

Eigenschaften und Modifikation zweidimensionaler Elektronenzustände auf Edelmetallen

Dissertation

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

vorgelegt von

Frank Forster
aus Saarbrücken

Würzburg, 2007

Eingereicht am: 01. Juni 2007
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

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

Prüfer im Promotionskolloquium:
Prof. Dr. Friedrich T. Reinert
Prof. Dr. Jean Geurts
Prof. Dr. Fakher F. Assaad

Tag des Promotionskolloquiums: 06. Juli 2007

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

Lebenslauf	4
Publikationsliste	6
Zusammenfassung	8
1 Festkörperphysik in Grenzschichten	11
2 Grundlagen zur elektronischen Struktur	15
2.1 Blochwellen und Bandstruktur	17
2.2 Dispersion fast freier Elektronen	18
2.3 Dichtefunktionaltheorie	20
2.4 Bandstruktur der Edelmetalle	23
3 Übergang vom Festkörper zu Grenzschichten	27
3.1 Elektronische Zustände an Oberflächen	28
3.1.1 Oberflächenpotenzial	28
3.1.2 Oberflächenzustände	30
3.1.3 Spin-Bahn-Aufspaltung	38
3.1.4 Struktur von Grenzflächen	40
3.2 Elektronische Zustände in dünnen Filmen	41
3.2.1 Quantentrogzustände nach dem Phasenakkumulationsmodell	42
3.2.2 Grenzen des Modells	43

INHALTSVERZEICHNIS	2
3.3 “slab layer”-Rechnungen	46
4 Experimenteller Zugang	50
4.1 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie — ARPES	50
4.2 Experimenteller Aufbau	52
4.3 Probenpräparation	53
5 Experimentelle Ergebnisse	54
5.1 Oberflächenzustände der Edelmetalle	54
5.2 Alkalimetalladsorbate auf Edelmetalloberflächen	59
5.2.1 Elektronische Struktur der Na-dotierten Au(111) Ober- fläche	59
5.2.2 Phasenakkumulationsmodell	61
5.3 Edelgasmonolagen auf den Oberflächen von Cu, Ag und Au(111)	64
5.3.1 Elektronische Struktur der Grenzfläche Edelmetall/Edelgas	67
5.3.2 Phasenakkumulationsmodell	68
5.3.3 Vergleich mit DFT	71
5.3.4 Kommensurable Überstruktur von Xe/Cu(111)	74
5.4 Geschlossene Ag-Monolagen auf Cu(111)	78
5.4.1 Oberflächenrekonstruktion	80
5.4.2 Bindungsenergieverschiebung des Oberflächenzustandes	86
5.5 Elektronische Zustände einer Ag-Grenzschicht auf Au(111)	87
5.5.1 Entwicklung des Oberflächenzustandes	87
5.5.2 Entwicklung von Quantentrogzuständen	89
5.5.3 Phasenakkumulationsmodell	91
5.5.4 Lokalisierung der Ag-Quantentrogzustände	93

INHALTSVERZEICHNIS	3
6 Diskussion im übergeordneten Kontext	103
6.1 Oberflächenzustand: Sonde für Adsorptionsprozesse	103
6.2 Wechselwirkungsstärke: Von Physisorption zur Chemisorption	106
6.3 Oberflächenzustand: Einfluss auf Adsorptionsprozesse	107
6.3.1 Xe-Adsorption auf Ag/Cu(111)	107
6.3.2 Xe-Adsorption auf Ag/Au(111)	109
6.3.3 Oberflächenzustand als antreibender Adsorptionsme- chanismus	111
Literaturverzeichnis	115
Danksagung	132

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Frank Forster
Wohnort: Friedrichstr. 40, 66265 Heusweiler
geboren: am 13. Februar 1977 in Saarbrücken
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1983 – 1987 Grundschule Heusweiler
1987 – 1996 Johannes-Kepler-Gymnasium Lebach
1996 Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife
mit der Gesamtnote: sehr gut

Hochschulbildung

1997 – 1999 Grundstudium der Mathematik und der Physik
an der Universität des Saarlandes
1999 Vordiplom in Mathematik (Gesamtnote: gut)
und Physik (Gesamtnote: gut)
1999 – 2002 Hauptstudium der Physik
an der Universität des Saarlandes
2001 – 2002 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Stefan Hufner
2002 Abschluss als Diplom-Physiker
mit der Gesamtnote: sehr gut
2003 – 2004 Promotionsstudium
an der Universität des Saarlandes
2004 – 2007 Promotionsstudium
an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Zivildienst

1996 – 1997 an der Evangelischen Kirchengemeinde Heusweiler

Berufliche Tätigkeit

2000 – 2002 Studentische/Wissenschaftliche Hilfskraft
an der Universität des Saarlandes

2003 – 2004 Wissenschaftlicher Angestellter
an der Universität des Saarlandes

seit 2004 Wissenschaftlicher Angestellter
an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Würzburg, 01. Juni 2007

Frank Forster

Publikationsliste

- ① F. Forster, G. Nicolay, F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt und S. Hüfner: *Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces*. Surf. Sci., **532-535**, 160, 2003.
- ② G. Nicolay, F. Reinert, F. Forster, D. Ehm, S. Schmidt, B. Eltner und S. Hüfner: *About the stability of noble-metal surfaces during VUV-photoemission experiments*. Surf. Sci., **543**, 47, 2003.
- ③ F. Forster, S. Hüfner und F. Reinert: *Rare Gases on Noble-Metal Surfaces: An Angle-Resolved Photoemission Study with High Energy Resolution*. J. Phys. Chem. B, **108**, 14692, 2004.
- ④ F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, F. Forster, S. Schmidt und S. Hüfner: *The electron-phonon self-energy of metallic systems determined by angular resolved high-resolution photoemission*. Physica B, **351**, 229, 2004.
- ⑤ M. Escher, N. Weber, M. Merkel, B. Krömker, D. Funnemann, S. Schmidt, F. Reinert, F. Forster, S. Hüfner, P. Bernhard, Ch. Ziethen, H. J. Elmers und G. Schönhense: *NanoESCA: imaging UPS and XPS with high energy resolution*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **144-147**, 1179, 2005.
- ⑥ M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker und D. Funnemann: *Nanoelectron spectroscopy for chemical analysis: a novel energy filter for imaging x-ray photoemission spectroscopy*. J. Phys. C, **17**, S1329, 2005.

- ⑦ A. Bendounan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt und F. Reinert: *Influence of the reconstruction in Ag/Cu(111) on the surface electronic structure: Qualitative analysis of the induced band gap.*, Phys. Rev. B, **72**, 075407, 2005.
- ⑧ S. Schmidt, N. Weber, H.-J. Elmers, F. Forster, F. Reinert, S. Hüfner, M. Escher, M. Merkel, B. Krömker und D. Funnemann: *Quantitative microscopy of magnetic domains in Fe(100) by core-level x-ray photoelectron spectroscopy.* Phys. Rev. B, **72**, 064429, 2005.
- ⑨ A. Bendounan, F. Forster, F. Reinert, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat und D. Malterre: *Comment on 'Fermi Gap Stabilization of an Incommensurate Two-Dimensional Superstructure'.* Phys. Rev. Lett., **96**, 029701, 2006.
- ⑩ C. Hückstädt, S. Schmidt, S. Hüfner, F. Forster, F. Reinert und M. Springborg: *Work function studies of rare-gas/noble metal adsorption systems using a Kelvin probe.* Phys. Rev. B, **73**, 075409, 2006.
- ⑪ F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff und F. Reinert: *Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states.* Surf. Sci., **600**, 3870, 2006.
- ⑫ A. Bendounan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt und F. Reinert: *Quantitative analysis of the surface reconstruction induced band-gap in the Shockley state on monolayer systems on noble metals.*, Surf. Sci., **600**, 3865, 2006.
- ⑬ L. Huang, X. G. Gong, E. Gergert, F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert und Z. Zhang: *Evolution of a Symmetry Gap and Synergetic Quantum Well States in Ultrathin Ag Films on Au substrates.* Europhys. Lett., **78**, 57003, 2007.
- ⑭ A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach und F. Reinert: *Electronic structure of 1ML NTCDA/Ag(111) studied by photoemission spectroscopy.* in Druck bei Surf. Sci., 2007.

Zusammenfassung

Deutsche Version

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen an zweidimensionalen elektronischen Strukturen von (111)-orientierten Edelmetalloberflächen und deren Beeinflussung durch verschiedene Adsorbate präsentiert. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf den an Oberflächen lokalisierten Shockley-Zuständen von Cu, Ag und Au, deren Banddispersion (Bindungsenergie, Bandmasse und Spin-Bahn-Aufspaltung) sich als sensible Sonde für Oberflächenmodifikationen durch Adsorptionprozesse herausstellt. Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ($\Delta E \lesssim 5$ meV, $\Delta\Theta \approx 0.3^\circ$) erlaubt hierbei den experimentellen Zugang zu bereits feinen Veränderungen der elektronischen Bandstruktur dieser zweidimensionalen Systeme.

Verschiedene Mechanismen, die sich an Oberflächen und Adsorbat/Substrat-Grenzflächen abspielen wirken sich in unterschiedlicher Weise auf den Shockley-Zustand aus und werden anhand von geeigneten Modelladsorbatsystemen untersucht. Die experimentellen Ergebnisse werden mit geeigneten Modellen, wie dem Phasenakkumulationsmodell und dem Modell fast freier Elektronen, und teilweise mit *ab initio*-Rechnungen gemäß der Dichtefunktionaltheorie verglichen, was eine Einbettung der Resultate in einen gemeinsamen Kontext erlaubt. So wird der Einfluss der Adsorption von Submonolagen von Na auf den Au-Oberflächenzustand im Hinblick auf die signifikante Austrittsarbeitsänderung der Oberfläche untersucht. Eine systematische Studie der Physisorption von Edelgasen zeigt die Auswirkung der repulsiven Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat auf die Elektronen im Oberflächenzustandsband. Eine schrittweise Bedeckung der Oberfläche von Cu und Au(111) mit Ag-Monolagen bedingt eine graduelle Veränderung des Oberflächenpotenzials und verursacht einen zunehmende Ag-Charakter des Shockley-Zustands.

Für $N \geq 7$ ML dicke, lagenweise wachsende Ag-Schichten auf Au(111) werden im Experiment neue zweidimensionale elektronische Strukturen beobachtet, die den Quantentrogzuständen des Ag-Films zugeordnet werden.

Inwiefern sie innerhalb der Ag-Schicht lokalisiert sind oder sich noch zu einem wesentlichen Anteil im Substrat befinden, zeigt die Untersuchung ihrer energetischen und räumlichen Evolution mit der Ag-Schichtdicke N . Dazu wurden neben der Bindungsenergie auch die Photoemissionsintensität der Quantentrogzustände vermessen, die Aussagen über die Lokalisierung erlauben, welche mit Ergebnissen aus Dichtefunktionalrechnungen verglichen werden.

Schließlich wird anhand der Xe-Adsorption auf unterschiedlich dicken Ag-Filmen auf Cu und Au(111) gezeigt, dass der Oberflächenzustand nicht nur als Sonde für Adsorptionsmechanismen dient, sondern selbst das Adsorptionsverhalten maßgeblich mitbestimmt. Ein Erklärungsmodell wird vorgestellt, welches neben der durch die Bandstruktur bestimmte Zustandsdichte auch die Lokalisierung der Ladungsdichte an der Oberfläche berücksichtigt, um ein Maß für die Stärke der repulsiven Wechselwirkung zu beschreiben, die Edelgasadsorbate auf den Oberflächen erfahren.

English version

In this thesis investigations on two-dimensional electronic structures of (111)-noble metal surfaces and the influence of various adsorbates upon them is presented. It will chiefly focus on the surface-localized Shockley states of Cu, Ag and Au and their band dispersion (binding energy, band mass, and spin-orbit splitting) which turns out to be a sensitive probe for surface modifications induced by adsorption processes. Angular resolved photoelectron spectroscopy ($\Delta E \lesssim 5$ meV, $\Delta\theta \approx 0.3^\circ$) enables the observation of even subtle changes in the electronic band structure of these two dimensional systems.

Different mechanisms taking place at surfaces and the substrate/adsorbate interfaces influence the Shockley state in a different manner and will be analyzed using suitable adsorbate model systems. The experimental results are matched with appropriate theoretical models like the phase accumulation model and the nearly-free electron model and — if possible — with *ab initio* calculations based on density functional theory. This allows for the integration of the results into a stringent overall picture. The influence of sub-monolayer adsorption of Na upon the surface state regarding the significant change in surface work function is determined. A systematic study of the physisorption of noble gases shows the effect of the repulsive adsorbate-substrate interaction upon the electrons of the surface state. A step-by-step coverage of the Cu and Au(111) surfaces by monolayers of Ag creates a gradual change in the surface potential and causes the surface state to become increasingly Ag-like.

For $N \geq 7$ ML thick and layer-by-layer growing Ag films on Au(111),

new two-dimensional electronic structures can be observed, which are attributed to the quantum well states of the Ag adsorbate. The question whether they are localized within the Ag-layer or substantially within the substrate is resolved by the investigation of their energetic and spatial evolution with increasing Ag-film thicknesses N . For this, beside the binding energy analysis, the photoemission intensity of the quantum well states was determined, giving information about their localization which can be compared with results of density functional calculations.

Finally, by the example of Xe adsorption upon Ag layers of various thicknesses on Cu and Au(111), it is shown that besides probing adsorption processes, the surface states itself substantially determine adsorption characteristics. An explanatory model is introduced, which considers both the electronic density of states and the spatial localization of the surface state for describing a measure of the strength of the repulsive interaction between substrate and rare-gas adsorbates.

Kapitel 1

Bedeutung der Festkörperphysik in Grenzschichten

In den vergangenen Jahrzehnten hat der Stellenwert der Festkörperforschung in der Physik, aber auch in weiteren Naturwissenschaften wie Biologie und Chemie sowie in den Werkstoff- und Ingenieurwissenschaften weiter zugenommen. Bedingt durch das stetig wachsende Interesse von Industrie und Wirtschaft am Verständnis der physikalischen Prozesse an und auf Festkörpergrenz- und Oberflächen und an deren Anwendbarkeit in den unterschiedlichsten Bereichen des menschlichen Lebens ist Grundlagenforschung auf diesen Gebieten zwingend erforderlich. So sind beispielsweise Katalyseprozesse verschiedener chemischer Reaktionen, die sich an Festkörperoberflächen abspielen, in Hinblick auf den Umweltschutz von großer Relevanz. Aber auch Anwendungen bestimmter Materialien in Biologie und Medizin sind auf grundlegende Forschung an den Grenzflächen zum biologischen Gewebe auf mikroskopischer und atomarer Ebene zwingend angewiesen.

Nicht zuletzt liegt ein großes Augenmerk auf den physikalischen Eigenschaften von Materialsystemen, deren räumliche Ausdehnung in ein oder mehreren Dimensionen auf nur wenige Nanometer begrenzt ist. Die Nutzbarmachung dieser "neuen Materialien" ist Aufgabe der sogenannten Nanotechnologie. Hierzu werden sich weiterhin neue Industriezweige auftun, die beispielsweise die Produktion von elektronischen Bauelementen der Mikroelektronik auf einer bis zu 1000fach kleineren Größenskala vorantreiben. Dies führt zu einer unvorstellbaren Fülle an Möglichkeiten, kostengünstig die Leistungsfähigkeit in der Datenverarbeitung auf kleinen Skalen zu steigern.

Mit Reduktion der räumlichen Ausdehnung dieser Materialsysteme gewinnen quantenmechanische Effekte, die letztendlich deren Funktionalität

bestimmen, zunehmend an Bedeutung. Man bewegt sich daher in einem Gebiet der Naturwissenschaften, dessen Fragestellungen die klassische Festkörperphysik mit der Atom- und Molekülphysik verbinden, aber auch nahe an die Chemie und Biologie gebunden sind und Wissenschaftler dieser und anderer Bereiche — auf experimenteller und theoretischer Seite — beschäftigen.

Während grundlegende elektronische Eigenschaften eines Festkörpers mit Teilchenzahlen in der Größenordnung von 10^{23} und makroskopischen Dimensionen mit einfachen Elektronengasmodellen oft schon ausreichend beschrieben werden können, ist eine derartige Beschreibung der Physik von Atomclustern mit Teilchenzahlen zwischen zwei und einigen Zehntausend und Ausdehnungen von unter 100 nm unangemessen. Bereits die Begrenzung eines "Festkörpers" in zwei Dimensionen, wie es bei Oberflächen und Dünnschichtsystemen mit wenigen Monolagen des entsprechenden Materials der Fall ist, ändert dessen Eigenschaften derart, dass es ausgedehnterer Modellen bedarf.

Eine Bestimmung der elektronischen Struktur solcher nano-Materialien ist notwendig, um ihre Funktionen — auch im Hinblick auf mögliche technologische Anwendungen — zu verstehen. Ein Vergleich der Strukturen eines nano-Materials von unterschiedlichen räumlichen Ausdehnungen ermöglicht eine systematische Manipulation ihrer elektronischen Eigenschaften durch gezielte Strukturierung.

In dieser Arbeit werden systematisch grundlegende elektronische Eigenschaften von zweidimensionalen Grenzschichten untersucht und mit geeigneten Parametern gezielt manipuliert. Dabei werden ausschließlich dünne Schichten aus wenigen Atomlagen betrachtet, die einerseits durch die Oberfläche zum Vakuum, und andererseits durch ein metallisches Substrat begrenzt werden. Bei den ausgewählten Substraten handelt es sich um Edelmetalleinkristalle von Cu, Ag und Au, deren Oberflächen entlang der (111)-Richtung orientiert sind, und deren elektronische Struktur Gegenstand verschiedenster experimenteller und theoretischer Untersuchungen war und daher bereits sehr gut verstanden ist [1–12].

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Blöcke. Das Ziel des ersten Blockes besteht darin, geeignete theoretische Modelle und Rechnungen vorzustellen, mit denen — ohne sich auf Details der betrachteten Grenzschichtsysteme zu beschränken — bereits allgemeine Aussagen über deren elektronische Struktur getroffen werden können. Ausgangspunkt dafür ist die elektronische Struktur eines unendlich ausgedehnten Festkörpers (Kapitel 2), anhand dessen sich bereits einige theoretische Modellierungen erarbeiten lassen, die auf Grenzschichtsysteme übertragbar sind. Der Übergang vom Festkörper zur zweidimensionalen Grenzschicht wird — mit den erforderlichen Abänderungen und Spezialisierungen der theoretischen Modelle — im darauf folgenden Kapi-

tel beschrieben.

Die einfachste Grenzschicht, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wird, hat keine Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche und fällt daher mit dieser zusammen. Dennoch können in dieser zweidimensionalen Schicht unter bestimmten Voraussetzungen elektronische Zustände eingesperrt sein, die als *Oberflächenzustände* bezeichnet werden. Doch erst eine oder mehrere geschlossene Monolagen eines Adsorbates können als ausgedehnte Grenzschicht zwischen Substrat und Vakuum bezeichnet werden. In einem solchen dünnen Adsorbatfilm können sich sogenannte *Quantentrogzustände* ausbilden, die ihrerseits in der zweidimensionalen Grenzschicht gefangen sind. Sowohl Oberflächen- als auch Quantentrogzustände sind mit dem gleichen erarbeiteten, physikalischen Gerüst beschreibbar und erlauben eine Ausweitung der Diskussion von unterschiedlichen Systemen zu einem einheitlichen Bild.

Im zweiten Block dieser Arbeit sind die Experimente zu den unterschiedlichen Grenzschichten dargestellt. Die hier präsentierten Ergebnisse beruhen größtenteils auf Untersuchungen mittels hoch- und winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie (ARPES, Angular Resolved PhotoElectron Spectroscopy) mit UV-Licht als anregende Strahlung. Sie ermöglicht den experimentellen Zugang zu der elektronischen Struktur des jeweiligen Systems. Die der Photoemission zugrundeliegende Physik wird — soweit zum Verständnis der präsentierten Daten und diskutierten Ergebnisse erforderlich — im Kapitel 4 erläutert.

Im darauf folgenden Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse von einzelnen Grenzschichtsystemen dargestellt und im Rahmen der im ersten Block dieser Arbeit präsentierten Modelle interpretiert. So werden Oberflächenzustände, die bei den hier diskutierten Edelmetallen vorhanden sind, in Abschnitt 5.1 ausführlich dargestellt. Durch Aufbringen vereinzelter Alkali-metallatome auf die Substrate wird die Grenzfläche zum Vakuum auf charakteristische Weise manipuliert, und damit die die elektronische Struktur bereits stark beeinflusst (Abschnitt 5.2). Auch schwachwechselwirkende Edelgasadsorbate zeigen einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur einer Oberflächen (Abschnitt 5.3). Doch erst eine oder mehrere geschlossene Monolagen eines Adsorbates können als ausgedehnte Grenzschicht zwischen Substrat und Vakuum bezeichnet werden. In den Abschnitten 5.4 und 5.5 werden solche Grenzfilme aus Ag auf Cu(111) und Au(111) diskutiert und die Entwicklung von Oberflächenzuständen untersucht. Abschnitt 5.5 widmet sich zusätzlich und ausführlich sowohl der energetischen, als auch der räumlichen Evolution von Quantentrogzuständen innerhalb von Ag-Grenzschichten und ermöglicht die systematische Untersuchung der Entwicklung der elektronischen Struktur eines dünnen Ag-Filmes zum elektronischen Gerüst des Ag-Volumenkristalls.

Im abschließenden Kapitel 6 werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit untersuchten elektronischen Zustände von Grenzschichtensysteme zusammengefasst und im übergeordneten Kontext auch im Hinblick auf mögliche, weiterführende Untersuchungen diskutiert. Des Weiteren wird erläutert, wie der Oberflächenzustand nicht nur als Sonde zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen und -wechselwirkungsstärken dient, sondern ebenfalls die Adsorption selbst zu beeinflussen vermag, was am Beispiel des Wachstums von Xe-Adatomen auf unterschiedlich dicken Ag-Filmen auf Cu und Au(111) verdeutlicht wird.

Kapitel 2

Grundlagen zur elektronischen Struktur eines Festkörpers

Elektronen eines einzelnen, isolierten Atoms sind bedingt durch die Coulombwechselwirkung der Protonen an den Atomkern gebunden und besitzen diskrete Energieniveaus und eine radialsymmetrische Aufenthaltswahrscheinlichkeit um den Kernort. Schon bei Atomen mit Ordnungszahlen größer als die von Wasserstoff ist eine analytische Beschreibung der Wellenfunktionen und Bindungsenergien nicht mehr möglich, da die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht vernachlässigbar ist. Hier bedarf es geeigneter Näherungsverfahren. Insbesondere der Übergang von isolierten Atomen zu mehratomigen Molekülen und schließlich zu Festkörpern mit Teilchenzahlen in Größenordnungen von mehr als 10^{23} erfordert starke Vereinfachungen des Problems zur Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Der Hamiltonoperator eines solchen Vielteilchensystems ergibt sich zu

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc-nuc} + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{el-nuc}. \quad (2.1)$$

Die Operatoren für die kinetische Energie der $i = 1 \dots N$ Elektronen an den Orten \vec{r}_i

$$\hat{T}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

sowie für deren Coulombwechselwirkungsenergie untereinander und mit den $\alpha = 1 \dots M$ Atomrümpfen mit Kernladungszahlen Z_α an den Orten \vec{R}_α

$$\hat{V}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{el-nuc} = - \sum_{i,\alpha=1}^{N,M} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (2.4)$$

sind dabei zur Bestimmung der elektronischen Struktur wesentlich.

Die Operatoren, die die kinetischen Energien der Atomkerne und deren Wechselwirkung untereinander beschreiben (\hat{T}_{nuc} und $\hat{V}_{nuc-nuc}$), können zur Bestimmung der elektronischen Struktur gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt werden. Die Zeitskala der Anregung von Elektronen ist im Vergleich zu der Bewegung von Atomrümpfen um Größenordnungen kleiner. Nichtsdestotrotz ist der Beitrag der Atombewegungen zur Gesamtenergie des Systems nicht vernachlässigbar. Insbesondere die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die bedingt durch Debye-Energien von wenigen meV auf die elektronische Beschaffenheit des Systems auf dieser Energieskala wirkt [11, 13–16], aber auch Wechselwirkungen mit plasmonischen [17, 18] und magnetischen Anregungen [19, 20] tragen zur elektronischen “Feinstruktur” der Vielteilchensysteme bei.

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur des Grundzustandes eines Vielteilchensystems muss also die Schrödingergleichung

$$\left(\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-nuc} + \hat{V}_{el-el} - E \right) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0 \quad (2.5)$$

mit den Vielteilchenwellenfunktionen $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ und den dazu gehörenden Energieeigenwerten E gelöst werden. Diese Aufgabe lässt sich jedoch wegen des Terms \hat{V}_{el-el} , der die Wechselwirkung aller Elektronen untereinander beschreibt, nicht in ein Eielektronenproblem separieren und analytisch lösen.

Am Ende einer langen Kette von rechenintensiven Lösungsansätzen und Näherungsmethoden der Vielteilchenschrödingergleichung wie z. B. der Hartree- [21] und Hartree-Fock-Theorie [22] hat sich eine mit dem Nobelpreis für Chemie 1998 honorierte Theorie von Walter Kohn *et al.* bewährt [23], die — weitaus weniger rechenintensiv — neben den experimentellen Befunden zur Aufklärung der elektronischen Strukturen von Atomen und Molekülen [24] und von Festkörpern [25] beiträgt. Doch bevor die Prinzipien dieser auf Dichtefunktionaltheorie beruhenden, mächtigen Methode zur Bestimmung von elektronischen Strukturen in der Festkörperphysik in Abschnitt 2.3 dieses Kapitels näher erläutert werden, sollen zunächst einfache Eielektronen-Modelle aufgeführt werden, die bereits wesentliche Aussagen der elektronischen Struktur von Festkörpern vorhersagen.

2.1 Blochwellen und Bandstruktur

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern, die eine langreichweitige Ordnung der einzelnen Festkörperatome auf wohldefinierten, sich periodisch wiederholenden Gitterplätzen aufweisen. Somit lassen sich eine Vielzahl von Aussagen treffen, die auch ohne eine explizite Lösung von Gleichung (2.5) auskommen.

Ausgangspunkt sei hierbei die Beschreibung eines einzelnen Elektrons, das sich im irgendwie gearteten Potenzial $V(\vec{r})$ des Kristallgitters mit einem beliebigen Gittervektor \vec{R} und Translationssymmetrie $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ bewegt, welches sich aus dem Potenzial der positiv geladenen Atomkerne und dem mittleren Potenzial der restlichen Elektronen zusammensetzt, und der Einteilchenschrodingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + eV(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

genügt.

Soweit nicht explizit angegeben wird im Folgenden die Elementarladung $e = 1$ gesetzt. Damit wird das Coulombpotenzial V zur Vereinfachung mit der Coulombenergie eV gleichgesetzt. Man führe sich aber stets vor Augen, dass es sich dabei weiterhin um unterschiedliche Messgrößen mit unterschiedlicher physikalischer Bedeutung handelt.

Man erhält gemäß des Blochschen Theorems [26, 27] für die Wellenfunktionen eines Elektrons im sich periodisch wiederholenden Potenzial der Atomkerne des Festkörperkristalls

$$\Psi_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) = u_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.7)$$

wobei $u_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) = u_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ eine Funktion ist, die Gitterperiodizität aufweist, und die Quantenzahlen \vec{k} und σ den (reellen) Wellenvektor und den Spin beschreiben. Die daraus bestimmte elektronische Ladungsdichte des jeweiligen Zustandes $\rho_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) = |\Psi_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r})|^2 = |u_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r})|^2$ ist über den gesamten Festkörper verteilt, wenn auch innerhalb einer Einheitszelle des Kristallgitters moduliert. Wie später gezeigt wird, kann durch Einführung von ein oder mehreren Grenzflächen des Festkörpers die Ladungsdichteverteilung einzelner Zustände derart verschoben werden, dass es zu einer Lokalisierung der betroffenen Zustände an Grenzflächen und Grenzschichten kommt. In einem solchen Fall geht demnach der Bloch-Charakter der Wellenfunktion $\Psi_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r})$ entlang der Grenzflächennormalen (im Folgenden als z -Achse definiert) abhängig vom jeweiligen Zustand mehr oder weniger stark verloren.

Der zu der entsprechenden Zustandsfunktion gehörende Energieeigenwert $E(\vec{k}, \sigma)$ beschreibt die Dispersion eines Elektronenbandes, deren Darstellung sich auf die erste Brillouinzone des reziproken Kristallgitters einschränken lässt. Sowohl für Elektronen, die dicht an den Rümpfen der Festkörperatome gebunden sind (“tight binding“-Modell oder LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals) als auch für fast freie Elektronen (NFE-Modell, Nearly Free Electron) existieren Näherungen, die die Zustandsdispersionen innerhalb der Gültigkeitsgrenzen beschreiben können. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten elektronischen Zustände der Grenzschichten als quasi-frei zu bezeichnen sind, wird das NFE-Modell im Folgendem ausführlicher diskutiert.

2.2 Dispersion fast freier Elektronen

Ein Elektron, das sich im potenzialfreien Raum bewegt und sich daher durch eine Zustandsfunktion in Form einer ebenen Welle beschreiben lässt, besitzt eine Dispersionsrelation, die durch

$$E_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} \quad (2.8)$$

mit der Elektronenmasse m_e gegeben ist. Das NFE-Modell beschreibt die Änderung, die die Dispersion erfährt, wenn ein schwaches, räumlich mit der Gitterperiodizität oszillierendes Potenzial $V(\vec{r})$ berücksichtigt wird, welches sich in einer Fourier-Reihe entwickeln lässt

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, \quad (2.9)$$

wobei \vec{G} Vektoren des reziproken Gitters beschreiben. $V_{\vec{G}}$ sind demnach die Fourier-Komponenten des Festkörperpotenzials. Unter Berücksichtigung einer Entwicklung der Zustandsfunktionen $\Psi_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r})$ nach ebenen Wellen und Einsetzen in die Schrödingergleichung (2.6) ergibt sich nach wenigen Schritten [26] eine Bestimmungsgleichung der “neuen” Dispersionsrelation $E(\vec{k})$

$$\left[E_0(\vec{k} - \vec{G}) - E(\vec{k}) \right] c_{\sigma, \vec{k} - \vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}' - \vec{G}} c_{\sigma, \vec{k} - \vec{G}'} = 0. \quad (2.10)$$

Dabei sind $c_{\sigma, \vec{k} - \vec{G}}$ die Entwicklungskoeffizienten der gitterperiodischen Funktion der Blochzustände

$$u_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\sigma, \vec{k} - \vec{G}} e^{-i\vec{G}\vec{r}}. \quad (2.11)$$

Dieser — wegen der unendlichen Anzahl von reziproken Gittervektoren \vec{G} im Festkörper — unendlich große Satz von Gleichungen erlaubt demnach unendlich viele Lösungen der Dispersionsrelation $E_n(\vec{k})$. Der Index n benennt dabei eine dieser Lösungen und bezeichnet ein bestimmtes Elektronenband.

Die NFE-Näherung besteht darin, sich auf eine endliche Anzahl N von reziproken Gittervektoren zu beschränken, die wesentlich zu den Fourier-Komponenten des Kristallpotenzials beitragen und die Dispersion der Elektronenbänder in der ersten Brillouinzone mitbestimmen. Somit reduziert sich das System von unendlich vielen, miteinander gekoppelten Gleichungen auf ein Endliches. Die N Eigenwerte der Lösungsmatrix

$$\begin{pmatrix} E_0(\vec{k} - \vec{G}_1) & V_{\vec{G}_2 - \vec{G}_1} & \cdots & V_{\vec{G}_N - \vec{G}_1} \\ V_{\vec{G}_2 - \vec{G}_1} & E_0(\vec{k} - \vec{G}_2) & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \vdots & & & E_0(\vec{k} - \vec{G}_{N-1}) & V_{\vec{G}_N - \vec{G}_{N-1}} \\ V_{\vec{G}_N - \vec{G}_1} & \cdots & & V_{\vec{G}_N - \vec{G}_{N-1}} & E_0(\vec{k} - \vec{G}_N) \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

entsprechen demnach den Banddispersionen $E_n(\vec{k})$ ($n = 1, \dots, N$). Dabei wurde ohne Beschränkung der Allgemeinheit das mittlere Potenzial $V_0 = 0$ gesetzt. Da das Potenzial $V(\vec{r})$ in jedem Ort reell ist und ein inversionssymmetrisches System angenommen wird, wurde außerdem von der Beziehung $V_{-\vec{G}} = V_{\vec{G}}^\dagger = V_{\vec{G}}$ Gebrauch gemacht. Die Diagonalelemente dieser Matrix beschreiben die Energieeigenwerte $E_0(\vec{k} - \vec{G}_n)$ des ungestörten Systems, d.h. eines freien Elektrons mit $V(\vec{r}) = 0$ für alle \vec{r} bzw. $V_{\vec{G}_n} = 0$ für alle $n = 1, \dots, N$.

Zur besseren Veranschaulichung wird das Ergebnis dieser Näherungsrechnung in erster Ordnung zur Bestimmung der Dispersionen im eindimensionalen Fall näher diskutiert. Man erhält zwei Bänder $E_\pm(k)$, die der Relation

$$E_\pm(k) = \frac{E_0(k) + E_0(k - G)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_0(k) - E_0(k - G)}{2}\right)^2 + |V_G|^2} \quad (2.13)$$

gehören. Für $k = \frac{G}{2}$, also an den Rändern der Brillouinzone, ergeben sich Bandlücken, deren energetische Ausdehnung durch das Potenzial $2|V_G|$ bestimmt ist. In diesem Bereich sind demnach keine elektronischen Zustände erlaubt, d.h. für Energien innerhalb dieser absoluten Bandlücke existieren keine Wellenzahlen. Für $V_G > 0$ ergibt sich für den Zustand am oberen

Rand gerade Symmetrie ($\Psi_+ \sim \cos(kz)$), am unteren ungerade Symmetrie ($\Psi_- \sim \sin(kz)$), und für $V_G < 0$ entsprechend umgekehrt.

Auch im Falle mehrerer Dimensionen öffnen sich an den Abgrenzungen der Brillouinzone Bandlücken. Entlang eines solchen Zonenrandes — einer geschlossenen Linie in zwei Dimensionen oder Fläche in dreidimensionalen Systemen — weist die entstandene Bandlücke eine Abhängigkeit vom Wellenvektor auf, dispergiert also ebenfalls und kann sogar verschwinden. Folglich bildet sich nicht notwendigerweise eine globale bzw. absolute Energielücke aus, die den gesamten \vec{k} -Raum der Brillouinzone umfasst. In diesem Fall handelt es sich um eine sogenannte relative Bandlücke.

Dieses vorgestellte Näherungsverfahren, das von freien Elektronenzuständen ausgeht, lässt sich auch auf Zustände des Festkörpers übertragen, die durch ein von außen verursachtes, schwaches und periodisches Potenzial gestört werden. Verallgemeinernd werden dazu die Diagonalelemente der Matrix (2.12) durch die irgendwie geartete Dispersionsrelation der Festkörperzustände ersetzt. Da die Bandkrümmung fast freier Elektronenzustände im Festkörper insbesondere in der Umgebung von Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone nur wenig von der einer freien Elektronenparabel abweicht, werden deren Dispersionen oft durch die effektive Massenäherung beschrieben [26, 27]. Hierbei wird die Masse der freien Elektronen m_e durch eine effektive Masse m^* ersetzt, so dass die Dispersion allgemein durch

$$E_0(\vec{k}) = E_0^0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{k}^2 \quad (2.14)$$

angenähert werden kann. E_0^0 beschreibt dabei die Energie an der Bandkante bei $\vec{k} = 0$.

Es wird an dieser Stelle nochmals betont, dass das vorgestellte Modell nur ein Näherungsverfahren darstellt, um den Einfluss einer schwachen Störung auf die vorgegebene elektronische Struktur zu beschreiben. Dieses liefert einerseits eine Erklärung zur Entstehung der Bandstruktur eines Festkörpers aus freien Elektronenzuständen. Andererseits ermöglicht das Modell auch einen Zugang zur Untersuchung des Einflusses von äußeren Bedingungen auf Zustände des Festkörpers. Dazu zählen auch die in dieser Arbeit vorgestellten Wechselwirkungen von Adsorbatschichten mit den Zuständen der Festkörperoberfläche.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) geht auf Arbeiten von Thomas und Fermi zurück [28, 29], welche die Gesamtenergie eines Mehrelektronensystems

allein als Funktional der Elektronendichte ρ betrachtet. Dass diese Annahme gerechtfertigt ist, wurde von Hohenberg und Kohn bewiesen [30]. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass für die Grundzustandselektronendichte die Gesamtenergie minimal wird, welche demnach der Grundzustandsenergie entspricht. Somit wird dieser Grundzustand durch ein Variationsverfahren bezüglich der Elektronendichte bestimmbar.

Ohne hier auf die Details der Dichtefunktionaltheorie einzugehen, ist es möglich, dieses Vielteilchenproblem durch ein Einelektronenbild zu nähern, indem die Wechselwirkung eines Elektrons mit den (nach der Born-Oppenheimer-Näherung) fixierten Atomkernen und dem "See" bzw. der Dichte der restlichen Elektronen $\rho(\vec{r})$ betrachtet wird. So ergibt sich nach Kohn und Sham [23] eine der Schrödingergleichung ähnliche Beziehung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_j^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_j \Psi_j^{KS}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

mit den Eigenwerten ϵ_j und Eigenzuständen $\Psi_j^{KS}(\vec{r})$. An dieser Stelle sei betont, dass sowohl die ϵ_j als auch Ψ_j^{KS} ohne physikalische Bedeutung und nicht mit den Energieeigenwerten und Zustandsfunktionen der Schrödingergleichung (2.6) zu verwechseln sind. Das effektive Potenzial V_{eff} ist ein Funktional der Elektronendichte und gegeben durch

$$V_{eff} = V_{eff}(\vec{r}, \rho(\vec{r})) = V_{el-nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}. \quad (2.16)$$

Der erste Summand stimmt mit dem Coulombpotenzial der Atomkerne nach Gleichung (2.4) überein. Der zweite Term beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und der umgebenden Elektronendichte. V_{xc} ist das sogenannte Austausch-Korrelationspotenzial und ist bestimmt über die Funktionalableitung der Austausch-Korrelationsenergien E_{xc} nach der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$

$$V_{xc} = V_{xc}(\vec{r}, \rho(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.17)$$

E_{xc} beinhaltet alle Energiebeträge, die nicht bereits durch die anderen Terme in Gleichung (2.16) berücksichtigt wurden.

Ausgehend von einer Startannahme für die Elektronendichte $\rho^{(0)}(\vec{r})$ und einem gegebenen, effektiven Potenzial $V_{eff}(\vec{r}, \rho(\vec{r}))$ können nunmehr aus den Eigenwerten $\epsilon_j^{(0)}$ die Energie des Elektronensystems

$$E_{el}^{(1)} = \sum_j \epsilon_j^{(0)} \quad (2.18)$$

und die Zustandsfunktionen $\Psi_j^{KS,(0)}(\vec{r})$ bestimmt werden, die eine neue Elektronendichte

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \sum_j |\Psi_j^{KS,(0)}(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

ergeben. Hierbei beschränken sich die Summen nur auf besetzte Zustände j . So kann iterativ fortgefahren werden, bis ein festgesetztes Konvergenzkriterium erfüllt wird.

Hat man die selbstkonsistente Elektronendichte aus oben vorgestelltem Verfahren erhalten, so entspricht sie — im Rahmen der durch das Konvergenzkriterium vorgegebenen Genauigkeit — der Gesamtelektronendichte des Vielteilchensystems im Grundzustand. Außerdem kann nun die Gesamtenergie des Systems im Grundzustand E_{tot} nach dem Theorem von Hohenberg und Kohn [30] berechnet werden, woraus sich weitere Aussagen treffen lassen. So ist es nunmehr möglich, die resultierenden Kräfte $F_\alpha^{at} = -\nabla_{\vec{R}_\alpha} E_{tot}$ zu bestimmen, die auf die einzelnen Atome am Ort \vec{R}_α im Vielteilchensystem wirken. Durch Neuorientierung (oder Relaxation) der Atome innerhalb des Systems und Neubestimmung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und der Gesamtenergie E_{tot} lassen sich schließlich die resultierenden Kräfte auf ein Minimum reduzieren. In diesem Fall erhält man die elektronische Struktur eines Vielteilchensystems im thermodynamisch stabilen Grundzustand.

Der exakte funktionelle Zusammenhang des Austausch-Korrelationspotenzials V_{xc} mit der Elektronendichte hingegen ist nicht bekannt, weshalb hier geeignete Näherungsverfahren ansetzen. Die einfachste Annahme geht von einer nur schwach räumlich variierenden Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ aus, was eine Entwicklung des Austausch-Korrelationspotenzials nach Gradienten der Elektronendichte unterschiedlicher Ordnungen ermöglicht. Bricht man bereits nach der nullten Ordnung ab und vernachlässigt alle weiteren, so ergibt sich für das Austausch-Korrelationspotenzial eine analytische Funktion, die nur von $\rho(\vec{r})$ abhängt [31]. Daher wird dieses Verfahren als Lokale-Dichte-Näherung (Local Density Approximation, LDA) bezeichnet. Berücksichtigt man zur Bestimmung des Austausch-Korrelationspotenzials zusätzlich den Gradienten der Elektronendichte $\nabla\rho(\vec{r})$, so erlaubt dies weitere verschiedene Näherungsmethoden (Generalized Gradient Approximation, GGA) [32, 33]. Beide Näherungsverfahren mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen werden in der Praxis angewandt.

Auch hier lässt sich die Translationssymmetrie im kristallinen Festkörper ausnutzen, so dass nicht alle 10^{23} Elektronen zu berücksichtigen sind. So kann sich wegen der periodischen Randbedingungen auf eine Einheitszelle beschränkt werden, so dass $V_{eff}(\vec{r}, \rho(\vec{r})) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}, \rho(\vec{r} + \vec{R}))$ gilt und

$\epsilon_j \rightarrow \epsilon_{j,\vec{k}}$ sowie $\Psi_j^{KS}(\vec{r}) \rightarrow \Psi_{j,\vec{k}}^{KS}(\vec{r})$ mit dem Wellenvektor \vec{k} gesetzt werden.

Wie bereits oben erwähnt, kommt den Energieeigenwerten $\epsilon_{j,\vec{k}}$ und Zustandsfunktionen $\Psi_{j,\vec{k}}^{KS}(\vec{r})$ keine direkte physikalische Bedeutung zu. Sie dienen im Kohn-Sham-Formalismus nur als Hilfsgrößen zur Bestimmung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und der Gesamtenergie. Jedoch werden sie in der Praxis häufig mit den Energieeigenwerten und Zustandsfunktionen der Schrödingergleichung gleichgesetzt [34], da sie die Bandstruktur von Festkörpern oft in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschreiben, was zahlreiche Beispiele belegen [25].

Somit ist man in der Lage, anhand von *ab initio* Rechnungen gemäß der DFT die elektronische Struktur von Festkörpern zu beschreiben, ohne auf einzelne Modelle zurückzugreifen. Auch relativistische Effekte wie spinabhängige Wechselwirkungen lassen sich durch Hinzufügen der entsprechenden Operatoren in der Kohn-Sham-Gleichung (2.15) auf skalarem Niveau berücksichtigen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Programmpaket *wien2k* [35] durchgeführt, welches das hier vorgestellte Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Vielteilchensystemen ausnutzt. Eine exakte Beschreibung ist aufgrund der unterschiedlichen Herangehensweisen zur Bestimmung des Austausch-Korrelationspotenzials auch mit Hilfe der DFT nicht möglich. Insbesondere die einzelnen Zustände und damit die gesamte Bandstruktur sind fehlerbehaftet. So wird — um nur ein Beispiel zu nennen — nach ersten DFT-basierten Bandstrukturrechnungen an NiO [36] ein metallischer Charakter des Materials festgestellt, wohingegen experimentelle Befunde eine Bandlücke von ca. 4 eV um die Fermienergie herum ergeben, und es sich somit um einen Isolator handelt.

2.4 Bandstruktur der Edelmetalle

Man ist nun in der Lage die elektronische Struktur eines realen Festkörpers mit den oben diskutierten theoretischen Modellen zu berechnen. Da in dieser Arbeit Substrate aus Cu, Ag und Au eine wichtige Rolle spielen, sollen einige wichtige Aspekte dieser Edelmetalle hier kurz vorgestellt werden.

Sie gehören zu den Übergangsmetallen und stehen im Periodensystem der Elemente (neben dem instabilen Röntgenium) in der Kupfergruppe (IB oder Gruppe 11) mit der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10} ns^1 np^0$ mit $n_{Cu,Ag,Au} = 4, 5, 6$. In ihrer thermodynamisch stabilen Form besitzen die Edelmetalle eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc, face centered cubic) mit Gitterkonstanten bei $T = 0K$ von $a_{Cu} = 3.6148 \text{ \AA}$, $a_{Ag} = 4.0857 \text{ \AA}$ und $a_{Au} = 4.0782 \text{ \AA}$ [37].

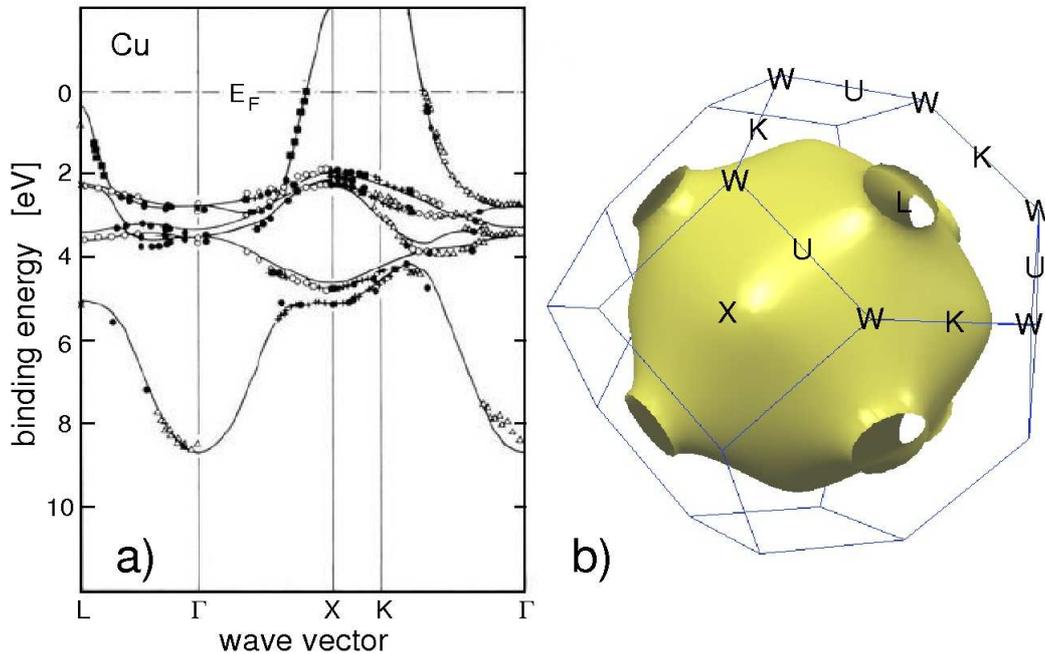


Abbildung 2.1: Elektronische Struktur von Cu nach [38, 39]. (a) zeigt die Banddispersion von Cu entlang von Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone. Die nur schwach dispergierenden Bänder zwischen 2 und 5 eV sind den d -Zuständen zuzuschreiben. Das Band, das die Fermi-Energie kreuzt, besitzt sp -Charakter. Die Fermifläche in (b) weicht geringfügig von der Kugelform um den Γ -Punkt in der Mitte der Brillouinzone ab und berührt den Rand in der Nähe des L -Punktes. Die sich öffnenden Hälse sind durch relative Bandlücken verursacht [40].

