

Spin-Bahn-Kopplung in Grenzschichten:
Mikroskopische Zusammenhänge
und Strategien zur Manipulation

Dissertation

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



vorgelegt von

Hendrik Bentmann
aus Göttingen

Würzburg 2012

Eingereicht am: 31.08.2012
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode
3. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Friedrich Th. Reinert
2. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode
3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung (SBK) auf die zweidimensionale elektronische Struktur von Festkörperoberflächen und -grenzflächen. Aufgrund der strukturellen Inversionsasymmetrie kann die SBK in derartigen Systemen eine Spinaufspaltung der elektronischen Zustände herbeiführen und eine charakteristische impulsabhängige Spinstruktur induzieren (Rashba-Effekt). Die Studien in dieser Arbeit sind zum einen darauf gerichtet, das physikalische Verständnis der mikroskopischen Zusammenhänge, die die Spinaufspaltung und die Spinorientierung elektronischer Zustände an Grenzflächen bestimmen, zu verbessern. Des Weiteren sollen Möglichkeiten zur Manipulation der SBK durch kontrollierte Variationen chemischer und struktureller Grenzflächenparameter erforscht werden. Als Modellsysteme für diese Fragestellungen dienen die isostrukturellen Oberflächenlegierungen BiCu_2 und BiAg_2 , deren elektronische Struktur mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) und spinaufgelöster ARPES untersucht wird. Die Resultate der Experimente werden mithilfe von *ab initio*-Rechnungen und einfacheren Modellbetrachtungen interpretiert. Die Arbeit schließt mit einer ausblickenden Präsentation von Experimenten zu dem topologischen Isolator $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$.

Vergleichende ARPES-Messungen zu $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ und $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ zeigen, dass bereits geringe Unterschiede in der Grenzschichtmorphologie die Größe der Spinaufspaltung in der elektronischen Struktur um ein Vielfaches verändern können. Zudem belegen spinaufgelöste Experimente eine invertierte Spinorientierung der elektronischen Zustände in BiCu_2 im Vergleich mit dem Referenzsystem $\text{Au}(111)$. Beide Resultate können durch eine theoretische Analyse des Potentialprofils und der elektronischen Ladungsverteilung senkrecht zu der Grenzfläche in Kombination mit einfachen Modellbetrachtungen verstanden werden. Es stellt sich heraus, dass Asymmetrien in der Ladungsverteilung das direkte mikroskopische Bindeglied zwischen der Spinstruktur des elektronischen Systems und den strukturellen und chemischen Parametern der Grenzschicht bilden. Weitergehende ARPES-Experimente zeigen, dass die spinabhängige elektronische Struktur zudem signifikant durch die Symmetrie des Potentials parallel zu der Grenzflächenebene beeinflusst wird. Eine Manipulation der SBK wird in BiCu_2 durch die Deposition von Adatomen erreicht. Hierdurch gelingt es, die Spinaufspaltung sowohl zu vergrößern (Na-Adsorption) als auch zu verringern (Xe-Adsorption).

ARPES-Experimente an dem ternären Schichtsystem $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ belegen erstmalig eine Kopplung zwischen elektronischen Bändern mit ent-

gegengesetztem Spincharakter in einem zweidimensionalen System mit Spinaufspaltung (Interband-Spin-Bahn-Kopplung). Der zugrundeliegende Kopplungsmechanismus steht in bemerkenswerter Analogie zu den Auswirkungen der SBK auf die spinpolarisierte elektronische Struktur in ferromagnetischen Systemen. Variationen in der Schichtdicke des Ag-Substratfilms erlauben es, die Stärke der Interband-SBK zu manipulieren.

Abstract

This thesis deals with the effects of the spin-orbit coupling (SOC) on the two-dimensional electronic structure of crystal surfaces and interfaces. Due to the structural inversion asymmetry the SOC can provoke a spin splitting of the electronic states in such systems and thereby induce a characteristic momentum-dependent spin structure (Rashba effect). The studies presented in this work are directed towards an improved understanding of the microscopic mechanisms that govern the size of the spin splitting and the spin orientation of two-dimensional electronic states. Furthermore, possibilities to manipulate the SOC via controlled variations of the chemical and structural interface properties shall be investigated. In order to address these issues the spin-dependent electronic structure of the two isostructural surface alloys BiCu₂ and BiAg₂ is scrutinized by angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) and spin-resolved ARPES experiments. The experimental results are interpreted using *ab initio* electronic structure theory as well as more simple free-electron-type models. The thesis closes with a forward-looking presentation of experimental results on the topological insulator surface Bi₂Se₃(0001).

ARPES measurements for BiAg₂/Ag(111) and BiCu₂/Cu(111) reveal that already small changes in the interface morphology can result in sizeable differences of the spin splitting. Moreover, spin-resolved experiments provide evidence for an inverted spin orientation of the electronic states in BiCu₂ when compared to the reference system Au(111). Both results can be understood through a careful theoretical analysis of the potential profile and the electronic charge distribution perpendicular to the interface in combination with simple model considerations. It turns out that asymmetries in the charge distribution represent the central microscopic link between the spin structure of the electronic system and the structural and chemical interface properties. Further ARPES experiments show that the spin-dependent electronic structure is also significantly influenced by the symmetry of the potential parallel to the interface. A manipulation of the SOC is achieved in BiCu₂/Cu(111) by the deposition of adatoms. Thereby it is possible both to increase the spin splitting by the adsorption of Na and to decrease it by the adsorption of Xe.

ARPES experiments for the ternary layer system BiAg₂/Ag/Au(111) show for the first time a coupling between electronic bands of opposite spin character in a spin-orbit split electron system (interband-spin-orbit-coupling). The underlying coupling mechanism shows remarkable analogies

with the effect of SOC on the spin-polarized electronic structure in ferromagnetic systems. Variations of the layer thickness of the Ag-film allow for a manipulation of the interband-SOC.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
2	Spin-Bahn-Kopplung an Festkörperoberflächen	14
2.1	Rashba-Modell	15
2.2	Rashba-Effekt an Oberflächen	17
2.3	Oberflächenlegierungen als Modellsysteme	19
2.4	Topologische Isolatoren	22
3	Methodik	24
3.1	Photoelektronenspektroskopie	24
3.1.1	ARPES	25
3.1.2	Spin-ARPES	26
3.2	Dichte-Funktional-Theorie	29
3.3	Experimentelle Aufbauten	30
3.3.1	Messapparatur in Würzburg	31
3.3.2	Messapparatur in Chiba	33
3.4	Probenpräparation	36
3.4.1	BiCu ₂ /Cu(111) und BiAg ₂ /Ag(111)	36
3.4.2	Bi ₂ Se ₃ (0001)	38
4	Rashba-Effekt in BiCu₂/Cu(111)	41
4.1	Elektronische Struktur von BiCu ₂	41
4.2	Spinstruktur von BiCu ₂	45

4.2.1	Charakterisierung und Messprozedur	45
4.2.2	Messung der Spinpolarisation	49
4.2.3	Spinaufgelöste Bandstruktur	51
4.3	Rashba-Parameter	54
4.3.1	Quantitative Analyse	54
4.3.2	Vergleich mit BiAg ₂ und Au(111)	57
4.3.3	Modell für den Rashba-Parameter	59
4.3.4	Interpretation der experimentellen Ergebnisse	60
4.4	Zusammenfassung und weitergehende Fragestellungen	64
5	Einfluss von Adsorbaten in BiCu₂/Cu(111)	67
5.1	Na-Adsorption auf BiCu ₂ /Cu(111)	68
5.2	Xe-Adsorption auf BiCu ₂ /Cu(111)	73
5.3	Modifikation des Rashba-Parameters	77
5.4	Zusammenfassung	83
6	Systematische Substratmodifikation in BiAg₂/Ag/Au(111)	84
6.1	Charakterisierung des Filmwachstums	84
6.2	Elektronische Struktur	88
6.3	Interband-Spin-Bahn-Kopplung	92
6.4	Schichtdickenvariation	96
6.5	Zusammenfassung	100
7	Anisotropieeffekte in Oberflächenlegierungen	101
7.1	Vorbetrachtung	101
7.2	Anisotrope Spin-Bahn-Kopplung in BiAg ₂	102
7.3	Anisotrope Dispersion in BiCu ₂	107
7.4	Zusammenfassung	110
8	Diskussion	111

9	Ausblick: Topologische Isolatoren	116
9.1	Edelgas-Adsorption auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$	117
9.2	Fe-Adsorption auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$	118
9.2.1	Rashba-Effekt in $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$	120
9.2.2	Streuung von Oberflächenzuständen	121
	Literaturverzeichnis	126
	Lebenslauf	144
	Publikationsliste	146
	Danksagung	148

Kapitel 1

EINLEITUNG

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist für zahlreiche Phänomene aus der modernen Festkörperphysik von zentraler Bedeutung. Sie koppelt den Spin des Elektrons an dessen Impuls und an das Potential des Kristallgitters und induziert folglich charakteristische Spinabhängigkeiten in der elektronischen Struktur von Festkörpersystemen. So manifestiert sich die Kopplung des Spins an die Kristallsymmetrie sehr anschaulich in der Richtungsabhängigkeit magnetischer Materialeigenschaften und ruft beispielsweise die magnetokristalline Anisotropie in Ferromagneten hervor [1]. Für bestimmte Kristallverbindungen oder in niedrigdimensionalen Strukturen an Oberflächen kann die Spin-Bahn-Kopplung gänzlich neue magnetische Ordnungsphänomene induzieren, die sich in komplexen, spiralförmigen Anordnungen der magnetischen Momente äußern [2, 3]. Auch in nicht-magnetischen Systemen bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung grundlegende Effekte, die zudem praktische Anwendungsmöglichkeiten in aufkommenden Technologien wie der spinbasierten Elektronik versprechen (Spintronik) [4]. Ein Phänomen von fundamentaler Bedeutung ist hierbei die Aufhebung der Spinentartung in der elektronischen Struktur von Systemen mit gebrochener Inversionssymmetrie, zu denen insbesondere zweidimensionale Grenzschichten zählen [5, 6]. Als Folge des Symmetriebruchs induziert die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine charakteristische Spinstruktur in dem impulsabhängigen elektronischen Spektrum der Grenzfläche, ohne jedoch eine Magnetisierung hervorzurufen (Rashba-Effekt). Zahlreiche spinabhängige Transportphänomene in halbleiterbasierten Heterostrukturen, wie der intrinsische Spin-Hall-Effekt [7], und anwendungsorientierte Konzepte der Spintronik, wie der Spin-Feld-Effekt-Transistor [8, 9], beruhen auf diesem Mechanismus und werden derzeit intensiv erforscht [10, 11, 12, 13]. Auch in der elektronischen Struktur von Oberflächen- und Adsorbatsystemen tritt der Rashba-Effekt prominent in

Erscheinung [14, 15, 16, 17]. Hieraus ergibt sich die reizvolle Möglichkeit, die umfangreiche Methodik der Oberflächenphysik einzusetzen, um den Einfluss der SBK auf Grenzflächenzustände durch hochauflösende spektroskopische Experimente zu untersuchen [18, 19, 20, 21]. Die Inhalte der vorliegenden Arbeit ordnen sich in dieses letztgenannte Gebiet ein und widmen sich der Erforschung des Rashba-Effekts und der spinpolarisierten elektronischen Struktur in Grenzschichten. Das wissenschaftliche Interesse an diesem Themenkomplex wurde 2007/08 durch die Entdeckung der topologischen Isolatoren nochmals enorm gesteigert [22, 23]. Topologische Isolatoren sind neuartige Materialien mit starker Spin-Bahn-Wechselwirkung, die nicht-triviale, metallische Oberflächenzustände innerhalb der globalen Bandlücke des Volumenkristalls aufweisen [24]. Ähnlich wie in Grenzschichten nicht-topologischer Materialien ruft der Rashba-Effekt eine Spinpolarisation dieser Oberflächenzustände hervor [25]. Aufgrund der Vielzahl von neuartigen Effekten, die nach theoretischen Vorhersagen an den Oberflächen topologischer Isolatoren zu erwarten sind, stehen diese Materialien im Brennpunkt der derzeitigen Festkörperforschung [26, 24, 27].

