] T. Willers, Z. Hu, N. Hollmann, P. O. Koerner, J. Gegner, T. Burnus, H. Fujiwara, A. Tanaka, D. Schmitz, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, E. Goremychkin, M. Koza, L. H. Tjeng and A. Severing: Crystal-field and Kondo-scale investigations of CeMIn₅ (M=Co, Ir, and Rh): A combined x-ray absorption and inelastic neutron scattering study, *Phys. Rev. B* **81** 195114 (2010)
- [318] C. Dallera, M. Grioni, A. Palenzona, M. Taguchi, E. Annese, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, T. Neisius and L. Braicovich: alpha-gamma transition in metallic Ce studied by resonant x-ray spectroscopies, *Phys. Rev. B* **70** 085112 (2004)
- [319] J. Rothman, C. Meyer, D. Givord, J. Vogel, M. Finazzi, A. Fontaine, J.-P. Kappler and N. B. Brookes: Magnetic and electronic properties of epitaxial γ -cerium thin films, *J. Magn. Magn. Mater.* **198-99** 276 (1999)
- [320] J. Rothman, C. Meyer, D. Givord, J. Vogel, M. Finazzi, A. Fontaine, J.-P. Kappler and N. B. Brookes: Magnetic and electronic properties of Ce(111) thin films, *Physica B: Condensed Matter* **259-261** 1138 (1999)
- [321] P. Carra: Sum rules for X-ray absorption and dichroism, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86** 139 (1997)
- [322] P. Fazekas: *Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific (1999)
- [323] D. Dürkop, E. Braun, B. Politt, H. Schmidt, B. Roden and D. Wohlleben: Antiferromagnetic order and 4f-instability of CePb₃, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **63** 55 (1986)
- [324] Y. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J. D. Thompson and D. Pines: Scaling the Kondo lattice (including supplementary material), *Nature* **454** 611 (2008)
- [325] Y. Ōnuki: *Physics of Heavy Fermions*, World Scientific (2018)
- [326] H. Lipson and K. E. Singer: Disorder in a film of gold deposited on silicon: investigation by low-energy electron diffraction, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** 12 (1974)
- [327] G. Le Lay and J. Faurie: AES study of the very first stages of condensation of gold films on silicon (111) surfaces, *Surface Science* **69** 295 (1977)
- [328] A. Alexander: *LEED-Untersuchungen von Au-induzierten Überstrukturen auf Si(111)*, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück (2017)
- [329] L. E. Berman, B. W. Batterman and J. M. Blakely: Structure of submonolayer gold on silicon (111) from x-ray standing-wave triangulation, *Phys. Rev. B* **38** 5397 (1988)
- [330] C. Schamper, W. Moritz, H. Schulz, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, F. Grey and R. L. Johnson: Static lattice distortions and the structure of Au/Si(111)-(5 \times 1): An x-ray-diffraction study, *Phys. Rev. B* **43** 12130 (1991)

- [331] Y. Iwasawa, W. Voegeli, T. Shirasawa, K. Sekiguchi, T. Nojima, R. Yoshida, T. Takahashi, M. Matsumoto, T. Okano, K. Akimoto, H. Kawata and H. Sugiyama: Study of buried Si(111)- 5×2 -Au by surface X-ray diffraction, *Applied Surface Science* **254** 7803 (2008), 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures 2007 (ASCIN-9)
- [332] T. Shirasawa, W. Voegeli, T. Nojima, Y. Iwasawa, Y. Yamaguchi and T. Takahashi: Identification of the Structure Model of the Si(111)-(5×2)-Au Surface, *Phys. Rev. Lett.* **113** 165501 (2014)
- [333] P. Bayersdorfer: in preparation, Dissertation, Universität Würzburg (prospective)
- [334] L. D. Marks and R. Plass: Atomic Structure of Si(111)-(5×2)-Au from High Resolution Electron Microscopy and Heavy-Atom Holography, *Phys. Rev. Lett.* **75** 2172 (1995)
- [335] J. D. O'Mahony, J. F. McGilp, C. F. J. Flipse, P. Weightman and F. M. Leibsle: Nucleation and evolution of the Au-induced 5×2 structure on vicinal Si(111), *Phys. Rev. B* **49** 2527 (1994)
- [336] T. Hasegawa, S. Hosaka and S. Hosoki: Domain growth of Si(111)- 5×2 Au by high-temperature STM, *Surface Science* **357-358** 858 (1996)
- [337] A. Kirakosian, R. Bennewitz, F. Himpsel and L. Bruch: Correlations in a one-dimensional lattice fluid on Si(111) 5×2 -Au, *Phys. Rev. B* **67** 205412 (2003)
- [338] A. Kirakosian, J. Crain, J.-L. Lin, J. McChesney, D. Petrovykh, F. Himpsel and R. Bennewitz: Silicon adatoms on the Si(111) 5×2 -Au surface, *Surface Science* **532-535** 928 (2003), proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science