In Abb. 2.1a ist die Dispersion der Valenzbandzustände von Cu entlang von Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone gezeigt [38, 39], welche sich bis auf absolute Werte nur unwesentlich von der der anderen Edelmetalle unterscheidet und demnach qualitativ auf diese übertragbar ist. Deutlich wird, dass nur ein einziges Band die Fermi-Energie $E_F = 0$ kreuzt, welche die mit Elektronen besetzten Zustände mit Bindungsenergien $E_B > 0$ von den unbesetzten ($E_B < 0$) trennt. Somit werden die elektronischen Eigenschaften wesentlich durch dieses Leitungsband, aber auch von Elektronen der Valenzzustände bestimmt. Aufgrund von Hybridisierung von besetzten $4s$ - mit den unbesetzten $4p$ -Zuständen der isolierten Cu-Atome kann diesem Band des Cu-Festkörpers sp -Charakter zugeschrieben werden. Die d -Bänder zwischen 2 und 5 eV liegen komplett unterhalb E_F und sind daher mit Elektronen voll besetzt. Die Fermi-Fläche (Fläche aller bei E_F möglichen Wellenvektoren \vec{k}_F) um die Mitte der Brillouinzone (Γ -Punkt) in Abb. 2.1b wird demnach allein durch das sp -Band gebildet und ähnelt einer Kugeloberfläche. Elektronen in diesem Zustand sind daher als fast frei anzusehen und können mit dem

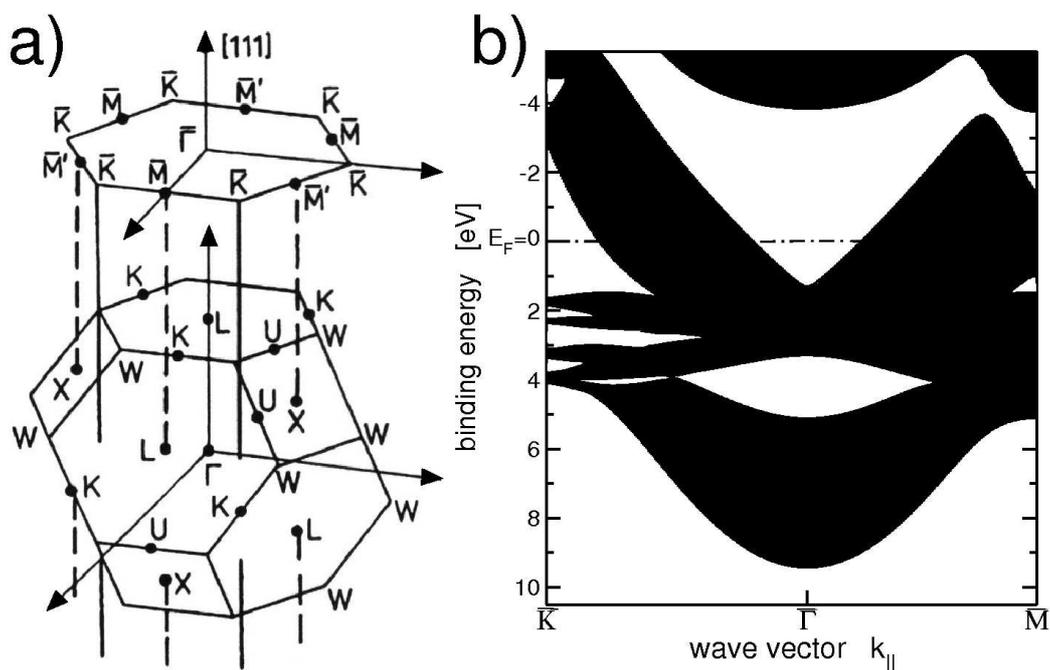


Abbildung 2.2: (a) Konstruktion der Oberflächenbrillouinzone in (111)-Orientierung aus der dreidimensionalen Brillouinzone einer fcc-Kristallstruktur, wie sie sich z.B. für Cu, Ag und Au ergibt. Die hexagonale Oberflächenbrillouinzone besitzt eine sechszählige Symmetrie mit den Hochsymmetriepunkten $\bar{\Gamma}$ im Zentrum und \bar{K} und \bar{M} an den Ecken und Kanten des Zonenrandes. (b) zeigt die Projektion der Bandstruktur von Cu (nach Ref. 2.1) auf diese Oberflächenbrillouinzone. In den schwarzen Bereichen liegen elektronische Zustände des Festkörpers. Die Bandlücke bei $\bar{\Gamma}$ zwischen ca. 1 eV unterhalb und 4 eV oberhalb der Fermienergie E_F wird als *L-gap* bezeichnet.

NFE-Modell bereits gut beschrieben werden. In der Nähe des *L*-Punktes am Brillouinonenrand öffnen sich jedoch Hälse, die auf Entstehung (relativer) Bandlücken zurückzuführen sind.

Projiziert man nun die Brillouinzone und die Bandstruktur auf eine Ebene senkrecht zur (111)-Richtung wie in Abb. 2.2a verdeutlicht [38], so kann die Dispersion dieser Energielücke deutlich gemacht werden. $\bar{\Gamma}$ (Projektion der Linie Γ -L der dreidimensionalen Brillouinzone), \bar{M} (Projektion der Linie X-L) und \bar{K} sind Hochsymmetriepunkte der projizierten (zweidimensionalen) Oberflächenbrillouinzone des Cu(111). Dieser kommt in den hier durchgeführten Untersuchungen eine wichtige Rolle zu, da sie ein Konstrukt ist, welches gerade im Zusammenhang mit den zweidimensionalen Grenzschichten und der winkelaufösenden Photoelektronenspektroskopie unumgänglich ist. Die Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) und die der anderen Edelmetalle haben die Form eines Hexagons und weisen daher sechszählige Symmetrie auf.

In den schwarzen Bereichen der projizierten Bandstruktur (Abb. 2.2b)

	E_L^0 [eV]	m_L^* [m_e]		
Cu(111)	0.905	0.31		
Ag(111)	0.370	0.278		
Au(111)	1.090	0.136		
	E_U^0 [eV]	Ref.	m_U^* [m_e]	Ref.
Cu(111)	-4.25	[1]	2.53	
Ag(111)	-3.9	[1]	2.4	[41]
Au(111)	-3.6	[1, 3]	$\rightarrow \infty$	[3]

Tabelle 2.1: Vergleich der Bindungsenergien E_L^0 und E_U^0 bei $\bar{\Gamma}$ sowie der effektiven Bandmassen m_L^* und m_U^* von Unter- und Oberkante des L -Gaps für Cu, Ag und Au(111). Die Bandlücke reicht für alle Edelmetalle bis unter die Fermienergie, die als Referenzenergie $E_F = 0$ dient.

liegen die elektronischen Zustände des Festkörpers. Die weißen Flächen sind entsprechend Energielücken. Neben diesem sogenannten L -gap bei $\bar{\Gamma}$, das für die Hälfte in der Fermifläche verantwortlich ist, gibt es eine weitere relative Bandlücke bei E_F in Umgebung von \bar{K} . Auch bei größeren Bindungsenergien existieren in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -, \bar{M} - und \bar{K} -Punktes in Umgebung der d -Bänder für Elektronen verbotene Energiezonen.

Alle hier für Cu getroffenen Aussagen sind qualitativ auf Ag und Au übertragbar [25], wenn auch die absoluten Energiewerte differieren. Die Bandlücken bei E_F — insbesondere das L -gap — spielen im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Grenzschichten eine entscheidende Rolle. Daher werden an dieser Stelle in Tab. 2.1 sowohl die absoluten Bindungsenergien der Bandlückenoberkante E_U^0 und -unterkante E_L^0 (bei $\bar{\Gamma}$) bezüglich der Fermienergie als auch deren effektiven Massen m_L^* und m_U^* aufgeführt, wie sie mittels ARPES, Inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) und DFT-Rechnungen bestimmt wurden. Die obere Bandkante des Au(111) zeigt fast keine Dispersion [3], so dass $m_U^*/m_e \rightarrow \infty$.

Obwohl die Bandlücken keine Zustände des unendlich ausgedehnten Festkörpervolumens erlauben, so können sich in ihnen bedingt durch eine Grenzfläche zum Vakuum oder zu anderen Materialien neue ausbilden. Im folgenden Kapitel werden Modelle vorgestellt, die die Entstehung dieser Grenzflächenzustände beschreiben.

Kapitel 3

Vom unendlich ausgedehnten Festkörper zu Grenzschichten

In den letzten Abschnitten wurden die notwendigen theoretischen Grundlagen zur elektronischen Struktur eines Festkörpers erarbeitet, die im Folgenden benötigt werden, um den Übergang zur Beschreibung von wohlgeordneten Grenzschichtensystemen zu schaffen. Die Bezeichnung "Grenzschicht" bezieht sich dabei auf elektronische Systeme, deren räumliche Ausdehnung entlang einer ausgezeichneten Richtung des Raumes auf wenige Atomabstände begrenzt ist. Eine solche Grenzschicht kann demnach aus einem dünnen Film mit wenigen Atomlagen bestehen, der beidseitig von gleichen oder unterschiedlichen Grenzflächen wie der zum Vakuum oder zu einem Festkörper umgeben ist. Aber auch die Grenzfläche eines Festkörpers selbst ist eine Schicht mit verschwindender Ausdehnung und wird daher dieser Bezeichnung gerecht.

Allen diesen Systemen ist gemein, dass die Periodizität der Gitterstruktur in den beiden anderen Raumrichtungen erhalten bleibt. Ein Großteil der theoretischen Überlegungen und Modelle für den unendlich ausgedehnten kristallinen Festkörper aus dem vorangegangenen Kapitel 2 lässt sich daher auf diese quasi-zweidimensionalen Systeme abbilden. Dennoch darf die endliche Ausdehnung eines dünnen Films und die räumliche Umgebung der Grenzschichten nicht vernachlässigt werden, da diese die elektronische Struktur maßgeblich mitbestimmen.

3.1 Elektronische Zustände an Oberflächen

3.1.1 Oberflächenpotenzial

Die einfachste Grenzfläche eines Festkörpers ist die zum Vakuum hin, also die Festkörperoberfläche. Dort ist die Gitterperiodizität entlang der Oberflächennormalen (z -Achse) gebrochen, und an das Potenzial der Atomrümpfe grenzt das des Vakuums. Es gibt unterschiedliche Herangehensweisen, den Potenzialübergang zu modellieren. Die einfachste Beschreibung ist ein Potenzialsprung, der eine halbe Gitterkonstante $\frac{a}{2}$ oberhalb des äußersten Festkörperatoms ansetzt (bei $z = 0$), hoch auf das sogenannte Vakuumniveau V_{vac} .

$$V(z) = |V_{vac}| \text{ für } z > 0 \quad (3.1)$$

Die Höhe dieser Potenzialstufe ist mit der Austrittsarbeit ϕ verknüpft, die beschreibt, welche minimale Energie benötigt wird, um ein Elektron aus dem Festkörperverband bei der Temperatur $T = 0$ zu entfernen. Es gilt die einfache Beziehung

$$\phi = E_F - V_{vac} \quad (3.2)$$

mit der Fermienergie E_F . Austrittsarbeiten lassen sich sowohl aus Photoemissionsmessungen als auch aus anderen experimentellen Methoden wie der Kontaktpotenzialdifferenzmessung mittels einer Kelvinsonde bestimmen und sind in Tab. 3.1 für die in dieser Arbeit diskutierten (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Au aufgelistet.

	V_{vac} [eV]	Ref.
Cu(111)	-4.94	[1, 42]
Ag(111)	-4.74	[1, 43]
Au(111)	-5.31	[1, 43]

Tabelle 3.1: Vergleich der Vakuumenergien V_{vac} der Edelmetalle Cu, Ag und Au(111). Als Referenz wurde die Fermienergie $E_F = 0$ gewählt.

Eine Beschreibung der Potenzialverhältnisse an der Oberfläche eines Festkörpers durch eine Unstetigkeitsstelle ist jedoch nicht plausibel. Vielmehr ist zu erwarten, dass das Potenzial des Festkörpers stetig über einen, wenn auch kleinen Bereich oberhalb der Oberfläche an das Vakuumniveau anknüpft. Ein weitaus geeigneteres Modell zur Beschreibung des Oberflächenpotenzials ist das sogenannte Bildladungspotenzial, welches durch

$$V(z) = |V_{vac}| - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{e}{4(z - z_0)} \text{ für } z > 0 \quad (3.3)$$

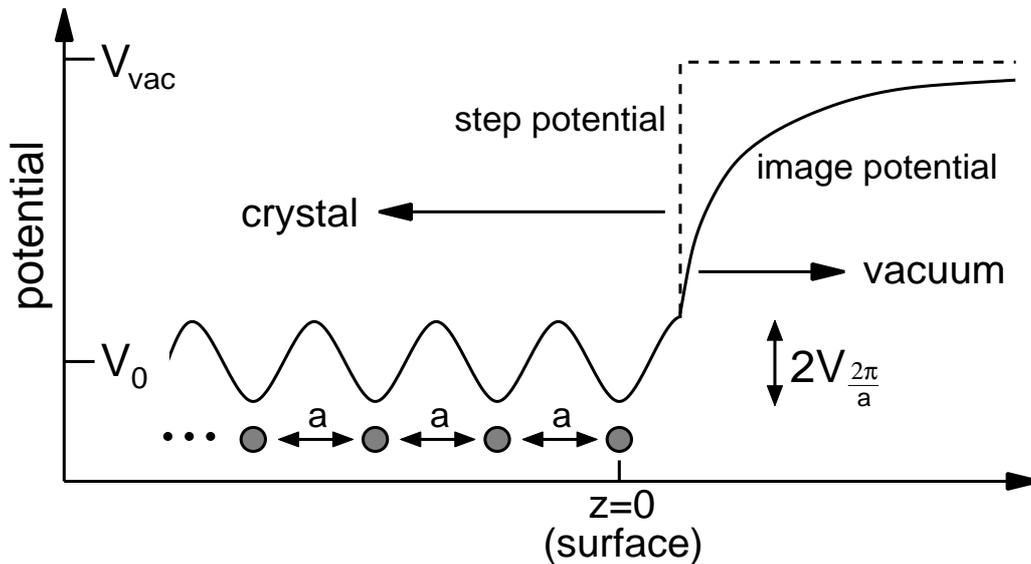


Abbildung 3.1: Eindimensionales Modell zur Beschreibung des Potenzialverlaufs an der Festkörperoberfläche. Das Potenzial innerhalb des Festkörpers mit der Gitterkonstanten a wird in erster Näherung gemäß des NFE-Modells durch eine Sinusfunktion mit der Amplitude V_0 um das mittlere Potenzial V_0 bestimmt. Der Verlauf oberhalb von $z = \frac{a}{2}$ wird durch das Stufen- (gestrichelte Linie) und Bildladungspotenzial (durchgezogene Linie) beschrieben, welches sich für $z \rightarrow \infty$ rasch dem Vakuumniveau V_{vac} nähert.

gegeben ist und auch knapp oberhalb der Oberfläche noch Werte annimmt, die sich von V_{vac} unterscheiden. Dabei bezeichnet $\epsilon = 1$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Position z_0 der Bildladungsebene kann so gewählt werden, dass an der Oberfläche bei $z = \frac{a}{2}$ das Bildladungspotenzial mit dem Potenzial des Festkörpers zusammenfällt. Auch hier wird für $z \rightarrow \infty$ das Vakuumniveau V_{vac} erreicht, und Gleichung (3.2) gilt unverändert.

Abb. 3.1 zeigt schematisch den Potenzialverlauf (in einer Dimension) in der Nähe der Oberfläche. Das räumlich um den Mittelwert V_0 mit der Amplitude $V_G = V_0$ oszillierende Potenzial im Festkörper schließt an der Oberfläche durch ein Stufen- bzw. Bildladungspotenzial an das Vakuumniveau V_{vac} an. Mit diesen Annahmen lässt sich der Einfluss einer Oberfläche auf die ursprünglich ungestörte elektronische Struktur des Festkörpervolumens qualitativ beschreiben.

3.1.2 Oberflächenzustände

Da die Ladungsdichte der einzelnen Zustände gemäß des Blochschen Theorems (siehe Abschnitt 2.1) über den gesamten Festkörper gleichmäßig ausgeht ist, ist ein starker Einfluss einer Oberfläche auf diese Zustände nicht zu erwarten. Dennoch können unter bestimmten Umständen aus Festkörperzuständen neue elektronische Strukturen entstehen, die ausschließlich an die Existenz von Oberflächen gekoppelt sind [44]. Der Ansatz zur Beschreibung elektronischer Zustände in Festkörpern mit Blochwellen nach Gleichung (2.7) (für $z < \frac{a}{2}$) kann dahingehend abgeändert werden, dass bedingt durch die Oberfläche die Komponente des Wellenvektors senkrecht zu dieser nicht auf rein reelle Werte beschränkt sein muss. Es sind demnach auch Lösungen der Schrödingergleichung in der Form

$$\begin{aligned}\Psi_{\sigma, \vec{k}}(\vec{r}) &= \Psi_{\sigma, \vec{k}_{\parallel}}(x, y) \cdot \Psi_{\sigma, k_{\perp}}(z) \\ &= \Psi_{\sigma, \vec{k}_{\parallel}}(x, y) \cdot u_{\sigma, k_{\perp}}(z) e^{ipz} e^{qz}, \text{ für } z < \frac{a}{2}\end{aligned}\quad (3.4)$$

möglich. Hierbei wurde für die Senkrechtkomponente des Wellenvektors $k_{\perp} = p - iq$ gesetzt und die Wellenfunktion in der Ebene der Oberfläche $\Psi_{\sigma, \vec{k}_{\parallel}}(x, y)$ absepariert, welche in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt wird. Dadurch reduziert sich das Problem auf die Bestimmung der Zustandsfunktion $\Psi_{\sigma, k_{\perp}}(z)$ in einer Dimension. Während p somit die räumliche Oszillation der Zustandsfunktion beschreibt, wird durch $q > 0$ eine exponentielle Dämpfung des Zustandes in das Festkörpervolumen hinein verursacht. Da jenseits des Festkörpers ($z > \frac{a}{2}$) das zuvor beschriebene Potenzial des Vakuums anschließt, ergibt sich auch dort ein exponentieller Abfall der Zustandsfunktion, und der Zustand bleibt normierbar. Er ist daher an der Festkörperoberfläche lokalisiert und wird als Oberflächenzustand bezeichnet.

Oberflächenzustand nach dem NFE-Modell

Die zu den Wellenfunktionen gehörenden Energieeigenwerte können gemäß des in Abschnitt 2.2 vorgestellten NFE-Modells in einer Dimension nach Gleichung (2.13) bestimmt werden [45]. Es gilt also neben den reellen k -Werten auch die komplexen Wellenzahlen zu finden, für die die Energien reell werden. Man findet diese am Rand der Brillouinzone ($p = \frac{G}{2}$) und erhält

$$E_{1,2}(k = \frac{G}{2} - iq) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{G^2}{4} - q^2 \right) \pm \sqrt{|V_G|^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} qG \right)^2}. \quad (3.5)$$

Dies bedeutet, dass sich auch in der Bandlücke des unendlich ausgedehnten Festkörpers elektronische Zustände befinden können, deren Wellenfunktionen

sich durch

$$\Psi(z) = A \cdot e^{qz} \cos\left(\frac{G}{2}z + \delta\right) \quad (3.6)$$

beschreiben lassen. A ist hierbei ein noch zu bestimmender Normierungsparameter und δ eine Phasenverschiebung, die sich durch die Beziehung

$$\sin(2\delta) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \frac{G}{V_G} q \quad (3.7)$$

ergibt. Durch die Symmetriebetrachtungen für das obere und untere Band überzeugt man sich leicht, dass

$$\delta \in [0, +\frac{\pi}{2}] \quad \text{für} \quad V_G < 0 \quad (3.8)$$

$$\delta \in [-\frac{\pi}{2}, 0] \quad \text{für} \quad V_G > 0 \quad (3.9)$$

gilt.

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich mögliche Zustände in der Bandlücke der Festkörperzustände für unendlich viele komplexe Wellenzahlen $k = \frac{\pi}{a} - q$ mit $q \in [0, q_{max}]$. Welche dieser Zustände nach diesem Modell tatsächlich existieren, zeigt sich, wenn man die Anpassungsbedingung an der Oberfläche für ein Stufenpotenzial berücksichtigt. Dies wird anhand von Abb. 3.2 verdeutlicht. Diese Anschlussbedingung fordert einen stetig differenzierbaren Übergang der Wellenfunktion (Gleichung (3.6)) im Festkörper an die exponentiell abklingende Wellenfunktion im Vakuum. Durch den noch unbestimmten, freien Normierungsparameter A lässt sich die Stetigkeit immer erreichen. Die Differenzierbarkeit an der Oberfläche lässt jedoch nur für $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ genau eine Lösung für eine bestimmte Phasenverschiebung δ_0 und damit für ein bestimmtes q_0 zu. Im Fall von $V_{\frac{2\pi}{a}} < 0$ existiert kein Zustand in der Bandlücke, da die Anschlussbedingung hier nie erfüllt wird.

Das Coulombpotenzial zwischen zwei Atomkernen eines Festkörpers liegt oberhalb des Potenzials am Kernort, was zu einer (normalen) Bandlücke mit $V_G < 0$ führt und daher die Existenz von Oberflächenzuständen gemäß des hier aufgeführten Modells verhindern würde. Zu beachten ist hingegen, dass die Wechselwirkung von delokalisierten Leitungselektronen im Festkörper untereinander nicht vernachlässigt werden darf, und sie mit dem Coulombpotenzial der Atomkerne ein effektives Potenzial ausbilden, welches durchaus die Bedingung $V_G > 0$ erfüllen und eine sogenannte invertierte Bandlücke und Oberflächenzustände verursachen kann.

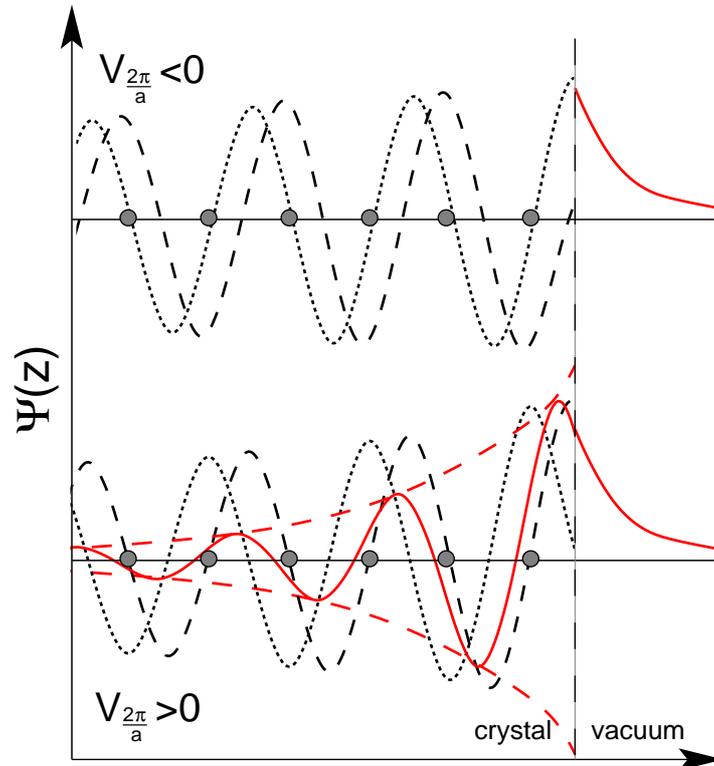


Abbildung 3.2: Anschluss der Wellenfunktion im Festkörper nach Gleichung (3.6) an die exponentiell abfallende des Vakuums. Die gestrichelte Linie gilt dabei für einen Zustand knapp oberhalb der unteren, die gepunktete für einen knapp unterhalb der oberen Kante der Bandlücke. Da für $V_{\frac{2\pi}{a}} < 0$ die Phasenverschiebung δ nur Werte von 0 bis $+\frac{\pi}{2}$ annimmt, findet sich kein Zustand, der die Differenzierbarkeit der Wellenfunktion bei $z = 0$ erfüllt. Potenziale mit $V_{\frac{2\pi}{a}} > 0$ hingegen ermöglichen Phasenverschiebungen δ zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und 0. Es gibt somit genau eine Zustandsfunktion (durchgezogene rote Linie) mit einem δ_0 und einer exponentiellen Dämpfungslänge q_0^{-1} , die der Anschlussbedingung gerecht wird.

Oberflächenzustand nach Shockley

Ein Beweis für die Entstehung einer invertierten Bandlücke und damit für die Existenz eines Oberflächenzustandes in dieser geht auf Arbeiten von I. Tamm [46] und W. Shockley [47] zurück. Letzterer untersuchte die elektronische Bandstruktur einer periodischen Anordnung von Atomkernen in einer Dimension mit einer Oberfläche in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a . Es konnte ausgehend von atomaren s - und p -Zuständen gezeigt werden, dass sich durch Annäherung benachbarter Atome in der (halbunendlichen) linearen Atomkette s - und p -Bänder ausbilden, die durch eine direkte Bandlücke voneinander getrennt sind. Mit weiterer Abnahme des Atomabstandes nimmt die Hybridisierungswechselwirkung der Bänder untereinander weiter

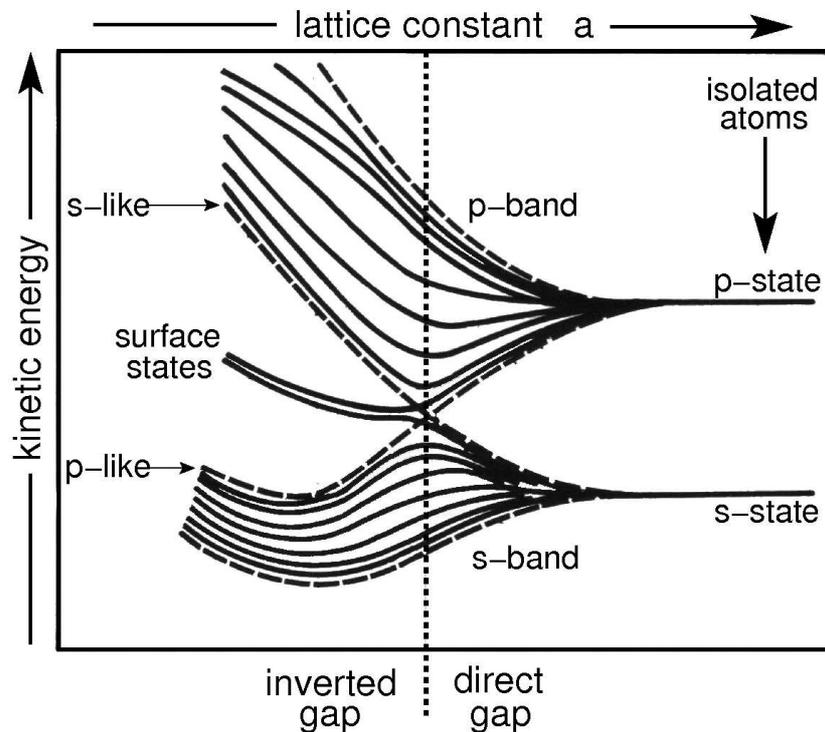


Abbildung 3.3: Ausbildung von Oberflächenzuständen nach Shockley [44, 47]. Mit Abnehmender Gitterkonstante entstehen aus s - und p -Zuständen von isolierten Atomen durch Hybridisierung Bänder, die sich schließlich kreuzen und eine invertierte Bandlücke verursachen. Ein (spinarteter) Shockley-Zustand spaltet sich von den Volumenbändern ab und liegt innerhalb dieser Energielücke.

zu, so dass sie sich kreuzen und schließlich eine invertierte Bandlücke mit Zuständen mit p -Charakter am unteren und s -Charakter am oberen Rand bilden. Dabei werden zwei (spinartete) Oberflächenzustände von den Bändern abgespalten, deren Energie im Inneren der Bandlücke liegt. In Abb. 3.3 ist das Ergebnis dieses Modells veranschaulicht.

Diese nach W. Shockley benannten Zustände treten demnach nur in den indirekten Bandlücken von delokalisierten Volumenzuständen auf, die einen starken Überlapp der Orbitale erlauben. Dies ist für die Leitungselektronen der Edelmetalle wie in Abschnitt 2.4 bereits vorgestellt der Fall. Das L -Gap am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone ist eine solche invertierte Bandlücke umgeben von Zuständen mit starkem p -Charakter am unteren und s -Charakter am oberen Rand. Auf der (111)-Oberfläche von Cu, Ag und Au sind demnach Shockley-Zustände in dieser Energielücke der Volumenzustände vorhanden [5–8].

Oberflächenzustände nach dem Phasenakkumulationsmodell

Wie aus dem oben beschriebenen NFE-Ansatz ersichtlich wird, liegt ein Schlüsselpunkt zur Beschreibung von Oberflächenzuständen in den Anpassungsbedingungen ihrer Wellenfunktion innerhalb des Festkörpers mit der im Vakuum. Hier setzen Echenique und Pendry [48] und weiterführende Arbeiten [2, 3, 49, 50] an, um Bedingungen für die Entstehung von Oberflächenzuständen zu ergründen.

Das dort vorgestellte Modell geht von Vielfachreflexion und -streuung von Wellen aus, die zwischen zwei Potenzialbarrieren stattfindet, und kann auf die an der Oberfläche vorherrschenden Potenzialverhältnisse übertragen werden. Eine dieser Barrieren wird durch das Vakuumpotenzial erzeugt, die Zweite aufgrund einer Bandlücke des Festkörpers, die das Eindringen von Elektronen in diesem Energiebereich in das Kristallvolumen verbietet. Ein Zustand mit der Energie E erfährt allgemein an einer Potenzialgrenze z_0 eine Phasenverschiebung um

$$\Phi = 2 \arctan\left(\frac{\Psi'(z_0)}{k\Psi(z_0)}\right), \quad (3.10)$$

wobei k die Wellenzahl außerhalb sowie $\Psi(z)$ und $\Psi'(z)$ die Lösung der Schrödingergleichung bzw. deren Ableitung im Inneren der Barriere beschreiben. Durch Aufsummation oder Akkumulation der Phasenverschiebungen am Festkörper- Φ_C und Oberflächenpotenzial Φ_B zu Φ_{tot} ergibt sich gerade dann ein an der Oberfläche gebundener Zustand, wenn die Bedingung

$$\Phi_{tot} = \Phi_C + \Phi_B = 2\pi n, n \in \mathbb{N}_0 \quad (3.11)$$

erfüllt wird, wobei n eine Quantenzahl bezeichnet[48]. Daher wird das Modell als *Phasenakkumulationsmodell* bezeichnet.

Eine Bestimmung der Phasenverschiebung aufgrund der Reflexion einer Elektronenwelle mit Energien innerhalb einer Bandlücke von Volumenzuständen erweist sich als schwierig. Unter Berücksichtigung der aus dem NFE-Modell genäherten Wellenfunktion gemäß Gleichung (3.6) lässt sich die Phasenverschiebung Φ_C nach Gleichung (3.10) bestimmen und man erhält [2]

$$\Phi_C(E_B) = 2 \arctan\left[\frac{\frac{G}{2} \tan\left(\frac{\pi}{2} + \delta\right) - q}{k}\right]. \quad (3.12)$$

Die Energieabhängigkeit ergibt sich sowohl durch die Wellenzahl k als auch durch q und δ nach den Gleichungen (3.5) und (3.7). Sie durchläuft mit zunehmender Energie von der Unter- zur Oberkante einer invertierten Bandlücke ($V_G > 0$) Zahlenwerte zwischen 0 und π . Oft hat es sich als praktikabel

erwiesen, die Phasenverschiebung aufgrund der Bandlücke des Festkörpers aus einer empirisch motivierten Formel

$$\Phi_C(E_B) = 2 \arcsin \sqrt{\frac{E_B - E_L}{E_U - E_L}} \quad (3.13)$$

zu bestimmen [38, 51, 52]. Hierbei bezeichnen E_L und E_U die untere bzw. obere Grenze der Energielücke.

Für ein durch einen Potentialsprung vom mittleren Festkörperpotenzial V_0 auf das Vakuumniveau V_{vac} angenähertes Oberflächenpotenzial lässt sich die Phasenverschiebung als Funktion der Energie analytisch bestimmen und man erhält

$$\Phi_B(E) = 2 \arctan \left(-\sqrt{\frac{V_{vac} - E_B}{E_B - V_0}} \right) \quad (3.14)$$

mit Zahlenwerten von $-\pi$ bis 0 für zunehmende Energie.

Für das Bildladungspotenzial aus Gleichung (3.3) ergibt sich eine Energieabhängigkeit der Phasenverschiebung nach [52, 53] zu

$$\Phi_B(E) = \pi \cdot \sqrt{\frac{\frac{1}{4} \frac{Ry}{\epsilon^2}}{(V_{vac} - E_B)}} - \pi \quad (3.15)$$

mit der Rydbergkonstanten Ry . Mit der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums $\epsilon = 1$ wird der Zähler unter der Wurzel zu $\approx 3.4 \text{ eV}$, wie oft in der Literatur angegeben [2, 38]. Zusätzlich kann die Position der Bildebene z_0 durch Hinzufügen des Terms $2kz_0$ noch mit berücksichtigt werden. Hieraus ergeben sich Phasenbeziehungen, die mit anwachsender Energie den gesamten Zahlenraum von $-\pi$ bis $+\infty$ abdecken.

Somit kann die Bedingungsgleichung für die Entstehung von gebundenen Zuständen an der Oberfläche nach Gleichung (3.11) nur für bestimmte Energien erfüllt werden, die jedoch — wie anhand von Abb. 3.4 für Cu(111) demonstriert — nur numerisch bestimmt werden können. Da die akkumulierte Phase unter Berücksichtigung eines Stufenpotenzials Zahlen $2n\pi = \Phi_{tot} \in (-\pi, \pi)$ annimmt, wird die Bedingung nur für $n = 0$ erfüllt, und es existiert unter dieser Annahme genau ein Oberflächenzustand. Dies stimmt also mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen aus den NFE-Betrachtungen überein. Benutzt man jedoch das plausiblere Bildladungspotenzial, so ergibt sich für die Gesamtphase $2n\pi = \Phi_{tot} \in (-\pi, +\infty)$, was zu einem unendlichen Satz von gebundenen Zuständen $n = 0, 1, \dots$ führt. In Anlehnung an das Potenzial, das für ihre Entstehung verantwortlich ist, bezeichnet man die Zustände mit $n \geq 1$ als *Bildladungszustände*, deren Energien sich in Form einer

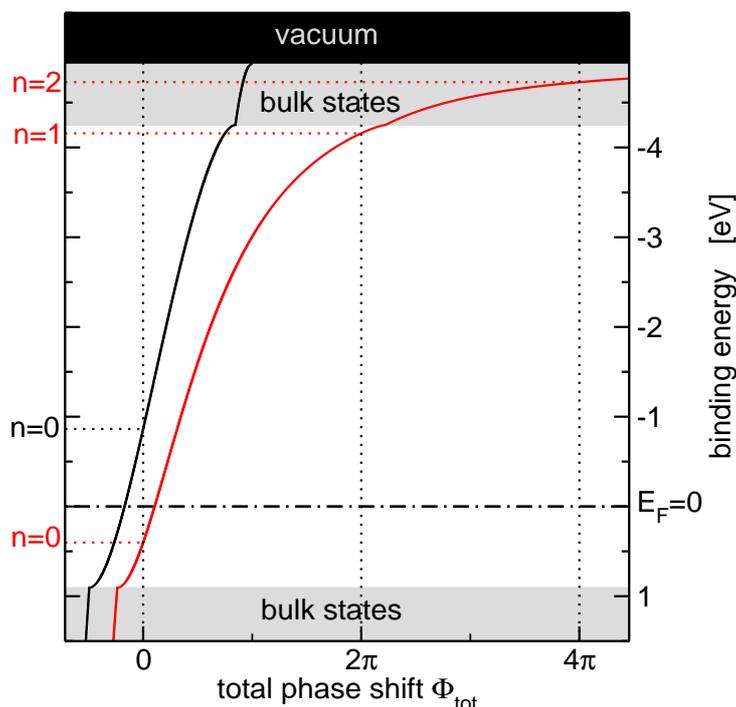


Abbildung 3.4: Phasenakkumulationsmodell für Cu(111) mit Stufen- (schwarz) und Bildladungspotenzial (rot). Während bei Letzterem nur die Phasenbedingung für $n = 0$ erfüllt wird und sich somit ein Oberflächenzustand ausbildet, ergeben sich für das Bildladungspotenzial unendlich viele Lösungen. Jedoch liegt neben dem Oberflächenzustand nur der Bildladungszustand $n = 1$ innerhalb der invertierten Bandlücke der Cu-Volumenzustände. Die Bindungsenergie E_B aller anderen nähern sich in Form einer Rydbergserie der Vakuumenergie V_{vac} an und resonieren mit Volumenzuständen. Die der Rechnung zugrunde liegenden Parameter für Cu(111) sind den Tab. 2.1 und 3.1 entnommen.

Rydbergserie dem Vakuumniveau nähern. Sie liegen daher weit oberhalb der Fermienergie E_F und sind folglich unbesetzt. Des Weiteren befinden sich in realen Festkörperoberflächen wie denen von Cu, Ag, und Au(111) nicht unbedingt alle Bildladungszustände innerhalb einer Bandlücke [1]. Aber auch der Oberflächenzustand selbst muss sich nicht zwingend in einer Energielücke ausbilden und steht z.B. bei Cu, Ag und Au(100) [54] in Resonanz mit Volumenbändern.

Bei den hier diskutierten Oberflächen liegt das L -gap teilweise deutlich unterhalb des Vakuumniveaus, so dass neben dem Oberflächenzustand nur der Bildladungszustand mit $n = 1$ innerhalb der Bandlücke entstehen kann. Im Falle von Au(111) befindet sich in der Energielücke gar kein Bildladungszustand. Alle Weiteren ($n \geq 2$) liegen oberhalb der Energielücke und resonieren mit den Zuständen des Volumens [1]. Abb. 3.4 zeigt das Ergebnis der Phasenakkumulation für Cu(111) mit einem Vakuumniveau von $V_{vac} = -4.94$ eV

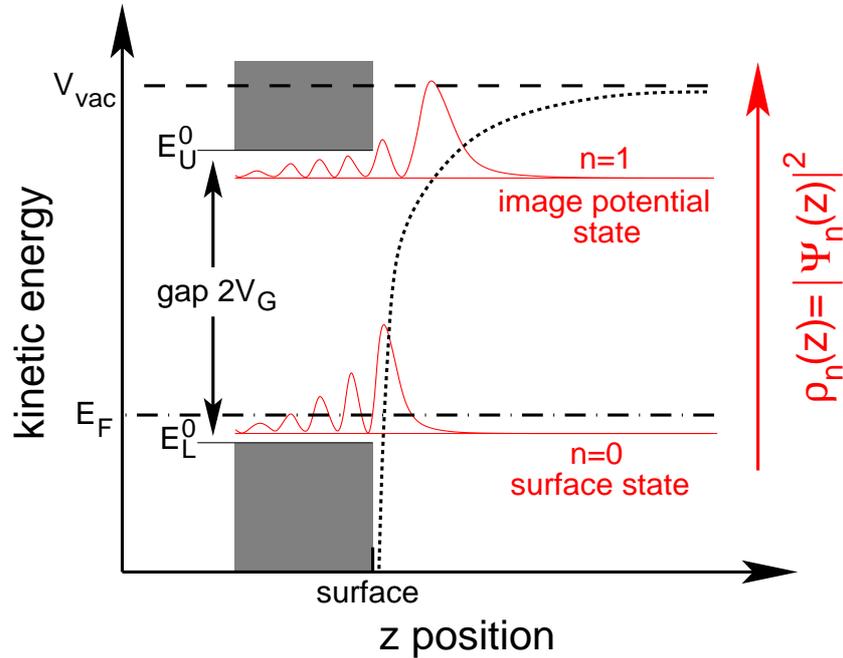


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zur Entstehung von Bild- und Oberflächenzustand von Cu(111) unter Berücksichtigung des Bildladungspotenzials (gepunktete Linie). Nur der Oberflächenzustand ($n = 0$) und der erste Bildladungszustand ($n = 1$) befinden sich innerhalb der Bandlücke $2V_G = |E_U^0 - E_L^0|$, die komplett unterhalb des Vakuumniveaus V_{vac} liegt. Während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho_0(z) = |\Psi_0(z)|^2$ (rot) des Oberflächenzustands oberhalb der Oberfläche nur für $z \rightarrow \infty$ verschwindet, besitzt die des Bildladungszustandes $\rho_1(z)$ eine echte Nullstelle. Die Bildladungszustände $n \geq 2$ liegen oberhalb von E_U und resonieren mit Volumenzuständen.

und einer Volumenbandlücke zwischen Bindungsenergien von $E_L^0 = 0.85$ eV und $E_U^0 = -4.25$ eV für Bildladungs- und Stufenpotenzial an der Oberfläche.

Abb. 3.5 zeigt schematisch die Ladungsdichte $\rho_n(z) = |\Psi_n(z)|^2$ eines Oberflächen- ($n = 0$) und Bildladungszustandes ($n = 1$) bei den jeweiligen Energien für den oben bestimmten Fall von Cu(111). Während der unbesetzte Bildladungszustand großes Gewicht jenseits der Festkörperoberfläche hat, liegt der Oberflächenzustand unterhalb der Fermienergie E_F und ist an der Oberfläche lokalisiert.

Die Beschreibung von Oberflächenzuständen nach dem Phasenakkumulationsmodell ist eine elegante Methode, qualitative Aussagen über ihre Entstehung zu treffen. Die Parameter, die ihre energetische Position bestimmen, sind einerseits durch die obere und untere Bandlückengrenze E_U und E_L des Festkörpers und andererseits durch das Vakuumniveau V_{vac} gegeben. Eine Reihe von Abänderungen des Modells, insbesondere die Beschreibung des genauen Potenzialverlaufs an der Oberfläche betreffend, erlauben eine exaktere

Bestimmung der Bildladungs- und Oberflächenzustände [49].

Da die Physik hinter dem Phasenakkumulationsmodell neben den Oberflächenzuständen in invertierten Bandlücken auch Bildladungszustände beschreibt und außerdem mit geringfügigen Änderungen auch auf Zustände in dünnen Filmen übertragbar ist, wird das Modell im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgenommen.

Im Gegensatz zu den über den gesamten Festkörper ausgedehnten Blochwellen ist die Ladungsdichte $\rho(z) = |\Psi(z)|^2$ der Oberflächenzustände abhängig von deren Dämpfungslänge $\frac{1}{2q}$, wie in Abb. 3.2 durch den exponentiellen Abfall der Wellenfunktion gezeigt, stark an der Oberfläche des Festkörperkristalls lokalisiert. Da $\text{Re}(k_{\perp}) = \frac{\pi}{a}$ konstant ist, zeigen Oberflächenzustände keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche. Sie sind jedoch parallel zu dieser wie zweidimensionale Blochzustände $\Psi_{\sigma, \vec{k}_{\parallel}}(x, y)$ zu behandeln. Aufgrund ihrer Lokalisierung an der Oberfläche eines Festkörpers dienen sie einerseits als Sonde, zur Bestimmung physikalischer und chemischer Prozesse an der Grenzfläche zu Adsorbaten [55–61]. Andererseits sind Elektronen der Oberflächenzustände selbst mit verantwortlich für das Adsorptionsverhalten [62–65], welches sich demnach durch gezielte Manipulation dieser Zustände beeinflussen lässt.

3.1.3 Spin-Bahn-Aufspaltung

Bis zu dieser Stelle konnte der Spincharakter der Valenzbandelektronen vernachlässigt werden. Obwohl die Volumenzustände trotz Einführung einer Oberfläche, wegen derer Delokalisierung über das gesamte Kristallvolumen, weiterhin größtenteils das translations- und inversionssymmetrische Potenzial $V(\vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{R})$ und $V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$ des Volumens sehen, ist diese Annahme für an einer Oberfläche lokalisierte Elektronenzustände nicht gerechtfertigt. Diese sehen ein Potenzial, welches die Translationsinvarianz des Wellenvektors entlang der Senkrechtkomponente k_{\perp} verloren hat und damit verbunden auch keine Inversionssymmetrie mehr aufweist. Letzteres hat zur Folge, dass die Spinentartung eines Oberflächenzustandes aufgehoben sein kann.

Auf den Übergang zur relativistischen Dirac-Gleichung, die zwanglos den Elektronenspin ergibt und die damit verbundenen Wechselwirkungen beschreibt, soll hier verzichtet werden. Stattdessen lassen sich relativistische Effekte wie die der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf skalarem Niveau auch mit der Schrödingergleichung und der NFE-Annahme behandeln [66, 67]. Hierzu

wird der Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator

$$H_{SOS} = \frac{\hbar^2}{4im_e^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V(\vec{r}) \times \vec{\nabla}) \quad (3.16)$$

$$= \frac{\hbar^2}{4m_e^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V(\vec{r}) \times \vec{k}) \quad (3.17)$$

mit den Pauli-Spinmatrizen $\vec{\sigma}$ eingeführt, der als Störoperator dem Festkörperpotenzial hinzuzufügen ist. Er lässt sich für den Fall eines sphärischen Problems mit $\vec{\nabla}V = \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr}$ sowie dem Spin- und Bahndrehimpulsoperator $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$ und $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$ umformen zu

$$H_{SOS} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{S} \times \vec{L}), \quad (3.18)$$

was dem aus der Atomphysik bekannten Spin-Bahn-Operator entspricht. Für inversionssymmetrische Potenziale verschwindet dieser Störoperator, da

$$\vec{\nabla}V(\vec{r}) = \vec{\nabla}V(-\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) \implies \vec{\nabla}V(\vec{r}) = 0, \quad (3.19)$$

und die Spinentartung bleibt erhalten.

Im Falle des Potenzials an der Oberfläche hingegen gilt zwar weiterhin $V(\vec{r}_{||}) = V(-\vec{r}_{||})$, aber durch den Inversionssymmetriebruch entlang der Oberflächennormalen z ergibt sich ein dazu paralleler Potenzialgradient $\vec{\nabla}V(\vec{r}) = \frac{dV}{dz} \vec{e}_z$, der die Spinentartung aufhebt. \vec{e}_z beschreibt dabei den Einheitsvektor entlang z -Richtung. Man erhält für den Operator der Spin-Bahn-Aufspaltung

$$H_{SOS} = \alpha_R \vec{\sigma} \cdot (\vec{e}_z \times \vec{k}) \quad (3.20)$$

mit dem Rashba-Parameter α_R , welcher proportional zum Potenzialgradienten $\frac{dV}{dz}$ ist. Somit erfährt der Oberflächenzustand eine spin- und k -abhängige Energieaufspaltung, und es ergeben sich Energieeigenwerte

$$E_{\circ, \ominus}(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) \pm \alpha_R |\vec{k}_{||}| \quad (3.21)$$

mit der Energie des Oberflächenzustandes ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Koppelung $E_0(\vec{k})$ und den unterschiedlichen Drehrichtungen des Elektronenspins \circ und \ominus . Für verschwindende Parallelkomponenten des Wellenvektors \vec{k} fallen beide Energieeigenwerte zusammen und die Spinentartung bleibt erhalten.

Das hier benutzte NFE-Modell ist zwar anwendbar, um die Entstehung der Spin-Bahn-Aufspaltung der Energieniveaus zu ergründen, jedoch unzureichend, um die richtigen Größenordnungen wiederzugeben. Vielmehr kann

mittels einfacher Abschätzungen gezeigt werden, dass der Potenzialgradient an der Oberfläche zwar nicht verschwindet, aber dennoch so kleine Werte annimmt, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung vernachlässigbar bleibt [66–68]. Dies wird auch ersichtlich, wenn man bedenkt, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung ursächlich auf Kernpotenziale zurückzuführen ist, diese im NFE-Modell aber nur als eine schwache Störung berücksichtigt werden. Eine andere Vorgehensweise, die auf dem tight binding-Modell aufbaut, und die Kernpotenziale und damit die intraatomare Spin-Bahn-Kopplung stärker berücksichtigt, wird eingehend in Ref. [68] diskutiert.

3.1.4 Struktur von Grenzflächen

Die in den letzten Abschnitten gemachten Annahmen zur Bestimmung von Oberflächenzuständen beruhen alleine auf der Einführung einer Oberfläche und der damit verbundenen Potenzialänderung. Vernachlässigt wurde dabei jedoch eine mögliche Veränderung der atomaren Struktur des Festkörpers in der Nähe der Oberfläche. Durch Beugungsexperimente an Oberflächen mit Hilfe langsamer Elektronen LEED (Low Energy Electron Diffraction) ist bekannt, dass eine Solche durchaus eintreten kann. Dabei kann eine Änderung der Position von Atomlagen senkrecht zur Oberfläche stattfinden. Aber auch die Oberflächenatome und selbst die aus tieferen Lagen können lateral andere Gitterplätze besetzen und eine Rekonstruktion der Oberfläche bewirken.