Trotz seiner konzeptionellen Klarheit ist ein grundlegendes physikalisches Verständnis der mikroskopischen Ursachen des Rashba-Effekts bisher nur in Ansätzen vorhanden [28, 4]. Die Größe der Spinaufspaltung in der elektronischen Struktur wird demnach durch ein komplexes Wechselspiel zwischen der atomaren Spin-Bahn-Kopplung und lokalen, symmetriebrechenden Potentialgradienten an der Grenzfläche bestimmt. Für experimentelle Untersuchungen dieser mikroskopischen Zusammenhänge sind Grenzschichtsysteme an Oberflächen aus verschiedenen Gründen besonders geeignet. So tritt der Rashba-Effekt hier zumeist durch beträchtlich größere Spinaufspaltungen in Erscheinung als in üblichen Halbleiter-Heterostrukturen [20]. Weiterhin sind Oberflächen mit spektroskopischen Methoden, die eine direkte Messung der elektronischen Struktur der Grenzschicht ermöglichen, zugänglich. Insbesondere die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit der Option zur zusätzlichen Spinauflösung hat sich als prädestinierte Messmethode für die Erforschung des Rashba-Effekts ausgewiesen [29]. Von herausragender Bedeutung sind zudem erprobte Verfahren der Oberflächenphysik wie Gas-Adsorption, Substrat- und Adsorbatwechsel, Adatom-Deposition oder Schichtwachstum, die *in situ* eingesetzt werden. Diese Methoden bieten die Möglichkeit zur systematischen Manipulation atomarer, chemischer und morphologischer Parameter, welche die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat sowie strukturelle und elektronische Eigenschaften in den untersuchten Grenzschichtsystemen bestimmen [30, 31]. Messungen der Spinaufspaltung unter Variation dieser kontrollierbaren Parameter können

Trends aufzeigen, die Schlüsse auf relevante physikalische Mechanismen zulassen [15, 18, 19]. Nicht zuletzt ist die Untersuchung wohldefinierter, einfacher Strukturen, die an Oberflächen hergestellt werden können, vorteilhaft, da sie einen direkten Vergleich der Messergebnisse mit der Theorie, also insbesondere mit *ab initio*-Rechnungen, erlauben.

Den zentralen Themenkomplex der vorliegenden Arbeit bilden grundlegende Fragestellungen zu den Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung auf die zweidimensionale elektronische Struktur an Grenzflächen: Welche mikroskopischen Mechanismen an der Grenzfläche beeinflussen den Rashba-Effekt und wie bestimmen sie insbesondere die Größe der Spinaufspaltung und die Spinorientierung der elektronischen Zustände? Wie wird der Rashba-Effekt durch chemische und strukturelle Parameter der Grenzschicht beeinflusst? Welche Möglichkeiten zur Manipulation der Spinaufspaltung ergeben sich durch gezielte Modifikationen dieser Parameter? Induziert die Spin-Bahn-Kopplung weitere Effekte in der elektronischen Struktur, die nicht durch das Rashba-Modell erfasst werden? Als Grundlage zur Untersuchung dieser Fragen dienen elektronenspektroskopische Experimente an geeigneten metallischen Oberflächenstrukturen. Die zentralen Modellsysteme sind hierbei geordnete Oberflächenlegierungen des Elements Bi auf den (111)-Flächen der Edelmetalle Cu und Ag. Bi ist das schwerste nicht-radioaktive Element des Periodensystems und eignet sich daher zur Erforschung relativistischer Effekte wie der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Die Oberflächenlegierungen stellen eine flexible Klasse von Materialsystemen dar, die durch Wechsel von Adsorbat und Substrat einfach variiert werden können.

Die Inhalte der Arbeit gliedern sich in drei Teile, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Der erste Teil fasst die wissenschaftlichen und methodischen Grundlagen zusammen. Hierzu erfolgt in Kap. 2 eine kompakte Darstellung wesentlicher theoretischer Konzepte, die den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronische Struktur in zweidimensionalen Systemen betreffen. Des Weiteren werden die Ergebnisse relevanter Vorarbeiten dargestellt, auf denen die Fragestellungen und Experimente dieser Arbeit aufbauen. Kap. 3 beleuchtet zunächst die verwendeten Messmethoden: die winkelaufgelöste und die spin-aufgelöste Photoelektronenspektroskopie. Weiterhin erfolgt eine Erläuterung der experimentellen Apparaturen sowie eine Beschreibung der Probenpräparation und -charakterisierung.

Der zweite Teil beschreibt die experimentellen Ergebnisse und deren Analyse. Den Ausgangspunkt hierbei bildet eine detaillierte spektroskopische Untersuchung der Oberflächenlegierung BiCu₂/Cu(111) in Kap. 4, auf deren Basis

diese Grenzschicht als geeignetes Modellsystem für den Rashba-Effekt identifiziert wird. Ein anschließender Vergleich mit den verwandten Systemen $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ und $\text{Au}(111)$ in Verbindung mit geeigneten Modellen und *ab initio*-Rechnungen ermöglicht es, mikroskopische Mechanismen an der Grenzfläche abzuleiten, welche die Spinaufspaltung und die Spinorientierung der elektronischen Zustände entscheidend beeinflussen. Die Ergebnisse aus Kap. 4 stellen die unmittelbare Grundlage für die nachfolgenden Experimente dar. In Kap. 5 wird die chemische Umgebung der Grenzschicht $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ durch die Deposition der Adatomspezies Na und Xe gezielt modifiziert, was sich in charakteristischen Änderungen in der Spinaufspaltung manifestiert. Eine neue Strategie zur systematischen Manipulation der Spin-Bahn-Kopplung wird in Kap. 6 diskutiert. Hierzu werden ternäre Schichtstrukturen bestehend aus der Oberflächenlegierung BiAg_2 , einem dünnen Ag-Film und dem Substrat $\text{Au}(111)$ hergestellt. Das Schichtsystem $\text{Ag}/\text{Au}(111)$ stellt dabei ein über die Schichtdicke modifizierbares Substrat für BiAg_2 dar. Es stellt sich heraus, dass diese Methode subtile Änderungen der Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Der experimentelle Teil schließt mit Kap. 7, in dem eine genauere Analyse von Anisotropieeffekten parallel zur Grenzfläche in der elektronischen Struktur der Oberflächenlegierungen durchgeführt wird.

Innerhalb des dritten Teils erfolgt in Kap. 8 zunächst eine Diskussion der zentralen Ergebnisse des zweiten Teils. Insbesondere stellt sich die Frage der Übertragbarkeit der Konzepte und Mechanismen, die im zweiten Teil der Arbeit abgeleitet wurden, auf die nicht-trivialen Oberflächenzustände topologischer Materialien. Diese Fragestellung wird in Kap. 9 anhand von Adsorptionsexperimenten an der Oberfläche des topologischen Isolators Bi_2Se_3 ausblickend erörtert.

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden teilweise bereits in Fachjournalen publiziert. Im Detail betrifft dies Teile der Inhalte von Kap. 4, Kap. 5, Kap. 6 und Kap. 9.2, die jeweils in Refs. [32, 33], Ref. [33], Ref. [34] und Ref. [35] veröffentlicht sind.

Kapitel 2

SPIN-BAHN-KOPPLUNG AN FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Die Spin-Bahn-Kopplung (SBK) ist ein Korrekturterm des Hamiltonoperators in der Schrödinger-Gleichung, der sich aus einer nicht-relativistischen Näherung der Dirac-Gleichung ergibt [36]. Dieser Korrekturterm nimmt dabei die folgende Form an:

$$H_{SBK} = -\frac{\hbar}{4m_e^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \nabla V. \quad (2.1)$$

Es ist $\boldsymbol{\sigma}$ der Vektor der Pauli-Matrizen als Spinoperator, \mathbf{p} der Impulsoperator, V das Potential, m_e die Masse des freien Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und \hbar die Planck-Konstante. Nach Gl. 2.1 skaliert die SBK mit dem Potentialgradienten ∇V , der aufgrund des atomaren Coulomb-Potentials in der unmittelbaren Nähe der Atomkerne besonders groß wird. Die SBK wirkt sich demzufolge stark auf Rumpfelektronenspektren aus, in denen Spin-Bahn-Aufspaltungen Δ_{SO} der atomaren Energieniveaus von mehreren eV bis weit über 100 eV beobachtet werden. Der Potentialgradient ∇V nahe den Atomrümpfen und ebenso die Stärke der SBK skalieren mit der Kernladungszahl Z ; für wasserstoffartige Atome findet man $\Delta_{SO} \propto Z^4/n^3$, mit der atomaren Hauptquantenzahl n [37]. Die SBK ist demnach insbesondere für schwere Elemente von hoher Bedeutung. Auch die Valenzbandstrukturen von Festkörpern werden durch die SBK maßgeblich beeinflusst. So induziert sie beispielsweise eine energetische Aufspaltung des obersten Valenzbandes in der Volumenbandstruktur der Halbleiter Si und Ge (*heavy-hole light-hole splitting*).

Neben derartigen Auswirkungen kann die SBK eine Spinpolarisation \mathbf{P} elektronischer Zustände hervorrufen [5]. Hierzu betrachte man zunächst ein nicht-magnetisches System mit räumlicher Inversionssymmetrie. Als Folge der Zeitumkehrsymmetrie gilt $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ für die Energien und $\mathbf{P}(\mathbf{k}) = -\mathbf{P}(-\mathbf{k})$ für die Spinpolarisation elektronischer Zustände mit Wellenvektor \mathbf{k} [38]. Zusätzlich hat man aufgrund der Inversionssymmetrie $\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \mathbf{P}(-\mathbf{k})$. Hieraus folgt unmittelbar, dass die Spinpolarisation in Systemen mit beiden genannten Symmetrien verschwindet. Wird jedoch die räumliche Inversionssymmetrie gebrochen, ist eine endliche Spinpolarisation elektronischer Zustände erlaubt. Ein solcher Symmetriebruch geschieht insbesondere an Oberflächen und Grenzflächen von Festkörpern, in deren elektronischer Struktur die SBK folglich eine Spinpolarisation induzieren kann. Dieser Mechanismus wurde erstmals von Rashba und Bychkov beschrieben und wird üblicherweise als Rashba-Effekt bezeichnet [6].

2.1 Rashba-Modell

Innerhalb des Rashba-Modells werden die elektronischen Zustände einer Grenzschicht als freies, zweidimensionales Elektronengas (2DEG) in der xy -Ebene parallel zur Grenzfläche beschrieben, welches in der senkrechten Richtung durch ein asymmetrisches Potentialprofil $V(z)$ gebunden wird. Unter diesen Annahmen reduziert sich Gl. 2.1 zu:

$$H_R = \alpha \boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{e}_z \times \mathbf{k}), \quad (2.2)$$

wobei die Konstante α als Rashba-Parameter bezeichnet wird und die Stärke der SBK quantifiziert. Für ein ideales 2DEG ist α proportional zum Gradienten des Potentials $V(z)$ [39]. Die Berücksichtigung von H_R führt zu einer Aufspaltung der parabolischen Dispersion des 2DEGs in die zwei Bänder E_+ und E_- :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_B + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m^*} \pm |\alpha| |\mathbf{k}_{\parallel}|. \quad (2.3)$$

Die energetische Aufspaltung durch die SBK ist proportional zum Betrag des Wellenvektors \mathbf{k}_{\parallel} mit dem Betrag des Rashba-Parameters α als Proportionalitätsfaktor. Die effektive Masse wird durch m^* bezeichnet. Um die Spinpolarisation \mathbf{P}_{\pm} der Bänder E_{\pm} zu bestimmen, wird der Erwartungswert $\langle E_{\pm} | \boldsymbol{\sigma} | E_{\pm} \rangle$ ausgewertet und man erhält:

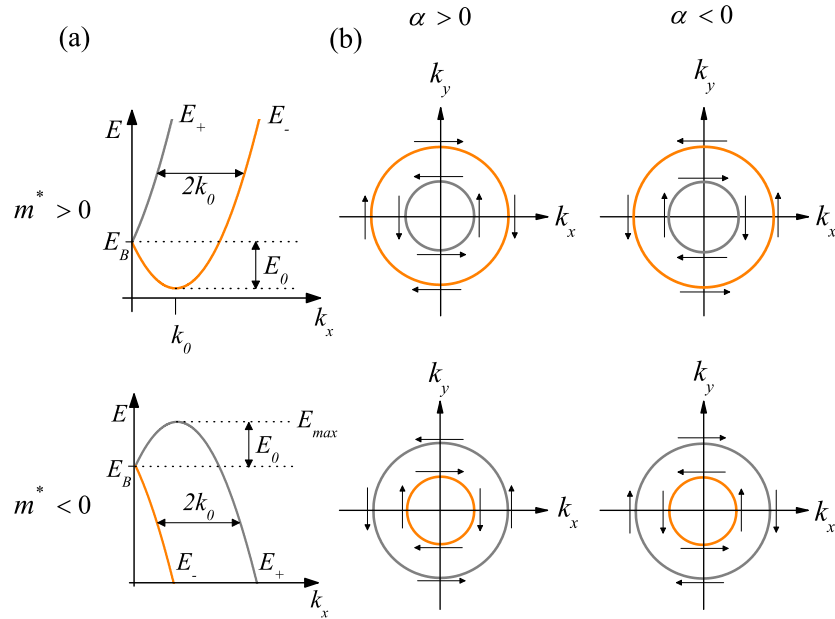


Abbildung 2.1: Dispersion in (a) und Spinpolarisation in (b) eines zwei-dimensionalen, freien Elektronengases gemäß dem Rashba-Modell. Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet die parabolische Dispersion freier Elektronen in die beiden Zweige E_+ und E_- auf. Die Spinpolarisation wird in (b) durch Pfeile in den kreisförmigen Flächen konstanter Energie der Bandstruktur dargestellt. Das Vorzeichen des Rashba-Parameters α bestimmt hierbei die Helizität in der Spinstruktur, da es nach Gl. 2.4 das Vorzeichen der Spinpolarisation festlegt.

$$\mathbf{P}_{\pm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \pm \frac{\alpha}{|\alpha|} (-k_y, k_x, 0) / |\mathbf{k}_{\parallel}|. \quad (2.4)$$

Die Rashba-aufgespaltenen Zustände $|E_{\pm}\rangle$ sind somit für $|\mathbf{k}_{\parallel}| > 0$ vollständig spinpolarisiert: $|\mathbf{P}_{\pm}| = 1$. Zudem ist die Spinpolarisation senkrecht zum Wellenvektor und zu der Oberflächennormalen orientiert: $\mathbf{P}_{\pm} \perp \mathbf{k}_{\parallel} \perp \hat{e}_z$. Es ist insbesondere zu beachten, dass die Spinpolarisation von dem Vorzeichen des Rashba-Parameters abhängt.

Graphische Darstellungen der Dispersion aus Gl. 2.3 und der Spinpolarisation aus Gl. 2.4 sind in Abb. 2.1 gezeigt. Es werden vier Fälle mit $m^* > 0$, $m^* < 0$, $\alpha > 0$ und $\alpha < 0$ unterschieden, da diese im späteren Verlauf der Arbeit relevant sein werden. Die Bandstruktur in (a) besteht aus einem inneren und einem äußeren Bandzweig. Abhängig vom Vorzeichen der effektiven Masse sind diese Bandzweige entweder E_+ oder E_- zuzuordnen. E_+ und E_- sind um eine energieunabhängige Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ separiert.

Für k_0 ergibt sich:

$$k_0 = \frac{\alpha m^*}{\hbar^2}. \quad (2.5)$$

Die charakteristische Energiedifferenz E_0 zwischen der Schnittpunktsenergie E_B der Bänder E_+ und E_- und dem Extrempunkt der Dispersion (E_{max} für $m^* < 0$) beträgt: $E_0 = \alpha^2 m^* / \hbar^2$. In (b) werden die kreisförmigen Flächen konstanter Energie (FKE) gezeigt, die sich aus der isotropen Bandstruktur ergeben. Zusätzlich ist jeweils die Richtung der Spinpolarisation durch Pfeile dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein Vorzeichenwechsel des Rashba-Parameters α zu einer Umkehrung der Helizität der Spinstruktur führt (vgl. Gl. 2.4). Das Rashba-Modell beinhaltet demnach zwei experimentell bestimmbare Größen, die den Einfluss der SBK charakterisieren. Der Betrag $|\alpha|$ des Rashba-Parameters bestimmt die Aufspaltung der Bänder E_+ und E_- , welche durch die Messung der Dispersion mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) bestimmt werden kann. Das Vorzeichen des Rashba-Parameters $\alpha/|\alpha|$ bestimmt die Spinpolarisation der Bänder E_+ und E_- , die durch spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (SARPES) vermessen werden kann [29].

2.2 Rashba-Effekt an Oberflächen

Die erste Beobachtung einer Spinaufspaltung elektronischer Zustände an einer Grenzfläche gemäß dem Rashba-Modell gelang für den Oberflächenzustand von Au(111) mittels ARPES [14]. Diese Oberfläche stellt seitdem ein zentrales Modell- und Referenzsystem für den Rashba-Effekt in Grenzschichten dar. Abb. 2.2.(a) zeigt ein typisches ARPES-Spektrum des Oberflächenzustands von Au(111) [\rightarrow eine Beschreibung der experimentellen Methode ARPES erfolgt in Kap. 3]. Das Spektrum zeigt hohe Übereinstimmung mit der nach dem Rashba-Modell vorhergesagten Bandstruktur in Abb. 2.1.(a). Die parabolische Dispersion des Oberflächenzustands mit positiver effektiver Masse m^* ist in zwei Bänder E_+ und E_- aufgespalten, die um die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ separiert sind.

Bereits in der wegweisenden Arbeit in Ref. [14] wurde die Frage nach den zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen der Spinaufspaltung diskutiert. Die Autoren zeigten anhand von einfachen Abschätzungen, dass die Größe der energetischen Aufspaltung nicht durch den Potentialgradienten der Oberflächenbarriere zum Vakuum sondern nur durch die um Größenordnungen stärkeren Gradienten in der Nähe der Atomkerne verursacht werden kann.

Nachfolgende Arbeiten zu Au(111) bestätigten die Ergebnisse und Interpretationen in Ref. [14] durch hochauflösende ARPES-Messungen [15, 40], *ab initio*-Rechnungen [40, 15, 41, 39] und spinaufgelöste ARPES-Experimente [39, 16].

Die wichtige Rolle des atomaren Potentialgradienten für eine mikroskopische Beschreibung des Rashba-Effekts wurde durch verschiedene weitere Experimente unter Beweis gestellt. So konnte die Rashba-Aufspaltung in dünnen Ag-Filmen auf Au(111) kontinuierlich mit der Schichtdicke reduziert werden [42, 18]. Die Aufspaltung verhält sich hierbei proportional zu der schichtdickenabhängigen Anzahl schwerer Au-Atome, der die Wellenfunktion des Oberflächenzustands ausgesetzt ist. Ähnliche Experimente zum Rashba-Effekt in einer Monolage (ML) Au auf W(110) und Mo(110) zeigten ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung von der Kernladungszahl, in diesem Fall jedoch von der Kernladungszahl des Substrats [19]. Auf der theoretischen Seite wurde gezeigt, dass sich ein Beitrag der atomaren SBK zu der Rashba-Aufspaltung auf natürliche Weise aus einem *Tight-Binding*-Modell ergibt [43]. Der Rashba-Parameter ist demnach proportional zu dem Produkt aus zwei Parametern, die jeweils die Stärke der atomaren SBK und den Potentialgradienten der Oberflächenbarriere quantifizieren.

Messungen zu anderen Systemen belegen jedoch, dass weitere Effekte die Rashba-Aufspaltung beeinflussen und dass insbesondere die elektronische Wellenfunktion genauer betrachtet werden muss [15]. So wurden in verschiedenen Adsorptionsexperimenten Verstärkungen des Rashba-Effekts beobachtet und auf Modifikationen in der Wellenfunktion als Resultat der Adsorption zurückgeführt [44, 15, 45, 46]. Weiterhin zeigt ein Vergleich der durch *ab initio*-Rechnungen bestimmten Rashba-Aufspaltungen auf den Oberflächen Au(111) und Ag(111) deutliche Abweichungen von einer einfachen Proportionalität zu den atomaren SBK-Konstanten der entsprechenden Niveaus [15].

In der jüngeren Vergangenheit wurden aufgrund der bestehenden Diskrepanzen genauere Ansätze für eine mikroskopische Beschreibung des Rashba-Effekts vorgeschlagen. Insbesondere die theoretische Analyse in Ref. [47] auf der Basis von *ab initio*-Rechnungen brachte wichtige neue Impulse. Die Autoren belegten zunächst, dass die Rashba-Aufspaltung tatsächlich innerhalb eines sehr kleinen Bereiches ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) um die Atomkerne bestimmt wird. Zusätzlich wiesen sie erstmalig auf die Bedeutung einer asymmetrischen Form der Wellenfunktion um die Kerne als zentralen mikroskopischen Aspekt des Rashba-Effekts hin: Eine ausgeprägte Asymmetrie, die auch als eine Vermischung unterschiedlicher Orbitale aufgefasst werden kann, resultiert demnach in großen Spinaufspaltungen. Diese Betrachtungsweise wurde in Ref. [48] aufgegriffen und dort durch zusätzliche theoretische Analysen bestätigt. Als wei-

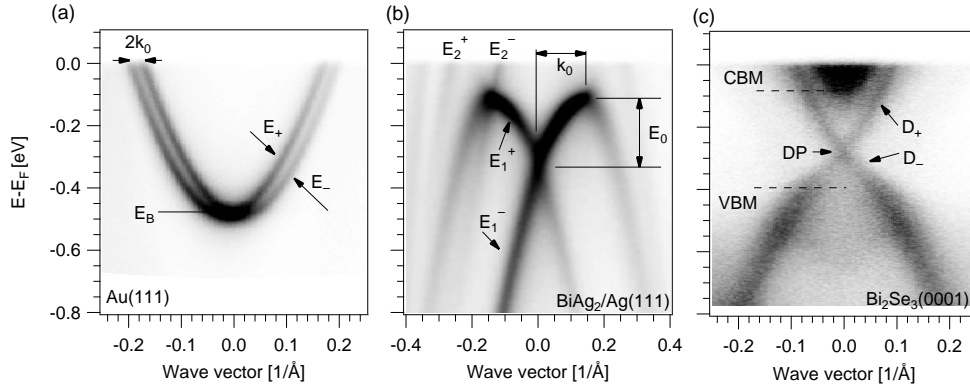


Abbildung 2.2: Typische winkelaufgelöste Photoemissionsspektren zu den drei Oberflächensystemen Au(111), BiAg₂/Ag(111) und Bi₂Se₃(0001), deren elektronische Struktur durch spinaufgespaltene Oberflächenzustände charakterisiert ist [→ in Kap. 3 erfolgt eine Beschreibung der experimentellen Methode ARPES]. (a) Der Oberflächenzustand von Au(111) mit positiver effektiver Masse $m^* > 0$ zeigt eine Aufspaltung der parabolischen Dispersion in die Bänder E_+ und E_- . Die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ der beiden Bandzweige ist eingezeichnet (vgl. Abb. 2.1). (b) Die elektronische Struktur der Oberflächenlegierung BiAg₂ besteht aus zwei Bändern E_1^\pm und E_2^\pm mit Rashba-Aufspaltung und negativer effektiver Masse $m^* < 0$. Die Parameter k_0 und E_0 für das Band E_1^\pm sind eingezeichnet. (c) Der topologische Isolator Bi₂Se₃(0001) zeigt einen spinaufgespaltenen Oberflächenzustand mit Dirac-artiger, linearer Dispersion D_\pm in der globalen Volumenbandlücke zwischen dem Leitungsbandminimum CBM und dem Valenzbandmaximum VBM. Die Lage des Dirac-Punkts DP ist gekennzeichnet.

terer Aspekt wurde die Rolle eines zusätzlichen Symmetriebruchs innerhalb der Oberflächenebene diskutiert [49].