- [339] H. S. Yoon, J. E. Lee, S. J. Park, I.-W. Lyo and M.-H. Kang: Electronic and geometric structure of Si(111)- 5×2 -Au, *Phys. Rev. B* **72** 155443 (2005)
- [340] W. H. Choi, P. G. Kang, K. D. Ryang and H. W. Yeom: Band-Structure Engineering of Gold Atomic Wires on Silicon by Controlled Doping, *Phys. Rev. Lett.* **100** 126801 (2008)
- [341] P.-G. Kang, H. Jeong and H. W. Yeom: Hopping Domain Wall Induced by Paired Adatoms on an Atomic Wire: Si(111)-(5×2)-Au, *Phys. Rev. Lett.* **100** 146103 (2008)
- [342] E. H. Do and H. W. Yeom: Electron Quantization in Broken Atomic Wires, *Phys. Rev. Lett.* **115** 266803 (2015)
- [343] K. N. Altmann, J. N. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel and R. Losio: Electronic structure of atomic chains on vicinal Si(111)-Au, *Phys. Rev. B* **64** 035406 (2001)
- [344] I. Matsuda, M. Hengsberger, F. Baumberger, T. Greber, H. W. Yeom and J. Osterwalder: Reinvestigation of the band structure of the Si(111) 5×2 -Au surface, *Phys. Rev. B* **68** 195319 (2003)
- [345] J. L. McChesney, J. N. Crain, V. Pérez-Dieste, F. Zheng, M. C. Gallagher, M. Bissen, C. Gundelach and F. J. Himpsel: Electronic stabilization of a 5×4 dopant superlattice on Si(111) 5×2 -Au, *Phys. Rev. B* **70** 195430 (2004)
- [346] I. G. Hill and A. B. McLean: Role of Si adatoms in the Si(111)-Au(5×2) quasi-one-dimensional system, *Phys. Rev. B* **55** 15664 (1997)
- [347] B. Halbig: Surface Raman Spectroscopy on Ordered Metal Adsorbates on Semiconductor Substrates and Thin Intermetallic Films, Dissertation, Universität Würzburg (2019)

-
- [348] S. G. Kwon and M. H. Kang: Atomic origins of Si $2p$ and Au $4f$ surface core-level shifts on Au/Si(111)-(5 \times 2), *Phys. Rev. B* **92** 195301 (2015)
- [349] C. H. Patterson, S. Banerjee and J. F. McGilp: Reflectance anisotropy spectroscopy of the Si(111)-(5 \times 2)-Au surface, *Phys. Rev. B* **94** 165417 (2016)
- [350] I. Barke, F. Zheng, S. Bockenhauer, K. Sell, V. v. Oeynhausen, K. H. Meiwes-Broer, S. C. Erwin and F. J. Himpsel: Coverage-dependent faceting of Au chains on Si(557), *Phys. Rev. B* **79** 155301 (2009)
- [351] J. Kautz, M. W. Copel, M. S. Gordon, R. M. Tromp and S. J. van der Molen: Titration of submonolayer Au growth on Si(111), *Phys. Rev. B* **89** 035416 (2014)
- [352] G. Le Lay: The Au/Si(111) interface: Growth mode, energetics, structural and electronic properties, *Journal of Crystal Growth* **54** 551 (1981)
- [353] Y. Yabuuchi, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa: Surface structure of the Si(111)-5 \times 1-Au studied by low-energy ion scattering spectroscopy, *Surface Science* **131** L412 (1983)
- [354] H. Daimon, C. ik Chung, S. Ino and Y. Watanabe: A study of Si(111) 5 \times 2-Au structures by Li adsorption and their coadsorbed superstructures, *Surface Science* **235** 142 (1990)
- [355] E. Bauer: The Si(111)-(5 \times 1) Au structure, *Surface Science* **250** L379 (1991)
- [356] J. O'Mahony, C. Patterson, J. McGilp, F. Leibslle, P. Weightman and C. Flipse: The Au-induced 5 \times 2 reconstruction on Si(111), *Surface Science* **277** L57 (1992)
- [357] S. C. Erwin: Self-Doping of Gold Chains on Silicon: A New Structural Model for Si(111)-(5 \times 2)-Au, *Phys. Rev. Lett.* **91** 206101 (2003)
- [358] S. Riikonen and D. Sánchez-Portal: First-principles study of the atomic and electronic structure of the Si(111)-(5 \times 2)-Au surface reconstruction, *Phys. Rev. B* **71** 235423 (2005)
- [359] C.-Y. Ren, S.-F. Tsay and F.-C. Chuang: First-principles study of the atomic and electronic structure of the Si(111)-(5 \times 2)-Au surface reconstruction, *Phys. Rev. B* **76** 075414 (2007)
- [360] F.-C. Chuang, C.-H. Hsu, C.-Z. Wang and K.-M. Ho: Honeycomb chain structure of the Au/Si(111)-(5 \times 2) surface reconstruction: A first-principles study, *Phys. Rev. B* **77** 153409 (2008)
- [361] L. Bergmann, C. Schaefer and R. Kassing: *Lehrbuch der Experimentalphysik 6. Festkörper*, de Gruyter (2005)