Ein Grund für diese Reorientierung wird am Beispiel eines Festkörpers mit kovalent gebundenen Kristallatomen deutlich. In einem Si-Kristall mit Diamantstruktur besitzt jedes Atom vier Nachbaratome, so dass jedes der vier ungepaarten Elektronen eines Einzelatoms seine Bindungen mit anderen absättigen kann. Auf der (111)-Oberfläche hingegen würde den Oberflächenatomen jeweils ein Bindungspartner fehlen. Die daraus resultierenden Verspannungen verursachen eine komplizierte Umorientierung der Atome in Oberflächennähe, was zu einer rekonstruierten (7×7)-Oberfläche führt und die Verspannungen reduziert [69, 70].

Auch bei den hier diskutierten (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Au entstehen — wenn auch kleinere — Verspannungen, die durch Relaxationen der ersten Atomlagen abgebaut werden. So zeigen LEED-Experimente an Cu(111) eine Änderung des Gitterabstandes der obersten Atomlage um -0.7% [71] im Vergleich zum Lagenabstand im Volumen in Übereinstimmung mit Rechnungen [72]. Für Ag und Au lassen sich die Relaxation zu -1.0% bzw. $+0.3\%$ [73, 74] bestimmen.

Im Gegensatz zu Cu und Ag lässt sich für Au ein weiterer Relaxationskanal beobachten, der der Verspannung durch die Oberfläche entgegenwirkt. So wird dort auf der (111)-Oberfläche eine laterale Verschiebung von Ato-

men und somit eine Oberflächenrekonstruktion beobachtet [75, 76]. STM-Messungen (Scanning Tunneling Microscopy) zeigen eine fischgrätenartige Struktur der Oberfläche [77]. Entlang einer der drei $\langle \bar{1}10 \rangle$ Richtungen ergibt sich eine atomare Verdichtung, und auf 22 Au-Atome in der zweiten Lage kommen 23 auf der Oberfläche. Es wird demnach eine $22 \times \sqrt{3}$ Überstruktur der obersten Au-Atome ausgebildet, die in drei Domänen vorliegt und entlang $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ der (ungestörten) Oberflächenbrillouinzone ausgerichtet ist. Die Oberflächenatome nehmen zu der darunterliegenden Lage in manchen Bereichen fcc-Plätze in anderen hcp-Plätze (hexagonal closed packed) ein. Da die dadurch verursachte Potenzialmodulation an der obersten Au-Lage nur wenige meV beträgt, kann der Einfluss der Rekonstruktion insbesondere auf Berechnungen der elektronischen Struktur an der Oberfläche oft vernachlässigt werden. Dennoch deuten einige experimentellen Befunde auf eine Beeinflussung der elektronischen Struktur durch die Oberflächenrekonstruktion hin [78]. So lässt sich die schwache Potenzialmodulation an der Au-Oberfläche als Störung betrachten, die sich auf die Dispersion des Oberflächenzustandes auswirkt, deren Beeinflussung sich gemäß des vorgestellten NFE-Modells beschreiben lässt.

3.2 Elektronische Zustände in dünnen Filmen

Durch Einführung einer zweiten Grenzfläche, die räumlich nahe der ersten liegt, entsteht ein dünner Film mit endlicher Ausdehnung entlang der Grenzflächennormalen. Die langreichweitige kristalline Struktur parallel zu dieser bleibt erhalten, senkrecht dazu erstreckt sich die Translationssymmetrie nur über die Dicke des Filmes $d = N \cdot a_{ML}$ und demnach über eine endliche Anzahl an Atomen. Hierbei bestimmt a_{ML} die Ausdehnung und N die Anzahl einzelner Atom- oder Monolagen (ML). Es kann sich daher eine Bandstruktur nur mit parallelen Wellenvektoren \vec{k}_{\parallel} ausbilden. Die Senkrechtkomponente k_{\perp} jedoch ist hier keine gute Quantenzahl und somit eine kontinuierliche Dispersionsrelation von Zuständen entlang dieser Richtung nicht bestimmbar. Vielmehr entstehen diskrete Energieniveaus, die sich erst mit zunehmender Filmdicke annähern und im Limes für unendlich dicke Schichten schließlich eine Bandstruktur auch mit senkrechter Wellenvektorkomponente k_{\perp} ausbilden. Wenn beide Grenzflächen mehrere Größenordnungen der Gitterkonstante des entsprechenden Festkörpers voneinander entfernt sind, so ist das Verhältnis der Atomanzahlen an den Grenzflächen zu der im Inneren des Filmes klein und die Beeinflussung beider Grenzschichten untereinander vernachlässigbar, weshalb sich ein solches System wie ein Festkörper mit einer einzigen Grenzfläche beschreiben lässt.

Elektronen in einem isolierten, wenige Atomlagen dicken Film lassen sich in einfacher Näherung wie Teilchen behandeln, die in einem symmetrischen Potenzialtopf oder Quantentrog (“quantum well”) eingesperrt sind, der durch die Oberflächenpotenziale begrenzt ist. Da sich ein solcher beidseitig von Vakuum begrenzter dünner Film im Experiment nicht realisieren lässt, muss er auf ein Substrat aufgebracht werden. Es handelt sich nunmehr um eine Adsorbatschicht zwischen Vakuum und Substrat. Elektronische Zustände dieser Grenzschicht sehen demnach die gleiche Umgebung wie Oberflächenzustände, weshalb sich einige Aussagen aus dem letzten Abschnitt auch auf die elektronische Struktur dünner Filme übertragen lassen. So lässt sich das oben vorgestellte Phasenakkumulationsmodell auch hier in erweiterter Form anwenden, wie im Folgenden erläutert wird.

3.2.1 Quantentrogzustände nach dem Phasenakkumulationsmodell

Nach Gleichung (3.11) liegt genau dann ein an der Grenze Substrat/Vakuum lokalisierter Zustand vor, wenn die gesamte aufsummierte Phase ein Vielfaches von 2π ergibt. Neben der Phasenverschiebung $\Phi_B(E_B)$, die eine Welle durch die Begrenzung an der Oberfläche durch das Oberflächenpotenzial erfährt, und der Verschiebung $\Phi_C(E_B)$ aufgrund der Reflexion an der Bandlücke des Substrates kommt ein weiterer Term hinzu, der die im adsorbierten Film akkumulierte Phase mit berücksichtigt. Man erhält demnach die verallgemeinerte Bedingung [38, 79] zur Entstehung eines zwischen Oberfläche und Substrat/Film-Grenzfläche lokalisierten Zustands gemäß

$$\begin{aligned}\Phi_{tot}(E_B) &= \Phi_C(E_B) + 2k_{\perp}(E_B)d + \Phi_B(E_B) \\ &= \Phi_C(E_B) + 2Nk_{\perp}(E_B) \cdot a_{ML} + \Phi_B(E_B) \\ &= 2\pi n.\end{aligned}\tag{3.22}$$

$k_{\perp}(E_B)$ ist die energieabhängige Wellenzahl eines Elektrons, welches in der Grenzschicht der Dicke d propagiert. Die Umkehrung $E_B(k_{\perp})$ spiegelt die Senkrechtdispersion eines Zustandes des unendlich ausgedehnten Festkörpers aus Filmmaterial wider. n ist eine Quantenzahl, die die Anzahl der Nulldurchgänge der Wellenfunktion innerhalb des Filmes angibt. Des Weiteren ist mit der Monolagenanzahl N eine neue Quantenzahl gegeben, die die Lösungen der Bedingungsgleichung (3.22) mitbestimmt.

Für die komplizierten Phasenverschiebungen an der Festkörper- und Oberflächenbarriere Φ_C und Φ_B nach Gleichung (3.13) und (3.15) sowie realistischen Dispersionen $E_B(k_{\perp})$ ist auch hier eine analytische Bestimmung der

Energieeigenwerte nicht mehr möglich und man ist auf numerische Lösungsstrategien angewiesen. Abb. 3.6a zeigt schematisch die graphische Lösung für elektronische Zustände in einer zwischen einem Substrat mit relativer Bandlücke (zwischen E_L und E_U) und dem Vakuum (mit Vakuumenergie V_{vac}) eingebetteten Grenzschicht. Dazu werden die Schnittpunkte der akkumulierten Phase im Film $2Nk_{\perp}a_{ML}$ (gestrichelte Linien) mit der Phase $2\pi n - \Phi_C - \Phi_B$ (durchgezogene Linien) bestimmt. Zur Ermittlung der Phase im Film wurde von der Senkrechtdispersion $E_B(k_{\perp})$ eines Volumenzustands zwischen E_B^* und E_L^* gemäß des NFE-Modells nach Gleichung (2.13) Gebrauch gemacht. Die durch die Quantenzahl $\nu = N - n$ gekennzeichneten Zustände (rote Punkte) sind demnach Lösungen der Phasenbedingung nach Gleichung (3.22) und werden allgemein als *Quantentrogzustände* (quantum well states) bezeichnet [80]. Solche Zustände mit Bindungsenergien außerhalb der Substratbandlücke (grauer Bereich) überlappen mit Volumenzuständen und werden oft auch als *Quantentrogresonanzen* [79] bezeichnet. Der Zustand $\nu = 0$ entspricht dem in den vorherigen Abschnitten diskutierten Oberflächenzustand. Selbst die Bildladungszustände lassen sich hier durch negative Quantenzahlen $\nu < 0$ beschreiben, wenn man die Phase $2Nk_{\perp}(E_B)a_{ML}$ im Film für Energien größer als die Bandkante bei E_L^* konstant fortsetzt (gepunktete Linie).

Die energetische Entwicklung der einzelnen Quantentrogzustände ($\nu = 1 \dots 4$) sowie des Oberflächenzustandes ($\nu = 0$) und der Bildladungszustände ($\nu = -1, -2$) mit der Monolagendicke der Grenzschicht N wird anhand von Abb. 3.6b ersichtlich. Mit jeder zusätzlichen Atomlage wird dem System ein neues Elektron der Grenzschicht zur Verfügung gestellt. Dies wird dadurch deutlich, dass sich bei Vergrößerung der Grenzschicht um eine weitere ML genau ein neuer Quantentrogzustand ausbildet. Für anwachsende Bedeckungen rücken die Zustände energetisch immer näher zusammen und bilden im Grenzwert $N \rightarrow \infty$ das Band des Grenzschichtfestkörper $E_B(k_{\perp})$.

3.2.2 Grenzen des Modells

In der obigen Diskussion wurde nicht berücksichtigt, dass die Phasenverschiebung durch das Oberflächenpotenzial Φ_B zusätzlich von der Filmdicke abhängt und somit sowohl eine Funktion der Bindungsenergie E_B als auch der Monolagenbedeckung N ist, so dass $\Phi_B = \Phi_B(E_B, N)$ gilt. Diese Lagenabhängigkeit wird ersichtlich, wenn man beachtet, dass die Austrittsarbeit der Oberfläche gerade bei geringen Bedeckungen mit der Filmdicke variiert [81, 82]. Eine damit verbundene Veränderung der energetischen Lage der Bildladungszustände mit der Bedeckung und ein zusätzlicher Einfluss auf den Oberflächenzustand und die Quantentrogzustände wird demnach in Abb. 3.6 nicht berücksichtigt. Erst bei dickeren Lagen N_0 ist eine Verände-

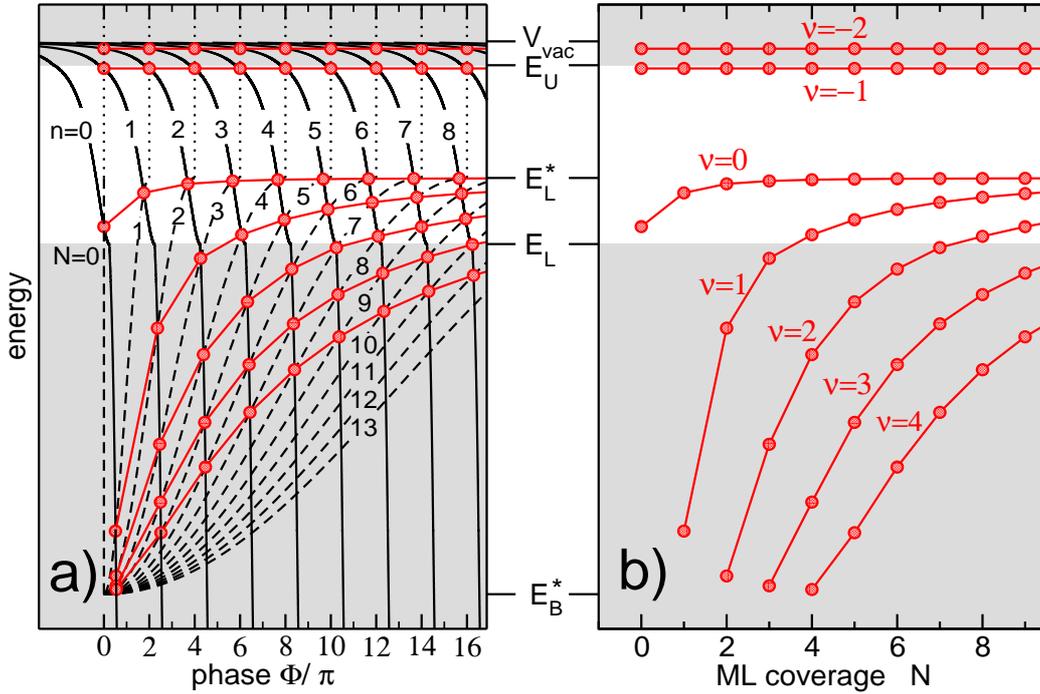


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung zur Entstehung von Zuständen in Grenzschichten nach dem verallgemeinerten Phasenakkumulationsmodell. (a) Aufgetragen ist die Energie als Funktion der Phase $2\pi n - \Phi_C - \Phi_B$ als durchgezogene und $2Nk_{\perp} \cdot a_{ML}$ als gestrichelte Linien. Die Schnittpunkte (rot) erfüllen demnach die Phasenbedingung nach Gleichung (3.22). Sie beschreiben die Quantentrogzustände, welche durch die Quantenzahl $\nu = n - N$ charakterisiert sind. Die Entwicklung der Bildladungszustände ($\nu = -1, -2$), des Oberflächenzustandes ($\nu = 0$) sowie der Quantentrogzustände ($\nu = 1 \dots 4$) mit der Bedeckung N ist in (b) veranschaulicht. Die Bandlücke des Substrates liegt zwischen E_L und E_U , das Vakuumniveau bei V_{vac} . E_B^* und E_L^* sind durch die Bandkanten des Grenzflächenfestkörpers bestimmt.

zung der Phasenverschiebung an der Oberflächenbarriere mit der Schichtdicke vernachlässigbar und $\Phi_B(E_B, N_0) \approx \Phi_B(E_B, N_0 + 1)$.

Ein weiterer hier vernachlässigter Punkt ist, dass sich eine neue Grenzfläche zwischen Substrat und Film sowie eine zwischen Film und Vakuum ausbilden und somit die Phasenverschiebungen $\Phi_{subs.-film}$ und $\Phi_{film-vac.}$ an den Filmbarrieren in der Bilanzgleichung (3.22) hinzugefügt werden müssen. Durch Akkumulation heben sie sich jedoch zu 0 auf und liefern damit zur Bestimmung der Energieeigenwerte der Quantentrogzustände keinen zusätzlichen Beitrag. An der Oberfläche der Adsorbatschicht lokalisierte Oberflächen- und Bildladungszustände hingegen sehen wegen der ihrer endlichen Dämpfungslänge neben der Barriere zum Vakuum nur die zum Film. Die Grenzfläche Film/Substrat spielt mit zunehmender Filmdicke eine immer geringere

Rolle. Dadurch werden gerade der Oberflächenzustand aber auch die energetisch höher liegenden Bildladungszustände durch die Phasenverschiebungen $\Phi_{film-vac.}$ und Φ_B bestimmt. So zeigt sich in Abb. 3.6b beispielsweise, dass sich der Oberflächenzustand ($\nu = 0$) mit zunehmender Schichtdicke N dem obersten Quantentrogzustand annähert und im Limes für $N \rightarrow \infty$ mit der Volumenbandkante bei E_U^* zusammenfällt. Ein unendlich ausgedehnter Film aus z.B. Cu, Ag oder Au mit einer Oberfläche entlang der (111)-Richtung hingegen zeigt einen energetisch von den Volumenbändern getrennten Oberflächenzustand innerhalb einer Bandlücke.

Dies zeigt, dass das vorgestellte, verallgemeinerte Phasenakkumulationsmodell für dünne Filme nach Gleichung (3.22) nur für Quantentrogzustände mit $\nu \geq 1$ zuverlässigere Aussagen über deren Bindungsenergien erlaubt. Prinzipiell sind aber Entwicklungen der Oberflächen- und Bildladungszustände von dünnen Filmen auch hier beschreibbar.

Das Phasenakkumulationsmodell wird in zahlreichen Dünnschichtsystemen erfolgreich angewendet, um die Entstehung und Entwicklung in Normalenrichtung zur Grenzschicht diskretisierter Zustände mit der Ausdehnung der Adsorbatschicht zu beschreiben [51, 79, 80, 83, 84]. Voraussetzung zur Untersuchung der Evolution von Quantentrogzuständen ist demnach ein van der Merve-Wachstum des Adsorbatfilms (Lage-für-Lage) über mehrere Monolagen hinweg, so dass die langreichweitige Ordnung der Oberflächenlage erhalten bleibt und Inselwachstum mit variierenden Inselgrößen und -höhen vermieden wird.

Häufig wird das Modell angewendet, um aus den Quantentrogzuständen und deren Evolution auf die k_{\perp} -Dispersion eines Zustandes des Festkörpervolumens zu schließen, aus denen heraus sie entstanden sind [79, 84]. Aber auch die Phasenverschiebung $\Phi_C(E_B) + \Phi_B(E_B)$, die ein Solcher erfährt, lässt sich bestimmen und erlaubt Aussagen über seine Lokalisierung innerhalb der Grenzschicht [85]. So ergibt sich aus Gleichung (3.22) und $\nu = N - n$ für die Senkrechtdispersion die Beziehung [86]

$$k_{\perp}(E_B) = \frac{\pi}{a_{ML}} \left(\frac{\nu_i - \nu_j}{N_j - N_i} + 1 \right) \quad (3.23)$$

und für die Phasenverschiebungen

$$\Phi_C(E_B) + \Phi_B(E_B) = 2\pi \frac{N_i \nu_j - N_j \nu_i}{N_j - N_i}. \quad (3.24)$$

Eine weitere Anwendung des Phasenakkumulationsmodells sei erwähnt, welches sich auch auf laterale Einsperrung von Elektronen beispielsweise auf

gestuften (vicinalen) Oberflächen übertragen lässt. So erfahren beispielsweise Oberflächenzustände auf vicinalem Au(111) und Cu(111) mit unterschiedlichen Terrassenbreiten Reflexionen und Phasensprünge an Stufenkanten, was zu einer eindimensionalen Diskretisierung des Zustandes senkrecht zu den Terrassenstufen führt [87, 88]. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich Systeme mit in zwei Dimensionen eingespernten elektronischen Zuständen diskutiert.

3.3 “slab layer”-Rechnungen

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur einer Oberfläche zwischen Vakuum und Substrat lassen sich auch die in Abschnitt 2.3 vorgestellten DFT-Rechnungen an unendlich ausgedehnten Festkörpern durch geeignete Modifikationen anwenden. Wie bereits dort diskutiert wird von der Translations-symmetrie im Kristall Gebrauch gemacht, um nicht alle Elektronen in der Größenordnung von 10^{23} berücksichtigen zu müssen. So lässt sich das Gesamtsystem einzig durch die Einheitszelle des Festkörperkristalls unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen beschreiben. An einer Grenzschicht hingegen ist diese Symmetrie senkrecht dazu gebrochen. Um dennoch DFT-Rechnungen an Systemen mit unendlich vielen Elektronen durchzuführen, muss an den periodischen Randbedingungen festgehalten werden. Um Oberflächen entlang einer definierten Richtung in der DFT zu berücksichtigen, wird hierzu die Einheitszelle des Festkörpers durch einen sogenannten “slab” ersetzt. Dieser setzt sich aus mehreren entlang der Oberflächennormalen aneinandergereihten Einheitszellen des Festkörpers und jeweils einer Vakuumschicht zusammen (siehe Abb. 3.7). Wählt man die Vakuumschichtdicke ausreichend groß, so besteht der slab aus einer neuen künstlichen Einheitszelle, die einen Film mit zwei Oberflächen simuliert. Somit ist man in der Lage, die periodische Randbedingung aufrecht zu erhalten und die elektronische Struktur, die die Festkörperoberfläche simuliert, mittels DFT zu bestimmen (“slab layer”-Rechnungen). Je größer der Abstand beider Oberflächen im slab und je größer der Vakuumbereich gewählt wird, desto eher kommt das System der Beschreibung eines Festkörpers mit zwei Oberflächen nahe. Jedoch wächst mit der Anzahl der Atome und damit der Elektronen in einem solchen slab die Rechenzeit zur Bestimmung der Bandstruktur mit der dritten Potenz, so dass ein akzeptabler Mittelweg eingeschlagen werden muss. Eine Modellierung eines Festkörpers mit nur einer einzigen Oberfläche ist wegen der für die DFT-Rechnungen notwendigen periodischen Randbedingung nicht möglich. Die gegenseitige Beeinflussung beider Oberflächen untereinander kann nur durch eine ausreichend große Lagenanzahl und ei-

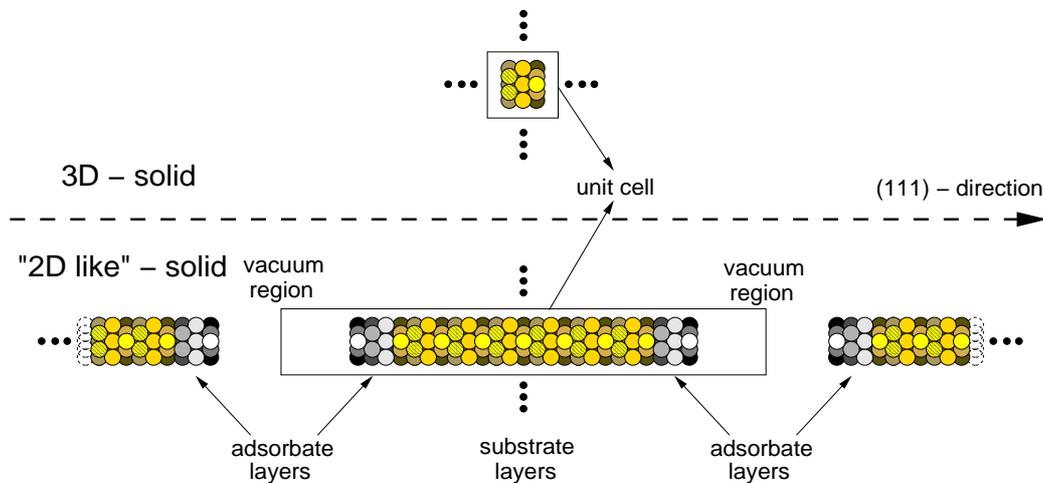


Abbildung 3.7: Slab-Konstruktion zur Modellierung eines Festkörpers mit Oberflächen entlang der (111)-Richtung. Nur eine große Einheitszelle entlang der Oberflächennormalen mit vielen Substratlagen und großer Vakuumbereich gewährleistet eine ausreichend gute Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen mittels DFT-basierter slab layer-Rechnungen. Eine Adsorbatschicht auf beiden Substratoberflächen kann ebenfalls berücksichtigt werden.

nem dicken Vakuumbereich minimiert werden [89–91]. Festzuhalten bleibt, dass alle sich aus slab layer-Rechnungen ergebenden Zustände Quantentrogzustände sind, da alle Elektronen in dem endlichen slab lokalisiert sind. Eine Trennung von Oberflächen- und Volumenzuständen ist daher prinzipiell nur im Vergleich der aufwendigen und rechenintensiven slab layer-Rechnungen mit DFT-Rechnungen am unendlich ausgedehnten Festkörper möglich.

Um eine Grenzschicht zwischen Substrat und Vakuum zu simulieren, muss zusätzlich auf beiden Seiten des slabs die jeweilige Anzahl der Adsorbatmonolagen aufgebracht werden. Zu beachten ist hier, dass gegebenenfalls die neue Einheitszelle auch lateral zur Grenzfläche vergrößert werden muss, wenn die Überstruktur der Adsorbatlage dies verlangt, was die Anzahl der Atome im slab und damit die Rechenzeit erneut erheblich vergrößert. Mögliche Oberflächenrelaxationen in Normalenrichtung lassen sich, wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, auch hier behandeln.

Abb. 3.8 zeigt die resultierende Bandstruktur einer solchen slab layer-Rechnung am Beispiel von Cu(111). Der slab besteht aus 19 Monolagen Cu umgeben von einer $20 \text{ bohr} \approx 10.58 \text{ \AA}$ großen Vakuumbereich. $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} sind die Hochsymmetriepunkte der hexagonalen Oberflächenbrillouinzone. Man erhält diskrete Zustandsbänder, die den Quantentrogzuständen des Cu-slabs entsprechen, aus denen heraus die Volumenbänder des Festkörpers entstehen. Zusätzlich tauchen in manchen Bandlücken Zustände auf, die den

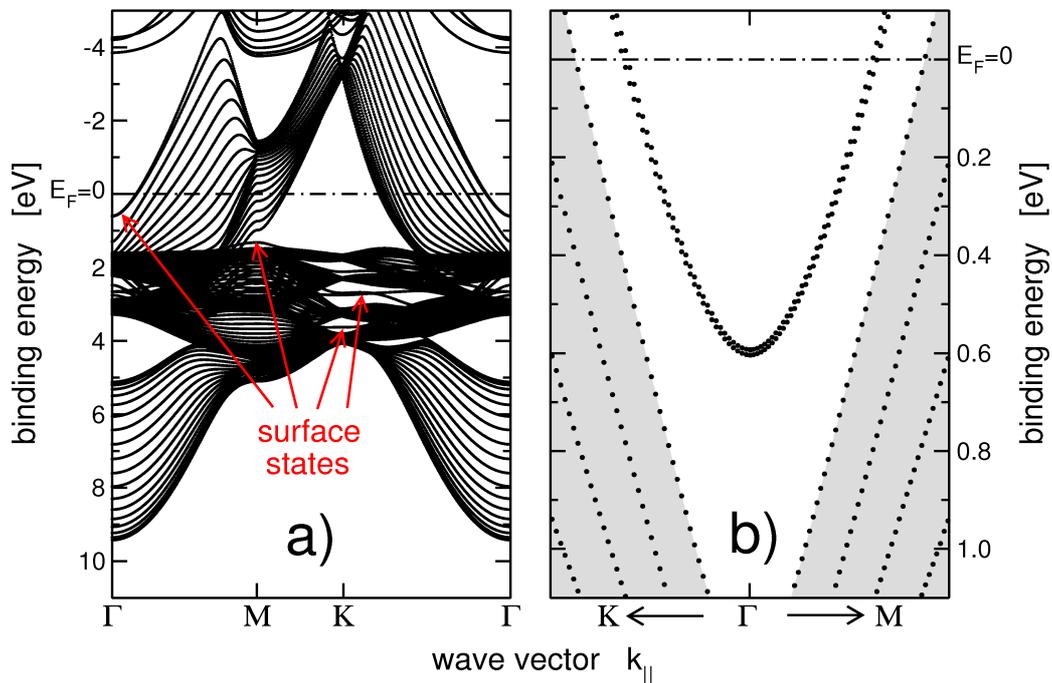


Abbildung 3.8: DFT-Rechnungen zur Bandstruktur eines 19 ML slabs von Cu(111). (a): Neben den Quantentrogzuständen, die die Volumenbänder des Cu bilden (vgl. Abb. 2.2b), entstehen in den Bandlücken Oberflächenzustände. (b): Zoom an die Fermienergie E_F in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punktes. Im L -Gap (weißer Bereich) der Volumenzustände liegen zwei Shockley-Zustände, deren Existenz auf die zwei simulierten Oberflächen im slab zurückzuführen ist.

Oberflächenzuständen zuzuordnen sind. Der rechte Teil der Abbildung zeigt einen Zoom an die Fermienergie E_F in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes. Zu sehen ist die durch sp -artige Volumenbänder umgebene Bandlücke (L -Gap) sowie zwei in dieser liegende Oberflächenzustände. Die Tatsache, dass es sich um zwei Zustände handelt ist ein Artefakt der Rechnung und liegt darin begründet, dass im slab zwei Oberflächen berücksichtigt werden, deren Einfluss aufeinander — wie oben bereits angedeutet — nicht verschwindet. Somit entstehen auch zwei Oberflächenzustände, deren energetische Differenz mit zunehmender Lagenanzahl im slab verschwindet [90–92]. Abb. 3.9 verdeutlicht dieses Verhalten am Beispiel des Shockley-Zustandes von Au(111). Erst eine Slabgröße von 23 Au-Lagen reduziert den Einfluss beider Oberflächen aufeinander, und die Energiedifferenz beider Oberflächezustände bei $k_{\parallel} = 0$ unterschreitet einen Wert von 6 meV.

Slab layer-Rechnungen an Festkörperoberflächen- und grenzflächen sind Bestandteil vieler theoretischer Untersuchungen. So geben sie beispielsweise Auskunft über Bindungslängen und -energien verschiedener Adsorbate

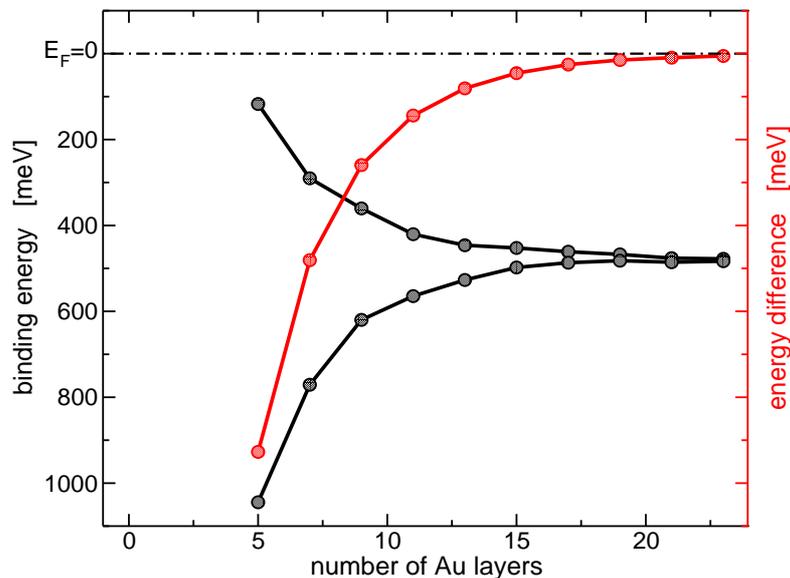


Abbildung 3.9: Maximale Bindungsenergie der Shockley-Zustände (schwarz) aus DFT-basierten slab layer-Rechnungen an Au(111) in Abhängigkeit von der Anzahl der Au-Lagen. Die gegenseitige Beeinflussung der Oberflächen im slab nimmt mit ihrer Entfernung zueinander ab. Bei 23 Lagen Au reduziert sich die energetische Differenz beider Oberflächenzustände (rot) auf unter 6meV. Beide Zustände fallen im Limes unendlich dicker slabs zusammen.

auf unterschiedlichen Substratoberflächen. Zur Untersuchung von dynamischen Prozessen sind sie jedoch ungeeignet, da sie ausschließlich den Grundzustand eines Systems am absoluten Nullpunkt der Temperaturskala bestimmen. Auch Anregungen, die die Funktionalität einer Festkörperoberfläche bestimmen, können durch sie nicht beschrieben werden. An diesem Punkt knüpfen Erweiterungen der DFT wie z.B. die Time Dependant TD-DFT an [93, 94], die Zeitabhängigkeiten mit berücksichtigt. Auch ein direkter Vergleich mit experimentellen Messmethoden zur elektronischen Struktur wie beispielsweise der Photoelektronenspektroskopie ist nur bedingt erlaubt, da letztere stets Anregungen des elektronischen Systems messen und somit nicht den statischen Grundzustand bestimmen. Dennoch liegt die Basis zum Verständnis der Funktionalität stets in der Kenntnis der Grundzustandsstruktur.

Somit sind die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der elektronischen Struktur von den in dieser Arbeit diskutierten Grenzschichten gelegt. Im folgenden Kapitel soll mit der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie eine Messmethode vorgestellt werden, die einen experimentellen Zugang zu elektronischen Zuständen unterhalb der Fermienergie E_F ermöglicht.

Kapitel 4

Experimenteller Zugang

4.1 Winkelaufgelöste

Photoelektronenspektroskopie — ARPES

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) oder auch kurz PhotoEmission(PE) ist eine Methode zur Messung elektronischer Strukturen in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen. Sie geht auf den erstmals von Hertz [95] und Hallwachs [96] beobachteten und in einer 1904 mit dem Nobelpreis honorierten Arbeit [97] von Einstein erklärten Photoeffekt zurück. Zur ausführlichen Geschichte der Photoemission sei auf Ref. [98] verwiesen. Die Energiebilanzgleichung beim Photoeffekt ergibt sich zu

$$h\nu = |E_B| + \phi + E_{kin}. \quad (4.1)$$

ν bezeichnet dabei die Frequenz der anregenden Photonen und ϕ die Austrittsarbeit des Materials. Durch die Messung der kinetischen Energie E_{kin} des Photoelektrons ist es daher möglich, die Bindungsenergie E_B des elektronischen Zustandes, aus dem es emittiert wurde, zu bestimmen. Man hat also einen direkten Zugang zur (besetzten) Zustandsdichte der Elektronen $DOS(E_B)$. Je nach Energie der einfallenden Photonen differenziert man die PES in UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) mit Anregungsenergien $h\nu \leq 100$ eV und XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Letztere ist auch unter dem Begriff ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt, da sie durch Messungen der Rumpfniveaus auf die chemische Zusammensetzung der Probe schließen lässt und daher u.a. als Methode zur stöchiometrischen Analyse in der Festkörperchemie Anwendung findet. Da die Austrittstiefe der Photoelektronen aus dem Festkörper nur wenige Ångström beträgt, ist die PES nur sensitiv auf Zustände mit hoher (lokaler) Zustandsdichte in der Nähe der Oberfläche.

Untersucht man des Weiteren die Austrittswinkel (hier Polarwinkel ϑ und Azimutalwinkel φ), unter denen ein Photoelektron eine einkristalline Festkörperoberfläche zum Vakuum hin verlässt, so lässt sich — unter Vernachlässigung des Photonenimpulses — auch der Impuls des Elektrons im Festkörper und damit dessen Wellenvektor \vec{k}^i bestimmen. Man bezeichnet daher diese im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich angewandte Messmethode als winkelaufgelöste Photoemission ARPES (Angular Resolved PES). Für die Wellenvektorkomponenten parallel zur Festkörperoberfläche mit der Normalen in z -Richtung gelten die Beziehungen

$$k_x^i = k_x^{vac} = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin(\vartheta) \cos(\varphi) \quad (4.2)$$

$$k_y^i = k_y^{vac} = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin(\vartheta) \sin(\varphi). \quad (4.3)$$

Aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz an der Festkörperoberfläche ist die Senkrechtkomponente k_\perp keine Erhaltungsgröße, so dass $k_\perp^i \neq k_\perp^{vac}$ gilt. Nur unter der Annahme einer freien Elektronenendzustandsparell mit Bandminimum bei Bindungsenergie E_0 kann die Senkrechtkomponente des Wellenvektors im Festkörper bestimmt werden zu

$$k_\perp^i = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} \cos^2(\vartheta) + V_{in}} \quad (4.4)$$

mit dem inneren Potenzial V_{in} , für dessen Bestimmung man auf weiterführende Experimente wie z.B. LEED oder theoretische Rechnungen angewiesen ist. Im Photoemissionsprozess ist k_\perp keine gute Quantenzahl, und die Messung der Senkrechtdispersion eines Zustandes im Festkörper bei einem festem \vec{k}_\parallel ist also nur bei bekanntem Photoemissionsendzustand und variabler Photonenenergie möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Experimente mit Laborlichtquellen durchgeführt, die keine Durchstimmung der Photonenenergie erlauben. Eine direkte Bestimmung der Senkrechtdispersionen $E_B(k_\perp)$ von elektronischen Bändern im kristallinen Festkörper war demnach nicht möglich, wegen der Zweidimensionalität der hier untersuchten Grenzschichtzustände aber auch nicht notwendig.

Man erhält also aus den hier diskutierten ARPES-Experimenten einen Datensatz mit der zur Anzahl der emittierten Elektronen proportionalen Photoemissionsintensität I als Funktion ihrer Bindungsenergie E_B und der Komponenten ihres Wellenvektors parallel zur Oberfläche k_x und k_y . Zur Auswertung des PES-Experimentes werden entweder Energieschnitte $I_{\vec{k}_\parallel}(E_B)$ durch den Datensatz bei festen \vec{k}_\parallel (EDC, Energy Distribution Curve) oder Schnitt-

te entlang einer \vec{k}_{\parallel} -Richtung $I_{E_B}(\vec{k}_{\parallel})$ bei fester Bindungsenergie E_B (MDC, Momentum Distribution Curve) herangezogen.

Das gemessene Photoemissionsspektrum lässt sich unter Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer τ des (Loch-) Endzustandes durch Vielteilchenwechselwirkungen [99, 100] oft ausreichend durch ein mit der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E_B, T)$ multipliziertes Lorentz-Profil beschreiben, dessen Maximumposition der (renormierten) Einteilchenbindungsenergie entspricht. Die Linienbreite Γ (FWHM) ist in zweidimensionalen Systemen und bei kleinen Emissionswinkeln direkt mit der Lochlebensdauer $\Gamma = \hbar/\tau$ verknüpft. Die Gesamtintensität ist proportional zum Quadrat des PES-Übergangsmatrixelementes von Anfangs- zu Endzustand. Die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E_B, T)$ berücksichtigt, dass ausschließlich Zustände unterhalb, aber auch thermisch besetzte knapp oberhalb der Fermienergie E_F für das Photoemissionsexperiment zugänglich sind. Für eine detailliertere Diskussion über die exakten Linienformen in der PES und die damit einhergehenden Zerfallskanäle des Endzustandes durch Quasiteilchenwechselwirkungen sei auf weiterführende Literatur verwiesen [18].

4.2 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten PES-Experimente wurden unter Hochvakuum bei einem Basisdruck zwischen $4 \cdot 10^{-11}$ mbar und $4 \cdot 10^{-10}$ mbar mit zwei hochauflösenden Photoelektronenspektrometern von *VG Scienta* (Schweden) des Typs *Scienta SES 200* und *Scienta R 4000* durchgeführt. Die Spektrometer bestehen jeweils aus einem aufwändigen Linsensystem zur Abbildung der von der Probe emittierten Elektronen auf den Eintrittsspalt eines Halbkugelanalysators, der die Energieselektion ermöglicht. Abhängig vom gewählten Messmodus erlauben die Linsensysteme der Spektrometer eine Paralleldetektion der aus einer Probenoberfläche emittierten Elektronen innerhalb eines Winkelbereichs von bis zu $-15^\circ < \Theta < +15^\circ$, so dass am anderen Ende des Analysators durch einen zweidimensionalen Vielkanal-detektor gleichzeitig Austrittswinkel und kinetische Energien der Elektronen über einen gegebenen Bereich gemessen werden können.

Als Lichtquelle diente eine mit Mikrowellen betriebene VUV-Heliumgasentladungslampe, die — abhängig vom Elektronenübergang — unterschiedliche Photonenenergien erzeugt. Hier wurde hauptsächlich von den durch ein Reflexionsgitter monochromatisierten Photonen der intensiven He I_α -Linie im UV-Bereich ($h\nu = 21.23$ eV) Gebrauch gemacht. Messungen mit der ebenfalls vorhandenen monochromatisierten Röntgen-Quelle (Al K_α : 1486.6 eV) dienten ausschließlich der Charakterisierung der Probenqualität mittels ES-

CA. Der Druck stieg während einer Messung bei gezündeter UV-Quelle wegen des unvermeidbaren He-Zuflusses an, jedoch nicht über $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Das Energieauflösungsvermögen beider Spektrometer unter Einbeziehung der dopplerverbreiterten Anregungsenergie von He I $_{\alpha}$ konnte für die hier durchgeführten Messungen zu $\Delta E \lesssim 5$ meV bestimmt werden. Die Winkelauflösung lag bei $\Delta\Theta \approx 0.3^\circ$ [100].

Die Proben sind auf einem Probenhaltersystem montiert, welches ermöglicht, sie zwischen Einfuhrschleuse, Präparations- und Hauptkammer zu transferieren. In der Hauptkammer, in der die PES-Experimente durchgeführt werden, wird die Probe von einem Probenaufnehmer unterhalb des Spektrometers übernommen. Dieser Probenaufnehmer ist auf einem regelbaren He-Durchflusskryostaten aufgebracht, der es erlaubt, die Probenoberfläche auf Temperaturen bis unter 10 K abzukühlen. Des Weiteren erlaubt ein Manipulator die Positionierung der Proben in den Fokuspunkt von Photonenquelle und Spektrometer. Neben der Justage entlang der drei Raumrichtungen erlaubt er zusätzlich eine Verkippung der Probenoberfläche senkrecht zur Eintrittsspalttrichtung um einen Tiltwinkel γ im Winkelbereich $-70^\circ < \gamma < +70^\circ$. Dadurch lässt sich ein Teil des Halbraumes oberhalb der Probenoberfläche abbilden, um somit aus Θ und γ auf den Polar- und Azimutalwinkel ϑ und φ zu schließen und folglich den Wellenvektor parallel zur Oberfläche \vec{k}_{\parallel} zu bestimmen.

4.3 Probenpräparation

Die hier verwendeten einkristallinen Edelmetallsubstrate Cu, Ag und Au(111) wurden von der Firma *MaTecK* hergestellt. Deren polierte Oberflächen weisen eine Rauigkeitstiefe $< 0.03 \mu\text{m}$ auf. Nach dem Einschleusen in die Präparationskammer des Vakuumsystems durchlaufen sie mehrere Standard-Sputter/Heiz-Zyklen [8, 101], um chemisch saubere und langreichweitig geordnete Oberflächen zu gewährleisten, deren Qualität mittels ESCA und LEED experimentell überprüft wurden. Als ein weiteres und sehr sensibles Kriterium für hohe Oberflächenqualität hat sich die Bindungsenergie und Linienbreite des Oberflächenzustandes im Photoemissionsspektrum herausgestellt, welche entsprechend möglichst große bzw. kleine Werte annehmen [101, 102]. Die Temperatur der Probenoberflächen konnte während der Elektronenstoßheizung sowohl pyrometrisch als auch über Thermoelemente kontrolliert werden. Während des Ausheilprozesses lag die Oberflächentemperatur von Cu und Ag(111) um 700°C , bei Au(111) jedoch meist niedriger (500°C), um ein deutlicheres Ausbilden der Fischgrätenrekonstruktion der Oberfläche zu gewährleisten [81, 103].

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

5.1 Oberflächenzustände der Edelmetalle

Die experimentelle Bestätigung der Existenz der von der Theorie vorhergesagten Shockley-Zustände auf den (111)-orientierten Edelmetalloberflächen geht auf Photoemissionsmessungen von Gartland *et al.* [4] und Heimann *et al.* [5] zurück. Die in den letzten Jahrzehnten stetig gesteigerte Leistungsfähigkeit von Elektronenspektrometern insbesondere in Winkel- und Energieauflösung ($\Delta E \approx 360 \mu\text{eV}$ [104]), ermöglichte eine genauere Bestimmung des annähernd perfekten parabolischen Dispersionsverlaufs [6–8], dessen Parameter durch die maximale Bindungsenergie E_B^0 und die effektiven Bandmasse m^* bzw. den Fermivektor k_F bestimmt werden. Geringfügige Abweichungen von der parabolischen Dispersion bei großen Wellenvektoren $k_{\parallel} > k_F$ [105] und auch in der Nähe der Fermienergie E_F [14] können hier vernachlässigt werden.

Abb. 5.1 zeigt die gemessene Banddispersion für Cu, Ag und Au(111) in einer Graustufendarstellung der PE-Intensität als Funktion von Bindungsenergie E_B und Wellenvektor k_{\parallel} entlang der $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Die Intensität wurde so skaliert, dass auch schwache Strukturen deutlich werden, die sich aus dem Rauschen hervorheben. So sind die von Volumenzuständen umgebenen L -gaps (helle Bereiche) deutlich zu erkennen. Die Oberflächenzustände dispergieren von Normalemission $k_{\parallel} = 0$ ausgehend über das Fermienergielevel E_F , was zu einer zylindrischen Fermifläche mit Radius k_F führt. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Dispersion im Rahmen der experimentellen Energie- und Winkelaufklärung annähernd unabhängig von der Messrichtung im k -Raum der Oberflächenbrillouinzone ist. Die Zustandsdichte $\text{DOS}(E_B)$ (Density Of States) des zweidimensionalen Zu-

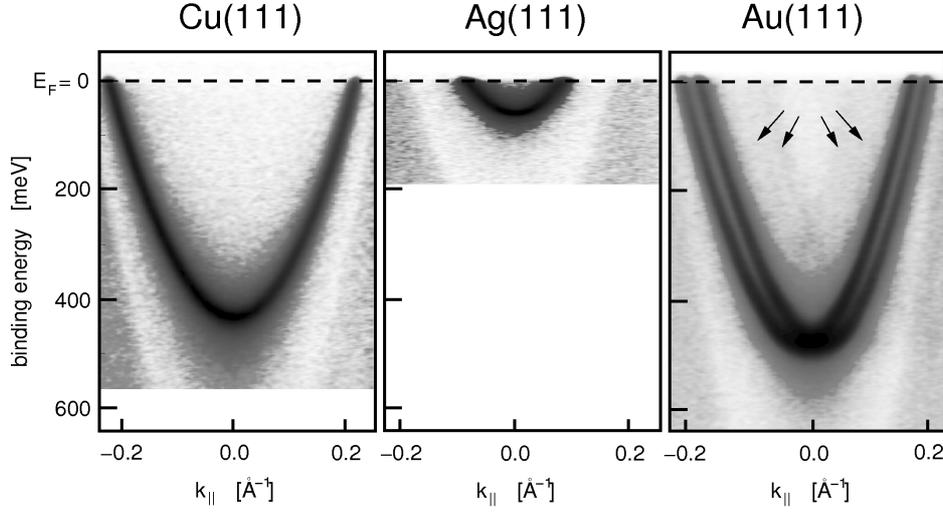


Abbildung 5.1: Graustufendarstellung der PE-Intensität der Oberflächenzustände von Cu, Ag und Au(111) als Funktion der Bindungsenergie E_B und des Wellenvektors $k_{||}$ entlang $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ bei $T = 30$ K. Die parabolisch dispergierenden Zustände liegen in den Bandlücken (helle Bereiche) von Volumenzuständen. Der Au-Oberflächenzustand zeigt eine durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufene Aufspaltung. Die Pfeile deuten auf zusätzliche, wenig intensive Strukturen, die auf oberflächenrekonstruktionsbedingte Rückfaltungen hinweisen.

standsbandes ist demnach direkt mit der effektiven Bandmasse m^* nach

$$\text{DOS}(E_B) = 2 \frac{m^*}{2\pi\hbar^2} \Theta(E_B^0 - E_B) \quad (5.1)$$

verknüpft, wobei $\Theta(E_B)$ die Heaviside-Stufenfunktion beschreibt. Der Vorfaktor 2 berücksichtigt dabei die Spinartung.