2.3 Oberflächenlegierungen als Modellsysteme

Eine wichtige Voraussetzung für die Experimente dieser Arbeit ist die Wahl einer geeigneten Klasse von Materialsystemen, welche die Untersuchung der in der Einleitung genannten Fragestellungen ermöglichen. Ideale Modellsysteme im Zusammenhang dieser Fragestellungen zeichnen sich aus durch, erstens, eine einfache, wohldefinierte geometrische Struktur, zweitens, eine einfache elektronische Struktur mit starker SBK und wenigen, spektroskopisch klar identifizierbaren Zuständen, und drittens, eine möglichst hohe Flexi-

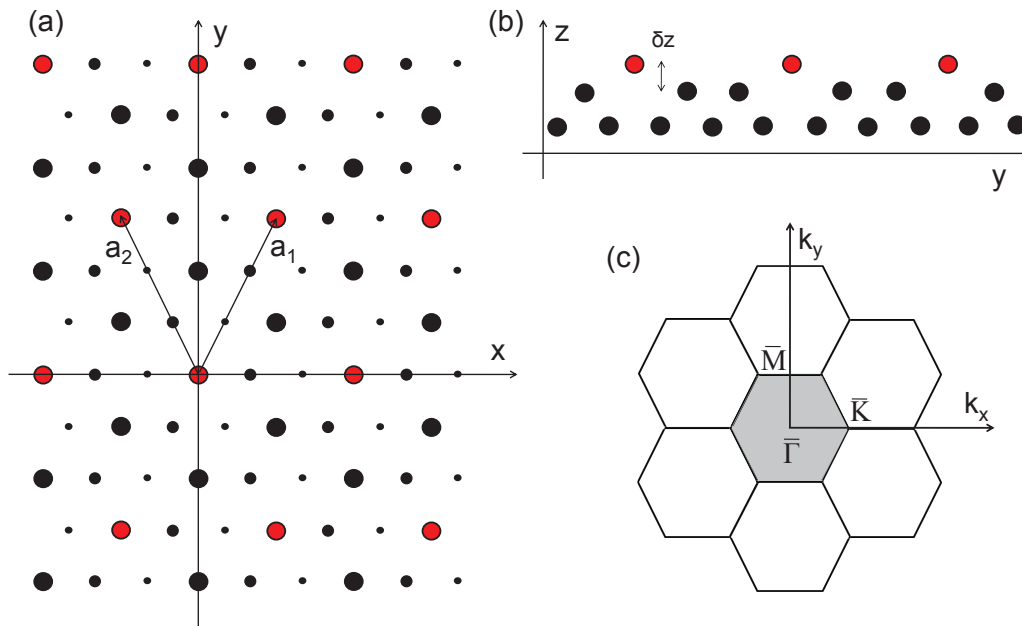


Abbildung 2.3: Geometrische Struktur einer geordneten Oberflächenlegierung auf der (111)-Oberfläche eines *fcc*-Kristalls, wie etwa $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ oder $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$. Die x -, die y - und die z -Achse sind jeweils entlang der kristallographischen Richtungen $[\bar{1},\bar{1},2]$, $[1,\bar{1},0]$ und $[1,1,1]$ orientiert. Die Aufsicht in (a) zeigt die Atome der ersten drei Kristallschichten, wobei abnehmende Symbolgrößen tiefere Lagen kennzeichnen. Die Adsorbatatome (rot) substituieren jedes dritte Substratatom der obersten Lage, was in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche mit den neuen Basisvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 resultiert. Die xz -Ebene, normal zur $[1,\bar{1},0]$ -Richtung, definiert eine Spiegelsymmetrieebene der Struktur. In (b) ist eine Seitenansicht der obersten zwei Kristallschichten gezeigt. Die Position der Adsorbatatome entlang der z -Achse weicht von derjenigen der Substratome in der ersten Lage um den Relaxationsparameter δz ab. Der Parameter δz hängt von der jeweiligen Kombination von Adsorbat- und Substratspezies ab. Die Oberflächenbrillouinzone der rekonstruierten Oberfläche ist in (c) dargestellt. Man findet, dass die $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - bzw. die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung parallel zu den Richtungen $[\bar{1},\bar{1},2]$ bzw. $[1,\bar{1},0]$ orientiert ist.

bilität zur Veränderung chemischer und morphologischer Parameter. Eine Materialklasse, die diese Anforderungen erfüllt und deshalb in dieser Arbeit untersucht wird, ist diejenige der geordneten Oberflächenlegierungen (*surface alloys*) auf den (111)-Oberflächen der Edelmetalle Cu und Ag.

Der Begriff *Oberflächenlegierung* bezeichnet hier eine Klasse adsorbatindu-

zierter kommensurabler Rekonstruktionen auf Metalloberflächen, deren Ausbildung Substitutionen von Substratatomen durch Adsorbatatome in der obersten kristallinen Lage involviert. Ein Beispiel für eine solche geordnete Oberflächenlegierung ist das System $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$, das nach der Deposition von $1/3$ Monolage (ML) Bi auf $\text{Ag}(111)$ geformt wird [20]. Hierbei substituiert jedes Bi-Atom ein Ag-Atom der obersten atomaren Schicht und man erhält eine Oberflächenlegierung der Stöchiometrie 1:2 (BiAg_2). Die geordnete Substitution resultiert in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche. Ein atomares Strukturmodell ist in Abb. 2.3 gezeigt. Neben BiAg_2 existieren zahlreiche weitere isostrukturelle Oberflächenlegierungen, wie etwa PbAg_2 [50], SbAg_2 [51], SbCu_2 [51] und BiCu_2 [52]. Die geometrische Struktur dieser Oberflächenlegierungen unterscheidet sich lediglich durch die jeweilige Substratgitterkonstante und den Relaxationsparameter δz , der die Position des Adsorbatatoms in Bezug auf die oberste atomare Lage des Substrats beschreibt (vgl. Abb. 2.3.(b)).

Der Rashba-Effekt in der elektronischen Struktur von BiAg_2 und PbAg_2 auf $\text{Ag}(111)$ wurde erstmalig in Refs. [20], [53] und [54] experimentell und theoretisch untersucht. Diese Studien belegen einvernehmlich, dass die elektronischen Zustände dieser Oberflächenlegierungen sehr große Spinaufspaltungen zeigen. In Ref. [55] wurde kurz darauf die Spinpolarisation der Zustände durch spinaufgelöste ARPES-Messungen experimentell nachgewiesen. Ein typisches ARPES-Spektrum für die Oberflächenlegierung BiAg_2 ist in Abb. 2.2.(b) gezeigt. Die elektronische Struktur der Oberflächenlegierung setzt sich aus den zwei Bändern E_1^\pm und E_2^\pm mit negativer effektiver Masse zusammen, wobei lediglich E_1^\pm vollständig in den besetzten Zuständen liegt. Die Parameter k_0 und E_0 , die sich aus dem Rashba-Modell ergeben, sind in Abb. 2.2.(b) eingezeichnet (vgl. Abb. 2.1). Bereits ein qualitativer Vergleich mit dem Spektrum zu $\text{Au}(111)$ in (a) zeigt, dass die Rashba-Aufspaltung in BiAg_2 deutlich größer ist.

Oberflächenlegierungen stellen vielversprechende Modellsysteme für die Experimente dieser Arbeit dar. Sie zeichnen sich durch eine wohldefinierte geometrische Struktur aus und ihre Zusammensetzung kann durch einfache Wechsel von Adsorbat und Substrat variiert werden. Ihre elektronische Struktur ist durch große Rashba-Aufspaltungen gekennzeichnet und wird demzufolge stark durch die SBK beeinflusst. Ein weiterer positiver Aspekt ergibt sich aus der elektronischen Struktur der Substrate Ag und $\text{Cu}(111)$, die nahe dem Fermineiveau eine geringe Zustandsdichte und eine lokale Volumenbandlücke um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zeigen [56]. Die Messung der Zustände der Oberflächenlegierung wird daher nur schwach durch unerwünschte Beiträge von Volumenzuständen in den Spektren beeinflusst. Ähnlich wie saubere Oberflächen

können Oberflächenlegierungen direkt durch zusätzliche Adatome modifiziert werden. Zudem besteht die Möglichkeit, die Oberflächenlegierung auf einem dünnen Film anstatt auf einem Einkristall herzustellen [57, 58, 59].

2.4 Topologische Isolatoren

Neben den bisher diskutierten Systemen existiert die Materialklasse der *topologischen Isolatoren* (TIs), deren Oberflächen ebenfalls spinaufgespaltene 2DEGs aufweisen [22, 24]. Während TIs im Volumen des Kristalls isolierend sind, zeigen ihre Oberflächen metallische Zustände, die das Leitungs- und das Valenzband des Volumenkristalls lokal miteinander verknüpfen. Die Existenz dieser topologischen Oberflächenzustände ist eine Konsequenz aus der nicht-trivialen Volumenbandstruktur von TIs und man geht daher davon aus, dass sich die Oberflächenzustände durch eine hohe Robustheit gegenüber Unreinheiten an der Oberfläche auszeichnen [60].

Ähnlich wie für die bereits angesprochenen Oberflächen Au(111) oder BiAg₂ zeigen topologische Oberflächenzustände eine Spinaufspaltung als Folge der SBK. Anders jedoch als im Fall dieser konventionellen 2DEGs ist die Dispersion topologischer Oberflächenzustände näherungsweise linear, sodass die kinetische Energie in Gl. 2.3 verschwindet. Als Folge ergibt sich für die Dispersion ein einzelner Dirac-Kegel $D_{\pm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_B \pm |\alpha||\mathbf{k}_{\parallel}|$ [60]. In Analogie zu Gl. 2.3 und Gl. 2.4 ergibt sich aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie ein Entartungspunkt bei $\bar{\Gamma}$ (Dirac-Punkt) und eine helikale Spinstruktur. Allerdings bestehen die Flächen konstanter Energie anders als in Abb. 2.1.(b) lediglich aus einer einzelnen kreisförmigen Kontur. Dieser Unterschied dient als Kriterium zur Unterscheidung zwischen konventionellen und topologischen Oberflächenzuständen [60].

In ARPES-Experimenten und *ab initio*-Rechnungen wurden in der jüngeren Vergangenheit verschiedene Materialien als topologische Isolatoren identifiziert, die Oberflächenzustände mit Dirac-artiger Dispersion zeigen [61, 62, 63]. Hierzu gehören insbesondere die Halbleiter Bi₂Se₃ [64] und Bi₂Te₃ [65]. Ein typisches ARPES-Spektrum für Bi₂Se₃(0001) ist in Abb. 2.2.(c) gezeigt. Die Messung zeigt das Leitungsbandminimum CBM und das Valenzbandmaximum VBM der Volumenbandstruktur. Innerhalb der Bandlücke befindet sich ein topologischer Oberflächenzustand mit annähernd linearer Dispersion D_{\pm} um den Dirac-Punkt DP. Man beachte, dass anders als für Au(111) in Abb. 2.2.(a) und BiAg₂ in (b) entlang positiver bzw. negativer Wellenvektoren jeweils nur ein einzelner Bandzweig existiert. Die relativ große Energieskala des topologischen Oberflächenzustands von Bi₂Se₃(0001) und von

verwandten Materialien, welche durch die Größe der Volumenbandlücke von ~ 300 meV bestimmt wird, erlaubt es, die fundamentalen Eigenschaften topologischer Isolatoren mit oberflächenspektroskopischen Methoden detailliert zu untersuchen und diese mit Ergebnissen zu konventionellen 2DEGs zu vergleichen.

Kapitel 3

METHODIK

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES, *photoelectron spectroscopy*) ist eine Messmethode zur Erforschung der besetzten elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern [66]. Die Methode bedient sich des photoelektrischen Effekts [67, 68, 69], der das Herauslösen eines Elektrons aus einer Festkörperoberfläche als Folge der Anregung durch ein Photon beschreibt. Die Energiebilanzgleichung des Photoeffekts lautet:

$$h\nu = |E_B| + E_k + \Phi_P, \quad (3.1)$$

mit der Photonenenergie $h\nu$, der Bindungsenergie $|E_B|$ eines elektronischen Zustands relativ zum Fermi-niveau, der kinetischen Energie des Photoelektrons E_k und der Austrittsarbeit der Probe Φ_P . Das Prinzip der PES besteht in der Spektroskopie der Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie, wodurch Informationen über die Bindungsenergie $|E_B|$ erlangt werden.

Die PES ist eine oberflächensensitive Methode, da die mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen im Anregungsenergiebereich zwischen 20 eV und 1000 eV typischerweise weniger als ~ 2 nm beträgt [70]. Sie ist daher besonders zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen und Adsorbatsystemen geeignet. Eine detaillierte Beschreibung der PES findet sich in Ref. [66].