- [362] H. Arenhövel, H. Backe, D. Drechsel, J. Friedrich, K. Kaiser and T. Walcher: *Many Body Structure of Strongly Interacting Systems: Refereed and Selected Contributions from the Symposium "20 Years of Physics at the Mainz Microtron MAMI"*, Springer Berlin Heidelberg (2007)
- [363] G.-X. Qian and D. J. Chadi: Si(111)-7 \times 7 surface: Energy-minimization calculation for the dimer–adatom–stacking-fault model, *Phys. Rev. B* **35** 1288 (1987)
- [364] D. Haneman: Surfaces of silicon, *Reports on Progress in Physics* **50** 1045 (1987)
- [365] F. Bechstedt, A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller and P. Käckell: Origin of the Different Reconstructions of Diamond, Si, and Ge(111) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **87** 016103 (2001)
- [366] J. E. Northrup and M. L. Cohen: Reconstruction Mechanism and Surface-State Dispersion for Si(111)-(2 \times 1), *Phys. Rev. Lett.* **49** 1349 (1982)
- [367] M. A. Olmstead: Optical properties and atomic structure of cleaved silicon and germanium (111) surfaces, *Surface Science Reports* **6** 159 (1986)
-

- [368] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth: Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon, *J. Chem. Phys.* **30** 917 (1959)
- [369] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi and M. Takahashi: Structure Analysis of Si(111)- 7×7 Reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction, *Surf. Sci.* **164** 367 (1985)
- [370] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: Structural analysis of Si(111)- 7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3** 1502 (1985)
- [371] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Surface Electronic Structure of Si (111)-(7×7) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* **56** 1972 (1986)
- [372] R. M. Tromp, R. J. Hamers and J. E. Demuth: Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7×7) scanning-tunneling-microscopy images, *Phys. Rev. B* **34** 1388 (1986)
- [373] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* **50** 120 (1983)
- [374] W. Pearson and G. Raynor: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys: International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, Bd. 4, Elsevier Science (2013)
- [375] I. Barke, S. Polei, V. v. Oeynhausen and K.-H. Meiwes-Broer: Confined Doping on a Metallic Atomic Chain Structure, *Phys. Rev. Lett.* **109** 066801 (2012)
- [376] T. Nagao, S. Hasegawa, K. Tsuchie, S. Ino, C. Voges, G. Klos, H. Pfnür and M. Henzler: Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R 30° -Au: Phase transitions in domain-wall configurations, *Phys. Rev. B* **57** 10100 (1998)
- [377] C. Hogan, E. Ferraro, N. McAlinden and J. F. McGilp: Optical Fingerprints of Si Honeycomb Chains and Atomic Gold Wires on the Si(111)-(5×2)-Au Surface, *Phys. Rev. Lett.* **111** 087401 (2013)
- [378] A.-L. Chin and F.-K. Men: Si atom density of the Si(111)-(5×2)-Au surface: STM study, *Phys. Rev. B* **76** 073403 (2007)
- [379] A. Stepniak, M. Krawiec, G. Zawadzki and M. Jałochowski: Electronic stabilization of the Si(111) 5×2 -Au surface: Pb and Si adatoms, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** 095002 (2012)
- [380] A. A. Baski, J. Nogami and C. F. Quate: Si(111)- 5×1 -Au reconstruction as studied by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **41** 10247 (1990)
- [381] H. W. Kim, K. S. Shin, J. R. Ahn and J. W. Chung: Surface Electronic Structure of the Single-Domain Si(111) 5×2 -Au Surface, *Journal of the Korean Physical Society* **35** 534 (1999)
- [382] J. Schäfer, S. C. Erwin, M. Hansmann, Z. Song, E. Rotenberg, S. D. Kevan, C. S. Hellberg and K. Horn: Random registry shifts in quasi-one-dimensional adsorbate systems, *Phys. Rev. B* **67** 085411 (2003)
- [383] J. S. Hong, H. W. Kim, H. J. Kim and J. W. Chung: Critical behavior of the Au/Si(111)-(5×1) surface, *Phys. Rev. B* **55** 7047 (1997)
- [384] C. Seifert: *Adsorbatinduzierte Domänenwandordnung auf Silizium(111)*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2006)

- [385] C. Eames, M. I. J. Probert and S. P. Tear: Quantitative LEED I-V and ab initio study of the Si(111)- 3×2 -Sm surface structure and the missing half-order spots in the 3×1 diffraction pattern, *Phys. Rev. B* **75** 205420 (2007)