Im Fall des Shockley-Zustandes von Au(111) zeigt sich eine charakteristische (Rashba-) Aufspaltung der Parabel, welche durch die hier starke Spin-Bahn-Kopplung in Kombination mit dem Inversionssymmetriebruch an der Oberfläche verursacht wird (siehe Abschnitt 3.1.3). Diese Aufhebung der Spinartung äußert sich in den Photoemissionsmessungen durch zwei identische, jedoch vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt um $\pm\Delta k_{||}/2$ verschobene Zustandsparabeln. Dies ist auf eine linear mit $k_{||}$ anwachsende Aufspaltung in der Energie nach Gleichung (3.21) mit dem Rashba-Parameter $\alpha_R = \frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta k_{||}$ zurückzuführen. Folglich ergeben sich im Falle des Au-Oberflächenzustandes zwei Fermivektoren $k_F^{1,2}$ und zwei zylindrische Fermiflächen mit rotierender Spinausrichtung [66, 67, 106].

Auch die Oberflächenzustände von Cu und Ag(111) lassen eine Aufspaltung der Zustandsparabel erwarten. Hier ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung wegen der kleineren Atommassen dieser Edelmetalle jedoch um mehr als eine

	E_B^0 [meV]	m^*/m_e	k_F [\AA^{-1}]	α_R [meV/ \AA^{-1}]
Cu(111)	434	0.43	0.222	≈ 0
Ag(111)	62	0.42	0.082	≈ 0
Au(111)	479	0.260	0.169/0.193	350

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Parameter der Oberflächenzustände der Edelmetalle bei jeweils $T = 30$ K. E_B^0 beschreibt die Bindungsenergie des jeweiligen Zustandes am Bandminimum. m^* ist die effektive Bandmasse. Der Wellenvektor k_F beschreibt den Kreuzungspunkt des Oberflächenzustandes mit der Fermienergie E_F . Im Falle des Au(111) existieren wegen der Spin-Bahn-Aufspaltung, die durch den Rashba-Parameter α_R bestimmt ist, zwei Fermivektoren.

Größenordnung kleiner [81, 106, 107]. DFT-Rechnungen zum Oberflächenzustand von Ag(111) ergeben ein $\Delta k_{\parallel} = 0.0013 \text{ \AA}^{-1}$, was bei Photonenenergien der He I_{α} -Strahlung einem Winkel von 0.035° entspricht und somit auflösungsbedingt dem Experiment verborgen bleibt [106].

In Abb. 5.1 sind die Dispersionsparameter der Shockley-Oberflächenzustände von Cu, Ag, Au(111) zusammengefasst. Sie wurden aus den ARPES-Daten von Abb. 5.1 durch Auswertung einzelner EDCs und MDCs ermittelt.

Die Bandmasse m^* der Oberflächenzustände liegt zwischen den Werten m_L^* und m_U^* , die sich aus der Dispersion der unteren und oberen Kante der Bandlücke der Volumenzustände ergeben, aus denen heraus sie entstanden sind (siehe Tab. 2.1). Da die Oberflächenzustände energetisch nahe des unteren Randes der Bandlücke liegen, wird ihre Bandmasse hauptsächlich durch diesen bestimmt.

Einfluss der Au-Rekonstruktion

Neben den wenig intensiven Volumenbändern, die das L -gap bei Au(111) umschließen, werden weitere Spin-Bahn-aufgespaltene Bänder deutlich (in Abb. 5.1 durch Pfeile markiert), die auf Rückfaltungen des Shockley-Zustandes schließen lassen, welche aufgrund der $(22 \times \sqrt{3})$ Fischgrätenrekonstruktion der Au-Oberfläche hervorgerufen werden. Ein genaueres Ausmessen dieser Strukturen erweist sich jedoch wegen ihrer geringen Intensität als schwierig. Weiterhin kommt hinzu, dass die drei Domänen der Oberflächenrekonstruktion eine Überlagerung verschieden dispergierender Bänder verursachen.

Berücksichtigt man die durch die Geometrie der Oberflächenrekonstruktion bestimmte Oberflächenbrillouinzone, deren Ausdehnung entlang $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ nur $G_{\bar{\Gamma}-\bar{K}} = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt, so müssen sich an den Zonenrändern die Oberflächenzustände der jeweiligen Brillouinzone kreuzen [108]. Gemäß des NFE-Modells öffnen sich dort Bandlücken, deren Ausdehnung durch die Poten-

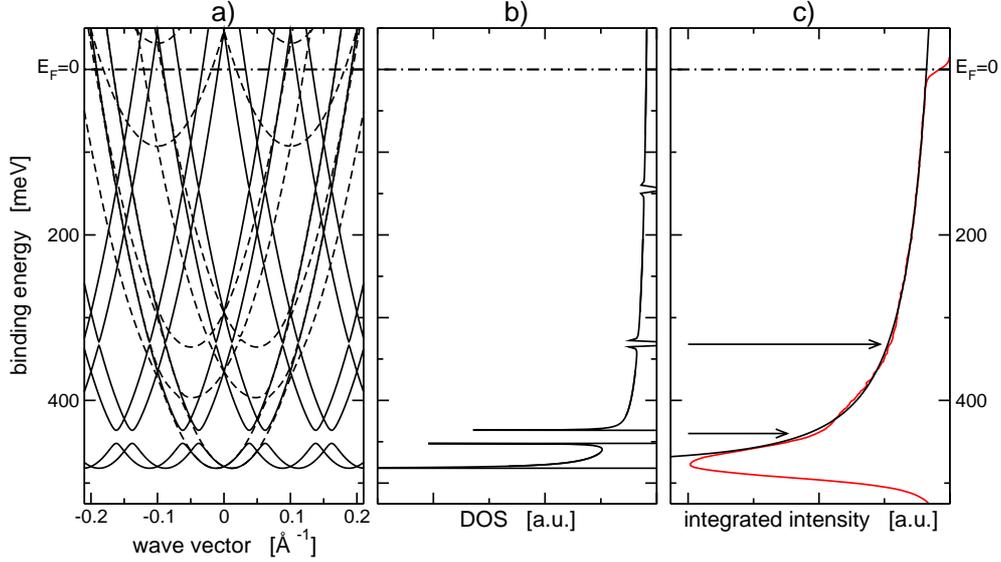


Abbildung 5.2: Einfluss der Fischgrätenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche auf den Oberflächenzustand. (a): Nach dem NFE-Modell berechnete Banddispersionen entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} . In den Bereichen sich kreuzender Bänder (gleicher Symmetrie bzw. Spinorientierung) öffnen sich Bandlücken. (b) zeigt die daraus berechnete Zustandsdichte $\text{DOS}(E_B)$. (c): Ein Vergleich der modellierten eindimensionalen Zustandsdichte (schwarz) mit dem gemessenen, aufintegrierten Spektrum (rot) deutet anhand der Intensitätseinbrüche (Pfeile) auf die entstandenen Bandlücken hin.

zialmodulation $V(\vec{r}_{\parallel})$ der räumlich oszillierenden fcc- und hcp-Bereichen der Au-Oberfläche bestimmt wird. Diese Bandlücken sind in der gemessenen Dispersion nicht zu erkennen, werden jedoch teilweise in den winkelintegrierten Spektren $\sum_{k_{\bar{\Gamma}-\bar{K}}} I(E_B, k_{\parallel})$ deutlich [100, 108]. Der nach dem NFE-Modell berechnete Bandverlauf und der daraus bestimmten Zustandsdichte $\text{DOS}(E_B)$ entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} ist in Abb. 5.2 ein solches aufintegriertes Spektrum gegenübergestellt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung sowie die unterschiedlichen Domänen der Au-Rekonstruktion sind in den Banddispersionsrechnungen berücksichtigt. Die ersten drei Fourierkomponenten des Potentials $V_{G_{\bar{\Gamma}-\bar{K}}}$ wurden durch das von Chen *et al.* vorgeschlagene Kronig-Penney-Modell abgeleitet [78], was zur Ausbildung von Bandlücken mit 15.2 meV, 3.6 meV und 3.2 meV Ausdehnung führt. In der Messung wird deutlich, dass in den Energiebereichen der sich kreuzenden Oberflächenzustände (gleicher Symmetrie bzw. Spinorientierung) leichte Intensitätseinbrüche im Vergleich zur modellierten, eindimensionalen Zustandsdichte zu beobachten sind, die auf diese Bandlücken schließen lassen.

ARPES-Messungen am Oberflächenzustand eines gestuften Au(23 23 21)-Kristalls wurden von Didiot *et al.* durchgeführt [103]. Die (111)-orientierten

Terrassen mit Breiten von 58 \AA verursachen bei ansonsten nur geringfügigen Änderungen der Rekonstruktion die Ausbildung von nur einer einzigen Domäne parallel zu den Stufen. Somit wird die Messung der rekonstruktionsbedingten Ausbildung von Bandlücken im Au-Oberflächenzustand erleichtert, und die Bandlücken werden hier direkt im Bandverlauf sichtbar. Da der Einfluss dieser Rekonstruktion auf die elektronische Struktur der Au(111)-Oberfläche zwar beobachtbar, aber recht schwach ist, wird er im weiteren Verlauf dieser Arbeit— so fern nicht explizit diskutiert — vernachlässigt.

Beschreibung durch das Phasenakkumulationsmodell

Ein Vergleich der maximalen Bindungsenergien der Shockley-Zustände ($n = 0$) von Cu, Ag und Au(111) aus dem ARPES-Experiment mit den aus dem Phasenakkumulationsmodell bestimmten Werten wird anhand von Tab. 5.2 ermöglicht. An dieser Stelle sei betont, dass die gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Experiment und Modell nicht überzubewerten ist. Insbesondere die Wahl des Oberflächenpotenzials lässt den Ergebnissen der Modellrechnungen großen Spielraum, was ein Vergleich der Resultate untereinander unter Berücksichtigung von Bildladungs- und Stufenpotenzialen zeigt.

Dennoch ermöglicht dieser Vergleich eine hier ausreichend gute Beschreibung der elektronischen Struktur von Edelmetalloberflächen. Insbesondere wird durch das Phasenakkumulationsmodell mit der Austrittsarbeit ϕ ein physikalischer Parameter mit der elektronischen Struktur der Oberfläche verknüpft, welcher durch Adsorbate geeignet modifiziert werden kann.

	$E_{B,0}^{exp}$	$E_{B,0}^{theo}$	$E_{B,1}^{exp}$	$E_{B,1}^{theo}$	$E_{B,2}^{exp}$	$E_{B,2}^{theo}$
Cu(111) (a)	434	402	-4120 [109]	-4158	-4690 [109]	-4728
(b)		-863		-		-
Ag(111) (a)	62	100	-3830 [110]	-3899	-4510 [41]	-4528
(b)		-800		-		-
Au(111) (a)	479	484	-4750 [110]	-4460	-5104 [1]	-5098
(b)		-333		-		-

Tabelle 5.2: Vergleich der Bindungsenergien $E_{B,n}^{theo}$ (in meV) von Oberflächenzustand ($n=0$) und Bildladungszuständen ($n=1,2$) für Cu, Ag und Au(111) aus dem Phasenakkumulationsmodell. Die den Rechnungen zugrunde liegenden Parameter sind die Vakuumenergie V_{vac} , sowie die Lage der Unter- und Oberkante E_L^0 und E_U^0 des L -gaps (siehe Tab. 2.1 und 3.1). Die Ergebnisse aus (a) beruhen auf Rechnungen mit dem Bildladungspotenzial (Bildladungsebene $z_0=0$), die aus (b) auf Modellierung mit dem Stufenpotenzial. Des Weiteren wird die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes mit den in dieser Arbeit bestimmten experimentellen Ergebnissen $E_{B,0}^{exp}$ und die Bildladungszustände mit denen aus der Literatur $E_{B,1,2}^{exp}$ verglichen.

5.2 Alkalimetalladsorbate auf Edelmetalloberflächen

Allgemein ist bekannt, dass Alkalimetalladsorption die Austrittsarbeit zahlreicher Oberflächen zum Teil deutlich reduziert [82, 111–116]. Des Weiteren wird eine mit der Alkalimetallbedeckung einhergehende lineare Austrittsarbbeitsabsenkung von Edelmetalloberflächen beobachtet, solange die absolute Anzahl der deponierten Adatome klein ist gegen der Anzahl der Oberflächenatome des Substrats.

Um den Einfluss der Austrittsarbeit ϕ auf die Oberflächenzustände der Edelmetalle systematisch zu untersuchen, wurden gezielt geringe Mengen von Na-Atomen auf die Oberfläche von Au(111) deponiert. Wegen der Coulombabstoßung der einzelnen Na-Atome bildet sich für Bedeckungen 0.2 ML weder ein geschlossener Film noch einzelne Inselstrukturen [117, 118]. Vielmehr liegt eine statistische Verteilung der Adatome auf der Au-Oberfläche vor, so dass weiterhin von einer — wenn auch gestörten — Oberfläche ausgegangen werden kann. Erst bei Bedeckungen ≥ 0.2 ML bildet sich ein sich selbst ordnender Na-Film aus.

Als Verdampferquelle für Na-Atome dienten Alkalimetalldispenser der Firma *SAES Getters*. Bei Probertemperaturen um $T = 300$ K und einem Druck von $< 5 \times 10^{-9}$ mbar wurden in der Präparationskammer kontrolliert und abhängig vom Bedeckungsgrad über einen Zeitraum von bis zu 30 s Submonolagen von Na auf die Au-Oberfläche gedampft. Zur genauen Flusskalibrierung diente eine konventionelle Quarzmikrowaage.

5.2.1 Elektronische Struktur der Na-dotierten Au(111) Oberfläche

Abb. 5.3 zeigt den Einfluss dieser Alkalimetallsubmonolagen auf die Dispersion des Au-Oberflächenzustands. Mit zunehmender Na-Deposition schiebt er kontinuierlich zu größeren Bindungsenergien, ehe er ab einer Bedeckung von ca. 0.13 ML in den Volumenbändern des Au(111) verschwindet. Die statistisch verteilten Na-Atome zerstören mehr und mehr die langreichweitige Ordnung der Oberfläche. Diese Defekte dienen daher als Streuzentren für Elektronen des Oberflächenzustandes, was sich in einer Linienverbreiterung des Zustandes niederschlägt, so dass die Spin-Bahn-Aufspaltung des Au-Shockley-Zustandes bereits bei Bedeckungen $N > 0.02$ ML nur noch schwer beobachtbar ist. Ebenfalls wird ersichtlich, dass die Position der Au-Bandlücke trotz Na-Adsorption unverändert bleibt.

Eine detaillierte Analyse der Banddispersion des Oberflächenzustandes

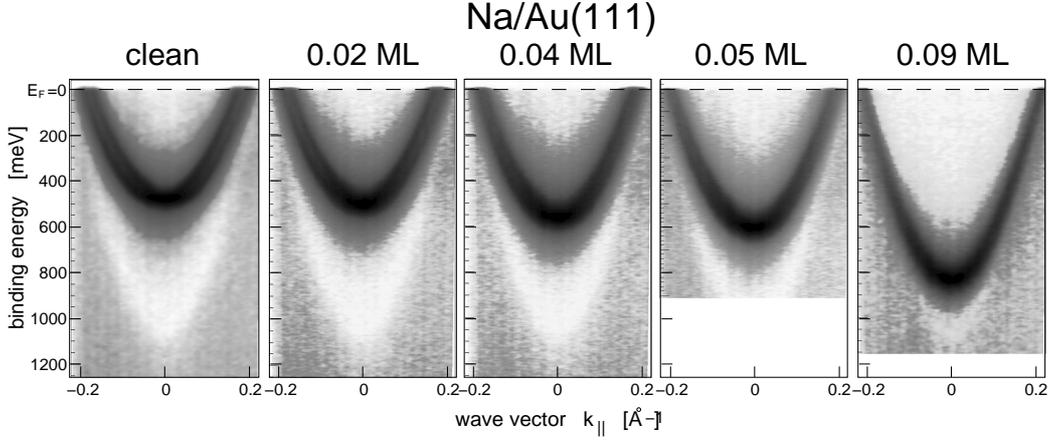


Abbildung 5.3: Photoemissionsmessung des Bandverlaufs des Shockley-Zustandes von Au(111) bei $T = 30$ K als Funktion der Na-Bedeckung. Anhand der Graustufendarstellung der PE-Intensität gegen Bindungsenergie E_B und Wellenvektor k_{\parallel} wird die mit zunehmender Na-Deposition einhergehende Verschiebung des Oberflächenzustands zu höheren Werten hin ersichtlich. Die Bandlücke (heller Bereich) der Au-Volumenzustände bleibt hingegen unverändert. Bereits nach Na-Deposition von mehr als 0.02 ML ist die Spin-Bahn-Aufspaltung des Zustandes erst schwer, dann gar nicht mehr auflösbar.

wird anhand Abb. 5.4 gezeigt. Zu sehen sind EDCs bei Normalemission ($k_{\parallel} = 0$) für unterschiedlich große Na-Deposition (Abb. 5.4a). Die Lorentz-Linie des Oberflächenzustands schiebt in Richtung des unteren Bandlückenrandes, während die Linienbreite Γ_h zunimmt. Teil b der Abbildung stellt die maximale Bindungsenergie E_B^0 als Funktion der Na-Bedeckung dar. Ebenfalls wird eine Änderung der effektiven Bandmasse m^* und damit einhergehend der Zustandsdichte nach Gleichung (5.1) beobachtet und in Abb. 5.4c gegen die Na-Bedeckung aufgetragen. Daraus lässt sich die Anzahl der Elektronen im Oberflächenzustand n_{SS} für unterschiedliche Na-Depositionen N nach

$$n_{SS}(N) = \int_{E_F=0}^{\infty} \text{DOS}(E_B, N) dE_B = 2 \frac{m^*(N)}{2\pi\hbar^2} E_B^0(N) \quad (5.2)$$

berechnen [55]. Die Zunahme der Besetzung des Oberflächenzustandes ist in Abb. 5.4d dargestellt und lässt auf einen Transfer der äußersten, nur schwach gebundenen $3s$ -Elektronen der Na-Atome in die Edelmetalloberfläche schließen. Obwohl die Bandlücke des Au(111) durch die Na-Bedeckung unverändert bleibt, was vermuten lässt, dass ein Elektronentransfer in die sp -artigen Volumenbänder vernachlässigbar ist, kann aus den hier gezeigten Daten keine endgültige Aussage über den Ladungstransfer von Alkaliatomen in Volumenzustände getroffen werden. Die Gesamtladungsverschiebung von Elektronen aus Na-Adatomen erklärt die Entstehung eines Dipolmoments μ des Adsor-

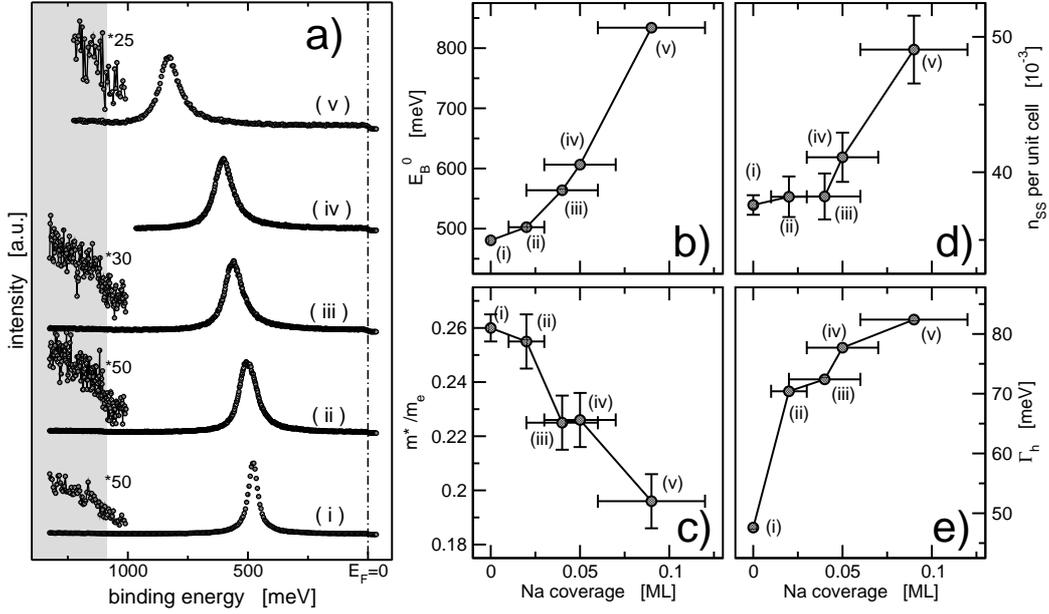


Abbildung 5.4: Einfluss von Na-Submonolagen auf den Oberflächenzustand von Au(111). (a) EDCs bei Normalemission ($k_{\parallel} = 0$) von sauberem Au (i) und nach zunehmender Bedeckung mit Na (ii)–(v). Der Rand der Bandlücke (schattierter Bereich) bleibt von der Na-Deposition unbeeinflusst. Mit zunehmender Na-Bedeckung schiebt die maximale Bindungsenergie E_B^0 zu größeren Werten (b), während die Bandmasse m^* abnimmt (c). (d): Anzahl n_{SS} der Elektronen im Oberflächenzustand. (e): Einfluss der Na-Adsorption auf die Photoemissionslinienbreite Γ_h .

batatoms senkrecht zur Oberfläche, womit eine Austrittsarbeitabsenkung der Oberfläche des Systems verbunden ist.[111].

Eine Analyse der Linienbreiten Γ_h bei Normalemission ($k_{\parallel} = 0$) in Abhängigkeit von der Na-Bedeckung (Abb. 5.4e) weist auf die anwachsende Defektdichte an der Oberfläche hin. Der Einfluss der mit der Unordnung einhergehenden Elektron-Defekt-Streuung auf die Linienbreite des Lorentzprofils ist jedoch anhand der hier durchgeführten Messungen nicht vom Verbreiterungsmechanismus der Elektron-Elektron-Streuung zu trennen.

5.2.2 Phasenakkumulationsmodell

Wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, ist die Phasenverschiebung Φ_B , die der Oberflächenzustand ($n = 0$) am Bildladungspotenzial nach Gleichung (3.15) erfährt, abhängig von der Vakuumenergie V_{vac} des Systems. Abb. 5.5a verdeutlicht, wie sich die maximale Bindungsenergie E_B^0 des Au-Zustandes gemäß des Phasenakkumulationsmodells nach Gleichung (3.11) zu größeren Werten hin entwickelt, wenn die Austrittsarbeit des System um $\Delta\phi$ absinkt

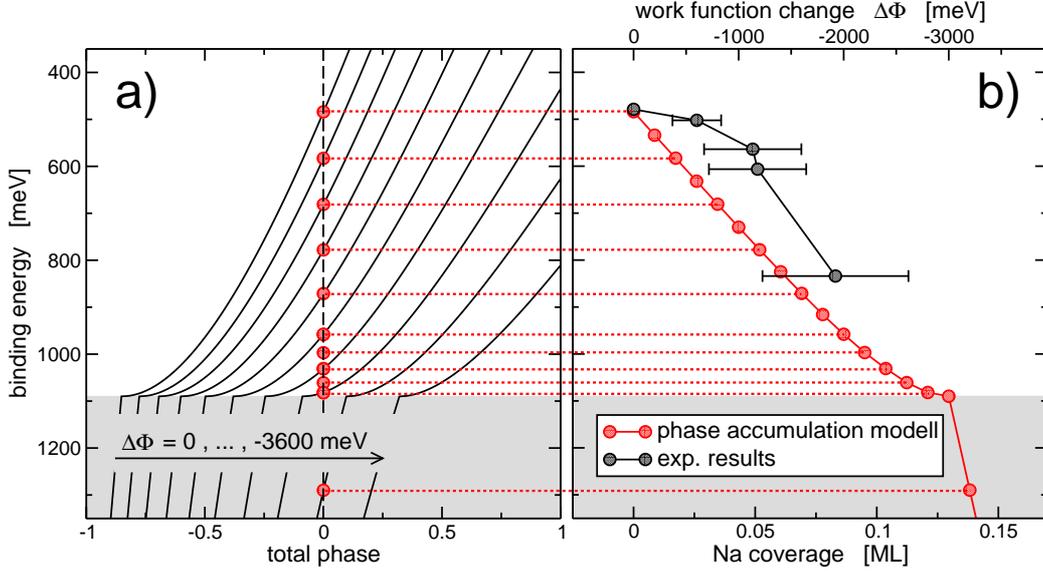


Abbildung 5.5: Phasenakkumulationsmodell zur Bestimmung des Einflusses der Austrittsarbeit ϕ auf die Bindungsenergie E_B^0 des Oberflächenzustandes ($n = 0$) von Au(111). (a): Graphische Lösung der Bedingungsgleichung für unterschiedliche Austrittsänderungen $\Delta\phi$ bezüglich der sauberen Au-Oberfläche ($\phi_{Au(111)} = 5.31$ eV). Die Schnittpunkte der jeweiligen Kurven mit der gestrichelten Linie bei $\Phi_{tot} = 0$ ergibt die energetische Position des Oberflächenzustandes. Der Energiebereich der Au-Volumenzustände ist grau unterlegt. (b): Die experimentell bestimmte maximale Bindungsenergie E_B^0 des Oberflächenzustandes als Funktion der Na-Bedeckung wird mit den Ergebnissen des Phasenakkumulationsmodells verglichen.

und alle weiteren Parameter wie die Bindungsenergie von Unter- und Oberkante der Volumenbandlücke von Au(111) E_L^0 und E_U^0 unverändert bleiben.

Da die Änderung der Austrittsarbeit nach der Helmholtz-Gleichung

$$\Delta\phi = -\frac{1}{2\epsilon_0}\mu N. \quad (5.3)$$

für kleine Bedeckung N proportional dazu ist, lässt sich unter Annahme eines Dipolmoments μ des adsorbierten Na-Atoms ($\mu = 0.37$ eÅ für Na auf Cu(111) [119]) die maximale Bindungsenergie E_B^0 aus dem Phasenakkumulationsmodell als Funktion der Na-Bedeckung N den experimentellen Ergebnissen in Abb. 5.5b gegenüberstellen. Obwohl der direkte Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsenergien des Oberflächenzustandes mit denen aus dem Phasenakkumulationsmodell geringfügige Unterschiede zeigt, wird ersichtlich, dass die Tendenz der Bindungsenergieentwicklung korrekt wiedergegeben wird. Die Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass das Dipolmoment μ der Adsorbatatome für alle Na-Bedeckungen als konstant

angenommen wurde, in Wirklichkeit aber eine Funktion der Bedeckung ist [112].

Das Phasenakkumulationsmodell sagt ebenfalls eine Verschiebung der Bildladungszustände ($n \geq 1$) der ungestörten Oberfläche mit der Austrittsarbeit voraus. IPES-Untersuchungen an Cu(111) nach kontrollierter Bedeckung durch Na, K oder Li belegen dieses Verhalten [114, 115, 120].

Es konnte hier also gezeigt werden, dass das Phasenakkumulationsmodell Anwendung findet, um den Einfluss der Austrittsarbeit auf die elektronische Struktur von Grenzschichten zu beschreiben. Dass die Austrittsveränderung einer Oberfläche nach Adsorption einer Grenzschicht nicht allein deren elektronische Struktur beeinflusst, wird im nächsten Abschnitt verdeutlicht.

5.3 Edelgasmonolagen auf den Oberflächen von Cu, Ag und Au(111)

Edelgase auf Edelmetalloberflächen repräsentieren die wahrscheinlich einfachsten Modellsysteme für die Untersuchung von Wechselwirkungen von Adsorbatgrenzschichten mit Substraten. Bei tiefen Temperaturen sind die Edelgasatome durch van der Waals-Anziehung an die Substratoberfläche mit typischen Adsorptionsenergien E_A im Bereich von 50 bis 500 meV pro Atom (vgl. z.B. Ref. [121, 122]) gebunden bzw. physisorbiert. Tab. 5.3 stellt die Adsorptionsenergien der betrachteten Edelgase auf den (111)-Oberflächen der Edelmetalle gegenüber. Die voll gefüllten Elektronenschalen der Adsorbata-tome lassen keinen wesentlichen Ladungstransfer von der oder an die Oberfläche des Substrats erwarten. Obwohl auch molekulare Edelgasverbindungen meist mit reaktionsfreudigen Radikalen (XeF_2) aber auch mit Edelmetallen (XeAuF) bekannt sind [123], wird ein kovalenter Beitrag zur Adsorption von Edelgasatomen an Edelmetalloberflächen gewöhnlich vernachlässigt.

Im Gegensatz zu dem zuvor diskutierten Na-Adsorbat wachsen die physisorbierten Edelgase (Ar, Kr, Xe) — bei nicht zu tiefen Temperaturen — bevorzugt in Monolageninseln an den Stufenkanten der Edelmetalle, bevor sie eine geschlossene Lage auf dem Substrat bilden [59, 124, 125]. Bis auf eine Ausnahme zeigen die hier betrachteten Grenzschichten ein inkommensurables Wachstum mit Vorzugsrichtungen entlang der Substratstufenkanten auf [126], was am Beispiel von LEED-Messungen an 1 ML Ar/Au(111) bei $T = 25$ K in Abb. 5.6 (links) verdeutlicht wird. Die hexagonal angeordneten, intensiven Au-Reflexe der (111)-Oberfläche sind jeweils von einem Kranz von sechs Weiteren umgeben, die auf die $(22 \times \sqrt{3})$ Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen sind, welche selbst nach der Adsorption einer Edelgasmonolage erhalten bleibt. Die Überstruktur durch die Edelgaslage wird durch die

E_A in meV	Cu(111)	Ag(111)	Au(111)
Ar	85	72 ± 7	(85.1)
Kr	119	107 ± 10	(120)
Xe	183 ± 10	211 ± 15	214

Tabelle 5.3: Vergleich der Adsorptionsenergien E_A von Ar, Kr und Xe auf den (111)-orientierten Oberflächen der Edelmetalle Cu, Ag und Au nach Ref. [122]. Für Ar und Kr auf Au(111) sind keine Daten bekannt. Die eingeklammerten Werte beziehen sich auf die Adsorptionsenergien der Edelgase auf polykristallinem Metallsubstrat. Mit zunehmender Ordnungszahl des adsorbierten Edelgases nimmt die Adsorptionsenergie E_A zu und die Wechselwirkung von Substrat und Adsorbat wird stärker.

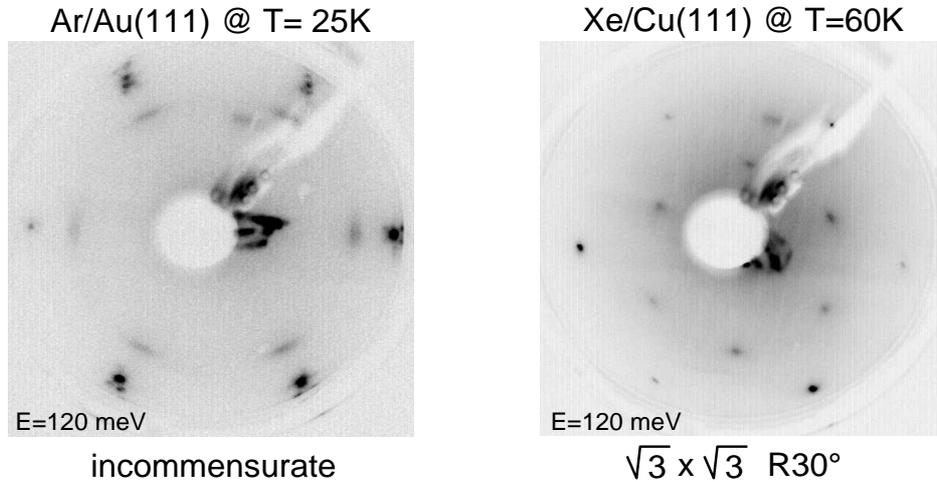


Abbildung 5.6: LEED-Messungen an einer inkommensurabel aufgewachsenen Monolage Ar auf Au(111) (links) und an der kommensurabelen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Struktur von 1 ML Xe/Cu(111). Die äußeren Spots in Form eines Hexagons sind auf die Beugungsreflexe der (111)-Oberfläche des entsprechenden Substrats, die Inneren auf die Adsorbatüberstruktur zurückzuführen. Der “Kranz” um die Au-Spots weist auf die Aufrechterhaltung der Fischgrätenrekonstruktion der Au-Oberfläche trotz adsorbierter Edelgaslage hin.

weniger intensiven Beugungsreflexe ersichtlich.

Xe/Cu(111) ist das einzige hier betrachtete System, welches ein kommensurables Wachstum mit Xe auf on-top-Positionen bezüglich der Substratatompositionen zeigt. Im LEED-Experiment bei $T = 60$ K (Abb. 5.6 rechts) wird die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Überstruktur deutlich.

Abb. 5.7 zeigt LEED-Messungen während der Desorption einer dicken Xe-Schicht auf einer Au(111)-Oberfläche, die zuvor bei $T = 30$ K für ca. 15 min einer Xe-Atmosphäre von 5×10^{-7} ausgesetzt wurde. Anschließend wurde die Probe langsam erwärmt und die Intensität der jeweiligen Reflexe verfolgt, die dem Au-Substrat (\square) und der epitaktisch gewachsenen Xe-Adsorbatschicht (\circ) zuzuordnen sind. Diejenigen Temperaturen, bei denen die Au- und Xe-Reflexe Sprünge in der integrierten Intensität aufzeigen, lassen sich den Desorptionstemperaturen einzelner Xe-Lagen zuordnen. Da das LEED-Experiment bei der hier gewählten kinetischen Energie nur eine Informationstiefe von wenigen Monolagen aufweist, ist eine Bestimmung der Desorptionstemperaturen nur für die ersten Monolagen zugänglich. Die Desorption der vierten ML und der Übergang von 3 ML zu 2 ML ist nur schwer ausmachbar und liegt bei ca. $T_{4 \rightarrow 3 ML} = 53$ K und $T_{3 \rightarrow 2 ML} = 55$ K. Die Temperaturen, bei denen genau eine Monolage Xe auf der Oberfläche adsorbiert bleibt, sind deutlich zu beobachten und erstrecken sich über einen relativ großen Bereich von $T_{2 \rightarrow 1 ML} = 58$ K bis $T_{1 \rightarrow 0 ML} = 79$ K. Vergleich-

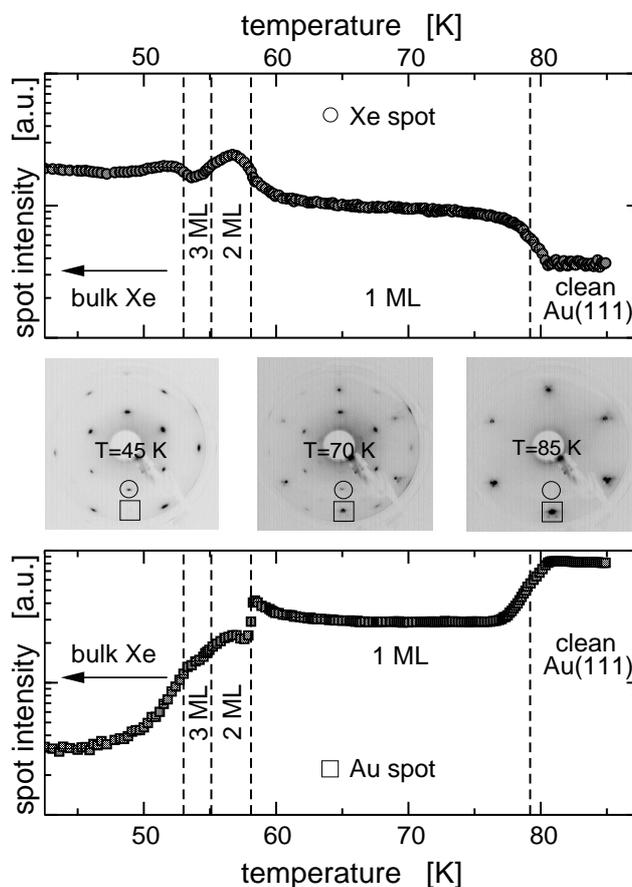


Abbildung 5.7: LEED-Messungen bei $E_{kin} = 120$ eV während der Desorption einer dicken Xe-Schicht von einer Au(111)-Oberfläche. Temperaturen, bei denen Intensitätssprünge der LEED-Reflexe von Xe-Adsorbat (\circ , oben) bzw. Au-Substrat (\square , unten) beobachtbar sind, entsprechen den Desorptionspunkten einzelner Edelgasmonolagen (vertikale, gestrichelte Linien). In der Mitte sind LEED-Bilder des Systems bei Temperaturen von $T = 45$ K (dicke Xe-Lage), 70 K (1 ML Xe) und 85 K (sauberes Au) dargestellt.

bare Ergebnisse wurden von Unguris *et al.* [127] für das System Xe/Ag(111) erzielt ($T_{3 \rightarrow 2 ML} = 53.5$ K, $T_{2 \rightarrow 1 ML} = 56$ K und $T_{1 \rightarrow 0 ML} = 76$ K).

Um den Einfluss einzelner Edelgasmonolage auf den Oberflächenzustand der Edelmetalle Cu, Ag und Au(111) zu untersuchen, wurden die zuvor präparierten, sauberen Edelmetalloberflächen auf Messposition für wenige Minuten einer Edelgasatmosphäre mit einem Partialdruck von $\approx 5 \times 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Die Temperatur der Probe wurde — abhängig vom Edelgas zwischen 20 und 60 K — so gewählt, dass die Adsorption einer Monolage stattfinden konnte. Jedoch lag sie nur knapp unterhalb der Desorptionstemperatur, um einerseits ein geordnetes Wachstum der ersten Monolage zu ermöglichen und andererseits das Wachstum der zweiten Lage zu verhindern [56–58].

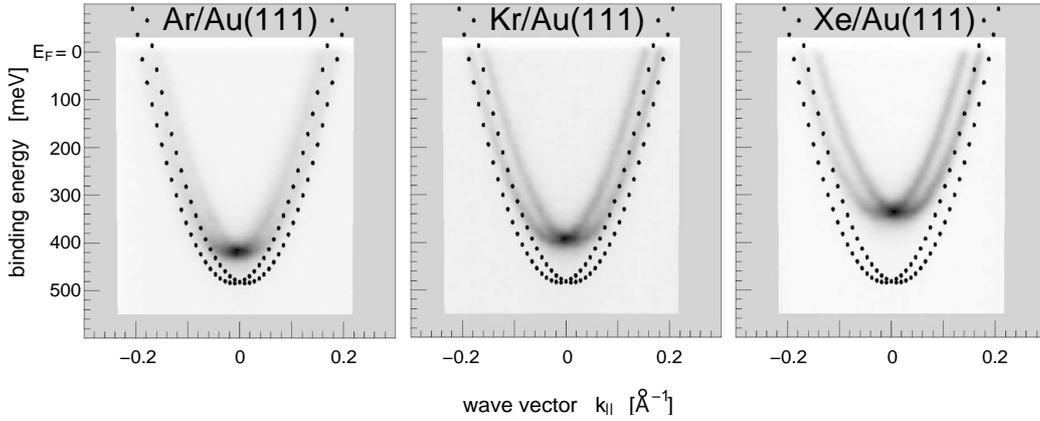


Abbildung 5.8: Graustufendarstellung der Photoemissionsintensität des Oberflächenzustandes von Au(111) als Funktion der Bindungsenergie E_B und der Wellenvektorkomponente $k_{||}$ entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} nach Bedeckung mit einer Monolage der Edelgase Ar, Kr und Xe bei Probenentemperaturen von $T_{Ar} = 25$ K, $T_{Kr} = 40$ K und $T_{Xe} = 50$ K [57]. Im Vergleich mit der Dispersion des Zustandes der sauberen Au-Oberfläche wird eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin deutlich. Die Rashba-Aufspaltung der Zustandsparabel ist ebenfalls sichtbar und nimmt zu. Der Einfluss des schwersten Edelgases Xe auf den Oberflächenzustand ist deutlich größer als der der Leichtereren.

Die Entstehung der geschlossenen Edelgasmonolage aus den Monolageninseln konnte in Echtzeit im Experiment durch den Vergleich der PES-Intensität des Oberflächenzustandes von sauberen mit der von bedeckten Bereichen beobachtet werden [58].

5.3.1 Elektronische Struktur der Grenzfläche Edelmetall/Edelgas

In Abb. 5.8 ist am Beispiel von Au(111) der Einfluss einer ML unterschiedlicher Edelgase auf den Oberflächenzustand gezeigt. Die Resultate können aber qualitativ auf alle hier diskutierten Edelgas/Edelmetall-Systeme übertragen werden [57–59]. Der Shockley-Zustand der sauberen Oberfläche — ebenfalls in der Abbildung angedeutet — ist abhängig von der Ordnungszahl des adsorbierten Edelgases unterschiedlich stark zur Fermienergie E_F hin verschoben. Während Ar als das leichteste hier betrachtete Adsorbat die maximale Bindungsenergie um nur etwa 57 meV reduziert ist die Verschiebung nach der Adsorption einer Xe-Lage mit 139 meV am größten. Des Weiteren nimmt bei im Rahmen des Fehlers fast unveränderter Bandmasse die Rashba-Aufspaltung der Zustandsparabel zu, im Fall der Xe Monolage um ca. 30%.

Nach der Adsorption einer zweiten geschlossenen Edelgaslage ist nur noch

Bedeckung	Cu(111)		Ag(111)		Au(111)		
	E_B^0	m^*	E_B^0	m^*	E_B^0	m^*	α_R
—	434	0.43	62	0.42	479	0.26	352
1 ML Ar	376	0.46	-1	0.46	422	0.26	381
1 ML Kr	358	0.44	-8	0.44	400	0.27	423
1 ML Xe	291	0.44	-52 [59]	0.42 [59]	340	0.28	449

Tabelle 5.4: Vergleich der maximalen Bindungsenergien E_B^0 (in meV), Bandmassen m^* (in Einheiten von m_e) und Fermivektoren k_F (in \AA^{-1}) der Shockley-Zustände der Edelmetalloberflächen vor und nach Bedeckung mit einer Edelgasmonolage. Zur Charakterisierung der Spin-Bahn-Kopplung ist für die Au-Daten zusätzlich der Rashba-Parameter α_R (in $\text{meV}/\text{\AA}^{-1}$) angegeben. Für die Cu- und Ag-Systeme ist er nicht messbar und ≈ 0 . Mit zunehmender Ordnungszahl der Edelgasadsorbate (von Ar zu Xe) nimmt die maximale Bindungsenergie E_B^0 des Zustandes der entsprechenden Edelmetalloberfläche ab. Die Spin-Bahn-Kopplung im Falle von Au(111) nimmt deutlich zu. Die Bandmassen m^* jedoch bleiben im Rahmen des Fehlers unverändert.

eine kleine Verschiebung des Oberflächenzustandes beobachtbar [56]. Für das Verhältnis der Bindungsenergieunterschiede gilt $\frac{\Delta E_{B,1-2ML}^0}{\Delta E_{B,0-1ML}^0} \approx 10\%$, so dass der Einfluss weiterer Edelgaslagen auf den Oberflächenzustand mehr und mehr vernachlässigbar ist.

Die maximalen Bindungsenergien E_B^0 der einzelnen Monolagensysteme sind in Tab. 5.4 auch zum Vergleich mit der sauberen Oberfläche zusammengefasst. Zur Ermittlung der Energiepositionen oberhalb der Fermienergie mit $E_B < E_F$ wurden die Spektren durch die Fermi-Dirac-Funktion bei gegebener Messtemperatur geteilt. Dadurch können auch Informationen bis zu $5k_B T$ oberhalb der Fermienergie gewonnen werden [128]. Im Falle von Xe/Ag(111) ist die Verschiebung des Oberflächenzustandes so groß, dass dieses Verfahren hier nicht anwendbar ist und auf STM-Daten zurückgegriffen wird [59].

Die beobachtete energetische Verschiebung der Oberflächenzustände kann auch hier mit Hilfe des Phasenakkumulationsmodells erklärt werden, was im folgenden Abschnitt erläutert wird.

5.3.2 Phasenakkumulationsmodell

Für alle hier untersuchten Edelgas/Edelmetall-Kombinationen nimmt die Austrittsarbeit der jeweiligen Edelmetalloberflächen ab [126, 129]. Für 1 ML Xe/Cu(111) wurde die größte Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi = -0.62$ eV beobachtet. Es wird demnach durch Vergleich mit der Diskussion des Einflusses von Na-Adsorbaten auf den Oberflächenzustand von Au(111) ebenfalls ein Anstieg der Bindungsenergie erwartet, was im Widerspruch zu den

experimentell bestimmten Daten steht.

Aber auch hier lässt sich mit Hilfe des Phasenakkumulationsmodells die Energieverschiebung zu kleineren Werten hin beschreiben, wenn neben der Austrittsarbeitsänderung die Dielektrizitätskonstante der Edelgasfestkörper $\epsilon_{Ar} = 1.56$, $\epsilon_{Kr} = 1.78$, $\epsilon_{Xe} = 1.98$ [130, 131] berücksichtigt wird [56]. Tauscht man die Dielektrizitätskonstante des Vakuums durch die des jeweiligen Edelgases aus, so wird das Vakuum durch ein jenseits der Substratoberfläche unendlich ausgedehntes, dielektrisches Kontinuum ersetzt. Dies bedeutet eine grobe Näherung des realen Systems, die nur schwer zu rechtfertigen ist. Die Tatsache, dass der Oberflächenzustand jenseits des Substrates exponentiell stark gedämpft ist und eine zweite und wohl auch weitere Edelgaslagen seine energetische Position nur noch wenig beeinflusst [56], rechtfertigt die Näherung von bereits einer Edelgasmonolage durch ein unendlich ausgedehntes Kontinuum. Somit wird das Adsorbatsystem mit einer eine Monolage dicken Grenzschicht zwischen Vakuum und Substrat durch das Modell einzig auf die Beschreibung der Grenzfläche zwischen Substrat und Edelgas beschränkt.

Die Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstanten als makroskopische Größe zur Beschreibung der elektronischen Struktur an einer Grenzschicht von atomarer Ausdehnung bleibt fragwürdig. Es wurden bereits ähnliche Ansätze bei anderen Systemen, z.B. bei NaCl auf Cu(111) [132, 133], gemacht, um erfolgreich die elektronische Struktur an Grenzflächen zu modellieren.

Zu erwarten ist, dass sich nach Adsorption eines Edelgasfilms die Position der Bildebene z_0 , die bei sauberen Substraten auf deren Oberfläche gesetzt wurde, ebenfalls ändert. Dies liegt darin begründet, dass durch die Edelgasschicht eine neue Oberfläche entstanden ist. Die Bildebene ist jedoch an den metallischen Charakter des Substrates geknüpft, weshalb anzunehmen ist, dass die Position nur wenig in die Adsorbatlage hinein schiebt. In erster Näherung ist die Bildebenenposition z_0 unabhängig von dem jeweiligen Edelmetall. Sie lässt jedoch eine Abhängigkeit von der Adsorbatschicht erwarten. Der durch sie bestimmte zusätzliche Beitrag zur Phase $2kz_0$ ist demnach für ein gegebendes Adsorbat fest und wurde den experimentellen Daten angepasst.