In den meisten PES-Apparaturen sind die Probe und der Detektor gemeinsam geerdet. In diesem Fall stellt das Fermi-niveau eine geeignete Referenzenergie dar [71]. Es ist zu beachten, dass die kinetische Energie des Photoelektrons keine Erhaltungsgröße ist, da sich die Austrittsarbeiten von Probe

und Detektor und daher die entsprechenden Vakuumniveaus im Allgemeinen unterscheiden. Um die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons im Spektrometer zu bestimmen, muss in Gl. 3.1 die Austrittsarbeit der Probe durch diejenige des Detektors ersetzt werden [71]:

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \Phi_{Det}. \quad (3.2)$$

Die Austrittsarbeit des Detektors Φ_{Det} kann durch eine Messung der kinetischen Energie E_{kin} am Fermi-niveau ($|E_B| = 0$) bestimmt werden.

3.1.1 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Werden Photoelektronen zusätzlich zu der kinetischen Energie auch nach ihrem Austrittswinkel aus der Probe spektroskopiert, so spricht man von der winkelaufgelösten PES (ARPES, *angle-resolved PES*), welche Zugang zu der Dispersion von Energieniveaus $E_B(\mathbf{k})$ im Festkörper erlaubt [66, 72]. Der Austrittswinkel ist definiert durch den Azimutalwinkel φ_e in der Probenoberflächenebene und den Polarwinkel ϑ_e relativ zur Oberflächennormalen. In der Näherung freier Elektronen im angeregten Zustand ergeben sich einfache geometrische Beziehungen zwischen den Winkeln φ_e und ϑ_e und den Wellenvektorkomponenten im Vakuum $k_{x,vac}$ und $k_{y,vac}$ parallel zur Oberfläche sowie $k_{z,vac}$ senkrecht zur Oberfläche. Unter Vernachlässigung des Photonenimpulses und durch Ausnutzung der Impulserhaltung parallel zur Oberfläche erhält man [66]:

$$\begin{aligned} k_x = k_{x,vac} &= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \vartheta_e \cos \varphi_e \\ k_y = k_{y,vac} &= \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \vartheta_e \sin \varphi_e. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnen k_x und k_y die Wellenvektorkomponenten des Elektrons im Festkörper. Die Komponente k_z ist im Photoemissionsprozess aufgrund der Oberflächenpotentialbarriere nicht erhalten und kann nur durch systematische, photonenergieabhängige Messungen näherungsweise bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden lediglich zweidimensionale Zustände untersucht, deren Dispersion keine Abhängigkeit von k_z zeigt. Auf eine Berücksichtigung von k_z konnte daher verzichtet werden.

Ein vollständiger ARPES-Datensatz für ein zweidimensionales System besteht aus der Photoemissionsintensität $I(E_B, k_x, k_y)$, die sich nach Gl. 3.1 und Gl. 3.3 aus der gemessenen Intensität $I(E_{kin}, \vartheta_e, \varphi_e)$ ergibt. Für eine

genauere Beschreibung der Aufnahme und Umrechnungsprozeduren dieser vierdimensionalen Datenvolumina sei auf Refs. [71, 73, 74] verwiesen. Die ARPES-Daten werden zweckmäßig durch zweidimensionale Darstellungen der Intensität wie $I(E_B = \text{const.}, k_x, k_y)$ (Fläche konstanter Energie) oder $I(E_B, k_x, k_y = \text{const.})$ (Dispersion) visualisiert. Zur quantitativen Analyse eines Datensatzes werden eindimensionale Spektren bei konstantem Wellenvektor $I(E_B)$ (EDC, *energy distribution curve*) oder bei konstanter Bindungsenergie entlang einer Wellenvektorkomponente $I(k_x)$ (MDC, *momentum distribution curve*) betrachtet. Die aus diesen Daten bestimmten Wertepaare (E_B, k_x, k_y) , an denen Maxima in der Photoemissionsintensität I auftreten, können im Ein-Teilchen-Bild des Festkörpers mit der Bandstruktur des untersuchten Systems $\epsilon(k_x, k_y)$ identifiziert werden [71]. Man hat also:

$$I(E_B, k_x, k_y) \rightarrow E_B(k_x, k_y)|_{I=\text{max}} = \epsilon(k_x, k_y). \quad (3.4)$$

Die Linienform eines Peaks in den EDC- und MDC-Schnitten setzt sich zusammen aus intrinsischen und extrinsischen Beiträgen. Der intrinsische Beitrag resultiert aus der Lebensdauer des Photolochs, die aufgrund von Vielteilchenwechselwirkungen endlich ist, und wird meist durch ein Lorentz-Profil beschrieben [71]. Der extrinsische Beitrag geht auf das endliche Auflösungsvermögen der Messapparatur zurück und wird üblicherweise durch ein Gauß-Profil angesetzt. Genauere Beschreibungen der ARPES im Kontext von Vielteilcheneffekten im Festkörper stehen in der Literatur zur Verfügung [66, 71, 72, 75, 56]. Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit ist die SBK und ihr Einfluss auf die Ein-Teilchen-Bandstruktur $E(k_x, k_y)$. Die experimentellen Daten werden daher nach Gl. 3.4 analysiert.

3.1.2 Spin- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Die spin- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (SARPES, *spin- and angle-resolved PES*) ist eine erweiterte Variante der ARPES zur zusätzlichen Messung der impulsabhängigen Spinpolarisation elektronischer Zustände im Festkörper [76, 29, 77]. Die Detektion des Photoelektronenspins gelingt üblicherweise durch die Ausnutzung spinabhängiger Streuprozesse an Streukörpern, die entweder magnetisierbar sind oder aus Elementen mit starker SBK bestehen. Im zweiten Fall spricht man von der Mott-Streuung bzw. dem Mott-Detektor [78]. Diese Methode ist verbreitet und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet. Hierbei werden die Photoelektronen zunächst durch ein ARPES-Experiment nach kinetischer Energie und Austrittswinkel

vorselektiert, um daraufhin zu hohen Energien um 25 keV beschleunigt und in senkrechter Einfallrichtung auf einen Streukörper aus beispielsweise Au oder Th gelenkt zu werden. Die anschließende Detektion der Elektronen erfolgt in Rückstreugeometrie. Der schematische Aufbau eines Mott-Detektors ist in Abb. 3.1 dargestellt. Für ein einfallendes Elektron mit *spin-up* (*spin-down*) in Bezug auf eine Spinquantisierungsachse entlang der y -Achse besteht in der gezeigten Anordnung eine höhere Wahrscheinlichkeit, nach links (rechts) in der xz -Ebene gestreut zu werden [29]. Betrachtet man also beispielsweise einen Strahl von Elektronen, die sich überwiegend im Zustand *spin-up* befinden, so kann dies durch ein erhöhtes Messsignal in Detektor C2 gegenüber C4 gemessen werden. Analoge Überlegungen gelten für eine Spinquantisierungsachse entlang der z -Achse und die Detektoren C1 und C3 in der xy -Ebene. Die gemessene Asymmetrie A in Bezug auf eine bestimmte Spinquantisierungsachse ergibt sich zu:

$$A = \frac{I_L - I_R A_{exp}}{I_L + I_R A_{exp}} = \frac{I_L - I_R A_{exp}}{I_{tot}}, \quad (3.5)$$

wobei I_L und I_R die Intensitäten der nach links und rechts gestreuten Elektronen und I_{tot} deren Summe bezeichnen. Der Korrekturfaktor A_{exp} berücksichtigt Unterschiede in der Detektionseffizienz und andere instrumentelle Asymmetrien zwischen den Detektoren C2 und C4 bzw. C1 und C3. A_{exp} wird typischerweise durch Charakterisierungsmessungen an unpolarisierten Elektronen bestimmt. Die Spinpolarisation P des Photoelektronenstrahls im Vakuum entlang der gewählten Achse ist dann gegeben durch:

$$P = A/S_{eff}. \quad (3.6)$$

Die Größe S_{eff} (*effective Sherman function*) gibt die gemessene Asymmetrie A für den Fall eines vollständig polarisierten Elektronenstrahls mit $P = 1$ an und ist detektorspezifisch. Sie muss wie A_{exp} durch Charakterisierungsmessungen bestimmt werden und liegt typischerweise bei Werten zwischen 0.05 und 0.2. Die Spinpolarisation P bezieht sich wie die Asymmetrie A auf eine bestimmte Quantisierungsachse, die durch die Position der jeweiligen Detektoren bestimmt wird. Dies kann durch einen weiteren Index gekennzeichnet werden, z.B. P_y . Es ist weiterhin sinnvoll, die Spinpolarisation als Vektor $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ einzuführen. Die Richtung des Vektors \mathbf{P} wird im Folgenden auch als Spinorientierung bezeichnet. Die beiden zentralen Größen der SARPES sind die Spinpolarisation P und die Gesamtintensität I_{tot} , die sich direkt aus den Messsignalen I_L und I_R ergeben. Aus ihnen lassen sich die separierten Spektren I_{\uparrow} der *spin-up*- und I_{\downarrow} der *spin-down*-Elektronen

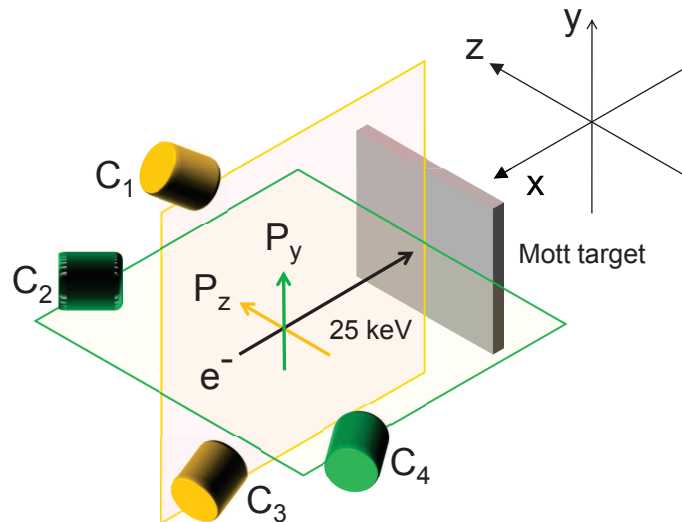


Abbildung 3.1: Schematische Skizze eines Mott-Detektors zur Messung der Spinpolarisation eines Elektronenstrahls. Die Elektronen werden bei hohen Energien (~ 25 keV) im senkrechten Einfall entlang der x -Achse auf einen Streukörper beschleunigt. Die Detektorpaare C1 und C3 bzw. C2 und C4 ermöglichen die Messung von Streuasymmetrien innerhalb einer geometrischen Ebene des Laborkoordinatensystems. Eine Streuasymmetrie in der xz -Ebene ergibt sich im Falle einer Spinpolarisation P_y des Elektronenstrahls senkrecht zu dieser Ebene entlang y . Die Achsen- und Detektorbezeichnungen wurden entsprechend dem experimentellen Aufbau gewählt, der in Kap. 3.3.2 beschrieben wird und der für die spinaufgelösten Messungen in Kap. 4.2 verwendet wurde.

berechnen:

$$\begin{aligned} I_{\uparrow} &= (1 + P) \cdot I_{tot}/2 \\ I_{\downarrow} &= (1 - P) \cdot I_{tot}/2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Misst man also P und I_{tot} als Funktion der Emissionswinkel ϑ_e und φ_e sowie der kinetischen Energie E_{kin} , so wird ein spin- und winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum aufgenommen.

Es ist anzumerken, dass der Zusammenhang zwischen der gemessenen Spinpolarisation P der Photoelektronen und der intrinsischen Spinpolarisation P_i

des Anfangszustands komplex ist und dass im Allgemeinen keine quantitative Übereinstimmung der beiden Größen besteht. Die Ursache hierfür sind verschiedene Effekte neben einer Spinpolarisation P_i des Anfangszustands, die eine Spinpolarisation der Photoelektronen P hervorrufen können (siehe z.B. Ref. [79] und weitere Referenzen darin). Insbesondere in ferromagnetischen Systemen sind spinabhängige Vielteilcheneffekte und spinabhängige mittlere freie Weglängen der Photoelektronen als Faktoren bekannt, die zu Unterschieden zwischen P und P_i führen. Im Kontext des in dieser Arbeit untersuchten nicht-magnetischen und schwach korrelierten Materialsystems sind diese Prozesse nicht zu berücksichtigen. Allerdings kann auch die SBK die Spinpolarisation P beeinflussen, indem sie spinabhängige Übergangsmatrixelemente hervorruft [41]. Diese Effekte hängen zudem von der Polarisation der anregenden Photonen und der experimentellen Geometrie ab. Die möglichen Einflüsse der SBK auf P sind für die vorgestellten Experimente relevant und müssen beachtet werden. Der Zusammenhang zwischen P und P_i in den Experimenten dieser Arbeit wird in der Ergebnispräsentation in Kap. 4.2.2 genauer diskutiert werden.