- [386] K. Seino: private Kommunikation
- [387] S. C. Erwin: private Kommunikation
- [388] A. E. Mattsson, R. Armiento, J. Paier, G. Kresse, J. M. Wills and T. R. Mattsson: The AM05 density functional applied to solids, *The Journal of Chemical Physics* **128** 084714 (2008)
- [389] Z. V. Zheleva, V. R. Dhanak and G. Held: Experimental structure determination of the chemisorbed overlayers of chlorine and iodine on Au{111}, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** 10754 (2010)
- [390] T. Kuzumaki, T. Shirasawa, S. Mizuno, N. Ueno, H. Tochiyama and K. Sakamoto: Reinvestigation of the Bi-induced Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) surfaces by low-energy electron diffraction, *Surface Science* **604** 1044 (2010)
- [391] H. Zhao, S. P. Tear and A. H. Jones: LEED I(V) study of the Si/Pb/Si(111) system, *Surface Science* **307** 645 (1994)
- [392] H. Over, C. P. Wang and F. Jona: Atomic bond configuration of Ge(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Au: A low-energy electron-diffraction study, *Phys. Rev. B* **51** 4231 (1995)
- [393] W. Chen, H. Wu, W. K. Ho, B. C. Deng, G. Xu and S. Y. Tong: The atomic structure of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Ga determined by automated Tensor LEED, *Surface Review and Letters* **07** 267 (2000)
- [394] A. Nagashima, M. Tazima, A. Nishimura, Y. Takagi and J. Yoshino: Structural analysis of GaAs(001)-c(4×4) with LEED IV technique, *Surface Science* **493** 227 (2001)
- [395] A. Atrei, E. Zanazzi, U. Bardi and G. Rovida: The SnO₂(110)(4×1) structure determined by LEED intensity analysis, *Surface Science* **475** L223 (2001)
- [396] V. Nascimento, R. Paniago, A. de Siervo, C. de Castilho, R. Landers, E. Soares and V. de Carvalho: Structural study of the Ag(110)c(2×2)-Sb phase by low energy electron diffraction, *Surface Science* **572** 337 (2004)
- [397] N. Ferralis, K. Pussi, E. J. Cox, M. Gierer, J. Ledieu, I. R. Fisher, C. J. Jenks, M. Lindroos, R. McGrath and R. D. Diehl: Structure of the tenfold *d*-Al-Ni-Co quasicrystal surface, *Phys. Rev. B* **69** 153404 (2004)
- [398] H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon, R. McGrath and R. D. Diehl: Surface Geometry of C₆₀ on Ag(111), *Phys. Rev. Lett.* **103** 056101 (2009)
- [399] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin and S. Günther: Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001), *Phys. Rev. Lett.* **104** 136102 (2010)
- [400] S. Yi, F. Ming, Y.-T. Huang, T. S. Smith, X. Peng, W. Tu, D. Mulugeta, R. D. Diehl, P. C. Snijders, J.-H. Cho and H. H. Weitering: Atomic and electronic structure of doped Si(111)($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$)R30°-Sn interfaces, *Phys. Rev. B* **97** 195402 (2018)
- [401] T. Ichikawa and S. Ino: Structural study of Sn-induced superstructures on Ge(111) surfaces by RHEED, *Surface Science* **105** 395 (1981)

- [402] T. Ichikawa: Structural study of ultrathin Sn layers deposited onto Ge(111) and Si(111) surfaces by RHEED, *Surface Science* **140** 37 (1984)
- [403] P. Estrup and J. Morrison: Studies of monolayers of lead and tin on Si(111) surfaces, *Surface Science* **2** 465 (1964)
- [404] L. Floreano, D. Cvetko, G. Bavdek, M. Benes and A. Morgante: Order-disorder transition of the (3×3) Sn/Ge(111) phase, *Phys. Rev. B* **64** 075405 (2001)
- [405] O. Bunk, J. H. Zeysing, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Nielsen, M. M. Nielsen and R. Feidenhans'l: Phase Transitions in Two Dimensions: The Case of Sn Adsorbed on Ge(111) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **83** 2226 (1999)
- [406] J. Zhang, Ismail, P. J. Rous, A. P. Baddorf and E. W. Plummer: Periodic lattice distortion accompanying the charge-density-wave transition for Sn/Ge(111), *Phys. Rev. B* **60** 2860 (1999)
- [407] G. Santoro, S. Scandolo and E. Tosatti: Charge-density waves and surface Mott insulators for adlayer structures on semiconductors: Extended Hubbard modeling, *Phys. Rev. B* **59** 1891 (1999)
- [408] S. de Gironcoli, S. Scandolo, G. Ballabio, G. Santoro and E. Tosatti: The mechanism for the 3×3 distortion of Sn/Ge(111), *Surface Science* **454-456** 172 (2000)