Somit ist man in der Lage das Phasenakkumulationsmodell für die an der Grenzfläche gebundenen Zustände zu bestimmen. Die graphische Lösung der Bedingungsgleichung (3.11) für die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes ($n = 0$) ist in Abb. 5.9 oben für alle Kombinationen aus Edelgasmonolagen (Ar, Kr und Xe) auf den (111)-Oberflächen von Cu, Ag und Au gezeigt. Die Benennung dieses Zustands als “Oberflächenzustand” ist hier weniger angemessen. Da er an der Grenzfläche Substrat/Edelgas lokalisiert ist, wird er der Bezeichnung “Grenzflächenzustand” eher gerecht. Um jedoch auf seine ursprüngliche Entstehung hinzuweisen, wird der Begriff beibehal-

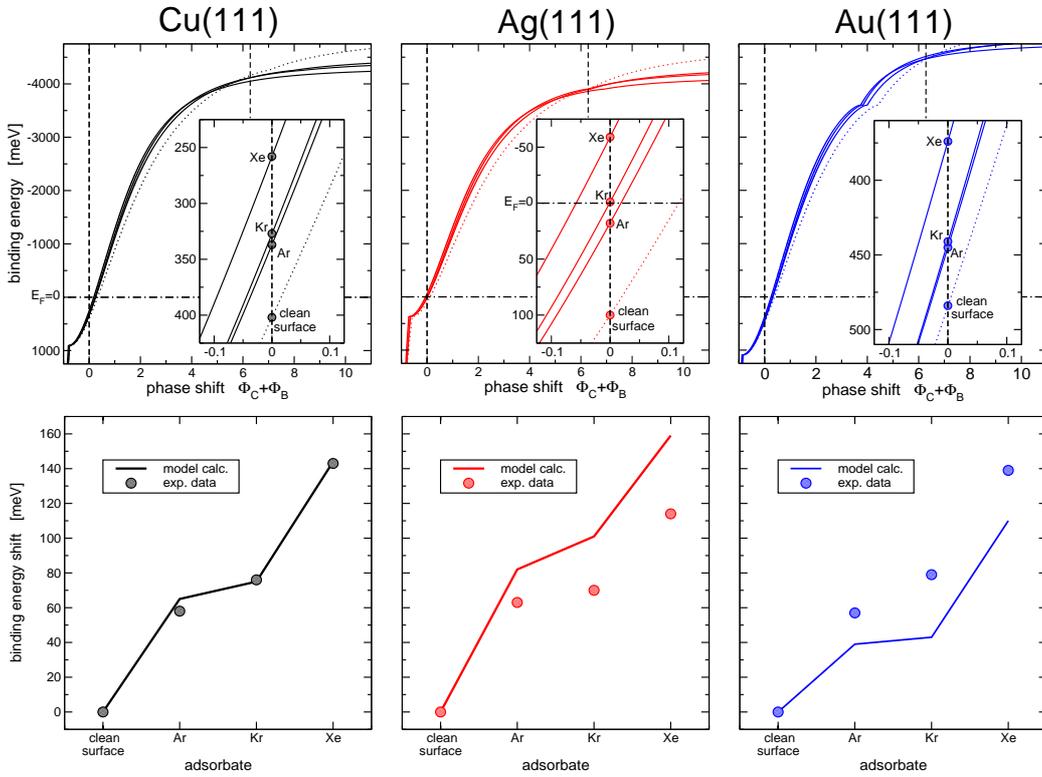


Abbildung 5.9: Phasenakkumulationsmodell zum Einfluss einer Edelgasmonolage auf den Oberflächenzustand ($n = 0$) der Edelmetalle. Die graphischen Lösungen der Bedingungs-gleichung (3.11) für die jeweiligen Grenzflächen sind in den oberen Abbildungen mit Zoom bei $\Phi_{tot} = 0$ gezeigt. Die sich daraus ergebenden Resultate für die absolute Bindungs-energieverschiebung des Oberflächenzustandes ($n = 0$) bezüglich der sauberen Edelmetall-oberflächen werden mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Die Tendenz der mit der Ordnungszahl anwachsenden Energieverschiebung wird demnach durch das Modell korrekt wiedergegeben.

ten. Die aus dem Modell resultierenden Bindungsenergieverschiebungen des Au-Oberflächenzustandes $\Delta E_B^0 = E_{B,Au}^0 - E_{B,EG/Au}^0$ nach Edelgasadsorption werden mit den experimentell bestimmten Ergebnissen verglichen. Obwohl die modellierten Daten teilweise davon abweichen, erlauben sie eine richtige Beschreibung der Tendenz. Eine mögliche Ursache für die Differenzen zwischen den Modellrechnungen und den experimentellen Resultaten zur Bindungsenergieverschiebung ist die zu grobe Annahme der Unabhängigkeit der Position der Bildladungsebene z_0 vom Edelmetall. Da der Adsorptionsabstand eines Edelgases auf den Oberflächen von Cu, Ag und Au kleine Unterschiede aufweist (vgl. Ref.[134] für He), ist dies ebenso für die Lage der Bildladungsebene zu erwarten, die die Bindungsenergie des Oberflächenzustands mitbestimmt.

Auch die Bildladungszustände werden durch die Anwesenheit der Edelgasmonolage beeinflusst [109, 135]. Da diese jedoch mehrere Ångström oberhalb der Substratoberfläche lokalisiert sind, ist die Beschreibung einer einzigen Adsorbatmonolage als dielektrisches Kontinuum des gesamten Halbraumes oberhalb der Oberfläche hierfür unangemessen. Des Weiteren kommt hinzu, dass Leitungsbandzustände der Edelgaslagen in der Nähe der Energiepositionen der Bildladungszustände entstehen [136, 137] und diese ebenfalls beeinflussen [135].

Unter der groben Annahme, dass eine schwach wechselwirkende Edelgasmonolage durch ein den gesamten Halbraum jenseits der Oberfläche ausfüllendes, homogenes Dielektrikum angenähert werden kann, erlaubt das Phasenakkumulationsmodell auch hier einen Zugang zur Beschreibung elektronischer Zustände an der Substrat/Adsorbat-Grenzfläche. Die offensichtlich stark vereinfachte Modellierung des Systems berücksichtigt jedoch nicht die elektronische Struktur der Adsorbatatome. Wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird, kommt jedoch der abgeschlossenen Elektronenschale der Edelgase eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der Oberflächenzustände des Substrates zu.

5.3.3 Vergleich mit DFT

Um das Verhalten des Oberflächenzustandes nach Edelgasdeposition und die physikalischen Mechanismen der Physisorption näher zu ergründen, wurden DFT-basierte slab layer-Rechnungen durchgeführt und mit den PES-Daten verglichen. Als Modellsystem wurde zunächst die Au(111)-Oberfläche gewählt, da deren Oberflächenzustand im Experiment die Rashba-Aufspaltung aufweist und somit neben der maximalen Bindungsenergie und der Bandmasse einen weiteren Vergleichsparameter zur Verfügung stellt. Um die reale Au-Oberfläche möglichst gut zu modellieren, wurde der slab aus 23 ML konstruiert und eine Vakuumregion mit einer Ausdehnung von 20 bohr ≈ 10.58 Å berücksichtigt. Als Adsorbat wurde eine Edelgasmonolage aus Ar gewählt. Obwohl es wie alle anderen Edelgase inkommensurabel auf der Au(111)-Oberfläche wächst, kommt dessen Überstruktur der einer (1×1) -Rekonstruktion am nächsten, die für die Durchführung der DFT-Rechnung bei überschaubarer Rechenzeit notwendig ist. Hierbei wurden sowohl on-top-Adsorptionsplätze als auch fcc- und hcp-Positionen der Edelgasatome auf der Au-Oberfläche berücksichtigt. Da im Rahmen der Rechengenauigkeit keine Adsorptionsplatzabhängigkeit für die Oberflächenzustandsdispersion beobachtbar ist, und sowohl theoretische [138, 139] als auch experimentelle Ergebnisse zur Edelgasadsorption auf Edelmetallen für on-top-Positionen sprechen [140, 141], wird sich im Folgenden auf diese Geometrie beschränkt.

Da das attraktive Potenzial der hier diskutierten Adsorption von Edelgasen hauptsächlich auf van der Waals-Wechselwirkungen beruht, die in der herkömmlichen DFT nicht berücksichtigt werden, ist eine akkurate Beschreibung solcher Systeme hier nicht zu erwarten. Jedoch existieren DFT-Rechnungen an Edelgasadsorbaten [72, 138, 139], die ohne Berücksichtigung dieser langreichweitigen Dipolwechselwirkungen auskommen. Sie geben hingegen die kurzreichweitige, attraktive Wechselwirkung (Bindung zwischen Elektron und Austauschloch) [142] sowie die auf dem Ausschlussprinzip für Fermionen beruhende Pauli-Repulsion richtig wieder, um die Bindung an das Substrat zu beschreiben. Die abstoßende Wechselwirkung spielt in der folgenden Diskussion eine wichtige Rolle. Sie lässt sich formal durch den empirischen Ansatz [121, 134, 143]

$$V_{rep}(\vec{r}) \propto \rho(\vec{r}) \propto e^{-Bz} \quad (5.4)$$

beschreiben, wobei $\rho(\vec{r})$ die Gesamtladungsdichte aller Zustände an der Oberfläche beschreibt, die exponentiell mit der Dämpfungskonstanten B ins Vakuum abklingt. Somit wird dem Pauli-Prinzip Rechnung getragen und der Überlapp von Edelgas- mit Substratzuständen energetisch bestraft.

Für die Ar-Monolage auf Au(111) ergibt sich aus den DFT-Rechnungen ein relaxierter Lagenabstand zwischen Adsorbat und Substrat von 3.727 Å. Dies kommt dem experimentell bestimmten Ar-Ar-Abstand innerhalb des Edelgasfestkörpers von 3.755 Å [144] nahe, weicht jedoch geringfügig von Resultaten ab, die sich aus LEED-Messungen für den Ar/Substrat-Abstand im System Ar/Ag(111) (zwischen 3.22 Å und 3.52 Å) ergeben [124]. In Abb. 5.10a werden die Bandstrukturechnungen des Oberflächenzustandes im Rahmen der LDA eines sauberen und eines mit 1ML Ar bedeckten Au-slabs den Ergebnissen der ARPES gegenübergestellt, was eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment erkennen lässt. Da jedoch bekannt ist, dass die absolute Position der Fermienergie im Allgemeinen durch die DFT-Rechnungen nicht akkurat wiedergegeben wird (siehe z.B. [106]), ist nur ein Vergleich der sich ergebenden Bindungsenergieänderungen sinnvoll. Die Energieverschiebung ΔE_B^0 sowie die Änderung der Bandmasse Δm^* und Rashba-Aufspaltung $\Delta \alpha_R$ des Au-Oberflächenzustandes nach Ar-Bedeckung werden neben den absoluten Werten in Tab. 5.5 aufgeführt und mit den experimentell ermittelten Dispersionsparametern verglichen.

Die durch Ar-Adsorption hervorgerufene Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung und damit einhergehend das Anwachsen des Rashba-Parameters α_R um fast 10% — im Falle einer Xe-Monolage sogar um ca. 30% — kann auf die räumliche Verschiebung der Ladungsdichte des Au-Oberflächenzustandes zurückgeführt werden, was im Folgenden erläutert wird.

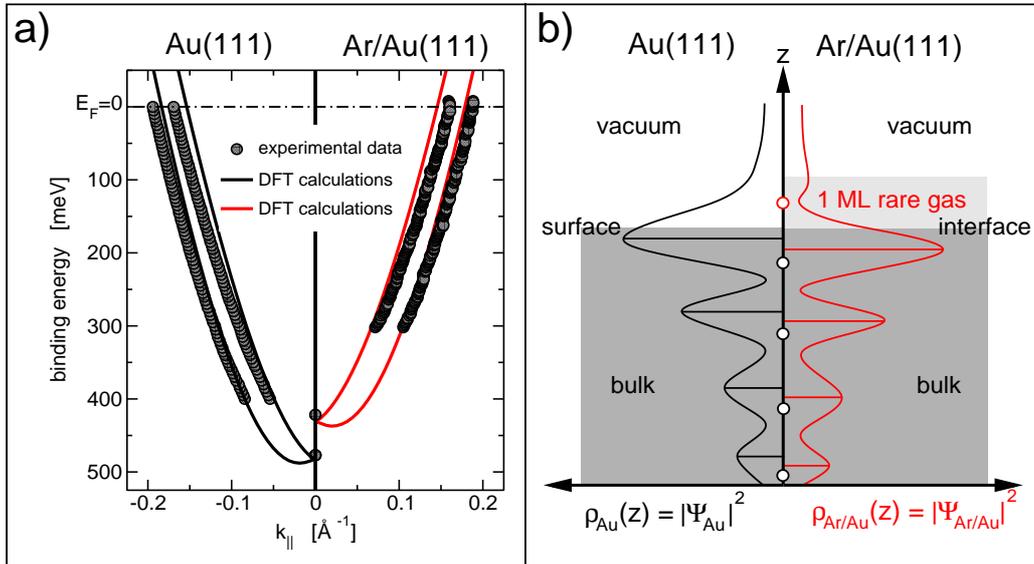


Abbildung 5.10: (a): Vergleich der Oberflächenzustandsdispersion einer sauberen Au(111)-Oberfläche mit der nach Adsorption einer geschlossenen Monolage Ar. Die aus den PES-Messungen ermittelten Datenpunkte sind den aus LDA-Rechnungen bestimmten Bandverläufen (durchgezogene Linien) gegenübergestellt. Die maximalen Bindungsenergien E_B^0 sowie Bandmassen m^* und Rashba-Parameter α_R , die sich durch Anpassung zweier Parabeln an die experimentellen und theoretischen Bandverläufe ergeben, sind in Tab. 5.5 zusammengefasst. (b): Schematische Darstellung der räumlichen Elektronendichteverteilung $\rho(z) = |\Psi(z)|^2$ des Shockley-Zustandes für sauberes Au(111) und 1 ML Ar/Au(111). Die Elektronendichte wird in der Edelgaslage bedingt durch das Pauli-Ausschlussprinzip abgesenkt, was eine Verschiebung dieser zum Kernpotential der Substratatome hin verursacht.

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 diskutiert wurde, ist der Beitrag des Oberflächenpotentialgradienten zur Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar klein. Eine Potenzialänderung an der Oberfläche durch Physisorbate lässt daher auch keinen wesentlichen Beitrag zur Verstärkung der Kopplung erwarten. Maßgeblich wird die Aufspaltung vom Gradienten des Kernpotenzials der Au-Atome bestimmt. Aufgrund des Ausschlussprinzips für Fermionen nach Pauli und der abgeschlossenen Elektronenschale der Adsorbatatome muss in der Edelgaslage ein zusätzlicher Knoten in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Oberflächenzustandes entstehen und die Elektronendichte demnach dort abnehmen. Dies hat zur Folge, dass das räumliche Gewicht des Oberflächenzustandes in das Substrat und somit näher zum Kernpotential geschoben wird, was letztendlich zur Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung führt. In Abb. 5.10b wird dies schematisch verdeutlicht. Ebenfalls ist damit die Verschiebung des Oberflächenzustandes zu niedrigeren Bindungsenergien zu erklären, da er durch seine stärkere Lokalisierung am Kernort an s -Charakter

	Au(111)			Ar/Au(111)			Differenzen		
	E_B^0	m^*	α_R	E_B^0	m^*	α_R	ΔE_B^0	Δm^*	$\Delta \alpha_R$
LDA	484	0.22	537	434	0.23	563	50	0.01	26
ARPES	479	0.26	352	422	0.27	381	57	0.01	29

Tabelle 5.5: Vergleich der Bindungsenergien E_B^0 (in meV), Bandmassen m^* (in Einheiten von m_e) und Rashba-Parameter α_R (in $\text{meV}/\text{\AA}^{-1}$) des Au-Oberflächenzustandes vor und nach Adsorption von 1 ML Ar. Den Ergebnissen aus ARPES-Messungen sind die Resultate der LDA-Rechnungen gegenübergestellt. Während sich die absoluten Werte teilweise deutlich voneinander unterscheiden, stimmen die relativen Veränderungen überein. Insbesondere die Bindungsenergieverschiebung ΔE_B^0 und der Anstieg der Spin-Bahn-Aufspaltung $\Delta \alpha_R$ wird durch die Rechnungen gut wiedergegeben.

gewinnt und sich daher dem oberen Rand des L -gaps mit s -artigen Volumenzuständen nähert. Eine Berechnung der Zustandsfunktion $\Psi_{\vec{k}_\parallel}(\vec{r})$ und damit der Ladungsdichte $\rho_{\vec{k}_\parallel}(\vec{r}) = |\Psi_{\vec{k}_\parallel}(\vec{r})|^2$ des Oberflächenzustandes vor und nach Edelgasadsorption steht noch aus, um diesen Erklärungsansatz zu verifizieren. LDA- und GGA-Rechnungen an Oberflächenzuständen von Lu(0001) [145] bestätigen die Beeinflussung der Rashba-Aufspaltung durch Modifizierung der räumlichen Ladungsdichte, in diesem Fall durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes verursacht. Dies gibt Anlass zur Übertragung der Ergebnisse auch auf die hier diskutierten Adsorbatsysteme und stützt die oben vorgestellte Interpretation.

5.3.4 Kommensurable Überstruktur von Xe/Cu(111)

Wegen der kommensurablen Überstruktur einer Monolage Xe auf Cu(111) wird dieses System im Folgenden genauer betrachtet. Die Gittervektoren der Edelgaslage sind um 30° bezüglich der Unterlage gedreht und um $\sqrt{3}$ größer als die der Substratoberfläche. Somit beträgt der Abstand nächster Nachbarn in der Xe-Monolage 4.427 \AA und ist vergleichbar mit dem Atomabstand im Xe-Volumenkristall (4.335 \AA) [144], was zu einer vernachlässigbaren Oberflächenverspannung von ca. 2% führt. Die Ausdehnung der Oberflächenbrillouinzone verringert sich somit auf $\frac{1}{3}$ der Ursprünglichen.

Der von der Xe-Monolage leicht in der Bindungsenergie verschobene Oberflächenzustand wird in den durch die Überstruktur rückgefalteten $\bar{\Gamma}$ -Punkten sichtbar, d.h. auch in den \bar{K} -Punkten der Oberflächenbrillouinzone von sauberem Cu(111). Diese Rückfaltung eines Oberflächenzustandes ist vergleichbar mit der zuvor diskutierten Beobachtung an der Fischgrätenrekonstruktion der sauberen Oberfläche von Au(111). Auch an anderen Adsorbatsystemen,

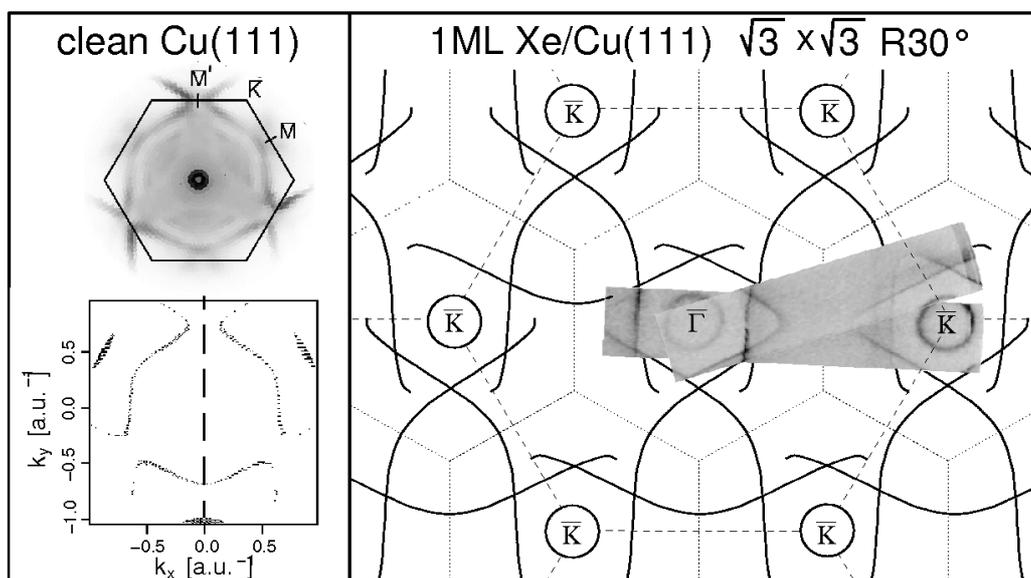


Abbildung 5.11: Durch PES (mit He I_{α} -Anregung) gemessener Schnitt durch die Fermifläche von $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° Xe/Cu(111) (rechts) in Graustufendarstellung. Die entsprechende Fermifläche der Cu(111)-Oberfläche (links) nach Ref. [149] wird — unter Berücksichtigung der durch die Überstruktur vorgegebenen Rückfaltung — durch die durchgezogenen Linien ergänzt. Die (rekonstruierten) Oberflächenbrillouinzone werden durch die unterbrochenen Linien angedeutet. Γ und \bar{K} markieren Hochsymmetriepunkte der Brillouinzone der sauberen Cu(111)-Oberfläche.

wie z.B. an Xe auf Graphit (HOPG) [146], (21×21) (Ag,Au)-Si(111) [147] und Ag/Cu(111) [89, 148], wurden Rückfaltungen von Oberflächenzuständen gemessen.

Der rechte Teil der Abb. 5.11 zeigt einen Schnitt durch die dreidimensionale Fermifläche des mit 1 ML Xe bedeckten Cu(111). Er gibt die Intensität der Photoelektronenemission (bei Anregung durch He I_{α}) an der Fermienergie in Abhängigkeit von deren parallelen Wellenzahlkomponenten k_x und k_y in Graustufendarstellung wieder. Hohe Intensitäten erscheinen in der Darstellung als dunkle Bereiche. Die ARPES-Daten wurden aus zwei einzeln gemessenen Streifen zusammengesetzt, deren Breite durch den parallel detektierbaren Winkelbereich des Spektrometers ($\pm 7^\circ$) bestimmt ist. Der Streifen entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} deckt einen Tiltwinkelbereich zwischen $+16.5$ und -64° in 0.5° -Schritten ab. Die Daten aus dem zweiten Streifen wurden nach Drehung der Probenoberfläche um ca. 25° auf analoge Weise ermittelt.

Zusätzlich zu den bezüglich der sauberen Oberfläche energetisch verschobenen Oberflächenzuständen bei $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} (kreisförmige Strukturen) werden weitere schmale Linien in dem Schnitt durch die Fermifläche von Xe/Cu(111) deutlich. Ihr Ursprung wird ersichtlich durch einen direkten Vergleich mit

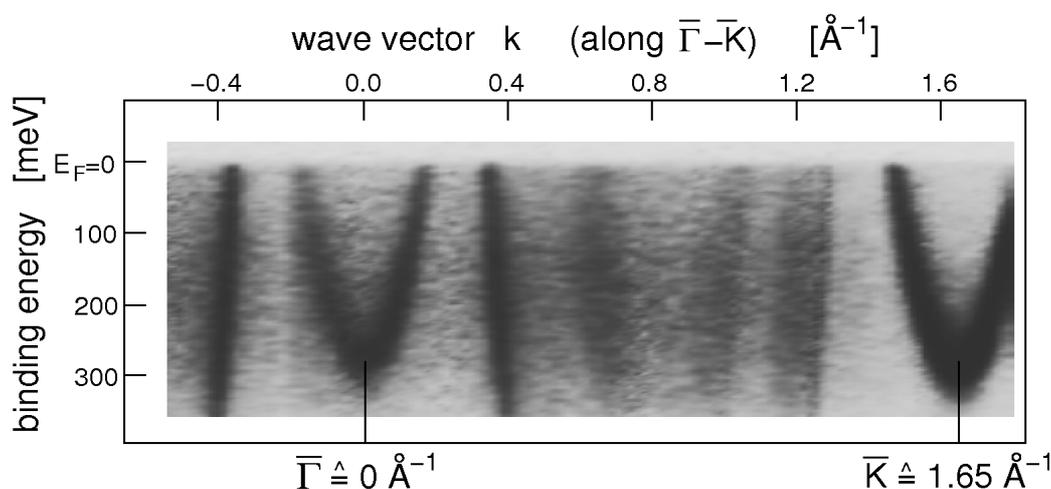


Abbildung 5.12: Graustufendarstellung der parabolischen Dispersion des Xe/Cu(111)-Oberflächenzustands am $\bar{\Gamma}$ - und \bar{K} -Punkt der ursprünglichen Cu(111)-Brillouinzone. Die annähernd linear dispergierenden Zustände sind auf (rückgefaltete) *sp*-Volumenbänder des Cu-Substrats zurückzuführen.

ARPES-Messungen an einer sauberen Cu(111)-Oberfläche bei gleicher Photonenenergie, welche aus Ref. [149] entnommen sind und in der Abb. 5.11 links gezeigt werden. Neben dem Oberflächenzustand im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone wird die typische Bauch/Hals-Struktur der *sp*-artigen Volumenbänder des Edelmetalls sichtbar. In den Bereichen um die \bar{K} -Punkte des sauberen Cu(111)-Kristalls befinden sich an der Fermienergie keine Zustände (heller Bereich). Hier liegt eine relative Bandlücke vor (vgl. auch Abb. 2.1). Die Fermiflächenkarte von Xe/Cu(111) kann durch Rückfaltung aller Bänder des sauberen Cu(111) konstruiert werden. Das Ergebnis ist in Form der durchgezogenen fetten Linien der Abbildung hinzugefügt und fällt gut mit der gemessenen Intensitätsverteilung zusammen. Trotz der schwachen Wechselwirkung des Edelgasadsorbats mit dem Substrat ermöglicht die langreichweitig geordnete Xe-Monolage offensichtlich eine perfekte Rückfaltung der Photoemissionsintensität von Cu(111).

Abb. 5.12 zeigt die Intensität der von der Xe-bedeckten Cu(111)-Oberfläche emittierten Photoelektronen für Xe/Cu(111) als Funktion der Bindungsenergie E_B und des Wellenvektors entlang der Linie $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} innerhalb der unrekonstruierten Cu-Oberflächenbrillouinzone. Sowohl die parabolische Dispersion des Shockley-Zustandes bei $\bar{\Gamma}$ als auch die des in den \bar{K} -Punkt zurückgefalteten Oberflächenzustandes werden deutlich. Die vergleichsweise breiten Strukturen sind auf Alterungserscheinungen der Probenoberfläche zurückzuführen [102], die während der ca. zehnstündigen Messdauer nicht zu vermeiden war. Der Abstand zwischen den Dispersionsminima der Oberflä-

chenzustände entspricht $\overline{\overline{\Gamma K}} = (1.65 \pm 0.01) \text{ \AA}^{-1}$, woraus sich aus geometrischen Überlegungen die Cu-Gitterkonstante

$$a_{Cu} = \frac{\frac{4}{3}\sqrt{2}\pi}{\overline{\overline{\Gamma K}}} \quad (5.5)$$

bestimmen lässt. Es ergibt sich demnach eine Cu-Gitterkonstante von $a_{Cu} = (3.59 \pm 0.03) \text{ \AA}$, was mit dem Literaturwert von 3.6148 \AA [37] vereinbar ist.

Die im betrachteten Energiebereich nur schwach dispergierenden Bänder aus Abb. 5.12 sind den *sp*-Volumenbändern des Cu(111) zuzuordnen, welche ebenfalls bedingt durch die kommensurable Xe-Überstruktur rückgefaltet werden.

Die Xe-Lage modifiziert also den räumlichen Potenzialverlauf nicht nur senkrecht zur Oberfläche $V(z)$, was die Bindungsenergieverschiebung des Oberflächenzustandes verursacht. Die Adsorption prägt der Oberfläche auch eine um $\sqrt{3}$ in beide Richtungen vergrößerte und um 30° gedrehte Periodizität auf, was zu einem neu modulierten Potenzial parallel zu dieser $V(\vec{r}_{\parallel})$ führt. Eine Entstehung von Bandlücken bei den sich kreuzenden Volumenbändern des Cu-Substrates konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies liegt darin begründet, dass die Volumenzustände über das gesamte Substrat ausgedehnt sind und somit keine wesentliche Beeinflussung durch die von der Xe-Monolage verursachte Potenzialmodulation der Oberfläche erfahren, so dass die energetische Ausdehnung dieser Bandlücke letztendlich verschwindet.

Sich kreuzende Zustände, die hingegen stark an der Oberfläche des Systems lokalisiert sind, sehen den durch Adsorption modifizierten Potenzialverlauf und lassen demnach auch auf die Entstehung von Bandlücken schließen. Ein solches Verhalten wurde bereits in Abschnitt 5.1 für die saubere, rekonstruierte Oberfläche von Au(111) diskutiert, wurde hier aber nur indirekt in der Zustandsdichte deutlich. Im nächsten Abschnitt wird ein Adsorbatsystem mit relativ großer und ausgeprägter Überstruktur vorgestellt, anhand dessen sich Rückfaltungen sowie Kreuzungen von Oberflächenzustandsbändern und die resultierende Entstehung von Bandlücken näher untersuchen lassen.

5.4 Geschlossene Ag-Monolagen auf Cu(111)

Das Adsorbatsystem Ag/Cu(111) ist Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Studien. Da es eine hochgeordnete und scharfe Grenzfläche zwischen Adsorbat und Substrat aufweist, dient es als Modell zur Untersuchung von Nukleations- und Wachstumsprozessen sowie zur Bestimmung des Rekonstruktionsverhaltens [150–153]. Ag-Adatome auf der Cu-Oberfläche sind sehr beweglich, so dass sie bei Raumtemperatur über große Bereiche diffundieren und sich damit zu annähernd perfekt geordneten Monolageninseln vornehmlich an Stufen des Substrates anordnen. Da die Oberflächenenergie von Ag und die Verspannungsenergie an der Grenzfläche niedriger als die Cu-Substratenergie sind, wachsen die ersten beiden Adsorbatlagen des Films Lage für Lage auf, bevor sich bei höherer Bedeckung dreidimensionale Inseln ausbilden (Stranski-Krastanov-Wachstum). Die Oberfläche des Monolagensystems weist zwei Phasen auf. Nach Ag-Deposition bei tiefen Temperaturen bildet sich eine inkommensurable Moiré-Struktur aus, die sich aus der Superposition von Ag- und Cu-Gitter mit einem Gitterversatz von $\frac{a_{Ag}-a_{Cu}}{a_{Cu}} \approx 13\%$ ergibt. Einige Ag-Adatome befinden sich hier auf energetisch ungünstigen on-top-Positionen bezüglich des Substrates, was zu einer Verspannung der darunterliegenden Cu-Bereiche führt. Bei Raumtemperatur wird diese aufgehoben, indem einzelne Substratome von fcc- auf hcp-Gitterplätze rücken. Dies entspricht einem Mechanismus, der auch bei dem verwandten System Au/Ni(111) beobachtet wird [154]. Die Folge ist eine Relaxation der Ag-Lage und die Entstehung einer sich periodisch wiederholenden Dreiecksstruktur mit einem (9.5×9.5) -Übergitter. In den Einsätzen von Abb. 5.13 werden die beiden Phasen des Systems — durch STM-Messungen an der jeweiligen Oberfläche bestimmt [155] — gegenübergestellt.

Als Verdampferquelle diente eine mit Ag bestückte Knudsen-Zelle, die resistiv auf ca. 900°C geheizt wurde. Unter einem Druck von $< 1 \times 10^{-9}$ mbar wurde das Silber auf die zuvor präparierte und auf $T \lesssim 200$ K abgekühlte Cu-Oberfläche mit einer Dampfrate von ca. 0.5 ML/min aufgebracht. Die Schichtdicke wurde zum Einen mittels einer Quarzmikrowaage kalibriert. Zum Anderen lässt sie sich direkt aus dem Experiment durch den Vergleich der PES-Intensität des Shockley-Zustandes von sauberen Bereichen mit der des modifizierten Zustandes von Ag-bedeckten Oberflächenregionen bestimmen. Die kkommensurable Überstruktur der Oberfläche konnte aus der Moiré-Phase durch anschließendes Ausheilen des Systems für 10 min auf $T \approx 100^\circ\text{C}$ erzeugt werden.

Die beiden Phasen lassen sich anhand der maximalen Bindungsenergien ihrer jeweiligen modifizierten Shockley-Zustände unterscheiden. Dazu werden PES-Messungen (bei $T = 40$ K) für beide Monolagenstrukturen in Abb. 5.13

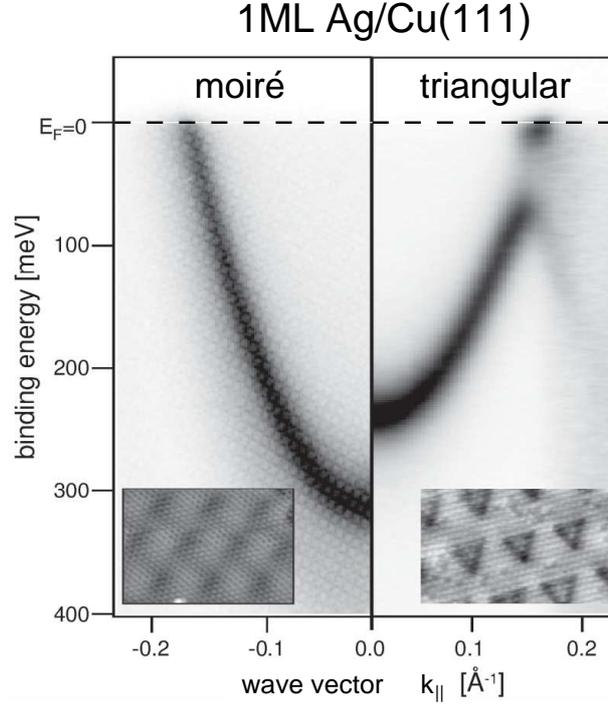


Abbildung 5.13: PES des Oberflächenzustandes von 1 ML Ag/Cu(111) bei $T = 40$ K entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} . Die Einsätze zeigen STM-Messungen an der Moiré-Phase (links) und der kommensurablen Dreiecksstruktur (rechts) [155, 156]. Die Oberflächenzustände der jeweiligen Phasen weisen deutliche Unterschiede in der maximalen Bindungsenergie auf ($E_{B,Moire}^0 = 310$ meV, $E_{B,\Delta}^0 = 241$ meV). Im Falle der kommensurablen Phase wird im Energiebereich um $E_B = 50$ meV ein Einbruch in der Photoemissionsintensität deutlich, was auf die Entstehung einer Bandlücke am rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone-Rand schließen lässt.

gegenübergestellt. Dargestellt ist die Photoemissionsintensität in Graustufen-Darstellung als Funktion der Bindungsenergie und der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors für die Moiré- (links) und Dreiecksüberstruktur (rechts). Bezüglich der sauberen Cu(111)-Oberfläche ist die Dispersion des Oberflächenzustandes für beide Phasen zur Fermienergie E_F hin verschoben. Die maximale Bindungsenergie des Oberflächenzustandes für die Moiré-Struktur ist mit $E_{B,Moire}^0 = 310$ meV größer als die für die kommensurable Struktur ($E_{B,\Delta}^0 = 241$ meV). Die mit der Bandkrümmung bei $k_{||} = 0$ einhergehende effektive Masse $m^* = 0.42m_e$ der jeweiligen Oberflächenzustände bleibt im Rahmen des Fehlers unverändert.

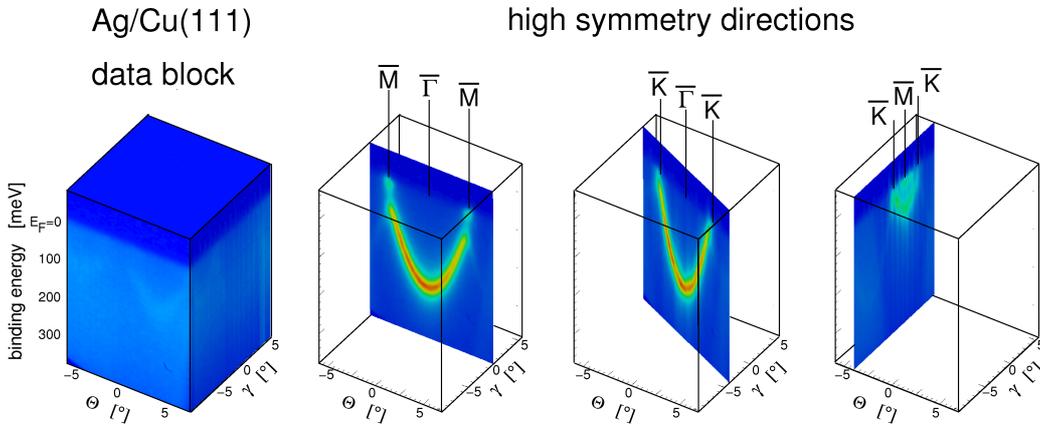


Abbildung 5.14: Falschfarbendarstellung der Photoemissionsintensität als Funktion der Bindungsenergie E_B und der Ausfallswinkel Θ und γ für die rekonstruierte Phase von 1 ML Ag/Cu(111). Der gemessene Datensatz umfasst den besetzten Bereich des Shockley-Zustandes und deckt die gesamte rekonstruierte Oberflächenbrillouinzone des Systems ab. Zur Bestimmung der zweidimensionalen Dispersion wurden Schnitte durch den Datenblock entlang der Hochsymmetrierichtungen $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$, $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ und $\bar{K}-\bar{M}-\bar{K}$ durchgeführt. Die beobachtete Bandlücke am \bar{M} -Punkt des Zonenrandes dispergiert und verschwindet am \bar{K} -Punkt.

5.4.1 Oberflächenrekonstruktion

Im Folgenden wird sich auf die thermodynamisch stabilere Ag-Grenzschicht auf dem Cu(111)-Substrat mit der Dreiecksstruktur beschränkt und der Einfluss dieser kommensurablen Überstruktur auf den Oberflächenzustand näher untersucht. Die Ausdehnung der Oberflächenbrillouinzone ist im Vergleich zu der des ungestörten Cu(111)-Substrates reduziert und zwar derart, dass der Shockley-Zustand des Systems teilweise den Zonenrand kreuzt und sich eine Bandlücke öffnet, deren Ausdehnung durch das Oberflächenpotenzial bestimmt wird. Dies wird anhand der PES-Daten zum Oberflächenzustand im rechten Teil der Abb. 5.13 deutlich.

Zur genaueren Vermessung des Oberflächenzustandes dieses Systems wurde ein kompletter Datensatz in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Oberflächenbrillouinzone aufgenommen. Dazu wurde die Probe im Tiltwinkel von $-10^\circ < \gamma < +6^\circ$ in 0.2° -Schritten gedreht und die Dispersion vermessen. Um Alterungserscheinungen der Probenoberfläche [102] — verursacht durch Restgasadsorption aus dem Vakuum — zu reduzieren, wurde die Probe nach jeder fünften Messung erneut für wenige Minuten auf Raumtemperatur gebracht, so dass die aufgefrorenen Restgasatome von der Ag-Monolage wieder desorbieren konnten. Der linke Teil der Abb. 5.14 zeigt den so gewonnen Datensatz. Die Intensität der Photoelektronen in Falschfarbendarstellung — sie nimmt

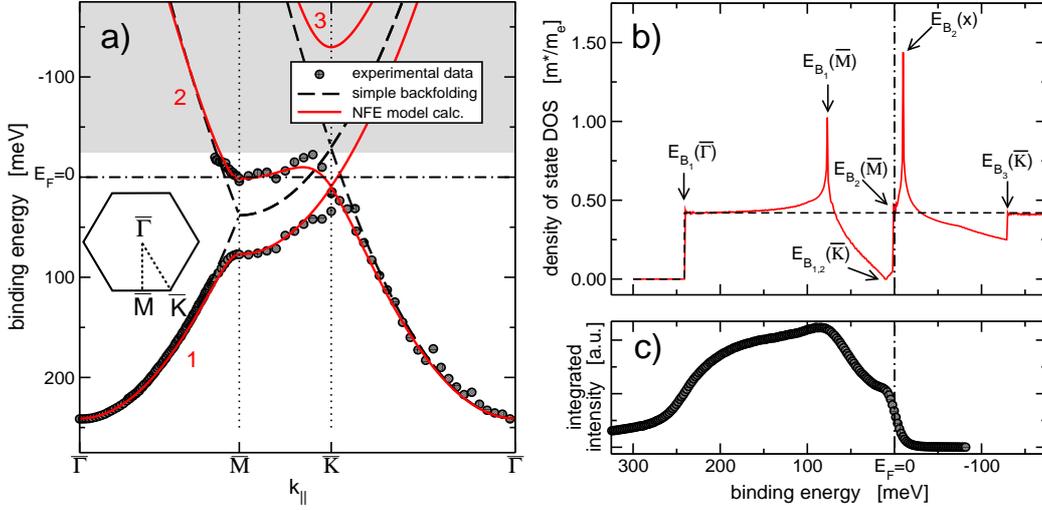


Abbildung 5.15: (a): Vergleich der durch das NFE-Modell berechneten Dispersion des Oberflächenzustandes (durchgezogene Linie) entlang Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone mit den aus PES gewonnenen Daten der rekonstruierten Ag/Cu(111)-Oberfläche. Die gestrichelte Linie berücksichtigt die ausschließlich durch die Geometrie des Systems bedingte Rückfaltung der Zustandsbänder. (b): Aus der NFE-Dispersion aus (a) berechnete Zustandsdichte (durchgezogene Linie) in Einheiten der relativen, effektiven Bandmasse m^*/m_e . Die Zustandsdichte ohne Rekonstruktion ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Zum Vergleich zeigt der untere Graph die über die gesamte Oberflächenbrillouinzone integrierte Photoemissionsintensität.

von blau zu rot hin zu — ist demnach eine Funktion des Austrittswinkels Θ und des Tiltwinkels γ . Zur Auswertung wurden einzelne Schnitte entlang von Hochsymmetrierichtungen der rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone durchgeführt. Die daraus erhaltenen Dispersionsverläufe sind ebenfalls der Abb. 5.14 (rechts) zu entnehmen. Bereits hier wird beim Vergleich des Dispersionsverlaufs entlang $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$ mit dem entlang $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ deutlich, dass der durch die rekonstruierte Ag-Monolage modifizierte Oberflächenzustand nicht mehr isotrop um den Γ -Punkt dispergiert, sondern eine Richtungsabhängigkeit aufweist. Insbesondere ist die Bandlücke, die am \bar{M} -Punkt des Brillouinonenrandes besonders deutlich wird und eine Ausdehnung von 69 meV aufweist, am \bar{K} -Punkt verschwunden. Die Dispersion dieser Bandlücke, wird beim Schnitt durch den Datensatz entlang des Brillouinonenrandes $\bar{K}-\bar{M}-\bar{K}$ deutlich.

Eine detaillierte Analyse der zweidimensionalen Dispersion des Oberflächenzustandes ist in Abb. 5.15 gegeben. In Teil a der Abbildung sind die aus EDCs und MDCs ermittelten Bindungsenergien in Abhängigkeit vom Wellenvektor innerhalb der Oberflächenbrillouinzone aufgetragen. Die Daten in der Nähe der Fermienergie wurden unter Berücksichtigung der be-

reits vorgestellten Normierungsmethode gewonnen. Der grau hinterlegte Bereich $E_B < -5k_B T$ bleibt für die Photoemission bei gegebener Temperatur $T = 40$ K verborgen. Die gestrichelte Linie ergibt sich aus einfachen, geometrischen Überlegungen unter Berücksichtigung der Zustandsrückfaltung am Rand der Brillouinzone. Weiterhin werden die experimentell ermittelten Daten mit Rechnungen gemäß des NFE-Modells verglichen. Diese wurden anhand des Gleichungssystems (2.10) bzw. durch Bestimmung der Eigenwerte von Matrix (2.12) unter Berücksichtigung von 19 reziproken Gittervektoren durchgeführt. Des Weiteren wurde nur die erste Fourier-Komponente des durch die Ag-Monolage modifizierten Oberflächenpotenzials $V_{\vec{G}}$ als einzige nicht Verschwindende betrachtet. Die beste Anpassung an die experimentell bestimmte Dispersion des Oberflächenzustandes wurde für ein Potenzial von $V_{\vec{G}} = 100$ meV erzielt und ist als durchgezogene Linien der Abb. 5.15a hinzugefügt. Die Rechnungen geben den Bandverlauf des Oberflächenzustandes entlang der Hochsymmetrierichtungen gut wieder. Die Energielücke zwischen Band 1 und 2 am Zonenrand (entlang der Linie $\overline{M}-\overline{K}$) zeigt Dispersion. Während sie am \overline{M} -Punkt eine maximale Ausdehnung von 69 meV aufweist, ist sie bei \overline{K} verschwunden. Es handelt sich daher auch nur um eine relative und keine globale Bandlücke des Oberflächenzustandes.

Auch in der Zustandsdichte nach Abb. 5.15b wird dies deutlich. Die durchgezogene Linie repräsentiert die berechnete Zustandsdichte aus dem NFE-Modell, während die gestrichelte Linie die zweidimensionale Zustandsdichte ohne Berücksichtigung der Oberflächenrekonstruktion beschreibt. Die Dispersion von Band 1 weist am \overline{M} -Punkt einen Sattelpunkt bei $E_{B_1}(\overline{M}) = 77$ meV auf. Deutlich wird dieser in der dreidimensionalen Darstellung des berechneten Dispersionsverlaufs in Abb. 5.16. Auch Band 2 besitzt an einem Punkt x auf der Linie $\overline{M}-\overline{K}$ einen Sattelpunkt bei $E_{B_2}(x) = -10$ meV, was eine (integrierte) Divergenz in der Zustandsdichte zur Folge hat. Weitere kritische Punkte sind durch Pfeile markiert. Bei diesen Energien wird die Zustandsdichte durch das gekennzeichnete Band am entsprechenden Hochsymmetriepunkt der Oberflächenbrillouinzone bestimmt. Bei $E_{B_{1,2}}(\overline{K}) = 10$ meV kreuzen sich Band 1 und 2 im \overline{K} -Punkt der Oberflächenbrillouinzone und die Zustandsdichte verschwindet. Eine absolute Bandlücke ergibt sich jedoch nicht.

Der berechneten Zustandsdichte ist in Abb. 5.15c die über die gesamte rekonstruierte Oberflächenbrillouinzone aufintegrierte Photoemissionsintensität des Oberflächenzustandes gegenübergestellt. Bedingt durch die endliche Linienbreite des Oberflächenzustandes wird die Divergenz bei $E_B = 77$ meV in den PES-Daten nur durch das Maximum in der Intensität sichtbar. Bei kleineren Bindungsenergien nimmt die Intensität — wie auch die berechnete Zustandsdichte — wieder deutlich ab. Knapp unterhalb E_F lässt der Kurven-

verlauf einen Wiederanstieg erahnen. Er geht jedoch in der darunterliegenden Fermi-Dirac-Funktion unter.

Der Abstand zwischen $\bar{\Gamma}$ - und \bar{M} -Punkt der rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone ergibt sich aus dem angepassten Dispersionsverlauf zu $\bar{\Gamma}\bar{M} = 0.151 \text{ \AA}^{-1}$, woraus sich die Größe des Übergitters durch geometrische Überlegungen bestimmen lässt durch

$$n = \frac{\sqrt{\frac{8}{3}} \frac{\pi}{a_{Cu}}}{\bar{\Gamma}\bar{M}} \quad (5.6)$$

mit der Cu-Gitterkonstante a_{Cu} . n bestimmt das Verhältnis der Periodenlänge des Übergitters zum Atomabstand der Cu(111)-Oberfläche und ergibt sich zu 9.4 ± 0.1 . Dies steht in guter Übereinstimmung mit Werten $9 \leq n \leq 10$, die sich aus Molekuldynamik- und Monte Carlo-Simulationen [152, 153, 157] sowie anderen experimentellen Methoden wie LEED, STM oder Oberflächenröntgenstreuung [151, 155, 158, 159] ergeben. Der nichtganzzahlige Parameter des Übergitters n könnte mit der Koexistenz dreier unterschiedlicher Dreieckspositionen in der Überstruktur — wie STM-Messungen zeigen — zusammenhängen.