Für die Spinpolarisation P wird üblicherweise der statistische Messfehler $\Delta P = (S_{eff}\sqrt{I_{tot}})^{-1}$ angegeben. Die Fehler in I_{\uparrow} und I_{\downarrow} ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung. Mit dem Mott-Sreuprozess geht eine deutliche Verringerung der Signalstärke einher, sodass das Verhältnis zwischen den Intensitäten der gezählten und der einfallenden Elektronen typischerweise etwa drei bis vier Größenordnungen beträgt [29]. Im Vergleich mit der ARPES müssen aufgrund dieser Detektionsineffizienz deutliche Einbußen in der Energie- und Winkelauflösung sowie längere Messsignal-Integrationszeiten in Kauf genommen werden.

3.2 Dichte-Funktional-Theorie

Die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ist eine Methode, die für die Berechnung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und insbesondere von kondensierter Materie eingesetzt wird [80, 81]. Sie benötigt keine empirischen Parameter, um physikalische Vorhersagen zu treffen, und gehört daher zu der Gruppe der *ab initio*-Methoden [82]. Die DFT wird in einem weiten Bereich der naturwissenschaftlichen Forschung bis hin zur Materialwissenschaft angewendet.

Die Grundlage der DFT bildet das Theorem von Hohenberg und Kohn, welches besagt, dass, erstens, die Gesamtenergie eines wechselwirkenden Vielteilchensystems in einem statischen externen Potential ein eindeutiges Funk-

tional der Elektronendichte ist, und dass, zweitens, eine Minimierung der Gesamtenergie unter Variation der Elektronendichte die physikalische Grundzustandsenergie und- elektronendichte des Systems liefert [80]. Unter der Annahme fixer Atompositionen (Born-Oppenheimer-Näherung) kann die DFT also für die theoretische Bestimmung des elektronischen Grundzustands eines Festkörpers herangezogen werden. Allerdings müssen in der Praxis Näherungen angewendet werden, da kein exakter Ausdruck für die elektronische Korrelationsenergie vorliegt. Für schwach korrelierte Systeme liefert die DFT oft quantitative Übereinstimmungen mit Experimenten, während sich in Systemen mit starken Korrelationseffekten deutliche Diskrepanzen ergeben. Die Minimierung der Gesamtenergie nach der Elektronendichte mündet in einem Gleichungssystem (Kohn-Sham-Gleichungen), das formal identisch zu einem Satz von Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichungen eines nicht-wechselwirkenden Systems ist [81]. Häufig werden die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen in schwach korrelierten Systemen als Bandstruktur und Einteilchen-Wellenfunktionen aufgefasst. Dieser Vorgehensweise wurde auch in dieser Arbeit gefolgt. Weitergehende Literatur zu den Grundlagen und den zahlreichen Möglichkeiten zur numerischen Umsetzung der DFT findet sich beispielsweise in Ref. [82].

Die Berechnungen in Kap. 4 zu dem System $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ wurden von Dr. Gustav Bihlmayer (Forschungszentrum Jülich) durchgeführt. Dr. Samir Abdelouahed (Texas A&M University at Qatar, Doha, Qatar) und PD Dr. Jürgen Henk (Universität Halle) fertigten Rechnungen zu dem System BiAg_2 auf $\text{Ag}/\text{Au}(111)$ in Kap. 6 an. Als Grundlage aller Berechnungen diente das Computerprogramm FLEUR [83], das auf der DFT basiert. Die numerischen Details der Rechnungen sind in den entsprechenden Veröffentlichungen angegeben und es wird hier lediglich darauf verwiesen: für $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ siehe Ref. [32] und Ref. [33], für $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ siehe Ref. [34].

3.3 Experimentelle Aufbauten

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden an zwei verschiedenen Apparaturen erzielt. Der Hauptanteil der Messungen wurde im Labor für winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie in Würzburg durchgeführt. Ergänzende Daten wurden im Labor für spin- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie in Chiba aufgenommen, um die Möglichkeit zur zusätzlichen Messung der Spinpolarisation auszunutzen.

3.3.1 Messapparatur in Würzburg

Die ARPES-Apparatur wird im Ultrahochvakuum (UHV) mit Basisdrücken unter $2 \cdot 10^{-10}$ mbar betrieben. Die Anlage besteht aus drei Edelstahlkammern, welche durch Ventile voneinander getrennt sind. Diese Kammern dienen jeweils dem Ein- und Ausschleusen von Proben, der *in situ*-Probenpräparation und der Durchführung des ARPES-Experiments. Die wesentlichen Komponenten der Apparatur sind ein Halbkugelanalysator SCIENTA R4000 der Firma GAMMADATA zur Spektroskopie der Photoelektronen, ein 4-Achsen Manipulator mit Kryostat zur Kühlung der Probe mit flüssigem He, eine monochromatisierte Edelgaslichtquelle für Anregung im ultravioletten (UV) Energiebereich und eine monochromatisierte Röntgenröhre für höherenergetische Anregung.

Die Detektion der Photoelektronen nach Durchlaufen der abbildenden, elektronenoptischen Elemente des Analysators erfolgt durch ein *Multichannelplate* (MCP) und einen rückseitig des MCPs gelegenen Phosphor-Leuchtschirm, der mit einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Beim Eingang in den Halbkugelplattenkondensator passieren die Photoelektronen einen Eintrittsspalt variabler Breite, dessen Wahl die Energie- und Winkelauflösung sowie die Transmission des Spektrometers mitbestimmt. Der Analysator kann in unterschiedlichen Messeinstellungen betrieben und damit den Anforderungen des jeweils geplanten Experiments angepasst werden. Grundsätzlich stehen ein winkelintegrierter (*Transmission*) und ein winkelaufgelöster (*Angular*) Modus zur Verfügung. Der Transmissionsmodus eignet sich zur Spektroskopie dispersionsloser Strukturen wie etwa Rumpfniveaus, kann aber auch für orts aufgelöste Messungen verwendet werden. Der Angularmodus erlaubt die zeitlich parallele Auflösung des Austrittswinkels ϑ_e innerhalb der Eintrittspaltebene sowie der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen und ermöglicht daher nach Gl. 3.1 und Gl. 3.3 die Spektroskopie impulsabhängiger Energieniveaus in einer einzelnen Messung. Das größtmögliche, parallel detektierbare Austrittswinkelintervall beträgt $\pm 15^\circ$, welches zu Gunsten der Winkelauflösung auf $\pm 7^\circ$ verringert werden kann. Der Analysator kann unter Verwendung verschiedener Pass-Energien zwischen 1 eV und 200 eV genutzt werden. Höhere Pass-Energien steigern die Transmission des Spektrometers und das parallel detektierbare Intervall der kinetischen Energie; sie verringern jedoch die Energieauflösung.

Als Photonenquellen im UV-Bereich dienen mikrowellengetriebene Gasentladungslampen mit entsprechenden Monochromatoren. Die Experimente zu dieser Arbeit wurden unter Verwendung von zwei verschiedenen Lampensystemen, L1 und L2, durchgeführt. Die Ergebnisse aus dem Würzburger

Labor in den Kapiteln 4, 5, 6 und 7 wurden mit dem System L1 der Firma GAMMADATA gewonnen. Es besteht aus einer Gasentladungslampe vom Typ VUV 5010 für He und einem Monochromator. Für die Messungen zu den Resultaten in Kap. 9 wurde das System L2 der Firma MB Scientific genutzt. Dieses System beinhaltet zwei monochromatisierte Gasentladungslampen für die Edelgase He und Xe. Für beide Systeme ist die geometrische Orientierung der Probe in Normalemission und des Monochromators derart, dass das einfallende Licht teilweise *s*-polarisiert ist. Während des Betriebs der He-Lampen stieg der Druck in der Messkammer durch Gasdiffusion aus dem Lampenbrennraum auf $1 \cdot 10^{-9}$ mbar (L1) und $6 \cdot 10^{-9}$ mbar (L2). Für die Messungen im Würzburger Labor wurden ausschließlich He-Lampen verwendet. Die möglichen Anregungsenergien sind $h\nu = 21.22$ eV (He I $_{\alpha}$), $h\nu = 23.09$ eV (He I $_{\beta}$), $h\nu = 40.84$ eV (He II $_{\alpha}$) und $h\nu = 48.37$ eV (He II $_{\beta}$). Zur Rumpfelektronenspektroskopie wird eine Röntgenröhre mit Aluminiumanode (Al-K α) betrieben, welche über einen fokussierenden Siliziummonochromator verfügt ($h\nu = 1486.6$ eV).

Die Charakterisierung der Realraumstruktur von Probenoberflächen erfolgt durch Elektronenstreuung mittels einer LEED-Einheit (*Low Energy Electron Diffraction*) in der Präparationskammer. An dieser Kammer sind des Weiteren verschiedene Verdampferquellen zur Epitaxie von Metallen installiert. Insbesondere gehören hierzu mehrere Elektronenstrahlverdampfer und Knudsenzellen sowie ein Alkalimetallverdampfer. Zur chemischen Säuberung der Proben steht eine Sputtergun zur Verfügung, die unter der Verwendung von Argon betrieben wird. Weiterhin können die Proben durch ein W-Glühfilament geheizt werden. Das Filament kann auf Hochspannung (400–600V) gelegt werden, um durch Elektronenstoßheizung hohe Heiztemperaturen zu erreichen.

Zur Durchführung des Photoemissionsexperiments werden die Proben auf einen entsprechenden Aufnehmer am Manipulatorkopf platziert. Der Manipulator erlaubt die Translation der Probe in die drei Raumrichtungen sowie ihre Rotation um die Kammerachse entlang derer auch der Eintrittspalt des Spektrometers orientiert ist. Durch winkelaufgelöste Messungen für schrittweise veränderte Drehwinkel der Probe kann somit der Photostrom als Funktion der beiden Austrittswinkel ϑ_e und φ_e und der kinetischen Energie E_{kin} vermessen werden [73, 74]. Der Manipulator ist weiterhin mit einem Verdampferkryostaten mit offenem Heliumkreislauf bestückt. Der Kryostat erlaubt es, die Proben bis zu einer Temperatur von knapp unter 10 K zu kühlen.

Die Energieauflösung der Apparatur wurde in vorangegangenen Arbeiten eingehend charakterisiert [84, 73, 74]. Sie unterscheidet sich nicht signifikant

für die beiden Lichtquellen L1 und L2 [74]. Die höchstmögliche Auflösung ergibt sich zu 2.20 meV. Für Auflösungen unter 3 meV müssen allerdings sehr geringe Zählraten des Spektrometers in Kauf genommen werden, welche die notwendigen Integrationszeiten in den Messungen erhöhen. Insbesondere für oberflächenlokalisierte Zustände sind lange Messintegrationszeiten nachteilig, weil bereits nach wenigen Minuten messbare Probenalterungseffekte auftreten können [84]. Die hier vorgestellten ARPES-Experimente an der Würzburger Apparatur wurden bei Pass-Energien von 5 eV und 10 eV sowie einem Eintrittsspalt von 0.3 mm durchgeführt. Die Energieauflösungen für diese Parameter sind 5 meV und 7.6 meV [73, 74]. Die resultierenden Zählraten ermöglichten es, winkelaufgelöste Spektren mit hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis innerhalb weniger Minuten und zweidimensionale Flächen konstanter Energie innerhalb weniger Stunden aufzunehmen. In allen Messungen wurden Photoelektronen in einem Austrittswinkelintervall von $\pm 15^\circ$ parallel detektiert. Die Winkelauflösung liegt bei etwa 0.3° (vgl. Ref. [71]). In der Datenpräsentation der späteren Kapitel werden die Messparameter Anregungsenergie $h\nu$, Energieauflösung ΔE und Messtemperatur T in den jeweiligen Bildunterschriften angegeben.