- [409] R. I. G. Uhrberg, H. M. Zhang and T. Balasubramanian: Determination of the Sn *4d* Line Shape of the Sn/Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ and 3×3 Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **85** 1036 (2000)
- [410] R. I. G. Uhrberg, H. M. Zhang, T. Balasubramanian, S. T. Jemander, N. Lin and G. V. Hansson: Electronic structure of Sn/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$: Indications of a low-temperature phase, *Phys. Rev. B* **62** 8082 (2000)
- [411] A. Charrier, R. Pérez, F. Thibaudau, J.-M. Debever, J. Ortega, F. Flores and J.-M. Themlin: Contrasted electronic properties of Sn-adatom-based $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ reconstructions on Si(111), *Phys. Rev. B* **64** 115407 (2001)
- [412] T.-C. Chiang, M. Y. Chou, T. Kidd and T. Miller: Fermi surfaces and energy gaps in Sn/Ge(111), *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** R1 (2001)
- [413] J. Ortega, R. Pérez, L. Jurczyszyn and F. Flores: Ge substitutional defects and the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\leftrightarrow 3\times 3$ transition in α -Sn/Ge(111), *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** 7147 (2002)
- [414] H. Morikawa, I. Matsuda and S. Hasegawa: STM observation of Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sn at low temperature, *Phys. Rev. B* **65** 201308 (2002)
- [415] G. Ballabio, G. Profeta, S. de Gironcoli, S. Scandolo, G. E. Santoro and E. Tosatti: Disproportionation Phenomena on Free and Strained Sn/Ge(111) and Sn/Si(111) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **89** 126803 (2002)
- [416] J. Shi, B. Wu, X. C. Xie, E. W. Plummer and Z. Zhang: Surface Phase Transitions Induced by Electron Mediated Adatom-Adatom Interaction, *Phys. Rev. Lett.* **91** 076103 (2003)
- [417] H. Zhang, S. Jemander, N. Lin, G. Hansson and R. Uhrberg: Origin of 3×3 diffraction on the Sn_{1-x}Si_x/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surface, *Surface Science* **531** 21 (2003)
- [418] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama and S. Morita: Highly resolved non-contact atomic force microscopy images of the Sn/Si(111)- $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$ surface, *Nanotechnology* **17** 4235 (2006)

- [419] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, S. Morita, R. Pérez and M. Abe: Real topography, atomic relaxations, and short-range chemical interactions in atomic force microscopy: The case of the α -Sn/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ surface, *Phys. Rev. B* **73** 205329 (2006)
- [420] C. Törnevik, M. Göthelid, M. Hammar, U. Karlsson, N. Nilsson, S. Flodström, C. Wigren and M. Östling: Adsorption of Sn on Si(111) 7×7 : reconstructions in the monolayer regime, *Surface Science* **314** 179 (1994)
- [421] B. Ressel, C. D. Teodoro, G. Profeta, L. Ottaviano, V. Cháb and K. Prince: Scanning tunneling spectroscopy investigation of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Sn/Si(111) α and γ surfaces, *Surface Science* **562** 128 (2004)
- [422] S. Jemander, N. Lin, H. Zhang, R. Uhrberg and G. Hansson: An STM study of the surface defects of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sn/Si(111) surface, *Surface Science* **475** 181 (2001)
- [423] W. Kaminski, P. Jelinek, R. Pérez, F. Flores and J. Ortega: Si-substitutional defects on the α -Sn/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ surface, *Applied Surface Science* **234** 286 (2004), the Ninth International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces,
- [424] A. Kawazu and H. Sakama: Geometric structure of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga surface, *Phys. Rev. B* **37** 2704 (1988)
- [425] M. S. Finney: The Growth and Atomic Structure of the Silicon(111)-Indium Interface determined by Surface X-ray Diffraction, Dissertation, University of Leicester (1992)
- [426] M. Finney, C. Norris, P. Howes, R. van Silfhout, G. Clark and J. Thornton: An X-ray diffraction study of the Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -indium reconstruction, *Surface Science* **291** 99 (1993)