Abb. 5.16 zeigt links die auf dem NFE-Modell beruhende zweidimensionale Dispersion des Oberflächenzustandes von 1 ML Ag/Cu(111). Das Oberflächenzustandsband wird durch die Rekonstruktion der Oberfläche in mehrere Bänder aufgeteilt. Das teil- und das vollbesetzten Band sind in der Darstellung berücksichtigt. Schnitte durch die Dispersion bei konstanter Bindungsenergie E_B werden mit den entsprechenden experimentellen Daten verglichen. Der obere Datensatz entspricht dabei einem Schnitt durch die Fermifläche bei E_F , der Untere einem Schnitt bei $E_B = 150 \text{ meV}$. Die Photoemissionsintensität in Graustufendarstellung als Funktion der Parallelkomponenten des Wellenvektors k_x und k_y zeigt im unteren Teil der Abbildung eine intensive ringförmige Struktur um $\bar{\Gamma}$ (bei $k_x = k_y = 0$), wie es für einen quasi freien Elektronenzustand zu erwarten ist. Außerdem werden weniger intensive runde Strukturen deutlich, die den Rückfaltungen in höhere Brillouinzone zuzuordnen sind. Die Volumenbandlücke, aus der heraus der Shockley-Zustand entstand, wird als kreisrunder, heller Bereich ebenfalls deutlich. Die Streifen in der Abbildung entsprechen den Messrichtungen zur PES bei festem Tiltwinkel γ . Sie treten deutlich hervor, da die Probenoberfläche alle $\Delta\gamma = 1^\circ$ neu präpariert wurde. Die intensive Struktur in der Fermifläche (Abb. 5.16 oben) weicht deutlich von der quasi freien Elektronen ab. Vielmehr wird der Intensitätsverteilung eine Wabenstruktur gerecht, die den Verlauf der rekonstruierten, hexagonalen Oberflächenbrillouinzone widerspiegelt. Sowohl in der Nähe als auch zwischen zwei Eckpunkten des Hexagons ist die Intensität ma-

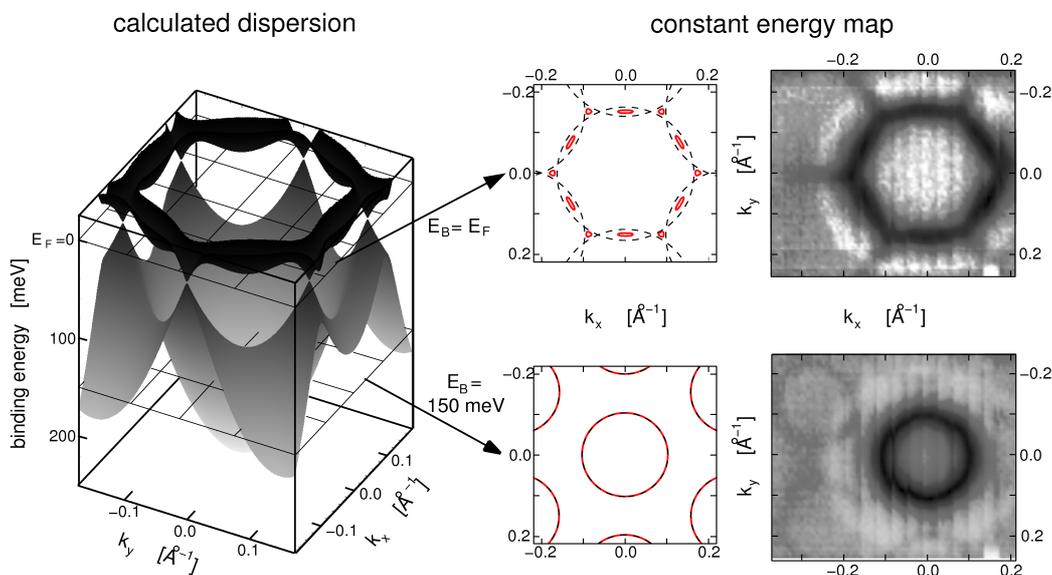


Abbildung 5.16: Bandstrukturrechnung nach dem NFE-Modell zur Bestimmung der zwei-dimensionalen Dispersion des Oberflächenzustandes von 1 ML Ag/Cu(111). Im rechten Teil der Abbildung sind Schnitte durch die berechnete Dispersion bei konstanter Bindungsenergie ($E_B = 150$ meV und $E_B = E_F = 0$) gezeigt und den PES-Messungen (in Graustufen-darstellung) gegenübergestellt. Während ein Schnitt bei 150 meV die ringförmige Struktur eines quasi freien Elektronenzustandes widerspiegelt, zeigt die Fermifläche eine starke Abweichung aufgrund der Entstehung von Bandlücken am Zonenrand der rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone.

ximal. Ein Vergleich mit der berechneten Fermifläche (rote Linien) bestätigt diese Beobachtung. Sowohl nahe der \bar{K} -Punkte als auch in der Umgebung der \bar{M} -Punkte dispergiert das obere Band des Oberflächenzustandes durch die Fermienergie E_F . Zum Vergleich ist die rückgefaltete, kreisförmige Fermifläche als gestrichelte Linie angedeutet.

Schiller *et al.* beobachten die durch Rückfaltung der Ag-Monolage entstehende Bandlücke direkt an der Fermienergie E_F [89]. Die Autoren begründen die Entstehung dieser Rekonstruktion als Ursache einer Ladungsdichtewelle (Charge Density Wave, CDW). Die hier präsentierten Daten jedoch zeigen deutlich, dass die Bandlücke am \bar{M} -Punkt komplett unterhalb der Fermienergie liegt, am \bar{K} -Punkt sogar verschwindet und folglich keine Bandlücke in der Zustandsdichte entsteht [148, 156]. Dies jedoch deutet darauf hin, dass die zweidimensionale Überstruktur nicht von einem durch eine Bandlücke an der Fermienergie stabilisierten CDW-Mechanismus verursacht wird.

Nach Adsorption einer zweiten, geschlossenen Ag-Lage auf der bereits zuvor präparierten, dreiecksförmigen Überstruktur der Monolage bleibt die

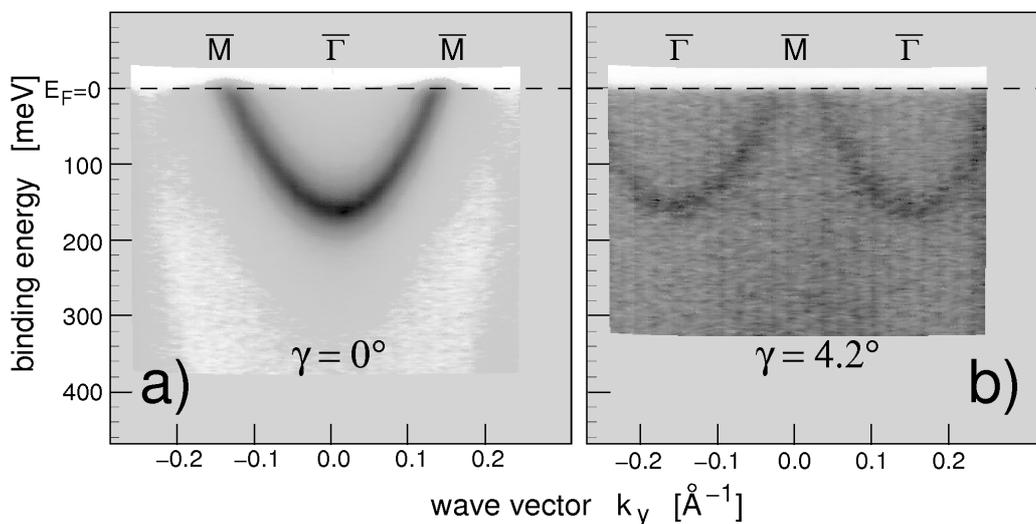


Abbildung 5.17: PES-Messung am Oberflächenzustand einer mit 2 ML Ag bedeckten Oberfläche von Cu(111). (a) zeigt die Dispersion des Zustandes entlang der $\bar{M}\text{-}\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}$ -Richtung der ersten Brillouinzone. Die maximale Bindungsenergie E_B^0 ist erneut zur Fermienergie E_F verschoben. Eine Rückfaltung am Brillouinzone-Rand (\bar{M} -Punkt) lässt sich ebenfalls erahnen. Sie wird durch Messungen entlang der $\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}\text{-}\bar{\Gamma}$ -Linie durch zwei benachbarte (zweite) Brillouinzone in (b) deutlich. Der Kreuzungspunkt der Bänder liegt im unbesetzten Energiebereich und die entstehende Bandlücke bleibt der PES verborgen.

Oberflächenrekonstruktion erhalten. Der Oberflächenzustand wird weiter zur Fermienergie hin verschoben und besitzt eine maximale Bindungsenergie von $E_{B,2ML}^0 = 150$ meV. Abb. 5.17a zeigt die Dispersion des Oberflächenzustandsbandes entlang $\bar{M}\text{-}\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}$ der ersten Oberflächenbrillouinzone. In der Nähe des \bar{M} -Punktes lassen sich rückgefaltete Bänder des Oberflächenzustandes allenfalls erahnen. Erst PES-Messungen, die nach Verkippen der Probenoberfläche um einen Tiltwinkels von $\gamma = -4.2^\circ$ durchgeführt wurden und die sich über zwei benachbarte (zweite) Oberflächenbrillouinzone entlang der Linie $\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}\text{-}\bar{\Gamma}$ erstrecken, machen die Rückfaltung deutlich (Abb. 5.17b). Die Bindungsenergie des Kreuzungspunktes der Zustände liegt oberhalb der Fermienergie und bestimmt sich durch Extrapolation des parabolischen Dispersionsverlaufs zu -73 meV. Unter der Annahme einer Bandlückenausdehnung, die der für 1 ML Ag/Cu(111) am \bar{M} -Punkt (69 meV) entspricht, wird deutlich, dass die Bandlücke komplett oberhalb der Fermienergie verläuft. Die Abweichung vom parabolischen Bandverlauf im besetzten Energiebereich des Spektrums ist somit gering und wird nicht beobachtet.

5.4.2 Bindungsenergieverschiebung des Oberflächenzustandes

Neben den deutlichen Bindungsenergieveränderungen des Oberflächenzustandes nach der Bedeckung der Cu(111)-Oberfläche mit 1 und 2 ML Ag verursachen auch weitere Ag-Lagen eine erneute Verschiebung. Ab etwa einer 10 ML Bedeckung stimmt die Dispersion des Shockley-Zustandes mit der der ungestörten Ag(111)-Oberfläche überein [155, 160]. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Oberfläche mit zunehmender Bedeckung an Ag-Charakter gewinnt und somit auch der Oberflächenzustand sich mehr und mehr zu dem von sauberem Ag(111) entwickelt. Modellrechnungen beruhend auf Arbeiten von Chulkov *et al.* [1, 161] stimmen mit den experimentell bestimmten, maximalen Bindungsenergien recht gut überein [155] und bestätigen ein mit der Lagenbedeckung N einhergehendes exponentielles Verhalten, welches auch beim verwandten System Ag/Au(111) beobachtet wird [81]:

$$E_B^0(N) = E_{B,Ag}^0 + \left(E_{B,Substrat}^0 - E_{B,Ag}^0 \right) e^{-\frac{N}{\beta}} \quad (5.7)$$

Hierbei bezeichnen $E_{B,Ag}^0$ bzw. $E_{B,Substrat}^0$ die maximalen Bindungsenergien des Oberflächenzustandes von sauberem Ag(111) bzw. Substrat. Die Abklingkonstante $\beta \approx 2.5$ ML stimmt dabei annähernd mit der Dämpfungslänge $\frac{1}{2q}$ des Oberflächenzustandes im Substratvolumen (vgl. Gleichung (3.6)) überein [155]. Eine Beschreibung der Bindungsenergieverhältnisse des Oberflächenzustandes anhand des Phasenakkumulationsmodells ist, wie in Abschnitt 3.2.1 diskutiert, nur unzureichend möglich. Auf sie wird daher hier verzichtet.

Bei dickeren Ag-Filmen entstehen in der Bandlücke des Cu(111)-Substrats weitere Zustände. Diese Quantentrogzustände sind im Ag-Film lokalisiert und werden erstmals bei einer etwa 10 ML dicken Grenzschicht beobachtet [84]. Bedingt durch das Stranski-Krastanov-Wachstum von Ag auf Cu weist der Adsorbatfilm bei Bedeckungen größer als 2 ML keine geschlossene Oberfläche auf. Die PE-Spektren zeigen demnach immer eine Überlagerung der elektronischen Struktur von 2 ML dicken Ag-Filmen mit der von größeren Schichten [160]. Zur Untersuchung von Quantentrogzuständen erweist sich ein Lage für Lage wachsender Adsorbatfilm als geeignet, da dieser bei konstanter Filmstärke eine langreichweitige Ordnung parallel zur Oberfläche aufweist. Im folgenden Abschnitt wird mit Ag/Au(111) ein System vorgestellt, welches dieses hochgeordnete Lagenwachstum aufweist und die systematische Untersuchung der elektronischen Struktur einer Grenzschicht mit kontrollierter Schichtdicke erlaubt.

5.5 Elektronische Zustände einer Ag-Grenzschicht auf Au(111)

Das System Ag/Au(111) ist erstmals in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Gegenstand von Untersuchungen von Quantentrogzuständen geworden [79] und dient seitdem neben weiteren rein metallischen Grenzschichtsystemen wie z.B. Ag/Cu(111) [84, 160, 162], Ag/Fe(100) [163–165] und (Au,Ag)/W(110) [51, 86, 166, 167] als Modellsystem zur Untersuchung von in Schichten lokalisierten Zuständen.

Das Aufdampfen von Ag-Schichten auf Au(111) erfolgte analog zur bereits diskutierten Präparation des Ag/Cu(111)-Systems. Da die Gitterkonstanten beider Edelmetalle sich nur um etwa 0.2 % unterscheiden, wachsen die Ag-Lagen in einer (1×1) -Rekonstruktion auf dem Au(111)-Substrat bei vernachlässigbaren Verspannungen auf. Die Fischgrätenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche setzt sich dabei für die erste Ag-Lage fort, wird bei dickeren Schichten jedoch nicht mehr beobachtet [168]. Bei Probertemperaturen $T > 490$ K kommt es zu einer signifikanten Legierungsbildung von Ag und Au und die zuvor scharfe Grenzfläche zwischen Adsorbatfilm und Substrat weicht auf [81]. Um eine Legierung beider Edelmetalle zu verhindern, wurde die Probe nach dem Aufdampfen der Ag-Schicht bei $T \approx 200$ K nur bis Raumtemperatur ausgeheilt, welche sich als ausreichend hoch herausstellte, um ein wohlgeordnetes Lage-für-Lage-Wachstum des Filmes zu ermöglichen. Auch hier wurde die Bedeckung mittels einer Quarzmikrowaage kontrolliert. Die Ag-Filmstärke wird hier ebenfalls direkt im Experiment durch Vergleich der PE-Intensität des Oberflächenzustands sauberer Au-Bereiche mit dem des veränderten Zustands von Ag-bedeckten Bereichen bestimmbar (vgl. Ag/Cu(111) aus Abschnitt 5.4).

5.5.1 Entwicklung des Oberflächenzustandes

Abb. 5.18 zeigt PES-Messungen bei $T = 60$ K in Graustufendarstellung an der Au(111)-Oberfläche vor und nach der kontrollierten Bedeckung durch eine geschlossene, ein bzw. zwei Monolagen dicke Ag-Schicht. Die weiterhin deutlich erkennbare Bandlücke (heller Bereich) der Au-Volumenzustände deutet auf eine defektarme Grenzschicht hin. Die Fischgrätenrekonstruktion, die bei sauberem Au(111) durch Rückfaltung der Shockley-Zustandsbänder sichtbar ist, kann nach Ag-Bedeckung jedoch nicht mehr beobachtet werden.

Der Au-Oberflächenzustand schiebt zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Bandmasse des Zustandes jedoch nimmt mit zunehmender Ag-Bedeckung zu. Die mit der Spin-Bahn-Kopplung einhergehende k_{\parallel} -Aufspaltung der Zu-

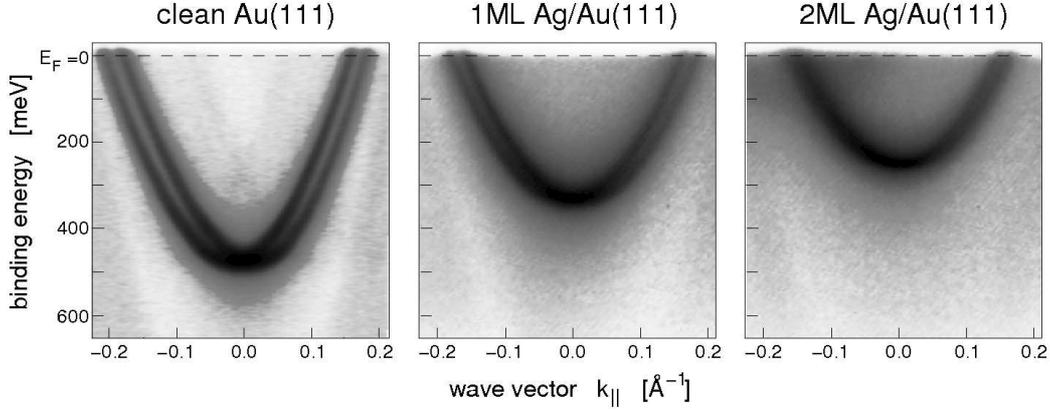


Abbildung 5.18: PES-Messungen am Oberflächenzustand von Au(111) vor und nach Adsorption eines ein bzw zwei ML dicken Ag-Films. Sowohl die Bindungsenergie E_B als auch die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene $k_{||}$ -Aufspaltung des Oberflächenzustandes in zwei Parabeln nehmen mit zunehmender Bedeckung ab. Die effektive Bandmasse m^* steigt an. Die weiterhin erkennbare Bandlücke der Au-Volumenzustände (heller Bereich) weist auf ein wohlgeordnetes und defektarmes Adsorbatwachstum hin.

standparabel wird deutlich kleiner und ist bei 2 ML Ag gerade noch auflösbar. Sie nimmt hier einen Wert von $\Delta k_{||} = 0.014 \text{ \AA}^{-1}$ an, was einem Rashba-Parameter von $\alpha_R = 160 \text{ meV/\AA}^{-1}$ entspricht. Ab einer Schichtdicke von $N \gtrsim 7$ ML sind nur noch kleine Veränderungen des Oberflächenzustandes beobachtbar, und er nimmt den Dispersionsverlauf der sauberen Ag(111)-Oberfläche an. In Abb. 5.19 sind die Parameter der Oberflächenzustandsdispersion zusammengefasst und sowohl den experimentellen Ergebnissen aus Ref. [81] als auch den mittels slab layer-Rechnungen gewonnenen Resultaten für Ag/Au(111) [107] gegenübergestellt.

Die Ergebnisse zum Einfluss einer auf Cu(111) adsorbierten Ag-Schicht auf den Oberflächenzustand lassen sich qualitativ auch auf die Resultate des Ag/Au(111)-Systems übertragen. Die Diskussion erfolgt in Analogie zu den in Abschnitt 5.4.2 gemachten Aussagen. Insbesondere lässt sich Gleichung (5.7) auch auf die Entwicklung der Bindungsenergie E_B mit zunehmender Ag-Schichtdicke N auf dem Au(111)-Substrat übertragen. Auch die Bandmasse m^* und die Rashba-Aufspaltung α_R zeigen ein exponentielles Verhalten. So lässt sich aus den gewonnenen Daten die Dämpfungslänge des Oberflächenzustandes zu $\frac{1}{2q} = (2.3 \pm 0.2)$ ML bestimmen. Auf eine eingehendere, systematische Analyse der Veränderung des Oberflächenzustandes von sauberem Au(111) als Funktion der Schichtdicke des Ag-Adsorbates wird hier verzichtet und auf die Literatur [81, 107, 168–170] verwiesen.

Das van der Merve-Wachstum einzelner Ag-Monolagen auf dem Au-Substrat kann anhand des Oberflächenzustandes für Bedeckungen bis etwa 7 ML

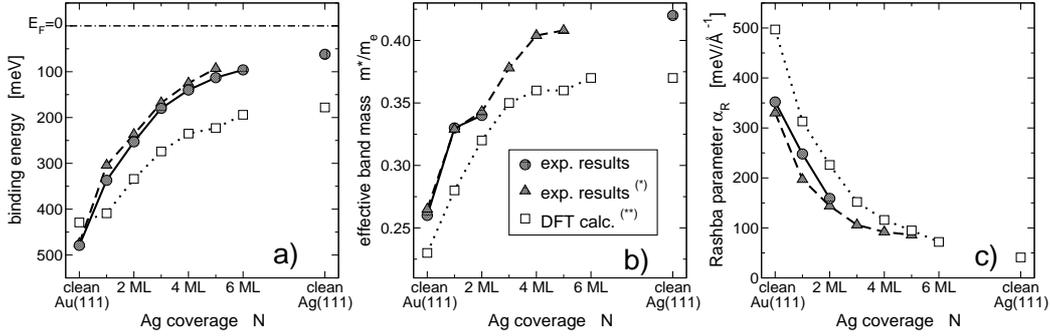


Abbildung 5.19: Dispersionsparameter des Oberflächenzustandes von Au(111) als Funktion der Ag-Bedeckung N . Zum Vergleich sind die Ergebnisse den Resultaten aus Ref. [81] (*) und den aus DFT-Rechnungen ermittelten Daten aus Ref. [107] (**) gegenübergestellt. Aufgetragen sind die maximale Bindungsenergie E_B^0 des Oberflächenzustandes, dessen Bandmasse m^* (b) sowie die durch den Rashba-Parameter α_R bestimmte Spin-Bahn-Kopplung (c). Die Parameter nähern sich mit zunehmender Schichtdicke asymptotisch den Werten des Oberflächenzustandes von Ag(111).

beobachtet werden. In Abb. 5.20 sind EDCs in Normalemissionsrichtung ($\bar{\Gamma}$ -Punkt, $k_{\parallel} = 0$) für unterschiedlich dicke Ag-Schichten dargestellt. Teil a der Abbildung zeigt den Shockley-Zustand zusammen mit der Anpassung von Lorentz-Profilen an die experimentellen Daten. Für nicht ganzzahlige Ag-Monolagenbedeckungen $N = n + x$, ($n \in \mathbb{N}, 0 \leq x < 1$) sind der Oberflächenzustand für n ML Ag/Au(111) und der Oberflächenzustand für $(n + 1)$ ML Ag/Au(111) voneinander zu trennen. Somit wird aus der PES des Shockley-Zustandes das Lage-für-Lage-Wachstum der Ag-Schicht ersichtlich. Für Bedeckungen $N > 7$ ML ist die weitere Verschiebung des Oberflächenzustandes so gering, dass er nicht mehr zu einer Dickenbestimmung des Ag-Films herangezogen werden kann.

5.5.2 Entwicklung von Quantentrogzuständen

Abb. 5.20b zeigt einen feineren Ausschnitt der EDCs in der Nähe der unteren Kante der Bandlücke des Au(111)-Substrates bei $E_B = 1090$ meV. Die Zustände des Volumens werden durch eine leichte Erhöhung der PE-Intensität bei $E_B > 1090$ meV deutlich. Der Wiederanstieg der Intensität bei sauberem Au(111) ist auf den Ausläufer des Oberflächenzustandes zurückzuführen. Ab einer Ag-Bedeckung von $N \geq 5$ ML wird eine neue Struktur beobachtet, die bei $N = 7$ ML über die Volumenbandkante des Au-Substrates schiebt und als sp -artiger Quantentrogzustand ($\nu = 1$) des Ag-Filmes identifiziert wird. Auch dieser Zustand schiebt — wie bereits der Oberflächenzustand zuvor — in diskreten Schritten zu niedrigeren Bindungsenergien, was zeigt, dass auch

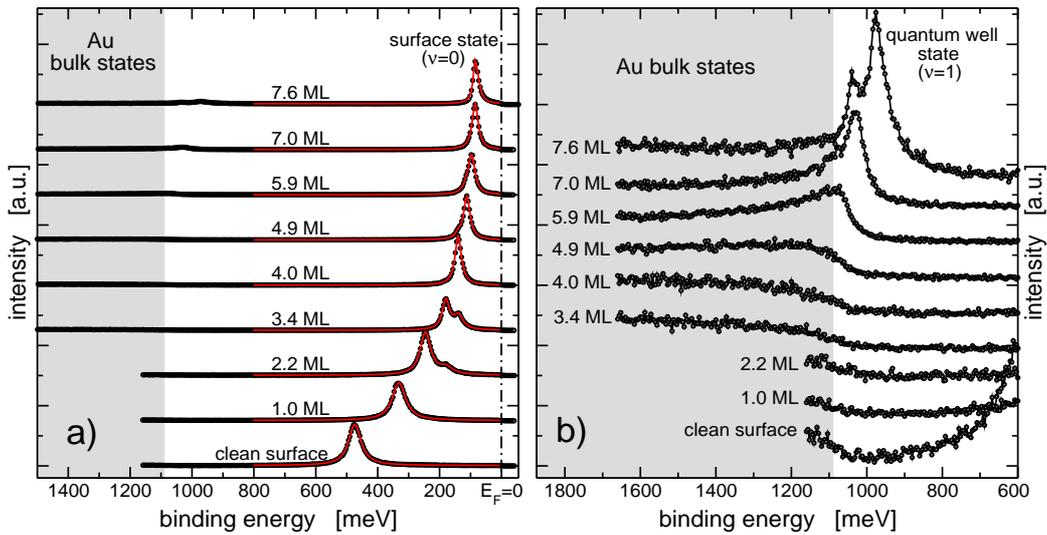


Abbildung 5.20: EDC-Schnitte durch die PES-Daten von sauberem Au(111) und nach der Adsorption verschieden dicker Ag-Schichten am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone ($k_{\parallel} = 0$). (a) zeigt den Oberflächenzustand, der mit der Ag-Bedeckung N in diskreten Schritten zu niedrigeren Bindungsenergien E_B verschiebt. (b): Ein Zoom in einen Energiebereich um die Volumenbandkante von Au(111) bei 1090 meV zeigt die Entstehung des ersten Quantenzustands ($\nu = 1$). Ab einer Bedeckung von $N = 7$ ML liegt er innerhalb der Au-Bandlücke und schiebt ebenfalls diskret zu kleineren Bindungsenergien.

für größere Bedeckungen das Lage-für-Lage-Wachstum direkt in der PES beobachtet wird.

Während der Quantenzustand innerhalb der Bandlücke eine annähernd perfekte Lorentz-Form annimmt, zeigt er in der Nähe des Bandlückenrandes bei Bedeckungen $N = 5, 6, 7$ eine deutliche Abweichung davon. Dies lässt einen starken Einfluss von Vielteilchenwechselwirkungen vermuten, der bereits bei Quantenzuständen von Ag-Schichten auf Ge(111) beobachtet wurde [171].

Mit zunehmender Ag-Bedeckung schiebt der ($\nu = 1$)-Quantenzustand weiter in das L -gap des Au(111) hinein. Ab einer Schichtdicke von $N = 17$ ML befindet sich der zweite ($\nu = 2$) innerhalb der Volumenbandlücke. Weitere Quantenzustände werden deutlich, wenn die Ag-Schichtdicke zunimmt. Aus einer Serie von Messungen an unterschiedlich dicken Ag-Filmen werden in Abb. 5.21 einige herausgegriffen. Gezeigt sind in Graustufendarstellung die PE-Intensitäten als Funktion der Bindungsenergie E_B und des Emissionswinkels Θ für 13.5, 19.5, 27 und 36 ML dicke Ag-Filme auf dem Au(111)-Substrat. Zur besseren Veranschaulichung wurde die Graustufenskala jeweils so angepasst, dass sowohl der Oberflächenzustand als auch die intensitätschwächeren Quantenzustände und -resonanzen sichtbar werden. Auch

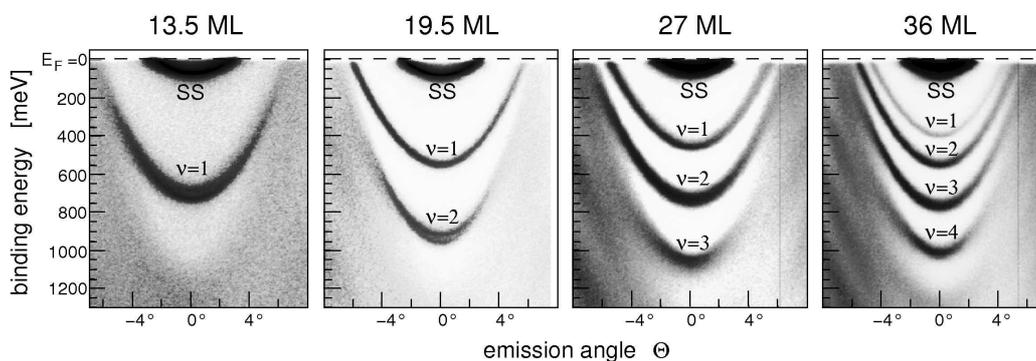


Abbildung 5.21: PE-Intensität in Graustufendarstellung von Ag/Au(111) als Funktion der Bindungsenergie E_B und Emissionswinkel Θ bei unterschiedlichen Adsorbatdicken N . Die Intensität wurde jeweils so skaliert, um sowohl den Bandverlauf des Oberflächenzustandes (SS) als auch die nur wenig intensiven Quantentrogzustände ν und deren parabolische Dispersion sichtbar zu machen. Neben der Bandlücke des Au-Substrates (heller Bereich) sind v. a. bei größeren Filmdicken auch Quantentrogresonanzen außerhalb der Energielücke zu erkennen.

die Bandlücke der Volumenzustände des Au(111)-Substrates ist als heller Bereich selbst bei dicken Ag-Filmen zu erkennen. Die Quantentrogzustände zeigen wie der Oberflächenzustand eine parabolische Dispersion mit maximaler Bindungsenergie E_B^0 bei Normalemission, also am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone. Bemerkenswert ist, dass die Bandkrümmung der Zustandsparabeln teilweise deutlich kleiner als die der Volumenzustände am unteren Rand der Bandlücke ist. Deutlich wird dies in Abb. 5.21 z.B. beim ($\nu = 2$)-Quantentrogzustand für 19.5 ML Ag/Au(111). Er schneidet bei größerem Emissionswinkel ($\Theta \approx 4^\circ$) die Volumenbandkante des Substrates und wird demnach dort zur Resonanz. Für eine genauere Analyse des Dispersionsverlaufs der Quantentrogzustände sei auf Ref. [169] verwiesen.

5.5.3 Phasenakkumulationsmodell

Im Folgenden wird sich ausschließlich auf die PE-Spektren entlang Normal-emissionsrichtung beschränkt, um die Evolution der Zustände innerhalb der Grenzschicht zu untersuchen. Die energetische Position des Oberflächenzustands sowie der ersten Quantentrogzustände am jeweiligen Bandboden ist in Abb. 5.22a als Funktion der Ag-Bedeckung N dargestellt. Der Verlauf der einzelnen Quantentrogzustände ν ähnelt der in Abb. 3.6b gezeigten Entwicklung von Quantentrogzuständen, die sich aus dem verallgemeinerten Phasenakkumulationsmodell nach Gleichung (3.22) ergibt, wenn die Phasenverschiebungen $\Phi_C(E_B)$ und $\Phi_B(E_B)$ sowie die Senkrechtdispersion $k_\perp(E_B)$ des Volumenbandes bekannt sind. Umgekehrt lassen sich aus dem experimentell be-

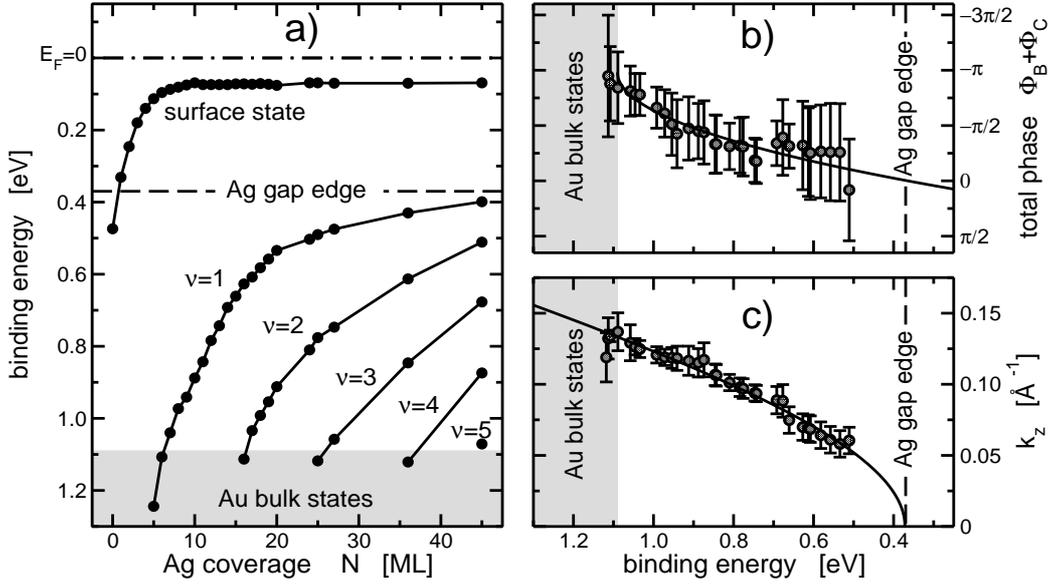


Abbildung 5.22: (a): Aus den EDCs bei $\bar{\Gamma}$ ($k_{\parallel} = 0$) ermittelte maximale Bindungsenergie E_B des Oberflächenzustandes und der ersten fünf Quantentrogzustände ν in Abhängigkeit von der Ag-Schichtdicke N . Der Energiebereich der Au-Volumenzustände ist durch den grau hinterlegten Bereich gekennzeichnet. Mit zunehmender Bedeckung rücken die Quantentrogzustände energetisch zusammen und nähern sich asymptotisch dem Rand der Ag-Bandkante (gestrichelte Linie). Aus der Evolution der Quantentrogzustände ν lässt sich mit Hilfe des Phasenakkumulationsmodells auf die Phasenverschiebung $\Phi_B(E_B) + \Phi_C(E_B)$ schließen (b) sowie die Senkrechtdispersion des sp -Volumenbandes von Ag(111) bestimmen (c).

stimmt den Verlauf der sp -Quantentrogzustände sowohl nach Gleichung (3.24) auf die Summe der Phasenverschiebungen $\Phi_C(E_B) + \Phi_B(E_B)$ schließen, die die Zustände an der Ag-Grenzfläche zum Au-Substrat und zum Vakuum erfahren, als auch nach Gleichung (3.23) die Senkrechtdispersion $k_{\perp}(E_B)$ des sp -Volumenzustandes des Ag(111)-Festkörpers bestimmen.

Abb. 5.22b gibt das Ergebnis des Phasenakkumulationsmodells für die Phasenverschiebung $\Phi_C(E_B) + \Phi_B(E_B)$ wieder. Die durchgezogene Linie zeigt den tendenziellen Verlauf durch Anpassung einer Wurzelfunktion nach Ref. [85, 172]. In Teil c der Abbildung ist die Senkrechtdispersion $k_{\perp}(E) = k_z(E)$ für das sp -Volumenband von Ag(111) dargestellt, die sich aus der Entwicklung der Quantentrogzustände mit der Monolagenbedeckung ergibt. Der Nullpunkt wurde dabei so gewählt, dass er mit dem L -Punkt am Zonenrand der Volumenbrillouinzone bei 1.33 \AA^{-1} übereinstimmt. Unter Anwendung des NFE-Modells in einer Dimension und Anpassung des Dispersionsverlaufs nach Gleichung 2.13 an die Daten lässt sich die Bandmasse des sp -Volumenbandes zu $m^* = 0.66m_e$ bestimmen, welches dem in der Literatur

dokumentierten Wert von $m^* = 0.74m_e$ [84, 173] recht nahe kommt. Auch die Volumenbandkante von $E_L^0 = 372$ meV stimmt mit dem am Ag(111)-Kristall gemessenen Wert 370 meV überein.

Wie in Abschnitt 4.1 erläutert, ist die Photoemission am Volumenkristall nur mittels durchstimmbarer Photonenenergie $h\nu$ in der Lage, die Zustandsdispersionen eines Festkörpers senkrecht zu dessen Oberfläche zu bestimmen. Durch systematisches Ausmessen von Quantentrogzuständen in Abhängigkeit von der Filmdicke N ist es jedoch wie oben gezeigt auch mit Laborlichtquellen und nur einer Photonenenergie möglich, Aussagen über die Senkrechtdispersion von Kristallen zu treffen.

Neben Aussagen über die elektronische Bandstruktur von Grenzschichten lassen sich auch Schlussfolgerungen über die Lokalisierung der Zustände treffen. Im folgenden Abschnitt wird am Beispiel des Systems Ag/Au(111) die räumliche Entwicklung der Ag-Zustände der Grenzschicht mit Hilfe der zuvor bestimmten Phasenverschiebungen untersucht und mit DFT-Rechnungen verglichen. Des Weiteren kann aus den PE-Spektren selbst indirekt auf die Lokalisierung von Quantentrogzuständen geschlossen werden.

5.5.4 Lokalisierung der Ag-Quantentrogzustände

Unendlich tiefer Potenzialtopf

In einem stark vereinfachten Bild lässt sich ein Elektron in einem Quantentrogzustand des Ag-Films durch ein in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialbarrieren eingesperrtes Teilchen beschreiben. In der Skizze von Abb. 5.23 ist die sich daraus ergebende Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\rho_\nu(z)$ der ersten drei Quantentrogzustände der Ag-Schicht durch die dicken durchgezogenen Linien dargestellt. Für besetzte Zustände ist sie der Ladungsdichte gleichzusetzen. Um den Bloch-artigen Charakter der Zustände des Filmes zu berücksichtigen, ist die Ladungsdichteverteilung durch die Anwesenheit der einzelnen Ag-Lagen mit deren Abstand a_{ML} periodisch moduliert und in der Abbildung durch dünne Linien angedeutet. Eine Erhöhung der Ag-Bedeckung N führt zu einer Vergrößerung des Potenzialtopfes, und die räumliche Ladungsdichte der Zustände des Adsorbatfilmes dehnt sich weiter aus. Die Quantentrogzustände verlieren nach und nach ihre räumliche Lokalisierung und gewinnen mehr an Bloch-Charakter. Ihre Symmetrie bezüglich der Filmmitte bleibt hingegen für alle Bedeckungen N erhalten. Da jedoch die Potenzialbarrieren, die die Quantentrogzustände ν des Adsorbatfilmes begrenzen, nicht als unendlich hoch zu betrachten sind, und sie des Weiteren stark von der Bindungsenergie E_B abhängen (vgl. Phasenverschiebung $\Phi_C(E_B) + \Phi_B(E_B)$ in Abb. 5.22) ist das vereinfachte Bild so zu modifizieren,

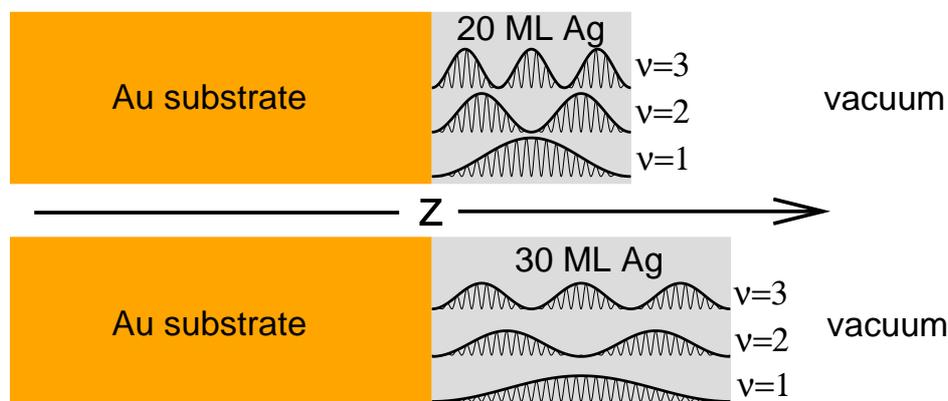


Abbildung 5.23: Skizze zur Entstehung und Lokalisierung von Quantentrogzuständen $\nu = 1 \dots 3$ innerhalb zweier unterschiedlich dicker, auf das Au-Substrat aufgebrachtener Ag-Filme. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit oder Ladungsdichte der Zustände innerhalb der Ag-Schichten $\rho_\nu(z)$ unter der Annahme eines unendlich tiefen Potenzialtopfes ist angedeutet. Der Bloch-artige Charakter der Ag-Zustände ist durch die im Monolagenabstand a_{ML} oszillierende Funktion angedeutet.

dass es den tatsächlichen Potenzialverläufen näher kommt.

Berücksichtigung des Phasenakkumulationsmodells

Da im betrachteten Energiebereich $1090 \text{ meV} > E_B > 370 \text{ meV}$ die Änderung der Phasenverschiebung an der Ag-Adsorbat/Vakuum-Grenzfläche nur klein ist, kann $\Phi_B(E_B) \approx \text{const}$ angenommen und der Einfachheit halber im Folgendem $= -\pi$ gesetzt werden. Somit wird nur das Potenzial zur Oberfläche hin als konstant und unendlich hoch angenommen. Die Potenzialbarriere an der Grenzfläche zum Substrat hingegen wird endlich und zu einer Funktion der Bindungsenergie des Quantentrogzustandes.

Die Ladungsdichte $\rho_\nu(z) = |\Psi_\nu(z)|^2$ der Ag-Quantentrogzustände wird demnach abhängig von deren Bindungsenergie E_B , die ihrerseits Funktion der Ag-Bedeckung N ist. Sie lässt sich unter Zuhilfenahme von Gleichung (3.10) und von der aus dem Experiment ermittelten Phasenverschiebung $\Phi_C(E_B)$ (Abb. 5.22b) berechnen. Abb. 5.24 zeigt die so bestimmte Ladungsdichteverteilung des ersten Ag-Quantentrogzustandes ($\nu = 1$) für verschieden dicke Ag-Schichten. Während der Zustand zuvor noch komplett innerhalb der Adsorbatschicht lokalisiert war, besitzt die Ladungsdichte für kleine Bedeckungen N einen nicht verschwindenden Beitrag im Volumen des Au-Substrates. Die Ladungsdichte des Zustandes nach diesem Modell nähert sich mit zunehmender Ag-Filmdicke N erneut der Mitte des Ag-Filmes.

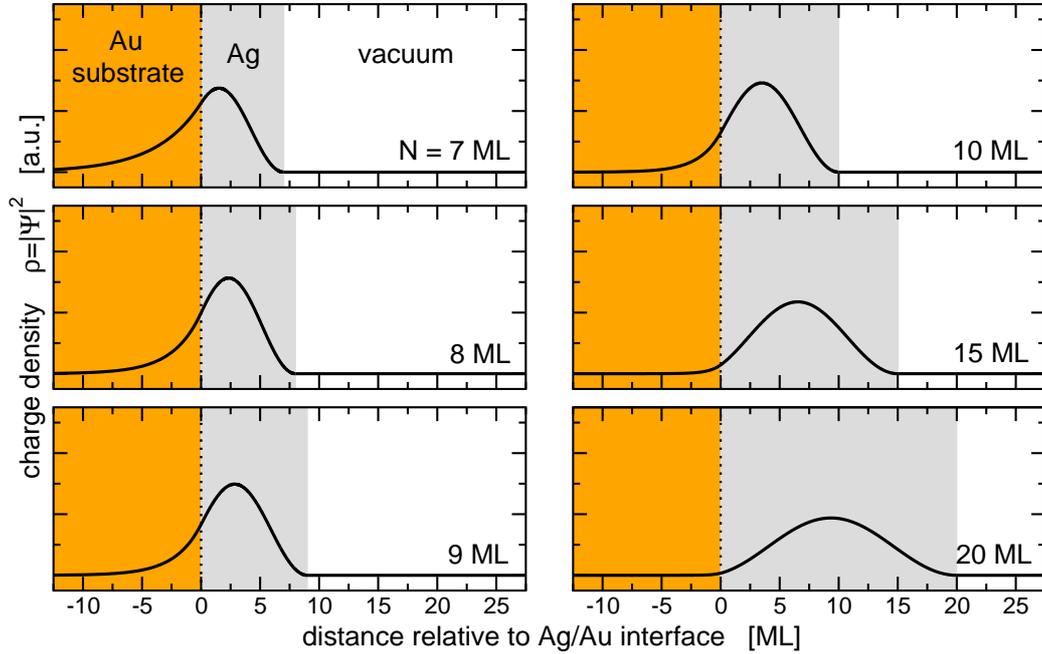


Abbildung 5.24: Ladungsdichte des ersten Quantenzustands $\rho_{\nu=1}$ im asymmetrischen Potenzialtopf für verschiedene Ag-Filmstärken N . Für dünne Ag-Schichten liegt ein nicht verschwindender Anteil des Ag-Quantenzustands innerhalb des Au-Substrats. Für dickere Filme wird die Ladungsdichteverteilung symmetrischer und nähert sich der Form für den ($\nu = 1$)-Zustand im unendlich tiefen Potenzialtopf an.

Slab layer-Rechnungen

Zur detaillierteren Analyse der energetischen Entwicklung der Quantenzustände von Ag/Au(111) und ihrer räumlichen Lokalisierung wurden von Huang *et al.* DFT-Rechnungen unter Berücksichtigung der GGA durchgeführt [91]. Das System wurde hierzu durch sich periodisch wiederholende slabs modelliert, welche durch einen Vakuumbereich von 25 \AA getrennt sind. Sie bestehen aus mindestens 25 Au-Lagen, auf denen einseitig die jeweils gewünschte Ag-Schichtdicke N aufgebracht wurde. Der Abstand der Ag-Lagen wurde zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems relaxiert. Abb. 5.25 zeigt die Resultate der Rechnungen zum elektronischen Zustand mit geringster Bindungsenergie E_B (unterhalb des Oberflächenzustandes) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone für unterschiedliche Ag-Bedeckungen N . In Teil b der Abbildung ist die berechnete Bindungsenergie dieses Zustandes als Funktion der Ag-Schichtdicke N aufgetragen. Der grau unterlegte Bereich markiert den Energiebereich der Au-Volumenbänder bis zur berechneten Bandlücke bei 943 meV , was um etwa 150 meV vom experimentell bestimmten Wert von $E_L^0 = 1090 \text{ meV}$ abweicht. Für Ag-Bedeckungen von $N \leq 7 \text{ ML}$ liegt der Zu-

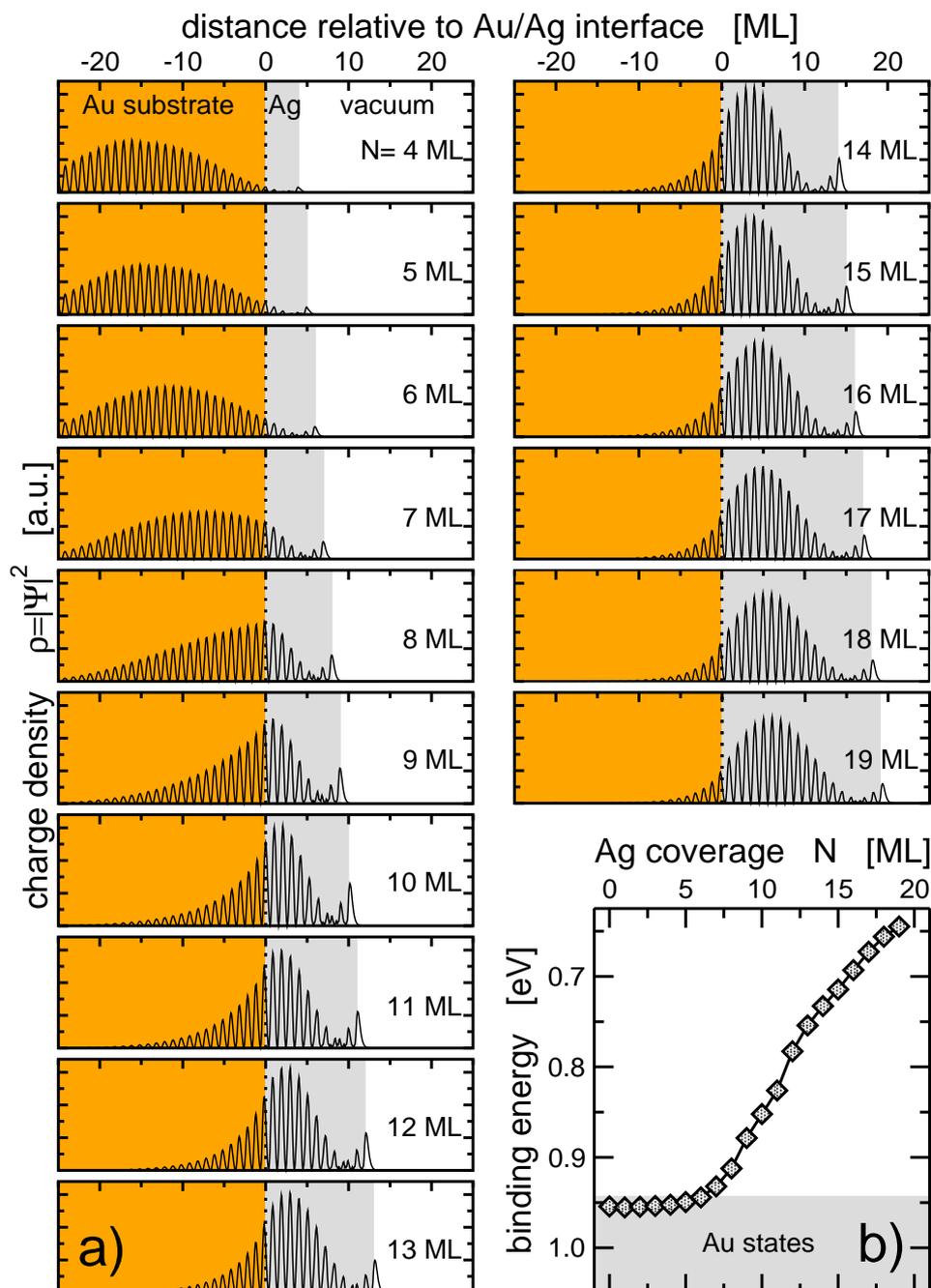


Abbildung 5.25: Resultate der DFT-basierten slab layer-Rechnungen zur räumlichen (a) und energetischen Evolution (b) des Zustandes von Ag/Au(111) mit kleinster Bindungsenergie (unterhalb des Oberflächenzustandes) in Abhängigkeit von der Dicke der adsorbierten Ag-Schicht N [91]. Während die entlang der Fläche gemittelte Ladungsdichteverteilung $\rho(z)$ bei geringen Ag-Bedeckungen deutlich im Au-Substrat lokalisiert ist, schiebt sie mit zunehmender Filmdicke über die Au/Ag-Grenzfläche hinweg, und der Zustand entwickelt sich zum ($\nu = 1$)-Quantenzustand.

stand innerhalb oder in der Nähe des Energiebereichs der Au-Volumenbänder und lässt sich somit nicht zwingend als erster Quantentrogzustand der Ag-Grenzschicht identifizieren. Antwort auf die Frage, ab welcher Bedeckung er als Ag-Quantentrogzustand zu bezeichnen ist, kann durch die Untersuchung seiner räumlichen Lokalisierung gegeben werden.