3.3.2 Messapparatur in Chiba

Die SARPES-Apparatur in Chiba wird betreut von Prof. Dr. Kazuyuki Sakamoto (Universität Chiba, Japan). Sie besteht aus drei, durch Ventile voneinander getrennten UHV-Kammern. Eine kleine Kammer wird zum Ein- und Ausschleusen von Proben genutzt und ist zusätzlich mit einer Sputtergun bestückt. Weiterhin existieren eine Kammer zur Probenpräparation und eine Kammer zur Durchführung des Photoemissionsexperiments. Die zentralen Instrumente der Apparatur sind ein SCIENTA R4000 Elektronenanalysator in Verbindung mit zwei Mott-Detektoren der Firma GAMMADATA, eine monochromatisierte Xe-Gasentladungslampe der Firma MB Scientific und eine unmonochromatisierte He-Gasentladungslampe der Firma Specs. Weiterhin steht ein Manipulator zur Verfügung, der die Bewegung der Probe auf der Messposition und deren Kühlung mit flüssigem Stickstoff ermöglicht. Zur Probenpräparation sind an der Apparatur eine LEED-Einheit, ein Heizfilament und mehrere selbstgebaute Verdampfer mit resistiver Heizung installiert.

Der Elektronenanalysator ist bis auf eine modifizierte Detektoreinheit baugleich zum Spektrometer in Würzburg und bietet daher die bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Messmodi. Zusätzlich besteht am Spektrometer in Chiba die Möglichkeit zur Messung der Spinpolarisation der

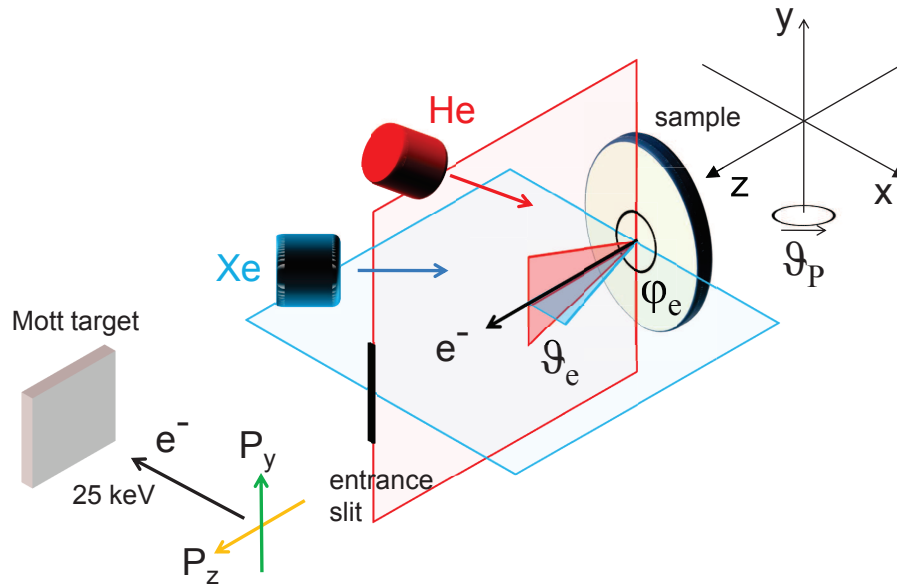


Abbildung 3.2: Schematische Skizze zur Messgeometrie an der Apparatur für spin- und winkelaufgelöste Photoemission in Chiba. Die Abbildung zeigt die wesentlichen Komponenten des SARPES-Experiments und deren Orientierung innerhalb des Laborkoordinatensystems. Die Probe ist um die y -Achse rotierbar und liegt für Normalemission in der xy -Ebene. Der Eintrittsspalt des Analysators ist entlang der y -Achse orientiert. Der Mott-Streukörper liegt in der yz -Ebene und ist daher sensitiv auf die Spinpolarisationen P_y und P_z (vgl. Abb. 3.1). Weiterhin sind die beiden Lichtquellen He und Xe eingezeichnet. Die Emissionswinkel ϑ_e gegen die Oberflächennormale und φ_e innerhalb der Probenebene sind eingezeichnet. Entlang positiver x -Richtung gilt $\varphi_e = 0^\circ$.

Photoelektronen bezogen auf alle drei Raumrichtungen mittels zweier Mott-Detektoren. Hierzu ist das MCP (Radius 40 mm) des Analysators ersetzt durch ein MCP mit kleinerer Fläche (Radius 25 mm) und zwei Austrittsaperturen variabler Größe. Hinter den Aperturen befindet sich jeweils eine 90° -Transferlinse zur Ablenkung der Photoelektronen in den entsprechenden Mott-Detektor. Die Detektoren bestehen aus einem Th-Streukörper sowie vier Channeltrons und arbeiten bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV (vgl. Abb. 3.1).

Abb. 3.2 stellt die Messgeometrie des SARPES-Experiments schematisch dar.

Die Probe besitzt die Translationsfreiheitsgrade entlang der drei räumlichen Achsen des Laborkoordinatensystems. Des Weiteren besteht die Möglichkeit zur Probenrotation ϑ_p um die y -Achse. Der Eintrittsspalt des Analysators ist entlang der y -Achse orientiert. Im spinaufgelösten Modus werden diejenigen Elektronen durch die Austrittsapertur in den Mott-Detektor abgelenkt, die entlang der z -Achse emittiert werden. Spinaufgelöste Spektren bei unterschiedlichen Wellenvektoren k_x können somit durch Variation des Probenwinkels ϑ_p aufgenommen werden. Im Gegensatz zu einer Standard-ARPES-Messung musste in den SARPES-Experimenten auf das Vorzeichen von k_x geachtet werden, da die absolute Spinorientierung in die Richtungen k_x und $-k_x$ bestimmt werden sollte. Deshalb muss beachtet werden, dass bei positiver bzw. negativer rechtshändiger Rotation ϑ_p aus der Normalemission bei negativen bzw. positiven Wellenvektoren k_x gemessen wird, da für Elektronen, die entlang der z -Achse emittiert werden, im ersten Fall $\varphi_e = 180^\circ$ und im zweiten Fall $\varphi_e = 0^\circ$ gilt. Man vergleiche hierzu Gl. 3.3. In der Diskussion der spinaufgelösten Daten in Kap. 4.2 werden winkelabhängige Spektren durch den Winkel $\beta_e := \vartheta_e \cos \varphi_e$ bezeichnet, sodass die Vorzeichen von Winkel- und Wellenvektorangaben übereinstimmen.

In den Experimenten zu dieser Arbeit wurde nur einer der beiden verfügbaren Mott-Detektoren genutzt. Dieser ist so orientiert, dass der Th-Streukörper in der yz -Ebene liegt (siehe Abb. 3.2). Die Messungen sind somit sensitiv auf die P_y - und die P_z -Komponenten der Spinpolarisation. Man vergleiche hierzu auch Abb. 3.1, in der die gleichen Achsenbezeichnungen wie in Abb. 3.2 verwendet werden. Der Mott-Detektor wurde durch Charakterisierungsmessungen an einer Bi(001)- und einer Si(001)-Oberfläche kalibriert [85]. Der Wert für S_{eff} wurde hieraus zu 0.18 und die Werte für A_{exp} zu 0.98 für die y -Achse (Detektoren C2 und C4) sowie zu 0.95 für P_z bestimmt (Detektoren C1 und C3).

Die Anregung der Photoelektronen geschieht durch zwei Gasentladungslampen. Die mikrowellengetriebene, monochromatisierte Lampe von MB Scientific nutzt Xe-Gas und stellt Photonen der Energie $h\nu = 8.44$ eV (Xe I) zur Verfügung. Der Brennraum der Lampe ist durch ein transmittierendes MgF-Fenster von der UHV-Anlage getrennt. Es ist daher möglich, PES-Messungen bei dem Basisdruck der Kammer von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar durchzuführen und somit Probenalterungseffekte zu reduzieren. Dies ist insbesondere für die SARPES vorteilhaft, da hier lange Integrationszeiten der Spektren erforderlich sind. Des Weiteren ist eine unmonochromatisierte He-Lampe der Firma Specs installiert. Bei der Verwendung dieser Lichtquelle stieg der Druck in der Messkammer auf etwa $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Aufgrund des erheblich verschlechterten Kammerdrucks wurde vornehmlich mit der Xe-Lampe gearbeitet. Die Einfallsebe-

nen der Lichtquellen sind die xz -Ebene für Xe, bei $\varphi_e = 180^\circ$, und die yz -Ebene für He, bei $\varphi_e = 90^\circ$. Die Einfallswinkel betragen 45° für He und 55° für Xe, wenn die Probe in Normalemission liegt ($\vartheta_p = 0^\circ$). Der Monochromator der Xe-Lampe ist so orientiert, dass das Licht teilweise s -polarisiert (entlang der y -Achse) ist (vgl. Abb. 3.2).

Die nominelle Energie- und Winkelauflösung der SARPES-Messungen ergab sich im Wesentlichen aus der Pass-Energie sowie aus den Größen des Eintrittsspalts und der Austrittsapertur des Halbkugelkondensators. Die Breiten der verwendeten Eintrittsspalte betragen 1.5 mm und 4 mm. Als Austrittsapertur wurde eine rechteckige Blende (2 mm auf 3 mm) und eine kreisförmige Blende (Durchmesser 4 mm) verwendet. Bei Messungen mit der Xe-Lampe (He-Lampe) wurden Pass-Energien von 5 eV und 10 eV (20 eV) verwendet. Die resultierenden Energieauflösungen für die verwendeten Einstellungen liegen nach Abschätzungen zwischen 100 meV und 160 meV. Die Winkelauflösungen innerhalb der Spaltebene betragen laut Herstellerangaben $\pm 1.5^\circ$ (rechteckige Blende) und $\pm 3^\circ$ (runde Blende). In der Datenpräsentation in Kap. 4.2 werden die Parameter Anregungsenergie, Energieauflösung ΔE und Messtemperatur T in den jeweiligen Bildunterschriften angegeben.

3.4 Probenpräparation

3.4.1 BiCu₂/Cu(111) und BiAg₂/Ag(111)

Die Präparation chemisch reiner und wohlstrukturierter Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen erfolgte durch Sputtern und Heizen von einkristallinen, polierten Proben im UHV ohne weitere Vorbehandlung außerhalb des Vakuums. Die Sputter-Vorgänge wurden bei einem Ar-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und Beschleunigungsspannungen von 0.5–3 kV durchgeführt. Die Heiztemperaturen betragen typischerweise 750–850°C. Zur Bestimmung der Oberflächenqualität dienten in erster Linie Messungen der Photoemissionslinienbreiten der Oberflächenzustände der Edelmetallsubstrate, die eine sensible Sonde für die Existenz von Defekten auf der Oberfläche darstellen [84]. Hierbei wurde die Probenqualität als hinreichend für weitere Experimente erachtet, wenn die Linienbreiten weniger als ~ 20 meV für Ag(111) und weniger als ~ 40 meV für Cu(111) betragen. Weiterhin wurde die Realraumordnung der Oberflächen durch LEED überprüft. Ein Beispielspektrum des Oberflächenzustands von Cu(111) ist in Abb. 3.3.(a) gezeigt. Die maximale Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt beträgt 435(5) meV, in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [86].

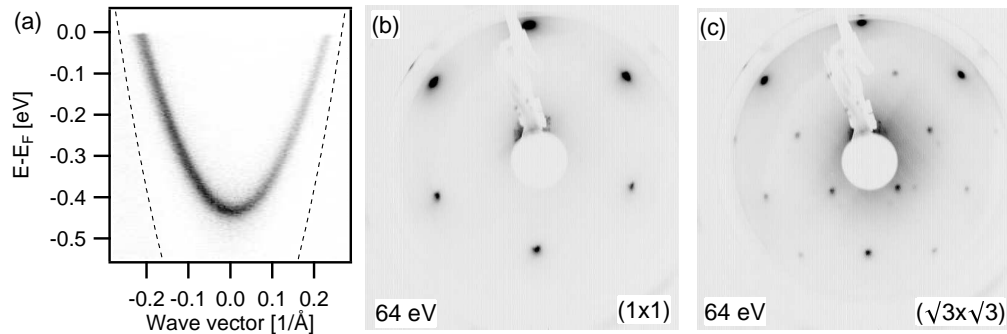


Abbildung 3.3: Charakterisierung der sauberen Oberfläche Cu(111) und der Oberflächenlegierung BiCu₂/Cu(111). Das winkelaufgelöste Spektrum entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ in (a) zeigt den Oberflächenzustand von Cu(111) [He I, $T = 74$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Die gestrichelte Linie in (a) deutet die Kante der projizierten L -Bandlücke an, deren Dispersionsparameter Ref. [31] entnommen wurden. Die LEED-Aufnahme in (b) zeigt die (1×1) -Periodizität des unrekonstruierten Substrats. In der LEED-Aufnahme in (c), die nach der Legierungsbildung aufgenommen wurde, sind zusätzliche Reflexe sichtbar. Diese verifizieren die Ausbildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion und bestätigen somit die erfolgreiche Präparation der Oberflächenlegierung.