- [427] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering and E. Plummer: Charge rearrangement in the $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}/\text{Ge}(111)$ interface, *Surface Science* **401** L457 (1998)
- [428] G. Profeta, L. Ottaviano, S. Santucci and A. Continenza: Two-dimensional alloying on Si(111) surface: An ab initio study, *Phys. Rev. B* **66** 081303 (2002)
- [429] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi and P. N. Ross: Structure of the (001)- and (111)-oriented surfaces of the ordered fcc Pt_3Sn alloy by low-energy-electron-diffraction intensity analysis, *Phys. Rev. B* **46** 1649 (1992)
- [430] A. Mascaraque, J. Avila, J. Alvarez, M. C. Asensio, S. Ferrer and E. G. Michel: Nature of the Low-Temperature 3×3 Surface Phase of Pb/Ge(111), *Phys. Rev. Lett.* **82** 2524 (1999)
- [431] J. Ortega, R. Pérez and F. Flores: A theoretical case study: the Sn/Ge(111)- (3×3) surface, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** L21 (2000)
- [432] L. Petaccia, L. Floreano, M. Benes, D. Cvetko, A. Goldoni, L. Grill, A. Morgante, A. Verdini and S. Modesti: Determination of the (3×3) -Sn/Ge(111) structure by photoelectron diffraction, *Phys. Rev. B* **63** 115406 (2001)
- [433] M. E. Dávila, J. Avila, M. C. Asensio and G. L. Lay: Complex behaviors at simple semiconductor and metal/semiconductor surfaces, *Surface Review and Letters* **10** 981 (2003)
- [434] J. S. Okasinski, C.-Y. Kim, D. A. Walko and M. J. Bedzyk: X-ray standing wave imaging of the $\frac{1}{3}$ monolayer Sn/Ge(111) surface, *Phys. Rev. B* **69** 041401 (2004)
- [435] M. Göthelid, M. Björkqvist, T. M. Grehk, G. Le Lay and U. O. Karlsson: Metal-semiconductor fluctuation in the Sn adatoms in the Si(111)-Sn and Ge(111)-Sn $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstructions, *Phys. Rev. B* **52** R14352 (1995)

- [436] A. Charrier, J.-M. Themlin, F. Thibaudau, I. Forbeaux and J.-M. Debever: Electronic structure of α and γ phases of Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Sn, Applied Surface Science **162-163** 375 (2000)
- [437] A. A. Escudro, D. M. Goodner, J. S. Okasinski and M. J. Bedzyk: X-ray standing wave analysis of the Sn/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface, Phys. Rev. B **70** 235416 (2004)
- [438] A. Knobeler: Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen, Diplomarbeit, Universität Osnabrück (2010)

Auflistung eigener Publikationen

- C. Praetorius, M. Zinner, A. Köhl, H. Kießling, S. Brück, B. Muenzing, M. Kamp, T. Kachel, F. Choeikani, P. Ohresser, F. Wilhelm, A. Rogalev and K. Fauth: Electronic tuneability of a structurally rigid surface intermetallic and Kondo lattice: CePt₅/Pt(111), Phys. Rev. B **92** 045116 (2015)
⇒ siehe [9]
- C. Praetorius, M. Zinner, G. Held and K. Fauth: Surface termination of CePt₅/Pt(111): The key to chemical inertness, Phys. Rev. B **92** 195427 (2015)
⇒ siehe [171]
- C. Praetorius, M. Zinner, P. Hansmann, M. W. Haverkort and K. Fauth: Exploring small energy scales with x-ray absorption and dichroism, Phys. Rev. B **93** 165107 (2016)
⇒ siehe [219]
- B. Halbig*, U. Bass, J. Geurts, M. Zinner* and K. Fauth: Study of crystal-field splitting in ultrathin CePt₅ films by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B **95** 165115 (2017)
* Beide Autoren haben gleichermaßen beigetragen.
⇒ siehe [294]
- M. Zinner*, K. Fauth, B. Halbig*, U. Bass and J. Geurts: Raman study of the vibration eigenmodes of CePt₅ films on Pt(111), Material Research Express **6** 026416 (2019)
* Beide Autoren haben gleichermaßen beigetragen.
⇒ siehe [295]

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Physikalischen Institut der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II in der Arbeitsgruppe von Privatdozent Dr. K. Fauth angefertigt. Ohne die Mithilfe und tatkräftige Unterstützung vieler engagierter Personen wäre das Anfertigen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Daher möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank an all diejenigen aussprechen, die mich in den letzten Jahren während der Entstehungsphase dieser Dissertation begleitet haben und die zum Gelingen dieser Arbeit auf verschiedenste Art und Weise beigetragen haben.