Abb. 5.25a zeigt in Abhängigkeit von der Ag-Filmdicke N die zum entsprechenden Energieeigenwert gehörende, entlang der Parallelrichtung zur Oberfläche gemittelte Ladungsdichte $\rho(z) = |\Psi(z)|^2$. Die mit dem Monolagenabstand oszillierende Funktion spiegelt den Bloch-Charakter des Zustandes wieder. Bei niedrigen Ag-Bedeckungen ist der Zustand über den gesamten Au-slab delokalisiert. Nur ein kleiner Anteil des Zustandes befindet sich innerhalb der Adsorbatschicht. Mit zunehmender Ag-Bedeckung N schiebt er allmählich aus dem Au-Volumen heraus, und sein Gewicht im Inneren des Ag-Filmes nimmt deutlich zu. Für große Ag-Schichtdicken nimmt die Einhüllende der Ladungsdichteverteilung mehr und mehr die Form eines Quantentrogzustandes mit $\nu = 1$ an.

Als Maß für die Lokalisierung des Zustandes kann dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bzw. Anteil an Ladung im Inneren der Ag-Grenzschicht p_{Ag} berücksichtigt werden. Dieser bestimmt sich aus der normierten Ladungsdichteverteilung $\rho_N(z)$ nach

$$p_{Ag}(N) = \int_{z_0=0}^{\infty} \rho_N(z') dz'. \quad (5.8)$$

Die untere Integralgrenze $z_0=0$ beschreibt dabei die Position der Grenzfläche zwischen Au-Substrat und Ag-Film. Da sich die obere Grenze im endlichen slab des Systems nicht realisieren lässt, wird die Integration oberhalb der Oberfläche abgebrochen, wo die Ladungsdichte verschwindet.

In Abb. 5.26a ist der Ladungsanteil des Zustandes im Ag-Film p_{Ag} gegen die Dicke N der Grenzschicht aufgetragen. Während im Modell des unendlich hohen Potenzialtopfes die gesamte Ladung eines Zustandes für alle Bedeckungen N immer vollständig im Inneren des Ag-Films liegt (gestrichelte Linie), weichen die Resultate, die sich aus der zusätzlichen Berücksichtigung der Phasenbeziehung nach Abb. 5.24 ergeben (\square -Datenpunkte), davon ab. Die aus den DFT-Rechnungen ermittelten Ergebnisse zeigen ebenfalls eine deutliche Dickenabhängigkeit des Ladungsanteils innerhalb des Ag-Films (\diamond -Datenpunkte). Mit zunehmender Ausdehnung der Ag-Grenzschicht steigt er hingegen an und nähert sich im Limes $p_{AG}(N \rightarrow \infty) = 100\%$.

Zur besseren Veranschaulichung der Lokalisierung wird in Abb. 5.26b neben der Maximumsposition der Aufenthaltswahrscheinlichkeits- bzw. La-

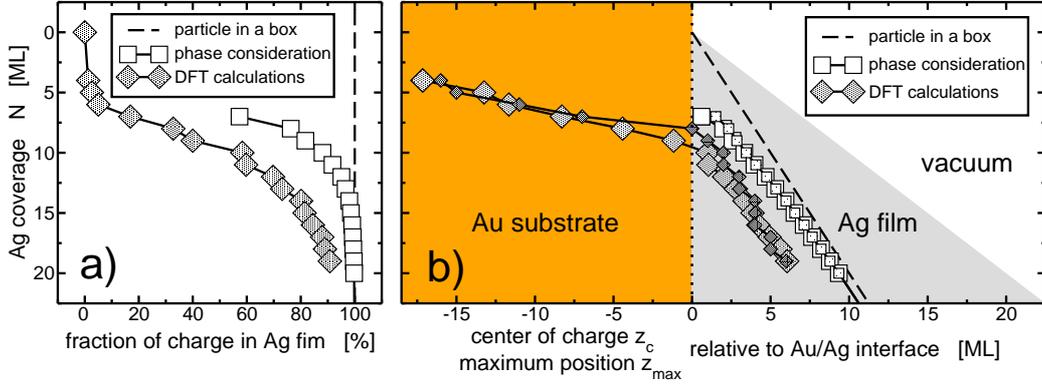


Abbildung 5.26: (a): Anteil der Ladung des ersten Quantenzustandes ($\nu = 1$) im Inneren des Ag-Film als Funktion der Ag-Schichtdicke N auf Au(111). Sowohl die Resultate, die sich aus DFT-Rechnungen ergeben (\diamond), als auch die Ergebnisse, die unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung Φ_C erhalten wurden (\square), nähern sich für dicke Filme einem Anteil von 100%. Zur Bestimmung der räumlichen Evolution des Zustands ist in (b) der Schwerpunkt der Ladungsdichte z_c (große Symbole) sowie dessen Maximumposition (kleine Symbole) gegen die Ag-Filmstärke N dargestellt. Für große Ag-Bedeckungen nähern sich die Kurvenverläufe asymptotisch der Mitte des Adsorbatfilmes, wo der erste Quantenzustand eines unendlich tiefen Potenzialtopfes lokalisiert ist.

ungsdichte z_{max} auch dessen Schwerpunkt z_c als Funktion der Ag-Bedeckung N dargestellt, welcher sich aus der Beziehung

$$\int_{z_c}^{\infty} \rho_N(z') dz' = \frac{1}{2} \quad (5.9)$$

bestimmen lässt. Im Modell des Potenzialtopfes mit unendlich hohen Potenzialbarrieren befinden sich sowohl das Maximum als auch der Schwerpunkt der Ladungsdichte immer in der Mitte des Ag-Films. Sowohl die Ergebnisse aus den slab layer-Rechnungen als auch das Quantenzugmodell unter Berücksichtigung der energieabhängigen Phasenverschiebung $\Phi_C(E_B)$ zeigen dazu teilweise deutliche Abweichungen. Sie nähern sich jedoch asymptotisch dem Verlauf für Quantenzugzustände eines unendlich tiefen Potenzialtopfes an.

Sowohl die Maximumposition der Ladungsdichte eines Zustandes als auch dessen Schwerpunkt im Inneren des Ag-Filmes, also $z_{max}(N) > 0$ und $z_c(N) > 0$, können neben der energetischen Position bezüglich der Substratbandlücke als weitere Kriterien für das Vorliegen von Quantenzugzuständen aufgefasst werden. Demnach ergibt sich aus den DFT-Rechnungen eine Mindestfilmdicke von $N_{min,1} = 10$ bzw. 8 ML, ab der sich auf Au(111) der erste Quantenzugzustand ($\nu = 1$) ausbildet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der aus PES ermittelten Ag-Bedeckung von 7 ML. Auch

DFT-Rechnungen zum ($\nu = 2$)-Quantentrogzustand ergeben eine Mindestbedeckung von $N_{min,2} = 19$ ML, was der im Experiment ermittelten Mindestschichtdicke von 17 ML recht nahe kommt.

Eine direkte, experimentelle Bestimmung der räumlichen Lokalisierung eines elektronischen Zustandes im Inneren eines Filmes ist nicht möglich. Jedoch erlaubt die Photoemission aufgrund ihrer Oberflächenempfindlichkeit einen indirekten Zugang, was im Folgenden verdeutlicht wird.

Experimenteller Zugang durch PES

Ausgangspunkt hierfür ist die Austrittstiefe oder mittlere freie Weglänge λ_{MFP} der Photoelektronen der Festkörperoberfläche, die auf nur wenige Å beschränkt ist. Sie hängt von der kinetischen Energie der Photoelektronen $E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B$ ab, ist jedoch im Rahmen der “universellen Kurve” annähernd materialunabhängig [38]. Für den hier betrachteten Energiebereich der Ag-Quantentrogzustände ist $E_{kin} \approx 16$ eV und $\lambda_{MFP} \approx 4$ ML [174]. Somit wird der Endzustand $\Psi_f(z)$ des Photoelektrons eine in das Festkörpervolumen hinein gedämpfte Funktion, welche für alle Systeme insbesondere für alle Ag-Bedeckungen N auf dem Au(111)-Substrat als konstant betrachtet werden kann.

Demnach lässt sich die PE-Intensität I in einfachster Näherung [38, 175] aus der integrierten Ladungsdichteverteilung bestimmen, die entsprechend der exponentiell abnehmenden Austrittswahrscheinlichkeit gewichtet wurde. Es gilt also:

$$\begin{aligned} I_\nu(N) &\propto \int_{-\infty}^{surface} e^{\frac{z'}{\lambda_{MFP}}} \rho_{\nu,N}(z') dz' \\ &\propto \int_{-\infty}^{surface} e^{\frac{z'}{\lambda_{MFP}}} |\Psi_{\nu,N}(z')|^2 dz' \end{aligned} \quad (5.10)$$

Für unterschiedlich lokalisierte Zustände $\Psi_{\nu,N}(x)$ mit ansonsten gleicher Symmetrie (hier sp -Charakter) misst die PES folglich unterschiedliche Intensitäten, was für die Quantentrogzustände ν des Ag/Au(111)-Grenzschichtsystems ausgenutzt wird, um Aussagen über deren Lokalisierung anhand des Experimentes zu treffen.

Dazu wird die Intensität der Quantentrogzustände bestimmt, die sich aus der Anpassung von Lorentz-Linien an die PE-Spektren bei Normalemission nach Abb. 5.27a ergeben. Zur Normierung der Spektren wurde die integrierte Intensität des Oberflächenzustandes herangezogen, welcher bei Ag-Bedeckungen $N \geq 7$ ML keine wesentlichen Änderungen erfährt. Auch die

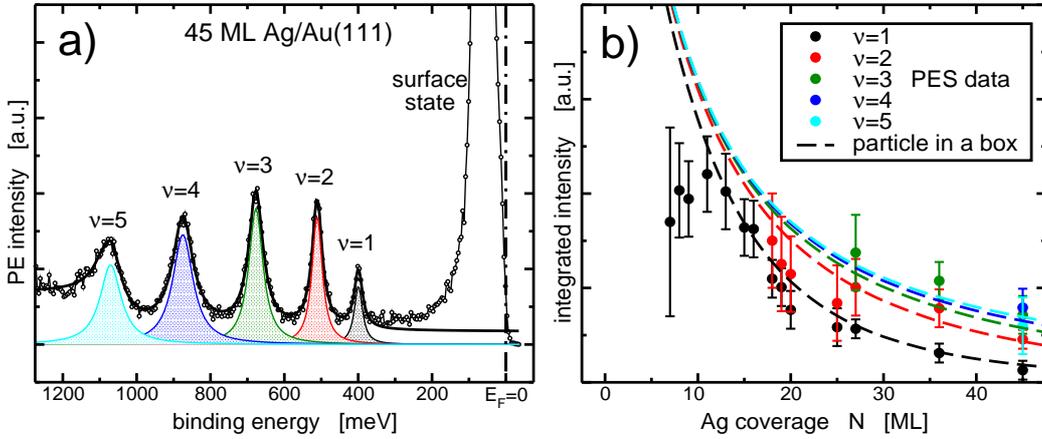


Abbildung 5.27: (a): EDC bei Normalemission ($k_{\parallel} = 0$) eines $N = 45$ ML dicken Ag-Films auf Au(111). Farblich markiert sind die an die PE-Daten angepassten Lorentz-Linien der Quantenzustände $\nu = 1 \dots 5$. Der Zustand bei niedrigen Bindungsenergien ist der Ag-artige Oberflächenzustand des Systems. In (b) ist die integrierte Intensität I_{ν} des Lorentz-Profiles der einzelnen Quantenzustände $\nu = 1 \dots 5$ (normiert auf den Oberflächenzustand) gegen die Ag-Schichtdicke N aufgetragen. Die farbigen, gestrichelten Linien zeigen die an die Daten für $N \geq 18$ angepassten theoretischen Verläufe der Intensität nach Gleichung (5.10) für Zustände im unendlich tiefen Potenzialtopf unter Annahme einer Austrittstiefe der Photoelektronen von $\lambda_{MFP} = 4$ ML. Für Ag-Bedeckungen $N < 10$ ML weichen die Kurven stark von den experimentell bestimmten Werten ab.

Qualität des Ag-Films und dessen Oberfläche, die von Präparation zu Präparation unterschiedliche Defektdichten aufweisen kann, ändern die Intensität des Oberflächenzustandes — im Gegensatz zur Linienbreite und Maximumsposition — nur geringfügig [102]. Demnach wird ebenfalls ein Vergleich der PE-Intensität von Quantenzuständen bei unterschiedlichen Ag-Bedeckungen möglich.

Abb 5.27b zeigt die integrierte und auf den Oberflächenzustand normierte Intensität der Quantenzustände $\nu = 1 \dots 5$ in Abhängigkeit von der Ag-Filmdicke. Dabei wird deutlich, dass bei gegebener Schichtdicke N die Intensität der Zustände mit der Quantenzahl ν anwächst. Des Weiteren zeigen die Daten für Ag-Bedeckungen $N > 10$ eine kontinuierlich mit steigender Schichtdicke einhergehende Abnahme der PE-Intensität aller Quantenzustände, was die zunehmende Delokalisierung der Quantenzustände bestätigt.

Zusätzlich ist in der Abbildung der funktionelle Verlauf der PE-Intensität von Quantenzuständen mit der Ag-Bedeckung dargestellt, wie er sich aus dem Modell eines unendlich tiefen Potenzialtopfes und einer Austrittstiefe der Photoelektronen von $\lambda = 4$ ML nach Gleichung (5.10) ergibt. Während bereits dieses einfache Modell für dicke Ag-Schichten N die ex-

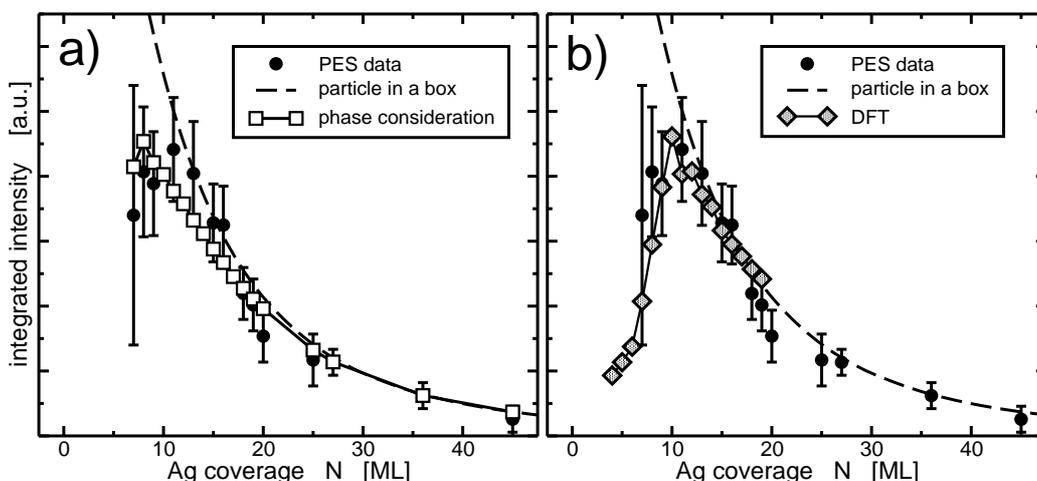


Abbildung 5.28: Integrierte PE-Intensität des ($\nu = 1$)-Quantentrogzustands von Ag/Au(111) normiert auf den Oberflächenzustand als Funktion der Ag-Filmdicke N aus experimentell ermittelten Daten (\bullet) und nach den Modellrechnungen (gestrichelte Linie) für Teilchen im unendlich hohen Potenzialtopf (siehe Abb. 5.27b). In (a) sind zusätzlich die Ergebnisse aus den Modellrechnungen unter Berücksichtigung der Phasenverschiebungen (\square) dargestellt, in (b) die Ergebnisse aus slab layer-Rechnungen (\diamond). Beide Ergänzungen können den experimentellen Verlauf auch für geringere Ag-Schichtdicken N akkurat beschreiben. Insbesondere wird der Wiederabfall der Intensität bei $N < 11$ M für die DFT-basierten Modellrechnungen gut wiedergegeben.

perimentellen Daten gut wiedergibt, werden Abweichungen vom Experiment für dünne Filme deutlich. Der Wiederabfall der PE-Intensität des ($\nu = 1$)-Quantentrogzustands für Bedeckungen $N < 11$ ML auf eine Delokalisierung des Zustands ins Innere des Au-Substrats hin, welches das Modell des unendlich tiefen Potenzialtopfes nicht erlaubt.

Analoge Rechnungen zur PE-Intensität des ($\nu = 1$)-Quantentrogzustands wurden unter Berücksichtigung des asymmetrischen Potenzialverlaufs durchgeführt, welcher sich aus dem Phasenakkumulationsmodell ergab. In Abb 5.28a wird der so ermittelte Verlauf den Rechnungen für den unendlich tiefen Potenzialtopf sowie den experimentell ermittelten PE-Intensitäten als Funktion der Ag-Schichtdicke N gegenübergestellt. Der berechnete Intensitätsverlauf für das erweiterte Modell nähert sich für dicke Ag-Schichten der Funktion für das Modell des unendlich tiefen Potenzialtopfes und stimmt somit auch hier mit den experimentellen PE-Intensitäten überein. Auch für dünne Ag-Filme beschreibt das Modell unter Berücksichtigung der Phasenverschiebungen die experimentellen Daten gut. Insbesondere wird es für kleiner werdende Ag-Schichtdicken N der erneut zunehmenden Delokalisierung des Quantentrogzustandes gerecht.

In Abb. 5.28b werden schließlich die aus den slab layer-Rechnungen er-

mittelten Intensitäten nach Gleichung (5.10) den experimentellen Daten des ($\nu = 1$)-Quantentrogzustands gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung des Experiments mit den aus DFT-Rechnungen gewonnenen Werten wird deutlich. Insbesondere gibt das Modell den Wiederabfall der PE-Intensität für Bedeckungen $N < 11$ ML gut wieder, so dass gefolgert werden kann, dass die mittels DFT berechneten Ladungsdichten $\rho_{\nu=1,N}(z)$ des Quantentrogzustandes ($\nu = 1$) der tatsächlichen Ladungsdichteverteilung nahe kommt. Eine absolute Bestätigung kann hingegen anhand der PES-Daten nicht gegeben werden, da $\rho_{\nu=1,N}(z)$ nicht direkt, sondern nur das gewichtete Integral unter den gemachten Annahmen vermessen wurde.

Einen weiteren Hinweis zur Lokalisierung von Quantentrogzuständen konnte in Ref. [162] durch PES an Ag/Cu(111) gezeigt werden. In Abhängigkeit von der Ag-Schichtdicke wurde hier die Lebensdauererweiterung einzelner Zustände untersucht und über deren Temperaturverhalten auf die Elektron-Phonon-Kopplung geschlossen. Die beobachteten, signifikanten Sprünge, wenn ein weiterer Quantentrogzustand in die Bandlücke des Cu(111) Substrates schiebt, weist auf eine deutliche Änderung seiner Lokalisierung hin.

Kapitel 6

Zusammenfassende Diskussion im übergeordneten Kontext

Die in dieser Arbeit untersuchten Adsorbate auf den Edelmetalloberflächen von Cu, Ag und Au(111) und ihr unterschiedlicher Einfluss auf die elektronische Struktur einer Grenzschicht lässt sich in einem gemeinsamen Kontext einbetten. Es wurde gezeigt, dass bereits im vereinfachten Einelektronenbild die elektronische Struktur komplexer Grenzschichtsysteme ausreichend gut beschrieben wird, und mit Hilfe geeigneter Modelle einen Vergleich verschiedener Systeme untereinander erlaubt.

6.1 Oberflächenzustand: Sonde für Adsorptionsprozesse

Während sich Volumenzustände über den gesamten Festkörper in Form von Blochwellen ausgedehnten, sind die in dieser Arbeit vorgestellten Shockley-Zustände an der Oberfläche der Metallsubstrate lokalisiert. Ihre Lokalisierung ist sowohl über die Dämpfungslänge $\frac{1}{2q}$ der Ladungsdichte in das Volumen der Edelmetallfestkörper als auch über den exponentiellen Abfall ins Vakuum hinein bestimmt. Damit ist die lokale Ladungsdichte an der Edelmetalloberfläche vergleichsweise hoch, was sie zu einer geeigneten Sonde zur Untersuchung von bereits geringen Veränderungen der elektronischen Struktur nach Adsorption macht und Aussagen über die Ursache dieser Modifikationen treffen lässt.

Mit der oberflächenempfindlichen Photoelektronenspektroskopie mit Energieauflösungen im meV-Bereich steht eine geeignete experimentelle Messmethode zu Verfügung, um gerade diese elektronische "Feinstruktur" von Oberflächen zu bestimmen und Adsorptionsprozesse zu untersuchen.

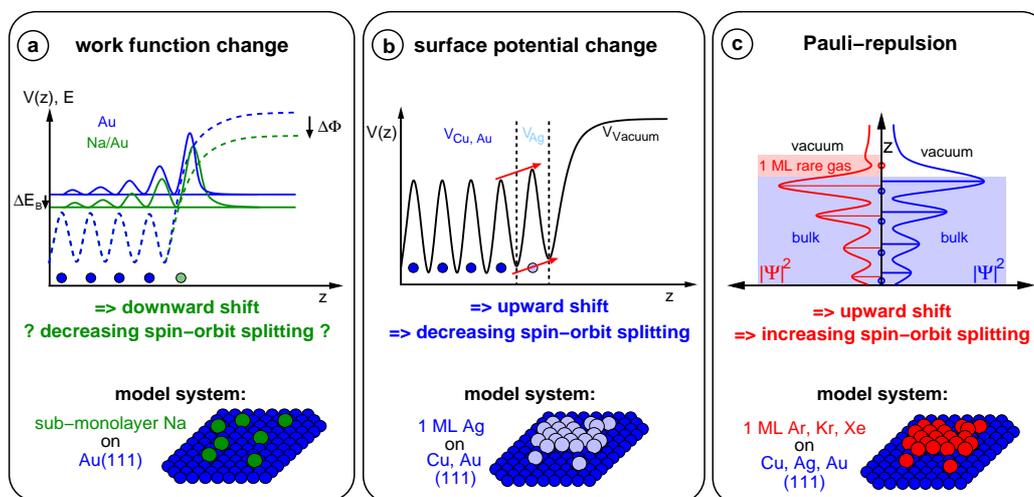


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Einflusses von unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen auf den Shockley-Oberflächenzustand der Edelmetalle für verschiedene Modellsysteme, die in dieser Arbeit vermessen wurden. (a): Austrittsarbeitssenkung (z.B. für Na/Au(111)). (b): Oberflächenpotenzialänderung (z.B. für Ag auf Cu und Au(111)). (c): Pauli-Abstoßung (z.B. für Edelgase (Ar, Kr, Xe) auf den Edelmetallen Cu, Ag und Au(111)). .

Bei auf einer Substratoberfläche chemisch gebundenen Adsorbaten wie beispielsweise atomarem Wasserstoff auf Ag(111) [176] wird davon berichtet, dass die Ausbildung von Shockley-Zustände durch die starke Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung komplett unterdrückt wird. Wie in dieser Arbeit diskutiert, zeigen bereits Submonolagenbedeckungen mit Alkalimetallatomen, aber auch Monolagen aus Ag oder aus chemisch inerten Edelgasen mit ihren voll besetzten Elektronenschalen Wechselwirkungen mit den Oberflächenzuständen der Edelmetalle, die sich auf einer Energieskala zwischen wenigen meV und einigen hundertstel eV abspielen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Adsorbatsysteme diskutiert, die als Modellsystem dienen, um den Einfluss verschiedener Mechanismen auf die elektronische Struktur einer Edelmetalloberfläche zu beschreiben:

Ⓐ Einfluss der Austrittsarbeit (Abb. 6.1a)

Am Beispiel des Systems Na/Au(111) wurde die Rolle der Austrittsarbeit bei der Bestimmung der elektronischen Struktur einer Edelmetalloberfläche untersucht. Durch bereits niedrigen Bedeckungen der Au-Oberfläche mit Na wird die Austrittsarbeit des Systems deutlich herabgesetzt und die Bindungsenergie des Oberflächenzustands erhöht. Er schiebt näher zu den Volumen-

bändern hin, aus denen heraus er entstand, weshalb zu vermuten ist, dass die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung abnimmt. Letzte Aussage konnte jedoch anhand der experimentellen Ergebnisse weder betätigt noch widerlegt werden.

ⓑ Einfluss des Substratpotenzials (Abb. 6.1b)

Durch das sukzessive Aufbringen einzelner Ag-Schichten wird das Potenzial der Au- bzw. Cu(111)-Substratoberfläche modifiziert und nimmt mehr und mehr den Verlauf von Ag(111) an. Somit gewinnt auch der Oberflächenzustand mehr an Ag-Charakter und schiebt zu niedrigeren Bindungsenergien, während die Spin-Bahn-Kopplung abnimmt. Des Weiteren entstehen bei höheren Bedeckungen, wie bei Ag/Au(111) gezeigt, Quantentrogzustände, die die elektronische Struktur der Grenzschicht mitbestimmen.

ⓒ Einfluss der Pauli-Abstoßung (Abb. 6.1c)

Durch die Adsorption einer Edelgasmonolage wird die Ladungsdichte des Oberflächenzustands aufgrund des Pauli-Prinzips innerhalb der Edelgaslage reduziert. Die Ladungsdichte wird näher zu den Atomrümpfen des Substrates geschoben, was energetisch ungünstig ist und somit den Zustand zu niedrigeren Bindungsenergien hin schiebt. Ebenfalls wird dadurch eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung des Oberflächenzustands erklärt.

Im Allgemeinen ist der Einfluss eines bestimmten Adsorbats auf den Oberflächenzustand ein komplexes Wechselspiel der hier für verschiedene Modellsysteme vorgestellten unterschiedlichen Mechanismen. So ändert eine auf Au oder Cu(111) adsorbierte Ag-Lage nicht nur das Potenzial im Inneren des Substrates, sondern modifiziert zusätzlich die Austrittsarbeit des Systems. Auch die Pauli-Repulsion ist nicht einzig verantwortlich für den Einfluss auf den Oberflächenzustand. Auch hier spielt die Austrittsarbetsänderung eine nicht vernachlässigbare Rolle.

Des Weiteren modifizieren Adsorbate nicht nur das Substratpotenzial senkrecht zur Oberfläche. Vielmehr ergibt sich auch lateral zur Oberfläche eine Potenzialmodulation, die sich bei zum Substrat kommensurablen Strukturen des Adsorbatgitters im Dispersionsverlauf des Oberflächenzustandes durch Bandrückfaltungen in höhere (neue) Oberflächenbrillouinzonen äußert. Bei ausreichend großer Überstruktur, wie bei sauberem Au(111) gezeigt [100, 108] und ausführlicher in dieser Arbeit für Ag/Cu(111) diskutiert wurde, dient der Shockley-Zustand als Sonde für die Oberflächenrekonstruktion. Während die Größe und Komplexität der Überstruktur des Adsorbatsystems bis dato keine Durchführung von *ab initio*-Rechnungen gemäß der DFT erlau-

ben, um die elektronische Struktur an der Oberfläche akkurat zu beschreiben, konnten hier mit dem vereinfachten NFE-Modell, quantitative Aussagen über die lateralen Potenzialverhältnisse in der Substrat/Vakuum-Grenzschicht getroffen werden.

6.2 Wechselwirkungsstärke: Von Physisorption zur Chemisorption

Neben der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen auf den Oberflächenzustand konnte in dieser Arbeit anhand der Edelgasadsorption systematische die Stärke der Wechselwirkung mit der Substratoberfläche untersucht werden. Die anwachsende Verschiebung der Oberflächenzustände hin zu niedrigeren Bindungsenergien sowie die Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung geht mit der Ordnungszahl der Edelgasadsorbate einher. So zeigt das leichteste der hier betrachteten Edelgase (Ar) den kleinsten, das größte und unedelste (Xe) den stärksten Einfluss. Dadurch wird sowohl die Bindungsenergieverschiebung als auch die Spin-Bahn-Kopplung des Oberflächenzustandes zum Maß für die Wechselwirkungsstärke von Adsorbaten mit Edelgaskonfiguration mit den Edelmetalloberflächen.

Große organische Moleküle wie z.B. PTCDA (3,4,9,10-Perylen-TetraCarbonsäure-DiAnhydrid) und NTCDA (1,4,5,8-Naphtalin-TetraCarbonsäure-DiAnhydrid) besitzen ebenfalls abgeschlossene Elektronenschalen, binden hingegen wegen ihrer Größe stärker an die Edelmetalloberflächen als die Edelgasatome [177, 178]. Erste Untersuchungen von 1 ML NTCDA und PTCDA auf Au(111) zeigen das gleiche Verhalten des Oberflächenzustandes wie nach Edelgasadsorption [61, 179] mit einer vergleichbaren Verschiebung und Spin-Bahn-Aufspaltung wie bei Xe/Au(111).

Röntgenstrukturanalysen zur Adsorption von Monolagen von NTCDA und PTCDA auf Ag(111) zeigen einen chemisorptiven Charakter [177, 178] der Bindung und weisen somit auf eine stärkere Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung hin. STM-Experimente an Monolageninseln von NTCDA zeigen ein neues parabolisches Zustandsband ca. 700 meV oberhalb E_F mit einer mit dem Shockley-Zustand von sauberem Ag(111) vergleichbaren Bandmasse m^* [60]. Obwohl Temirov *et al.* diesen Zustand als eine vom Substrat vermittelte, elektronische Struktur der organischen Moleküle bezeichnen, ist ihr Ursprung nicht eindeutig aufgeklärt. Insbesondere deutet die mit dem Ag-Oberflächenzustand vergleichbare Dispersion und Lebensdauer [180] darauf hin, dass die neue Struktur des Systems auf eben diesen Shockley-Zustand

zurückzuführen ist. Des Weiteren ist die auf die stärkere Adsorbat/Substrat-Bindung zurückzuführende große Energieverschiebung bezüglich des ungestörten Ag(111)-Oberflächenzustands von ca. 760 meV mit dem Trend der Bindungsenergieentwicklung mit der Adsorptionswechselwirkung bei den hier untersuchten Edalgassysteme vereinbar. Nähere Untersuchungen sind notwendig, um den Ursprung dieses Zustandes aufzuklären. Insbesondere eignet sich das System von 1 ML NTCDA auf N ML Ag/Au(111) für eine systematische Untersuchung der Entwicklung des Oberflächenzustandes mit der Dicke N der Ag-Grenzschicht was einen Übergang von physisorbierten NTCDA zu einer chemisorptiven Bindung der Monolage an die Edelmetalloberfläche vermuten lässt.

6.3 Oberflächenzustand: Einfluss auf Adsorptionsprozesse

Der Oberflächenzustand dient nicht nur als Sonde zur Untersuchung von unterschiedlichen Mechanismen, die das Adsorptionsverhalten bestimmen, sondern kann ebenfalls die Adsorption verschiedener Adatome selbst beeinflussen. So wird der Atomabstand vereinzelter Cu-Adatome auf den (111)-Oberfläche von Cu und Ag zueinander durch ein Vielfaches der halben Fermiwellenlänge $\lambda_F/2 = \pi/k_F$ des Shockley-Zustands bestimmt (Friedel-Oszillation) [181, 182]. Das gleiche Verhalten wurde beispielsweise auch durch STM-Experimente bei Co auf Cu(111) und Ce auf Ag(111) beobachtet [62, 183, 184]. Der Oberflächenzustand der Edelmetalle vermittelt somit eine langreichweitige Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, was bei geringen Bedeckungen und tiefen Temperaturen zu einer Selbstorganisation der Adatome führen kann.

Dass der Oberflächenzustand der Edelmetalle ebenfalls die Adsorption von Edelgasen mitbestimmt, wird im Folgenden am Beispiel von Xe-Bedeckungen auf unterschiedlich dicken Ag-Schichten verdeutlicht, die einerseits auf einer Cu(111)-Oberfläche und andererseits auf Au(111) aufgebracht wurden. Die Probenpräparation erfolgte dabei gemäß der im vorigen Kapitel erläuterten Vorgehensweise.

6.3.1 Xe-Adsorption auf Ag/Cu(111)

Abb. 6.2a zeigt PES-Messungen an 0.6 ML Ag/Cu(111) bei $T = 40$ K vor und nach kontrollierter Adsorption von Xe. Der Zustand mit größerer Bindungsenergie ist dem Shockley-Zustand von sauberen Bereichen der Cu-Oberfläche

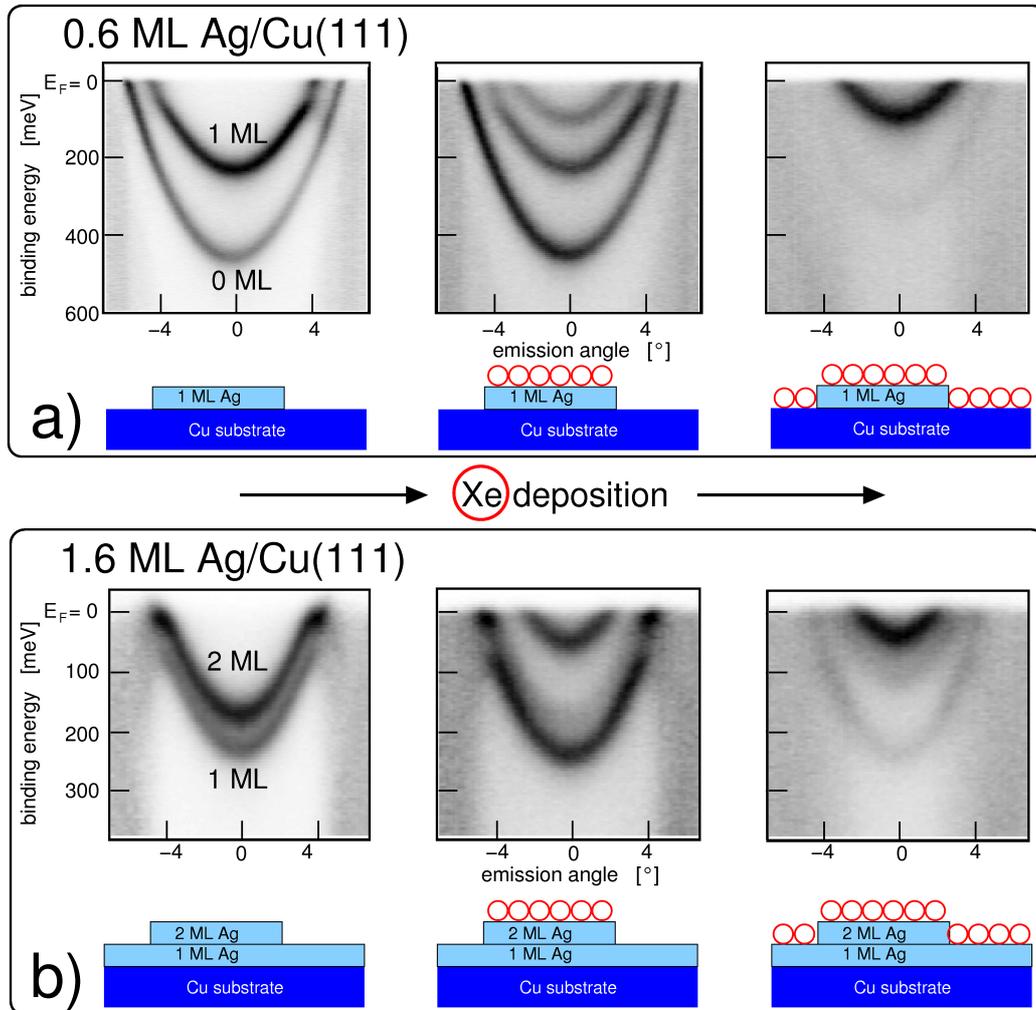


Abbildung 6.2: ARPES-Messungen zur Xe-Adsorption auf (a) 0.6 ML Ag/Cu(111) und (b) 1.6 ML Ag/Cu(111) bei jeweils $T = 40$ K. Die Entwicklung der PE-Intensität der Oberflächenzustände und die Entstehung neuer Bänder mit zunehmender Xe-Bedeckung weisen auf den favorisierten Edelgasadsorptionsplatz hin. (a): Xe-Adatome bevorzugten Bereiche der Oberfläche mit einem 1 ML dicken Ag-Film gegenüber sauberen Regionen. (b): Xe-Adatome bevorzugten Bereiche der Oberfläche mit einem 2 ML dicken Ag-Film gegenüber Regionen mit einer 1 ML dicker Ag-Schicht.

zuzuordnen, der zweite entspricht dem Oberflächenzustand der 1 ML dicken Ag-Inseln auf Cu(111) (siehe Abschnitt 5.4). Mit zunehmender Xe-Deposition nimmt zuerst die Intensität des Ag/Cu(111)-Oberflächenzustandes ab, während ein neuer Zustand bei kleineren Bindungsenergien entsteht. Erst bei weiterer Xe-Bedeckung verschiebt auch der Cu(111)-Shockley-Zustand zu niedrigeren Bindungsenergien. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass das Edelgas zuerst die Adsorption auf der Ag-Schicht bevorzugt, ehe es auch die sauberen Cu-Flächen bedeckt.

Ein vergleichbares Adsorptionsverhalten von Xe wird auf einer mit ca. 1.6 ML Ag bedeckten Cu(111)-Oberfläche beobachtet. Abb. 6.2b verdeutlicht, dass das Edelgas zuerst auf der 2 ML dicken Ag-Schicht adsorbiert, bevor es auch nach zunehmender Xe-Exposition die Regionen der Oberflächen mit einem 1 ML dicken Ag-Film bedeckt.

Der bevorzugte Adsorptionsplatz der Xe-Atome ist demnach bei den hier betrachteten Ag-Bedeckungen stets die dickste Ag-Schicht. Ein direkter Vergleich der Adsorptionsenergie $E_A^{Xe/Cu} = (183 \pm 10)$ meV für Xe-Atome auf Cu(111) mit der für Xe auf Ag(111) $E_A^{Xe/Ag} = (211 \pm 15)$ meV (siehe Tab. 5.3) erklärt das beobachtete Adsorptionsverhalten. Da $E_A^{Xe/Cu} < E_A^{Xe/Ag}$ gilt, sind die energetisch günstigsten Adsorbatplätze der Xe-Atome die Bereiche der Oberfläche mit möglichst dicker Ag-Bedeckung. Ist die Proben temperatur ausreichend hoch, um eine hohe Oberflächenmobilität der Xe-Adatome zu ermöglichen, bewegen sie sich in ihr Energieminimum, und bedecken demnach vorrangig Regionen der Oberfläche mit dicker Ag-Schicht.

6.3.2 Xe-Adsorption auf Ag/Au(111)

Ersetzt man hingegen das Cu-Substrat durch Au(111), so ändert sich das Adsorptionsverhalten von Xe. In Abb. 6.3a sind PES-Messungen an 0.5 ML Ag/Au(111) bei $T = 60$ K vor und nach kontrollierter Deposition von Xe-Adatomen dargestellt. Auch hier ist das Spin-Bahn-aufgespaltene Zustandsband mit höheren Bindungsenergien dem Shockley-Zustand von Regionen der Oberfläche mit unbedecktem Au, das andere den Bereichen mit 1 ML Ag bedecktem Au-Substrat zuzuordnen (siehe Abschnitt 5.5). Nach Xe-Adsorption verschwindet zuerst der Au(111)-Oberflächenzustand, während ein neuer Zustand bei annähernd gleichen Bindungsenergien wie denen des Shockley-Zustands von 1 ML Ag/Au(111) entsteht. Erst nach weiterer Xe-Deposition schiebt auch dieses Zustandsband zu niedrigeren Bindungsenergien. Folglich bedecken die Xe-Adatome bevorzugt saubere Au(111)-Bereiche, ehe sie auch auf den 1 ML hohen Ag-Inseln aufwachsen.

Dieses Verhalten wird jedoch nicht durch den direkten Vergleich der Ad-

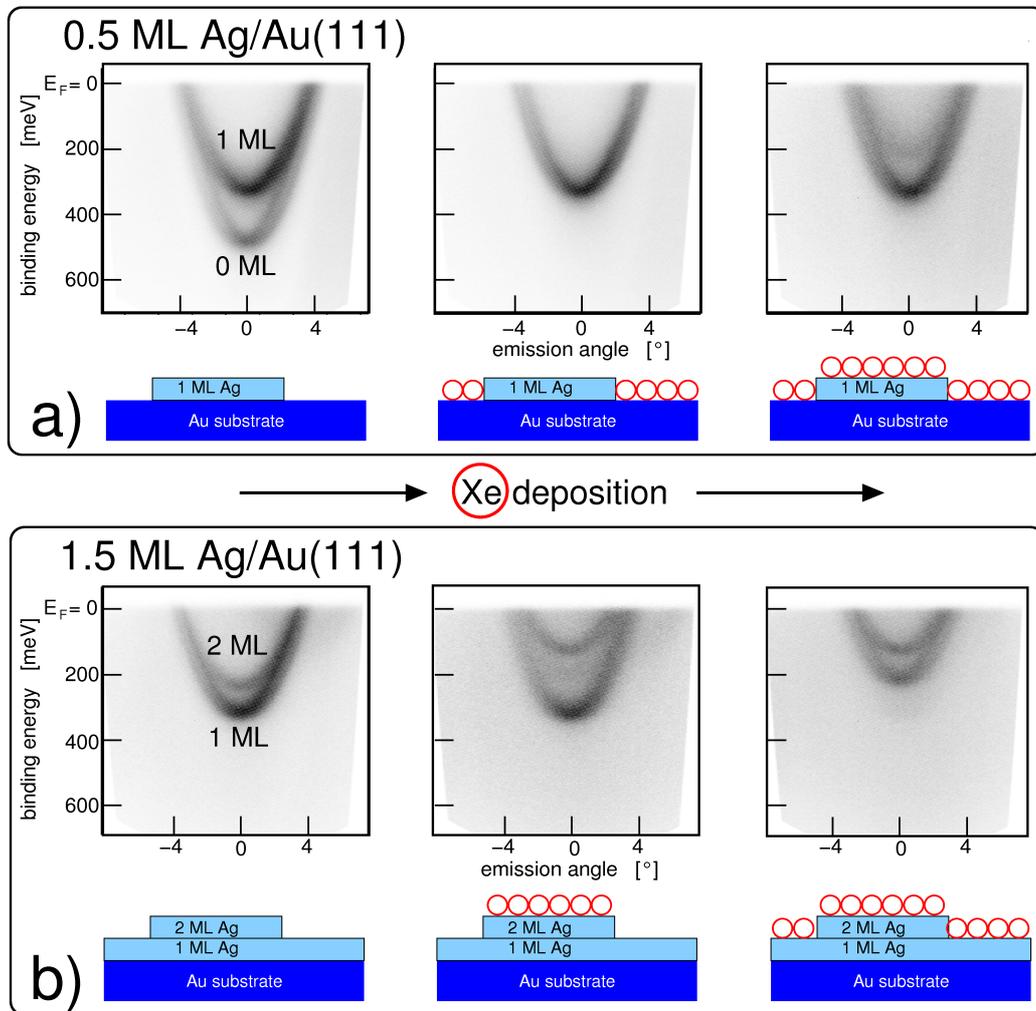


Abbildung 6.3: ARPES-Messungen zur Xe-Adsorption auf (a) 0.5 ML Ag/Au(111) und (b) 1.5 ML Ag/Au(111) bei jeweils $T = 60$ K. Die Entwicklung der PE-Intensität der Oberflächenzustände und die Entstehung neuer Bänder mit zunehmender Xe-Bedeckung weisen auf den favorisierten Edelgasadsorptionsplatz hin. (a): Xe-Adatome bevorzugen saubere Bereiche der Au-Oberfläche gegenüber Regionen mit einer 1 ML dicken Ag-Schicht. (b): Xe-Adatome bevorzugen Bereiche der Oberfläche mit einem 2 ML dicken Ag-Film gegenüber Regionen mit einer 1 ML dicken Ag-Schicht. Im Gegensatz zu Ag/Cu(111) (siehe Abb. 6.2) erweist sich die auf Au(111) präparierte 1 ML dicke Ag-Schicht in beiden Fällen für Xe-Adatome als ungünstig.

sorptionsenergien der Xe-Atome auf einem Au-Substrat $E_A^{Xe/Au} = 214$ meV bzw. auf der Ag(111)-Oberfläche gestützt, da sie im Rahmen der Fehlerangaben vergleichbar sind $E_A^{Xe/Au} \approx E_A^{Xe/Ag}$ (siehe Tab. 5.3). Vielmehr lassen die annähernd identischen Adsorptionsenergien ein gleichmäßiges Wachstum von Xe-Adatomen auf sauberen Au und Ag/Au(111) erwarten, was im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht.

Bemerkenswert ist, dass sich das Adsorptionsverhalten der Edelgasatome ändert, wenn das gleiche Experiment bei 1.5 ML Ag/Au(111) durchgeführt wird. Während sich zuvor der Adsorptionsplatz der Xe-Atome auf einem Ag-Film als ungünstig erwiesen hat, so wachsen in diesem Fall die Xe-Atome bevorzugt auf der dickeren Ag-Schicht anstelle auf der Ag-Monolage. Dies wird in Abb. 6.3b deutlich. Zu beobachten ist, dass der Oberflächenzustand von 2ML Ag/Au(111) zuerst an Intensität verliert, während eine neue Zustandsparabel bei niedrigeren Bindungsenergien entsteht. Erst bei weiterer Xe-Deposition verschiebt auch der Shockley-Zustand der Ag-Monolage, was mit einer Xe-Bedeckung dieser einhergeht.

Zusammenfassend erweist sich also im Falle der Adsorption von Xe auf N ML Ag/Au(111) (für $0 < N < 2$) die erste Ag-Monolage als ungünstiger Adsorptionsplatz. Offensichtlich ist bei dünnen Ag-Schichten ein direkter Vergleich der Adsorptionsenergien von Xe-Atomen auf den sauberen Au- und Ag-Substratoberflächen für die Bestimmung des jeweils bevorzugten Adsorptionsplatzes unzureichend. Im folgenden Abschnitt wird dieser *quantum size effect* anhand des Einflusses des Oberflächenzustands der Grenzschichtsysteme auf den Adsorptionsprozess diskutiert und eine möglicher Erklärungsansatz gegeben.