- Ein ganz besonderer Dank gilt meinem früheren Doktorvater Privatdozent Dr. K. Fauth, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe mit den vielen interessanten, spannenden und unterschiedlichen Themengebieten anfertigen zu können. Ich danke ihm außerdem für sein Vertrauen, dass er mir und meinen Fähigkeiten während des Promotionsstudiums entgegen gebracht hat, und für die freundliche Aufnahme in sein wissenschaftliches Team seiner Arbeitsgruppe. Darüber hinaus hat er mir alle wissenschaftlichen Freiheiten, selbst bei der Auswahl der Themengebiete, die Eingang in die vorliegende Dissertation gefunden haben, eingeräumt und in den Momenten, als abzusehen war, dass es in die falsche Richtung lief, mich wieder auf die richtige Bahn geleitet. Vielen herzlichen Dank für die entgegengebrachte Unterstützung.
- Ein ganz großer und persönlicher Dank geht an Prof. Dr. J. Geurts für seine Bereitschaft mein Dissertationsvorhaben mit denselben Themenschwerpunkten nach dem Ausscheiden meines früheren Doktorvaters aus der Julius-Maximilians-Universität Würzburg weiter zu betreuen und für das Erstellen des Erstgutachtens der vorliegenden Arbeit. Hartelijk dank daarvoor.
- Prof. Dr. F. Reinert gebührt ebenfalls mein herzlichster Dank für das Erstellen des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Prof. Dr. G. Sangiovanni möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen, da er sich im Vorfeld der Begutachtung dieser Arbeit bereit erklärt hat, einer der Prüfer in meinem Promotionskolloquium zu sein. Grazie mille!
- Den beiden Lehrstuhlinhabern Prof. Dr. M. Bode und Prof. Dr. R. Claessen danke ich für die freundliche Aufnahme in ihre jeweiligen Lehrstühle, die Bereitstellung eines Büroraumes, der Erlaubnis die Chemielabore mitverwenden zu dürfen, sowie die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre innerhalb und zwischen unterschiedlichen Arbeitsgruppen in den jeweiligen Lehrstühlen.
- Bei Dr. C. Praetorius, meinem ehemaligen Betreuer während der Diplomarbeitszeit und späteren wissenschaftlichen Kollegen, möchte ich mich besonders für die vielen aufschlussreichen Gespräche und Diskussionen über das Kondo- und Schwerfermionenmaterial $\text{CePt}_5/\text{Pt}(111)$, die Zurverfügungstellung der experimentellen LEED-IV-Kurven eines 4 u.c. dicken CePt_5 -Legierungsfilms, sowie für die Bereitstellung von Auswerteroutinen im Kontext der Röntgenabsorptionsspektroskopie und des Röntgenzirkulardichroismus an den $\text{Ce M}_{4,5}$ -Absorptionskanten bedanken.

- Den beiden Kooperationspartnern Dr. U. Baß und Dr. B. Halbig gilt mein aufrichtiger Dank für die Einführung in die Raman-Spektroskopie und der gemeinsamen Durchführung der Raman-Experimente, die zu den erzielten Ergebnissen dieser Arbeit geführt haben.
- Dem Kooperationspartner Dr. P. Höpfner gebührt mein Dank für die Herstellung der in dieser Arbeit mit LEED-IV untersuchten α -Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn Oberflächenrekonstruktion.
- Den beiden Kooperationspartnern Dr. J. Aulbach und P. Bayersdorfer danke ich für die Präparation der in dieser Arbeit mit LEED-IV untersuchten Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion.
- Der gesamten Würzburger Forschergruppe FOR1162 danke ich für die Zurverfügungstellung der mobilen Präparationskammer, die mich auf zahlreichen und mehrwöchigen Reisen zu den Synchrotron-Anlagen in Berlin (BESSY II) und Didcot (DIAMOND Light Source Inc.) begleitet hat.
- Bei Prof. Dr. G. Held von der University of Reading möchte ich mich für die Bereitstellung seines Programm-Pakets CLEED für die LEED-IV-Simulationen innerhalb dieser Arbeit bedanken und gleichzeitig geht mein herzlichster Dank an ihn für die aufschlussreiche Einführung in die Analysemethode LEED-IV und die zahlreichen Hilfestellungen zur Eingabe der einzelnen Strukturmodelle in das bereitgestellte Analyseprogramm.
- PD. Dr. K. Fauth und meinen beiden ehemaligen Bürokollegen und Mitstreitern während der Diplomarbeitszeit P. Sprau und R. Fradczyk danke ich für die Bereitstellung von Programm-Codes zur Intensitätsextraktion der einzelnen Beugungsreflexe aus aufgenommenen LEED-Bildern und zur Datenauswertung bei den zahlreich durchgeführten LEED-IV-Analysen.