6.3.3 Oberflächenzustand als antreibender Adsorptionsmechanismus

Wie im Abschnitt 5.3 diskutiert, wird die Edelgasadsorption wesentlich durch die Pauli-Repulsion bestimmt. Das abstoßende Potenzial ist formal durch den empirischen Ansatz nach Gleichung (5.4) gegeben und somit proportional zur Gesamtladungsdichte an der Oberfläche $\rho(\vec{r})$. Da sich nach Adsorption einer wenige ML dicken Ag-Adsorbatschicht nur der Oberflächenzustand wesentlich ändert, wird sich auf die Ladungsdichteverteilung des Shockley-Zustandes an der Oberfläche und auf die Abhängigkeit von der Senkrechtkoordinate z beschränkt. Nach Ref. [185] lässt sich die Ladungsdichteverteilung für unterschiedliche Ag-Schichtdicken N und unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit bestimmten Dämpfungslänge des Au(111)-Oberflächenzustandes von $\beta_{Au(111)} = 2.3$ ML und der des Ag(111)-Ober-

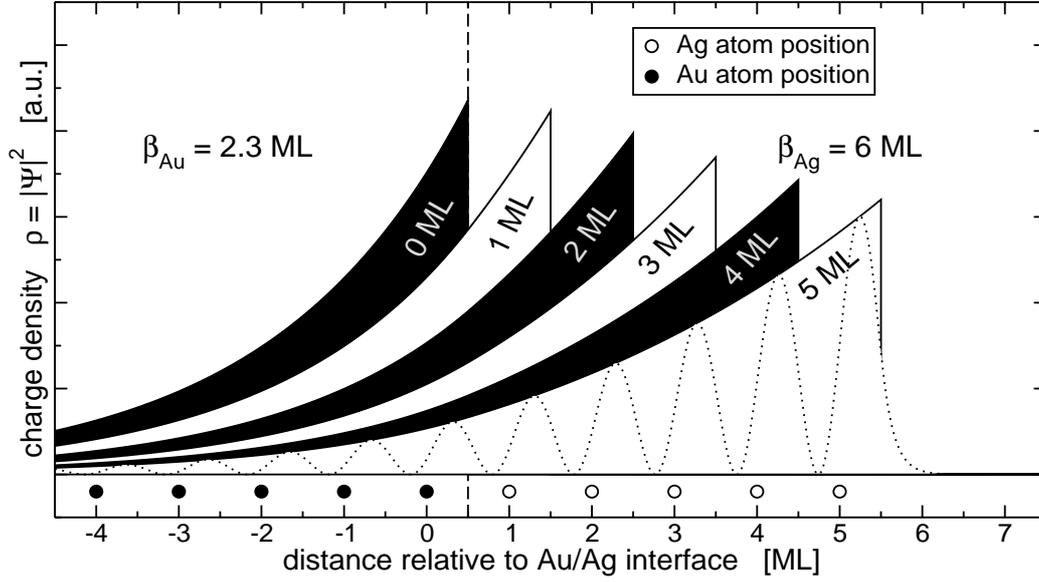


Abbildung 6.4: Einhüllende der Ladungsdichteverteilung $\rho_N(z) = |\Psi_N(z)|^2$ des Shockley-Zustands von Ag/Au(111) für verschiedene Ag-Filmdicken N berechnet gemäß Ref. [185] unter Berücksichtigung der in Abschnitt 5.5 bestimmten Dämpfungslänge des Au-Oberflächenzustands $\beta_{Au} = \frac{1}{2q} = 2.3$ ML und der für den Shockley-Zustand von Ag $\beta_{Ag} = 6$ ML nach Ref. [185]. Die Abnahme der Ladungsdichte an der Oberfläche bei $z_0 = (N + \frac{1}{2})$ ML mit der Ag-Bedeckung N wird deutlich.

flächenzustandes von $\beta_{Ag(111)} = 6$ ML [185] bestimmen. Abb. 6.4 zeigt die Einhüllende der Ladungsdichteverteilung des Oberflächenzustandes von Au $\rho_N(z) = |\Psi_N(z)|^2$ im Inneren des Festkörpers nach Adsorption von $N = 0, \dots, 5$ ML dicken Ag-Filmen. Deutlich wird, dass mit zunehmender Ag-Bedeckung die Ladungsdichte $\rho(z_0)$ an der Oberfläche bei $z_0 = (N + \frac{1}{2})$ ML wegen der größeren Dämpfungskonstante des Zustands innerhalb des Ag-Films deutlich abnimmt. In Abb. 6.5a ist die so ermittelte Ladungsdichte ρ_S des Oberflächenzustandes von Ag/Au(111) als Funktion der Ag-Schichtdicke N aufgetragen und der Datenpunkt für sauberes Ag(111) ($N \rightarrow \infty$) ergänzt. Ebenso sind die Ergebnisse für Ag/Cu(111) aufgetragen, die in analoger Weise (mit $\beta_{Cu(111)} = 2.5$ ML [155]) bestimmt wurden.

Des Weiteren ist neben der räumlichen Lokalisierung des Shockley-Zustandes an der Oberfläche auch dessen Zustandsdichte an der Fermienergie $\text{DOS}(E_F)$ und somit dessen elektronische Bandstruktur zu berücksichtigen. In Abb. 6.5b ist die Zustandsdichte der Oberflächenzustände von Ag/Au(111) und Ag/Cu(111), die nach Gleichung (5.1) durch die Bandmasse m^* bestimmt wird, als Funktion der Ag-Filmdicke N aufgetragen. Während die Zustandsdichte des Shockley-Zustands von Ag/Cu(111) im Rahmen des Fehlers un-

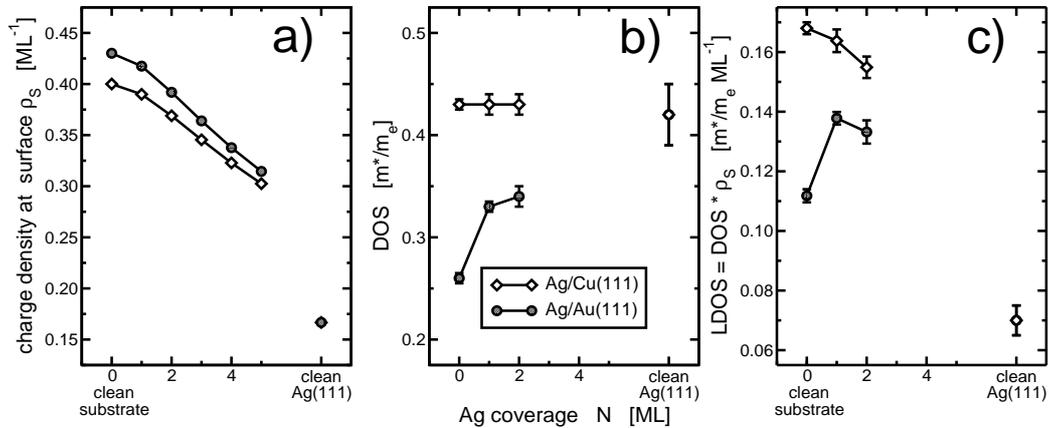


Abbildung 6.5: Oberflächenzustand von Ag/Cu(111) (◇) und Ag/Au(111) (●) und die Entwicklung der Ladungsdichte ρ_s an der jeweiligen Oberfläche (a) und der Zustandsdichte an der Fermienergie $DOS(E_F) \propto m^*$ (b) als Funktion der Ag-Schichtdicke N . Die entsprechenden Resultate zum Oberflächenzustand von sauberem Ag(111) ($N \rightarrow \infty$) sind den Graphen hinzugefügt. Das Produkt aus Ladungsdichte ρ_s und $DOS(E_F)$ ist ein Maß für die "lokale Zustandsdichte" (LDOS) des Shockley-Zustands an der Oberfläche und wird in (c) dargestellt. Während die LDOS für Ag/Cu(111) mit zunehmender Ag-Filmstärke N kontinuierlich abnimmt ergibt sich für 1 ML Ag/Au(111) ein (lokales) Maximum.

abhängig von der Ag-Schichtdicke N ist, nimmt sie im Fall des Oberflächenzustands von Ag/Au(111) mit der Bedeckung zu.

Das Produkt aus Zustandsdichte $DOS(E_F)$ und Ladungsdichte an der Oberfläche ρ_s beschreibt somit eine "lokale Zustandsdichte" (LDOS) des Oberflächenzustands. Diese LDOS bestimmt demnach die Stärke der repulsiven Wechselwirkung, die Edelgasatome nach ihrer Adsorption auf den Edelmetalloberflächen erfahren. In Abb. 6.5c ist die so berechnete LDOS der Oberfläche von Ag auf Cu(111) und Au(111) als Funktion der Ag-Filmstärke N aufgetragen. Die LDOS der Oberfläche von 1 ML Ag auf Au(111) nimmt sowohl im Vergleich zur sauberen Oberfläche von Au(111) als auch zur Oberfläche von 2 ML Ag/Au(111) höhere Werte an. Dies geht mit der experimentellen Beobachtung aus Abb. 6.3 einher, dass das Xe-Wachstum sowohl auf sauberen Au-Regionen der Oberfläche als auch auf Bereichen mit 2 ML Ag/Au(111) der Xe-Bedeckung einer 1 ML dicken Ag-Schicht bevorzugt wird. Für das System Ag/Cu(111) zeigt sich anhand des Kurvenverlaufs in Abb. 6.5c einen mit zunehmender Ag-Filmstärke einhergehenden kontinuierlichen Abnahme der $LDOS(N)$, was ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abb. 6.2) steht. Hier zeigen sich die Bereiche der Oberfläche mit der jeweils dickeren Ag-Schicht als ein von den Xe-Adatomen bevorzugter Adsorptionsplatz.

Bei dickeren Ag-Grenzschichten, bei denen sich der Oberflächenzustand

sowohl in seiner Bandstruktur als auch in seiner räumlichen Lokalisierung nicht mehr stark verändert, ist zu erwarten, dass die innerhalb des Ag-Filmes lokalisierten Quantentrogzustände einen größeren Einfluss auf das Adsorptionsverhalten zeigen. So weisen erste DFT-Rechnungen für Adsorptionsenergien von atomarem Sauerstoff und CO auf Ag/Au(111) auf ein mit der lokalen Zustandsdichte der Quantentrogzustände korreliertes Verhalten hin [186].

Auch im Experiment wird der Einfluss von Quantentrogzuständen auf Adsorptionsprozesse beobachtet. PES-Messungen an Pb/Si(111) zeigen beispielsweise ein Wachstumsverhalten der Pb-Filme in Doppelschichten, welches mit den Fermivektoren k_F der ausgebildeten Quantentrogzuständen in Zusammenhang gebracht werden kann [187].

Die hier gemachten Überlegungen zeigen, wie Oberflächen- aber auch Quantentrogzustände das Adsorptionsverhalten auf Edelmetall- und anderen Substraten mitbestimmen. Ebenfalls wurde am Beispiel von Modellsystemen veranschaulicht, wie diese Zustände und somit auch Adsorptionsprozesse durch eine kontrollierte Bedeckung der Oberflächen sowohl mit wenigen Adatomen als auch mit dünnen Grenzschichten gezielt manipuliert werden können.

Literaturverzeichnis

- ¹ E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique. Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. *Surf. Sci.*, **437**:330–352, 1999.
- ² N. V. Smith. Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps. *Phys. Rev. B*, **32**:3549–3555, 1985.
- ³ D. P. Woodruff, W. A. Royer, and N. V. Smith. Empty surface states, image states, and band edge on Au(111). *Phys. Rev. B*, **34**:764–767, 1986.
- ⁴ P. O. Gartland and B. J. Slagsvold. Transition conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper. *Phys. Rev. B*, **12**(10):4047–4058, 1975.
- ⁵ P. Heimann, H. Neddermeyer, and H. F. Roloff. Ultraviolet photoemission from intrinsic surface states of the noble metals. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**:L17–L21, 1977.
- ⁶ S. D. Kevan and R. H. Gaylord. High-resolution photoemission study of the electronic structure of the noble-metal (111) surfaces. *Phys. Rev. B*, **36**(11):5809–5818, 1987.
- ⁷ R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann. High-resolution photoemission study of the surface states near $\bar{\Gamma}$ on Cu(111) and Ag(111). *Surf. Sci.*, **331–333**:1233–1237, 1995.
- ⁸ F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurements of the L -gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **63**:115415, 2001.
- ⁹ M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*, **363**:524–527, 1993.

- ¹⁰ Y. Hasegawa and Ph. Avouris. Direct observation of standing wave formation at surface steps using scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(7):1071–1074, 1993.
- ¹¹ J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin. Dimensionality effects in the lifetime of surface states. *Science*, **288**:1399–1402, 2000.
- ¹² S. L. Hulbert, P. D. Johnson, N. G. Stoffel, W. A. Royer, and N. V. Smith. Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu(111) and Cu(001). *Phys. Rev. B*, **31**:6815–6817, 1985.
- ¹³ F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt, and S. Hüfner. Electron-phonon coupling and its evidence in the photoemission spectra of lead. *Phys. Rev. Lett.*, **91**:186406, 2003.
- ¹⁴ A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner, and P. M. Echenique. Role of bulk and surface phonons in the decay of metal surface states. *Phys. Rev. Lett.*, **88**(6):066805, 2002.
- ¹⁵ G. Grimvall. *The electron-phonon interaction in metals*. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1981.
- ¹⁶ J. Bardeen and D. Pines. Electron-phonon interaction in metals. *Phys. Rev.*, **99**:1140–1150, 1955.
- ¹⁷ E. Jensen, R. A. Bartynski, T. Gustafsson, and E. W. Plummer. Distortion of an unoccupied band in Be by the Electron-Plasmon interaction. *Phys. Rev. Lett.*, **52**:2172–2175, 1984.
- ¹⁸ L. Hedin and S. Lundqvist. *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids (Solid State Physics)*, volume 23. Academic, New York, London, 1970.
- ¹⁹ L. C. Davis and S. H. Liu. Electron-magnon interaction in ferromagnetic transition metals. *Phys. Rev.*, **163**:503–505, 1967.
- ²⁰ J. Schäfer, D. Schrupp, Eli Rotenberg, K. Rossnagel, H. Koh, P. Blaha, and R. Claessen. Electronic quasiparticle renormalization on the spin wave energy scale. *Phys. Rev. Lett.*, **92**:097205, 2004.
- ²¹ D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **24**:89, 1928.

- ²² V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys. A*, **61**:126, 1930.
- ²³ W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**:A1133–A1138, 1965.
- ²⁴ B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople. The performance of a family of density functional methods. *J. Chem. Phys.*, **98**(7):5612–5626, 1993.
- ²⁵ H. Eckardt, L. Fritsche, and J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of noble metals. *J. Phys. F*, **14**(1):97–112, 1984.
- ²⁶ N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- ²⁷ K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, Stuttgart, 1993.
- ²⁸ E. Fermi. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys. A*, **48**:73–79, 1928.
- ²⁹ L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**:542–548, 1927.
- ³⁰ P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**:B864–B871, 1964.
- ³¹ J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, **45**(23):13244–13249, 1992.
- ³² B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, **59**(11):7413–7421, 1999.
- ³³ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18):3865–3868, 1996.
- ³⁴ D. D. Koelling. Self-consistent energy band calculation. *Rep. Prog. Phys.*, **44**:139–212, 1981.

- ³⁵ P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. wien2k, 2002, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, 2002. Karlheinz Schwarz, Technische Universität Wien, Österreich.
- ³⁶ Z.-X. Shen, R. S. List, D. S. Dessau, B. O. Wells, O. Jepsen, A. J. Arko, R. Bartlett, C. K. Shih, F. Parmigiani, J. C. Huang, and P. A. P. Lindberg. Electronic structure of NiO: Correlation and band effects. *Phys. Rev. B*, **44**:3604–3626, 1991.
- ³⁷ J. Donohue. *The Structure of the Elements*. Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, Florida, 1982.
- ³⁸ Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1996.
- ³⁹ H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, Berlin, 1990.
- ⁴⁰ <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/html/z029.html>, 06.02.2007.
- ⁴¹ K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann. Effective mass of image-potential states. *Phys. Rev. B*, **35**(3):975–978, 1987.
- ⁴² P. O. Gartland, S. Berge, and B. J. Slagsvold. Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces. *Phys. Rev. Lett.*, **28**(12):438–439, 1972.
- ⁴³ H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.*, **48**(11):4729–4733, 1977.
- ⁴⁴ Sydney G. Davison and Maria Steślicka. *Basic Theory of Surface States*. Oxford University Press, Oxford–New York, 1992.
- ⁴⁵ F. Forstmann. On the theory of surface states in nearly free electron systems. *Z. Phys.*, **235**:69–74, 1970.
- ⁴⁶ I. E. Tamm. On the possible bound states of electrons on a crystal surface. *Phys. Z. Sowjet.*, **1**:733, 1932.
- ⁴⁷ W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.*, **56**:317–323, 1939.
- ⁴⁸ P. M. Echenique and J. B. Pendry. The existence and detection of Rydberg states at surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**:2065–2075, 1978.

- ⁴⁹ M. Ortuó and P. M. Echenique. Phase shifts, image planes, and surface states at metal surfaces. *Phys. Rev. B*, **34**(8):5199–5204, 1986.
- ⁵⁰ G. Borstel and G. Thörner. Inverse photoemission from solids: Theoretical aspects and applications. *Surf. Sci. Rep.*, **8**(1):1–41, 1988.
- ⁵¹ A. M. Shikin, O. Rader, G. V. Prudnikova, V. K. Adamchuk, and W. Gudat. Quantum well states of sp- and d-character in thin Au overlayers on W(110). *Phys. Rev. B*, **65**(7):075403, 2002.
- ⁵² P. M. Echenique and J. B. Pendry. Theory of image states at metal surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, **32**:111–172, 1990.
- ⁵³ E. G. McRae and M. L. Kane. Calculations on the effect of the surface potential barrier in LEED. *Surf. Sci.*, **108**(3):435–445, 1981.
- ⁵⁴ F. J. Himpsel and J. E. Ortega. Electronic structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu_3Au (100) from inverse photoemission. *Phys. Rev. B*, **46**(15):9719–9723, 1992.
- ⁵⁵ F. Forster, A. Bendounan, J. Ziroff, and F. Reinert. Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states. *Surf. Sci.*, **600**(18):3870–3874, 2006.
- ⁵⁶ T. Andreev, I. Barke, and H. Hövel. Adsorbed rare-gas layers on Au(111): Shift of the Shockley surface state studied with ultraviolet photoelectron spectroscopy and scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **70**(20):205426, 2004.
- ⁵⁷ F. Forster, S. Hüfner, and F. Reinert. Rare gases on noble-metal surfaces: An angle-resolved photoemission study with high energy resolution. *J. Phys. Chem. B*, **108**:14692–14698, 2004.
- ⁵⁸ F. Forster, G. Nicolay, F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, and S. Hüfner. Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces. *Surf. Sci.*, **532–535**(3):160–165, 2003.
- ⁵⁹ H. Hövel, B. Grimm, and B. Reihl. Modification of the Shockley-type surface state on Ag(111) by an adsorbed xenon layer. *Surf. Sci.*, **477**(1):43–49, 2001.
- ⁶⁰ R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz. Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. *Nature*, **444**:350–353, 2006.

- ⁶¹ N. Nicoara, E. Román, J. M. Gómez-Rodríguez, J. A. Martín-Gago, and J. Méndez. Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(111) interface. *Org. Electron.*, **7**(5):287–294, 2006.
- ⁶² N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, H. Fangohr, and P. Bruno. Effect of the long-range adsorbate interactions on the atomic self-assembly on metal surfaces. *Surf. Sci.*, **600**(5):L58–L61, 2006.
- ⁶³ M. Kulawik, H.-P. Rust, M. Heyde, N. Nilius, B. A. Mantooth, P. S. Weiss, and H.-J. Freund. Interaction of CO molecules with surface state electrons on Ag(111). *Surf. Sci.*, **590**(2–3):L253–L258, 2005.
- ⁶⁴ E. Bertel and N. Memmel. Promoters, poisons and surfactants: Electronic effects of surface doping on metals. 63:523–531, 1996.
- ⁶⁵ E. Bertel, P. Roos, and J. Lehmann. Promotion of catalytic reactions by depopulation of surface states. *Phys. Rev. B*, 52:R14384–R14387, 1995.
- ⁶⁶ F. Reinert. Spin-orbit interaction in the photoemission spectra of noble metal surface states. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**:S693–S705, 2003.
- ⁶⁷ S. LaShell, B. A. McDougall, and E. Jensen. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **77**(16):3419–3422, 1996.
- ⁶⁸ L. Petersen and P. Hedegard. A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states. *Surf. Sci.*, **459**:49–56, 2000.
- ⁶⁹ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(2):120–123, 1983.
- ⁷⁰ S. H. Ke., T. Uda, and K. Terakura. Surface topography of the Si(111)- 7×7 reconstruction. *Phys. Rev. B*, **62**(23):15319–15322, 2000.
- ⁷¹ S. Å. Lindgren, L. Walldén, J. Rundgren, and P. Westrin. Low-energy electron diffraction from Cu(111): Subthreshold effect and energy-dependent inner potential; surface relaxation and metric distances between spectra. *Phys. Rev. B*, **29**(2):576–588, 1984.
- ⁷² J. L. F. Da Silva, C. Barreateau, K. Schroeder, and S. Blügel. All-electron first-principles investigations of the energetics of vicinal Cu surfaces. *Phys. Rev. B*, **73**(12):125402, 2006.

- ⁷³ Z. Crljen, P. Lazic, D. Sokcevic, and R. Brako. Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu. *Phys. Rev. B*, **68**(19):195411, 2003.
- ⁷⁴ J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni, and M. Scheffler. Temperature-dependent surface relaxations of Ag(111). *Phys. Rev. B*, **59**(2):970–974, 1999.
- ⁷⁵ S. Narasimhan and D. Vanderbilt. Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, **69**(10):1564–1567, 1992.
- ⁷⁶ U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll. Observation of a soliton reconstruction of Au(111) by high-resolution helium-atom diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, **54**(24):2619–2622, 1985.
- ⁷⁷ J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Phys. Rev. B*, **42**(15):9307–9318, 1990.
- ⁷⁸ W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, and M. F. Crommie. Scanning tunneling microscopy observation of an electronic superlattice at the surface of clean gold. *Phys. Rev. Lett.*, **80**(7):1469–1472, 1998.
- ⁷⁹ T. Miller, A. Samsavar, G. E. Franklin, and T.-C. Chiang. Quantum-Well states in a metallic system: Ag on Au(111). *Phys. Rev. Lett.*, **61**(12):1404–1407, 1988.
- ⁸⁰ S. V. Smith, N. B. Brookes, Y. Chiang, and P.D. Johnson. Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers. *Phys. Rev. B*, **49**(1):332–338, 1994.
- ⁸¹ H. Cercellier, C. Didiot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, L. Moreau, D. Malterre, and F. Reinert. Interplay between structural, chemical, and spectroscopic properties of Ag/Au(111) epitaxial ultrathin films: A way to tune the Rashba coupling. *Phys. Rev. B*, **73**(19):195413, 2006.
- ⁸² S.Å. Lindgren and L. Walldén. Photoemission of electrons at the Cu(111)/Na interface. *Solid State Commun.*, **34**:671–673, 1980.
- ⁸³ H. Sasaki, A. Tanaka, S. Suzuki, and S. Sato. Comparative angle-resolved photoemission study of Ag nanometer films grown on fcc Fe(111) and bcc Fe(110). *Phys. Rev. B*, **70**(11):115415, 2004.

- ⁸⁴ M. A. Mueller, T. Miller, and T.-C. Chiang. Determination of the bulk band structure of Ag in Ag/Cu(111) quantum-well systems. *Phys. Rev. B*, **41**(8):5214–5220, 1990.
- ⁸⁵ M.A. Mueller, E. S. Hirschorn, T. Miller, and T.-C. Chiang. Minimum overlayer thickness for interface formation: An experimental study of the Cu/Ag/Cu(111) system. *Phys. Rev. B*, **43**(14):11825–11828, 1991.
- ⁸⁶ H. Knoppe and E. Bauer. Ultrathin Au films on W(110): Epitaxial growth and electronic structure. *Phys. Rev. B*, **48**(8):5621–5629, 1993.
- ⁸⁷ A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Pérez-Dieste, V. Repain, S. Rousset, F. J. García de Abajo, and J. E. Ortega. Electron confinement in surface states on a stepped gold surface revealed by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, **87**(10):107601, 2001.
- ⁸⁸ J. E. Ortega, S. Speller, A. R. Bachmann, A. Mascaraque, E. G. Michel, A. Närmann, A. Mugarza, A. Rubio, and F. J. Himpsel. Electron wave function at a vicinal surface: Switch from terrace to step modulation. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(26):6110–6113, 2000.
- ⁸⁹ F. Schiller, J. Cordon, D. Vyalikh, A. Rubio, and J. E. Ortega. Fermi gap stabilization of an incommensurate two-dimensional superstructure. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(1):016103, 2005.
- ⁹⁰ F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert, V. G. Grigoryan, and M. Springborg. The Shockley-type surface state on Ar covered Au(111): High resolution photoemission results and the disciption by slab-layer DFT calculations. 2007. In Vorbereitung.
- ⁹¹ L. Huang, X. G. Gong, E. Gergert, F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert, and Z. Zhang. Evolution of a symmetry gap and synergetic quantum well states in ultrathin Ag films on Au substrates. *Europhys. Lett.*, **78**(5):57003, 2007.
- ⁹² F. Schiller, R. Keyling, E. V. Chulkov, and J. E. Ortega. Surface state scatterin in a buried interface. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(12):126702, 2005.
- ⁹³ R. Scholz, A. Y. Kobitski, D. R. T. Zahn, and M. Schreiber. Investigation of molecular dimers in alpha-PTCDA by ab initio methods: Binding energies, gas-to-crystal shift, and self-trapped excitons. *Phys. Rev. B*, **72**(24):245208, 2005.

- ⁹⁴ M. J. Stott and E. Zaremba. Linear-response theory within the density-functional formalism: Application to atomic polarizabilities. *Phys. Rev. A*, **21**(1):12–23, 1980.
- ⁹⁵ H. Hertz. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Ann. Physik*, **31**:983–1000, 1887.
- ⁹⁶ H. Hallwachs. Über den Zusammenhang des Electricitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtabsorption. *Ann. Physik*, **37**:666–675, 1889.
- ⁹⁷ A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Physik*, **17**:132–148, 1905.
- ⁹⁸ H. P. Bonzel and C. Kleint. On the history of photoemission. *Prog. Surf. Sci.*, **49**:107–153, 1995.
- ⁹⁹ F. T. Reinert. Photoelektronenspektroskopie der dritten Generation: Herausforderungen für eine klassische Methode. Habilitationsschrift, Universität des Saarlandes, 2002.
- ¹⁰⁰ G. Nicolay. Vielteilchenanregungen nahe der Fermienergie am Beispiel der Shockley-Oberflächenzustände. Dissertationsschrift, Universität des Saarlandes, 2002.
- ¹⁰¹ G. Nicolay, F. Reinert, S. Schmidt, D. Ehm, P. Steiner, and S. Hüfner. Natural linewidth of the Ag(111) *L*-gap surface state as determined by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **62**(3):1631–1634, 2000.
- ¹⁰² G. Nicolay, F. Reinert, F. Forster, D. Ehm, S. Schmidt, B. Eltner, and S. Hüfner. About the stability of noble-metal surfaces during VUV-photoemission experiments. *Surf. Sci.*, **543**(1–3):47–56, 2003.
- ¹⁰³ C. Didiot, Y. Fagot-Revurat, S. Pons, B. Kierren, C. Chatelain, and D. Malterre. Reconstruction-induced multiple gaps in the weak coupling limit: The surface bands of Au(111) vicinal surfaces. *Phys. Rev. B*, **74**(8):081404, 2006.
- ¹⁰⁴ T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe. Photoemission spectroscopic evidence of gap anisotropy in an *f*-electron superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, **94**:057001, 2005.
- ¹⁰⁵ L. Bürgi, L. Petersen, H. Brune, and K. Kern. Noble metal surface states: deviations from parabolic dispersion. *Surf. Sci.*, **447**:L157–L161, 2000.

- ¹⁰⁶ G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, and P. Blaha. Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111). *Phys. Rev. B*, **65**(3):033407, 2001.
- ¹⁰⁷ D. Popović, F. Reinert, S. Hüfner, V. G. Grigoryan, M. Springborg, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, and D. Malterre. High-resolution photoemission on Ag/Au(111): Spin-orbit splitting and electronic localization of the surface state. *Phys. Rev. B*, **72**(4):045419, 2005.
- ¹⁰⁸ F. Reinert and G. Nicolay. Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111). *Appl. Phys. A*, **78**(6):817–821, 2004.
- ¹⁰⁹ M. Wolf, E. Knoesel, and T. Hertel. Ultrafast dynamics of electrons in image-potential states on clean and Xe-covered Cu(111). *Phys. Rev. B*, **54**(8):R5295–R5298, 1996.
- ¹¹⁰ C. Reuss, W. Wallauer, and Th. Fauster. Image states of Ag on Au(111). *Surf. Rev. Lett.*, **3**(4):1547–1554, 1996.
- ¹¹¹ H. Ishida and K. Terakura. Coverage dependence of the work function and charge transfer on the alkali-metal-jellium surface. *Phys. Rev. B*, **36**(8):4510–4513, 1987.
- ¹¹² C. Su, X. Shi and dD. Tang, D. Heskett, and K.-D. Tsuei. Core-level photoemission and work-function investigation of Na on Cu(110). *Phys. Rev. B*, **48**(16):12146–12150, 1993.
- ¹¹³ S.-Å. Lindgren, C. Svensson, L. Walldén, A. Carlsson, and E. Wahlström. Coverage-dependent electronic structure of Na on Cu(111). *Phys. Rev. B*, **54**(15):10912–10916, 1996.
- ¹¹⁴ N. Fischer, S. Schuppler, R. Fischer, Th. Fauster, and W. Steinmann. Image states and the proper work function for a single layer of Na and K on Cu(111), Co(0001), and Fe(110). *Phys. Rev. B*, **47**(8):4705–4713, 1993.
- ¹¹⁵ N. Fischer, S. Schuppler, Th. Fauster, and W. Steinmann. Coverage-dependent frequency for Li-atom vibrations on Cu(111). *Surf. Sci.*, **314**:89–96, 1994.
- ¹¹⁶ D. Tang, D. McIlroy, X. Shi, C. Su, and D. Heskett. The structure of Na overlayers on Cu(111) at room temperature. *Surf. Sci.*, **255**:L789–L503, 1991.

- ¹¹⁷ J. V. Barth, R. J. Behm, and G. Ertl. Adsorption, surface restructuring and alloy formation in the Na/Au(111) system. *Surf. Sci.*, **341**:62–91, 1995.
- ¹¹⁸ J. V. Barth, H. Brune, R. Schuster, G. Ertl, and R. J. Behm. Intermixing and two-dimensional alloy formation in the Na/Au(111) system. *Surf. Sci.*, **292**:L769–L774, 1993.
- ¹¹⁹ J. M. Carlsson and Bo Hellsing. First-principles investigation of the quantum-well system Na on Cu(111). *Phys. Rev. B*, **61**(20):13973–13982, 2000.
- ¹²⁰ R. Dudde, L. S. O Johansson, and B. Reihl. Unoccupied electronic band structure of Na on Cu(111) as studied by inverse photoemission. *Phys. Rev. B*, **44**(3):1198–1201, 1991.
- ¹²¹ L. W. Bruch, M. W. Cole, and E. Zaremba. *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*. Oxford University Press, Oxford, New York, 1997.
- ¹²² G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, and M. W. Cole. XeAuF. *Surf. Sci. Rep.*, **12**(4):133–181, 1991.
- ¹²³ S. A. Cooke and M. C. L. Gerry. XeAuF. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(51):17000–17008, 2004.
- ¹²⁴ M. Caragiu, G. S. Leatherman, T. Seyller, and R. D. Diehl. The adsorption geometry of Ag(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ R 19.1°-4 Ar studied by LEED. *Surf. Sci.*, **475**(1–3):89–95, 2001.
- ¹²⁵ J.-Y. Park, S.-J. Kahng, U. D. Ham, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata, and H. Shigekawa. Adsorption and growth of Xe adlayers on the Cu(111) surface. *Phys. Rev. B*, **60**(24):16934–16940, 1999.
- ¹²⁶ C. Hückstädt. Austrittsarbeitsuntersuchungen an Edelgas-Edelmetall-Adsorbatsystemen. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2005.
- ¹²⁷ J. Unguris, L. W. Bruch, E. R. Moog, and M. B. Webb. Xe adsorption on Ag(111): Experiment. *Surf. Sci.*, **87**(2):415–436, 1979.
- ¹²⁸ T. Greber, T. J. Kreuz, and J. Osterwalder. Photoemission above the Fermi level: The top of the minority *d* band in nickel. *Phys. Rev. Lett.*, **79**(22):4465–4468, 1997.

- ¹²⁹ C. Hückstädt, S. Schmidt, S. Hüfner, F. Forster, F. Reinert, and M. Springborg. Work function studies of rare-gas/noble metal adsorption systems using a Kelvin probe. *Phys. Rev. B*, **73**(7):075409, 2006.
- ¹³⁰ M. L. Kein and J. A. Venables. *Rare Gas Solids II*. Academic Press, London, 1975.
- ¹³¹ J. Marcoux. Dielectric constants and indices of refraction of Xe, Kr, and Ar. *Can. J. Phys.*, **48**:244, 1970.
- ¹³² J. Repp, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Snell's law for surface electrons: Refraction of an electron gas imaged in real space. *Phys. Rev. Lett.*, **92**(3):036803, 2004.
- ¹³³ J. Repp. Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen. Dissertationschrift, Freie Universität Berlin, 2002.
- ¹³⁴ E. Zaremba and W. Kohn. Theory of helium adsorption on simple and noble-metal surfaces. *Phys. Rev. B*, **15**(4):1769–1781, 1977.
- ¹³⁵ J. D. McNeill, R. L. Lingle, N.-H. Ge, C. M. Wong, R. E. Jordan, and C. B. Harris. Dynamics and spatial distribution of electrons in quantum wells at interfaces determined by femtosecond photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **79**(23):4645–4648, 1997.
- ¹³⁶ N. Schwentner. Mean-free path of electrons in rare-gas solids derived from vacuum-uv photoemission data. *Phys. Rev. B*, **14**(12):5490–5497, 1976.
- ¹³⁷ N. Schwentner, M. Skibowski, and W. Steinmann. Photoemission from the valence bands of solid rare gases. *Phys. Rev. B*, **8**(6):2965–2968, 1973.
- ¹³⁸ J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Xe adsorption on metal surfaces: First-principles investigations. *Phys. Rev. B*, **72**(7):075424, 2005.
- ¹³⁹ J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Adsorption of Xe atoms on metal surfaces: New insights from first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, **90**(6):066104, 2003.
- ¹⁴⁰ T. Seyller, M. Caragiu, R. D. Diehl, P. Kaukasoina, and M. Lindroos. Dynamical LEED study of Pt(111)–($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)r30°–xe. *Phys. Rev. B*, **60**(15):11084–11088, 1999.

- ¹⁴¹ T. Seyller, M. Caragiu, and R. D. Diehl. Observation of on-top adsorption for Xe on Cu(111). *Chem. Phys. Lett.*, **297**(15):567–572, 1998.
- ¹⁴² N. D. Lang. Interaction between closed-shell systems and metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **46**(13):842–845, 1981.
- ¹⁴³ A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, 1988.
- ¹⁴⁴ M. L. Klein, G. K. Horton, and J. L. Feldman. Thermodynamic properties of solid Ar, Kr, and Xe based upon a short-range central force and the conventional perturbation expansion of the partition function. *Phys. Rev.*, **184**(3):968–978, 1969.
- ¹⁴⁵ G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, and S. Blügel. The Rashba-effect at metallic surfaces. *Surf. Sci.*, **600**:3888–3891, 2006.
- ¹⁴⁶ F. Patthey, M.-H. Schaffner, and W.-D. and B. Delley W.-D. Schneide. Brillouin zone-folding and Fano resonances in commensurate rare gas monolayers observed in photoemission. *Surf. Sci.*, **454–456**:483–488, 2000.
- ¹⁴⁷ J. N. Crain, N. K. Altmann, C. Bromberger, and F. J. Himpsel. Fermi surfaces of surface states on Si(111)-Ag, Au. *Phys. Rev. B*, **66**(20):205302, 2002.
- ¹⁴⁸ A. Bendounan, F. Forster, J. Ziroff, F. Schmitt, and F. Reinert. Influence of the reconstruction in Ag/Cu(111) on the surface electronic structure: Quantitative analysis of the induced band gap. *Phys. Rev. B*, **72**(7):075407, 2005.
- ¹⁴⁹ P. Aebi, R. Fasel, D. Naumović, J. Hayoz, T. Pillo, M. Bovet, R. G. Agostino, L. Patthey, L. Schlapbach, F. P. Gil, H. Berger, T. J. Kreutz, and J. Osterwalder. Angle-scanned photoemission: Fermi surface mapping and structural determination. *Surf. Sci.*, **402–404**:614–622, 1998.
- ¹⁵⁰ A. Bendounan, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, F. Bertran, V. Y. Yurov, and D. Malterre. Surface state in epitaxial Ag ultrathin films on Cu(111). *Surf. Sci.*, **496**(1-2):L43–L49, 2002.
- ¹⁵¹ W. E. McMahon, E. S. Hirschorn, and T.-C. Chiang. Scanning tunneling microscopy study of a Ag monolayer on Cu(111). *Surf. Sci.*, **279**(3):L231–L235, 1992.

- ¹⁵² I. Meunier, G. Tréglia, J.-M. Gay, B. Aufray, and B. Legrand. Ag/cu(111) structure revisited through an extended mechanism for stress relaxation. *Phys. Rev. B*, **59**(16):10910–10917, 1999.
- ¹⁵³ C. Mottet, G. Tréglia, and B. Legrand. Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111), Cu(100), and Cu(110) substrates: An extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, **46**(24):16018–16030, 1992.
- ¹⁵⁴ J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **75**(3):489–492, 1995.
- ¹⁵⁵ A. Bendounan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, V.Yu Yu-rov, and D. Malterre. Modification of Shockley states induced by surface reconstruction in epitaxial Ag films on Cu(111). *Phys. Rev. B*, **67**(16):165412, 2003.
- ¹⁵⁶ A. Bendounan, F. Forster, F. Reinert, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, and D. Malterre. Comment on ‘Fermi gap stabilization of an incommensurate two-dimensional superstructure’. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(2):029701, 2006.
- ¹⁵⁷ R. Tétot, F. Berthier, J. Creuze, I. Meunier, G. Tréglia, and B. Legrand. Cu-Ag (111) polymorphism induced by segregation and advancancies. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(17):176103, 2003.
- ¹⁵⁸ E. Bauer. Multiple scattering versus superstructures in low energy electron diffraction. *Surf. Sci.*, **7**(3):351–364, 1967.
- ¹⁵⁹ B. Aufray, M. Göthelid, J.-M. Gay, C. Mottet, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer, and R. L. Johnson. Image potential states on lithium, copper and silver surfaces. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **8**(3):167–174, 1997.
- ¹⁶⁰ S. Mathias, M. Wessendorf, S. Passlack, M. Aeschlimann, and M. Bauer. Morphological modifications of Ag/Cu(111) probed by photoemission spectroscopy of quantum well states and the Shockley surface state. *Appl. Phys. A*, **82**:439–445, 2006.
- ¹⁶¹ E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique. Image potential states on lithium, copper and silver surfaces. *Surf. Sci.*, **391**(1–3):L1217–L1223, 1997.

- ¹⁶² S. Mathias, M. Wiesenmayer, M. Aeschlimann, and M. Bauer. Quantum-well wave-function localization and the electron-phonon interaction in thin Ag nanofilms. *Phys. Rev. Lett.*, **97**(23):236809, 2006.
- ¹⁶³ T. Miller, J. J. Paggel, D.-A. Luha, and T.-C. Chiang. Quantum-well photoemission spectroscopy of atomically-uniform films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114–116**(8):513–519, 2001.
- ¹⁶⁴ J. J. Paggel, T. Miller, and T.-C. Chiang. Quantum-well states as Fabry-Pérot modes in a thin-film electron interferometer. *Science*, **283**(5408):1709–1711, 1999.
- ¹⁶⁵ J. J. Paggel, T. Miller, and T.-C. Chiang. Quasiparticle lifetime in macroscopically uniform Ag/Fe(100) quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **81**(25):5632–5635, 1998.
- ¹⁶⁶ D. V. Vyalikh, E. Weschke, Y. S. Dedkov, G. Kaindl, A. M. Shikin, and V. K. Adamchuk. Quantum-well states in bilayers of Ag and Au on W(110). *Surf. Sci.*, **540**(2–3):L638–L642, 2003.
- ¹⁶⁷ G. V. Prudnikova, A. M. Shikin, D. V. Vyalikh and V. K. Adamchuk. Phase accumulation model analysis of quantum well resonances formed in ultra-thin Ag, Au films on W(110). *Surf. Sci.*, **487**(1–3):135–145, 2001.
- ¹⁶⁸ H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, D. Malterre, and F. Reinert. Shockley state in epitaxial Ag films on Au(111). *Surf. Sci.*, **566**:520–525, 2004.
- ¹⁶⁹ E. Gergert. Elektronische Zustände in dünnen epitaktischen Edelmetallfilmen. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2006.
- ¹⁷⁰ H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, F. Reinert, D. Popović, and D. Malterre. Spin-orbit splitting of the Shockley state in the Ag/Au(111) interface. *Phys. Rev. B*, **70**:193412, 2004.
- ¹⁷¹ S.-J. Tang, L. Basile, T. Miller, and T.-C. Chiang. Breakup of quasiparticles in thin-film quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(21):216804, 1994.
- ¹⁷² M. A. Mueller, A. Samsavar, T. Miller, and T.-C. Chiang. Probing interfacial properties with Bloch electrons: Ag on Cu(111). *Phys. Rev. B*, **40**(8):5845–5848, 1989.
- ¹⁷³ T.-C. Chiang, T. Miller, and W. E. McMahon. Ag-Au superlattice band structure. *Phys. Rev. B*, **50**(15):11102–11106, 1994.

- ¹⁷⁴ E. D. Hansen, T. Miller, and T.-C. Chiang. Surface photoemission in Ag(100). *Phys. Rev. B*, **55**(3):1871–1875, 1997.
- ¹⁷⁵ M. Jalochofski, H. Knoppe, G. Lilienkamp, and E. Bauer. Photoemission from ultrathin metallic films: Quantum size effect, electron scattering, and film structure. *Phys. Rev. B*, **46**(8):4693–4701, 1992.
- ¹⁷⁶ G. Lee and E. W. Plummer. Covalent interaction of H with the *d* electrons at the (111) surface of Ag. *Phys. Rev. B*, **62**(3):1651–1654, 2000.
- ¹⁷⁷ A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and M. Sokolowski. Hauschild et al. reply:. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(20):209602, 2005.
- ¹⁷⁸ C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T. -L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf, and E. Umbach. Molecular distortion of NTCDA upon adsorption on Ag(111): a normal incidence x-ray standing wave study. *New J. Phys.*, **9**(50), 2007.
- ¹⁷⁹ J. Ziroff, F. Forster, and F. Reinert. in Vorbereitung, 2007.
- ¹⁸⁰ C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, E. Umbach, and U. Höfer. Ultrashort lifetime and dispersion of an organic-metal interface-state. in Vorbereitung, 2007.
- ¹⁸¹ J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K.- H. Rieder, P. Hyldgaard, and M. Persson. Substrate mediated long-range oscillatory interaction between adatoms: Cu/Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, **85**(14):2981–2984, 2000.
- ¹⁸² K. Morgenstern and K.- H. Rieder. Long-range interaction of copper adatoms and copper dimers on Ag(111). *New J. Phys.*, **7**(139), 2005.
- ¹⁸³ N. Knorr, H. Brune M., Epple, A. Hirstein, M. A. Schneider, and K. Kern. Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, **65**(11):115420, 2002.
- ¹⁸⁴ F. Silly, M. Pivetta, M. Ternes, F. Patthey, J. P. Pelz, and W.- D. Schneider. Creation of an atomic superlattice by immersing metallic adatoms in a two-dimensional electron sea. *Phys. Rev. Lett.*, **92**(1):016101, 2004.
- ¹⁸⁵ T. C. Hsieh and T.-C. Chiang. Spatial dependence and binding energy shift of surface states for epitaxial overlayers of Au on Ag(111) and Ag on Au(111). *Surf. Sci.*, **166**(2–3):554–560, 1986.
- ¹⁸⁶ L. Huang, X. G. Gong, and Z. Zhang. in Vorbereitung, 2007.

- ¹⁸⁷ A. Mans, J. H. Dil, A. R. H. F. Ettema, and H. H. Weitering. Quantum electronic stability and spectroscopy of ultrathin Pb films on Si(111) 7×7 . *Phys. Rev. B*, **66**(19):195410, 2002.

Danksagung

Ein erfolgreiches Arbeiten in der Wissenschaft ist selten das Werk eines Einzelnen. Vielmehr setzt es ein funktionierendes Miteinander von Mitarbeitern, Kollegen und Freunden voraus. Ich hatte das Glück, vielen dieser Menschen in meiner wissenschaftlichen Laufbahn zu begegnen. An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die beim Entstehen dieser Arbeit auf die ein oder andere Weise mitgewirkt haben.

An oberster Stelle einer langen Reihe steht Prof. Friedrich (Friedel) Reinert, der mich während meiner Laufbahn in der Wissenschaft begleitet hat, und von dem ich viel lernen konnte. Er schenkte mir sein Vertrauen, beim Aufbau seiner ersten eigenen Arbeitsgruppe mitzuwirken. Für seine Unterstützung und sein Interesse an meiner Arbeit und darüber hinaus möchte ich mich herzlich bedanken.

Aber auch seiner gesamten Arbeitsgruppe möchte ich danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Zu diesem Team zählten und zählen Azzedine Bendounan, Johannes Zirotz, Andreas Nuber, Markus Klein, Eugen Gergert, Simon Hame, Eike Schwier, Felix Schmidt, Tim Laugks, Yvonne Käsler und Christina Albers. Jeder weiß wohl selbst am Besten, an welchen Stellen er Spuren hinterlassen hat. Die fruchtbaren Diskussionen, die langen, gemeinsamen Mess-Sessions und noch längeren Auf- und Umbaumaßnahmen, aber auch die nicht ausschließlich im Labor verbrachten, gemeinsamen Abende, vor allem aber die offene und zwanglose Atmosphäre im Team haben einen Großteil zu dieser Arbeit beigetragen.

Danken möchte ich auch dem gesamten EP2-Lehrstuhl. Prof. Dr. Eberhard Umbach und alle Mitarbeiter, Doktoranden und Diplomanden haben mich freundlich in ihren Reihen aufgenommen, so dass bei angenehmem Arbeitsklima geforscht, diskutiert aber auch angemessen gefeiert werden konnte.

Dank gilt auch der elektronischen und mechanischen Werkstatt für die schnellstmögliche Behebung kleiner und größerer Probleme und Herrn Manger für reichlich und immer kaltes Helium. Ebenso möchte ich mich bedanken bei Lieselotte Reichert, Maria Lukacs und Hiltrud Eaton für die Administration.

Weiterhin danke ich Dr. Valeri Grigoryan (Saarbrücken), PD Dr. Heinz Hövel (Dortmund), Prof. Dr. Erminald Bertel (Innsbruck, Österreich), Prof. Dr. Zhenyu Zhang (Knoxville, Tennessee, USA), Dr. Li Huang (Atlanta, Georgia, USA) und Prof. Dr. Eugeni Chulkov (San Sebastian, Spanien), die geholfen haben, mit Rechnungen und ausführlichen Diskussionen die theoretische Seite der Arbeit mit zu beleuchten.

Großer Dank gilt auch Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Stefan Hufner und seiner Saarbrücker Arbeitsgruppe (Friedel Reinert, Georg Nicolay, Dirk Ehm, Stefan Schmidt, Brigitte Eltner, Dunja Popovic und Conrad Hückstädt), bei denen ich meine ersten Schritte in der Wissenschaft wagen und von deren Erfahrungen in Vakuumtechnik und Photoemission ich sehr profitieren durfte.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir am liebsten sind und die ihren besonderen Beitrag zu dieser Arbeit erbracht haben: meinen Freunden und meiner Familie. Insbesondere meinen Eltern Gertrud und Karl-Heinz Forster, meinen Patenkindern Sophie und Leah und meiner Freundin Bettina Koch danke ich für die Unterstützung und Motivation. Ohne sie hätte ich mein angestrebtes Ziel nicht zu erreichen versucht.

Eidesstattliche Erklärung

gemäß § 5, Abs. 2, Ziff. 2 und 5 der
Promotionsordnung der
Fakultät für Physik und Astronomie der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbstständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise an einer anderen Hochschule oder in einem anderen Prüfungsfach mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Würzburg, den 01. Juni 2007

Frank Forster