- Außerdem möchte ich mich aufrichtig bei Prof. Dr. F.F. Assaad für die Erlaubnis den Computercluster der Theoretischen Physik für die LEED-IV-Analysen verwenden zu dürfen, bedanken. Ohne die Zuhilfenahme des Hochleistungsrechners wäre die Analyse und die detaillierte strukturelle Charakterisierung der beiden Oberflächenrekonstruktionen Si(111)-(5×2)-Au und Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Sn aufgrund ihrer verhältnismäßig großen und im Realraum ausgedehnten Einheitszellen mit der Methode LEED-IV in der Kürze der Zeit gar nicht vorstellbar gewesen.
- Den beiden Kollegen Dr. F. Goth und Dr. M. Bercx danke ich für die einführenden Erläuterungen zum korrekten Umgang mit dem Computercluster, die tatkräftige Unterstützung und den zahlreichen Hilfestellungen beim Kompilieren des Programm-Pakets CLEED und das Einbinden der intel- und mkl-Routinen, die zu einer erheblichen Beschleunigung vom Programm CLEED geführt haben.
- A. Barbieri und M.A. van Hove danke ich für die Bereitstellung ihres Programm-Pakets zur Berechnung der für die LEED-IV-Analysen benötigten Streuphasen (phase shift) der unterschiedlichen strukturellen Anordnungen der Adsorbat-Atome auf dem jeweiligen Si(111)-Substrat und den beiden untersuchten Oberflächenlegierungen LaPt₅/Pt(111) und CePt₅/Pt(111) in dieser Arbeit.
- Dr. K. Seino und Dr. S.C. Erwin gilt mein Dank für die Bereitstellung der aus DFT-Rechnungen gewonnenen Atomkoordinaten der einzelnen in der Literatur veröffentlichten Strukturmodelle der Si(111)-(5×2)-Au Oberflächenrekonstruktion.
- Mein Dank gilt auch denjenigen, die mit mir gemeinsam zu unzähligen Messaufenthalten an den Synchrotron-Anlagen (BESSY II und DIAMOND) gefahren sind und mich bei der Aufnahme der Röntgenabsorptionsspektren und der Magnetisierungskurven mit ihrer Erfahrung mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind: PD. Dr. K. Fauth, B. Münzing und M. Nuß.

- Dem Personal der BLADE-Beamline bei DIAMOND danke ich für die technische Unterstützung bei den durchgeführten Synchrotron-Experimenten. Mein Dank geht hierbei vor allem an Dr. P. Steadman, Dr. P. Bencok und insbesondere an M. Sussmuth, dem Beamline-Techniker, für die Anfertigung der speziellen Kupferhalter, um das Arbeitsgruppen-interne Probenhaltersystem mit dem Probenhaltersystem des 14 T-Magneten der BLADE-Beamline zu kombinieren.
- Den beteiligten Personen bei BESSY II, die zur erfolgreichen Durchführung von Experimenten an der Ablenkmagnet-Beamline PM3 beigetragen haben, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Insbesondere richtet sich mein Dank an den Beamline-Betreuer Dr. T. Kachel und an die beiden Nutzerkoordinatoren von BESSY II H. Pfau sowie F.-X. Talon für die Hilfe bei logistischen Problemen und der Versorgung mit Unmengen an flüssigem Helium zum Betrieb des Arbeitsgruppen-internen supraleitenden 3 T-Magneten und der Probenkühlung.
- Bei dem Helmholtz-Zentrum Berlin (BESSY II) und bei DIAMOND Light Source Inc. möchte ich mich zusätzlich für die finanzielle Unterstützung und der Übernahme der Übernachtungs- und Reisekosten zu den Messaufenthalten bei BESSY II und DIAMOND bedanken.
- Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der gesamten institutseigenen mechanischen und der elektronischen Werkstatt der Universität Würzburg für die stets schnelle und in hervorragender Qualität ausgeführten Neuanfertigungen und Reparaturen meiner speziellen Aufträge und Wünsche. Insbesondere bedanke ich mich bei Herrn R. Brauner für die grundlegende Einführung und die vielen Denkanstöße und Tipps zur Konstruktion und Erstellung von Konstruktionszeichnungen mit dem Programm Autodesk Inventor Professional.
- Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie, die mich während des gesamten Studiums immer unterstützt haben und mir selbst in den schwierigen Momenten bei meinen Entscheidungen mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind.
- Zuletzt möchte ich mich noch bei meinen Freunden bedanken, die mich auf eine positive Art und Weise während der gesamten Entstehungsphase dieser Arbeit abgelenkt haben und auf deren Hilfe und Unterstützung ich mich stets verlassen konnte.

Vielen herzlichen Dank an euch alle!