Zur Herstellung der Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ wurde Bi mittels einer kommerziellen Knudsenzelle (Würzburg) oder eines selbstgebauten Verdampfers (Chiba) bei Tiegeltemperaturen um 500°C deponiert. Die Ausbildung der Oberflächenlegierungen umfasst atomare Substitutionen und es ist notwendig, die nötige Aktivierungsenergie für diesen Prozess bereitzustellen. Hieraus ergeben sich im Wesentlichen zwei verschiedene Präparationsmöglichkeiten. Im ersten Fall erfolgt die Bedampfung von 1/3 ML direkt auf ein geheiztes Substrat. Im zweiten Fall wird zunächst eine größere Menge Adsorbatatome aufgedampft, um anschließend durch Tempern überschüssiges Material abzdampfen und die Legierung auszubilden. Innerhalb dieser Arbeit wurde für alle ARPES-Experimente im Würzburger Labor die erste Methode angewendet. Hierzu wurde das saubere Substrat zunächst mild auf ca. 200°C geheizt und danach, während der Abkühlphase, für 5–10 Minuten bedampft. Diese Vorgehensweise ermöglichte die Präparation wohlgeordneter Oberflächen, die Photoemissionsdaten hervorragender Qualität lieferten. Die zweite Methode wurde ausschließlich für die SARPES-Experimente in Chiba an BiCu₂/Cu(111) aufgrund technischer Gegebenheiten benutzt. Dazu wurden zunächst wenige ML Bi deponiert. Anschließend wurde bei sukzes-

siv steigenden Heizleistungen getempert bis im LEED-Experiment die Ausbildung der Oberflächenlegierung zu beobachten war. Auch in diesem Fall konnten Daten hoher Qualität gewonnen werden, wobei wegen der unterschiedlichen Messtemperaturen kein direkter Vergleich mit den Daten aus Würzburg möglich ist. Die Dampfströme betragen in allen Fällen zwischen 0.03 und 0.06 ML/min.

Nach jeder Präparation wurde ein LEED-Experiment durchgeführt, um die Ausbildung der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der Oberflächenlegierungen zu überprüfen. Abb. 3.3 zeigt LEED-Aufnahmen, die diesen Charakterisierungsschritt verdeutlichen. In (b) ist die hexagonale (1×1) -Struktur der sauberen Cu(111)-Oberfläche sichtbar. In (c) ist eine LEED-Aufnahme nach der Präparation der Oberflächenlegierung BiCu₂ gezeigt, in der die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion zu erkennen ist. Bei Bedeckungen, die $1/3$ ML leicht überstiegen, wurden sehr intensitätsschwache, zusätzliche Reflexe beobachtet (vgl. Ref. [87]). In ARPES-Messungen wurden bei diesen geringen Abweichungen von der genauen Bedeckung keine Änderungen des Messsignals festgestellt.

3.4.2 Bi₂Se₃(0001)

Die Bi₂Se₃(0001)-Probe wurde durch Molekularstrahlepitaxie unter UHV-Bedingungen am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III (Universität Würzburg) unter Leitung von Prof. Dr. Karl Brunner und Prof. Dr. Laurens Molenkamp hergestellt. Der Bi₂Se₃-Film hatte eine Dicke von $2\mu\text{m}$ und wurde auf einem undotierten Si(111)-Substrat wachsen gelassen. Nach dem Wachstum wurde die Stöchiometrie und die Kristallstruktur der Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDAX), Elektronenbeugung (RHEED) und Röntgenbeugung (HRXRD) charakterisiert.

Nach der Herstellung und Charakterisierung wurde die Probe Atmosphärendruck ausgesetzt und in die ARPES-Apparatur eingeschleust. Um die Probe chemisch zu reinigen wurden Sputter-Heiz-Zyklen durchgeführt. Gesputtert wurde bei Beschleunigungsspannungen von 500 V und Ar-Partialdrücken von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar für etwa 1–2 Minuten. Anschließend wurde die Probe auf etwa 200°C geheizt. Abb. 3.4 zeigt Charakterisierungsmessungen an der Oberfläche nach den genannten Präparationsprozeduren. Die LEED-Aufnahme in (c) bestätigt die geordnete hexagonale Struktur der Oberfläche. Abb. 3.4.(b) zeigt ein ARPES-Übersichtsspektrum von Bi₂Se₃(0001). Das Spektrum zeigt diverse dispergierende Bänder im Bindungsenergiebereich von etwa 0.5 eV bis 5 eV, die dem Valenzband von Bi₂Se₃ zugeordnet werden. Die ARPES-

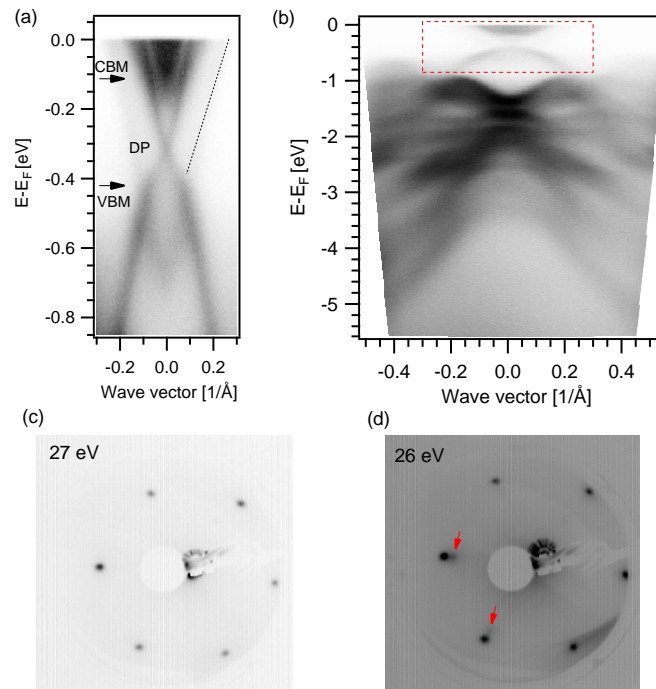


Abbildung 3.4: Charakterisierungsmessungen zu einer $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ -Oberfläche. Das ARPES-Detailspektrum nahe dem Fermi-niveau in (a) zeigt das Leitungsbandminimum (CBM) und das Valenzbandmaximum (VBM) der Volumenbandstruktur von Bi_2Se_3 sowie den topologischen Oberflächenzustand innerhalb der Bandlücke [He I, $T = 22$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Der Dirac-Punkt (DP) liegt bei einer Bindungsenergie von 300 meV. In dem Übersichtsspektrum in (b) sind mehrere dispergierende Strukturen des Valenzbands erkennbar. Die beiden ARPES-Spektren wurden entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung aufgenommen. Das gestrichelte Rechteck kennzeichnet die Achsenintervalle des Spektrums in (a). Die LEED-Aufnahme der sauberen $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ -Oberfläche in (c) bestätigt die hexagonale Symmetrie der rhomboedrischen Kristallstruktur. (d) zeigt eine LEED-Aufnahme der Oberfläche nach der Adsorption von Xe, in der schwache zusätzliche Reflexe der inkommensurablen Xe-Überstruktur sichtbar sind (markiert durch Pfeile).

und LEED-Resultate lassen auf eine langreichweitig geordnete Oberflächenstruktur schließen.

Ein Detailspektrum zur elektronischen Struktur nahe dem Fermi-niveau ist in Abb. 3.4.(a) gezeigt. Die Messung zeigt eine parabolische Struktur um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt mit einer maximalen Bindungsenergie von 110 meV. Diese Struktur ist aus früheren ARPES-Experimenten bekannt und kann als Leitungsband-

minimum (CBM) der Volumenbandstruktur von Bi_2Se_3 identifiziert werden [64]. Die vorliegende Probe ist demnach stark n -dotiert, sodass die Fermienergie deutlich über dem CBM liegt. Bei höheren Bindungsenergien ist eine M-förmige spektrale Struktur sichtbar, welche dem Valenzband zugeordnet wird. Das Valenzbandmaximum (VBM) liegt demzufolge bei einer Bindungsenergie von 420 meV, was in einer Volumenbandlücke von 310 meV resultiert. Innerhalb der Volumenbandlücke ist der topologische Oberflächenzustand zu erkennen. Der Dirac-Punkt liegt bei einer Bindungsenergie von 300 meV. Die beschriebenen spektralen Strukturen sind in Übereinstimmung mit vorherigen Messungen an einkristallinen Proben [64]. In Abb. 3.4.(a) ist zusätzlich zu dem topologischen Zustand eine weitere, schwache spektrale Struktur erkennbar, die durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet ist. Eine solche Struktur wurde bisher in der Literatur nicht beobachtet und ihr Ursprung ist unklar. Möglicherweise spielen Inhomogenitäten in der Probenmorphologie oder der Oberflächenterminierung eine Rolle, die durch den Sputter-Prozess hervorgerufen werden. Durch *ab initio*-Rechnungen wurde gezeigt, dass derartige Effekte zusätzliche, oberflächenlokalisierte Zustände oder Modifikationen in der Dispersion des topologischen Oberflächenzustands hervorrufen können [88, 89].

Zur Adsorption von Ar und Xe auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ wurde die saubere Probe bei konstanten Temperaturen von 20 K (Ar) und 60 K (Xe) für 2 Minuten einem Edelgas-Partialdruck von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Die Adsorption wurde durch Messungen der $3p_{1/2}$ - bzw. $5p_{1/2}$ -Niveaus von Ar bzw. Xe charakterisiert und die Schichtdicken der Edelgaslagen konnten hieraus zu etwa 2 ML abgeschätzt werden. Obwohl aufgrund experimenteller Gegebenheiten keine LEED-Experimente an aktiv gekühlten Proben möglich waren, konnte eine LEED-Messung an einer Xe-Lage auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ durchgeführt werden. Hierzu wurde die Probe auf dem Manipulator auf etwa 10 K gekühlt und dann innerhalb weniger Sekunden unter die Elektronenkanone der LEED-Apparatur transferiert. Das resultierende Beugungsbild ist in Abb. 3.4.(d) gezeigt. Im direkten Vergleich mit (c) sind zwei zusätzliche Reflexe sichtbar, die durch Pfeile markiert sind und der Xe-Lage zugeordnet werden. Die Xe-Schicht bildet demnach eine geordnete, inkommensurable Überstruktur aus. Für die Deposition von Fe auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ wurde ein Elektronenstrahlverdampfer verwendet, dessen Dampftrate von 0.2 ML/min durch das Filmwachstum von Fe auf einem W(110)-Substrat bestimmt wurde.

Kapitel 4

RASHBA-EFFEKT IN BiCu₂/Cu(111)

Der Rashba-Effekt in zweidimensionalen Systemen wird durch die Stärke der atomaren SBK der beteiligten Elemente beeinflusst. Um zusätzliche Einflüsse der strukturellen und der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche auf die Rashba-Aufspaltung zu identifizieren, ist es deshalb vorteilhaft, Modellsysteme zu vergleichen, für die dieser atomare Beitrag möglichst ähnlich ist und daher nicht als Ursache für mögliche Unterschiede in der Spinaufspaltung in Frage kommt. Zwei Systeme, die sich für einen solchen Vergleich eignen, sind die Oberflächenlegierungen BiCu₂/Cu(111) und BiAg₂/Ag(111), in denen die schweren Bi-Kerne die atomare SBK dominieren. In diesem Kapitel wird zunächst die elektronische Struktur und die Spinstruktur von BiCu₂/Cu(111) untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse mit Resultaten zu BiAg₂/Ag(111) und Au(111) verglichen.

4.1 Elektronische Struktur von BiCu₂

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur des Systems BiCu₂/Cu(111) wurden ARPES-Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 4.1 anhand der Fermifläche in (a) und der Bandstruktur entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ in (b) vorgestellt werden. Der Oberflächenzustand des sauberen Cu(111)-Substrats ist in den Spektren nicht sichtbar und es kann daher davon ausgegangen werden, dass die BiCu₂-Legierungsbildung dessen Ausbildung unterdrückt. Stattdessen sind drei neue Bänder mit negativer effektiver Masse sichtbar, die in Abb. 4.1.(b) mit E_1^- , E_1^+ und E_2^\pm bezeichnet sind. Da diese Zustände auf

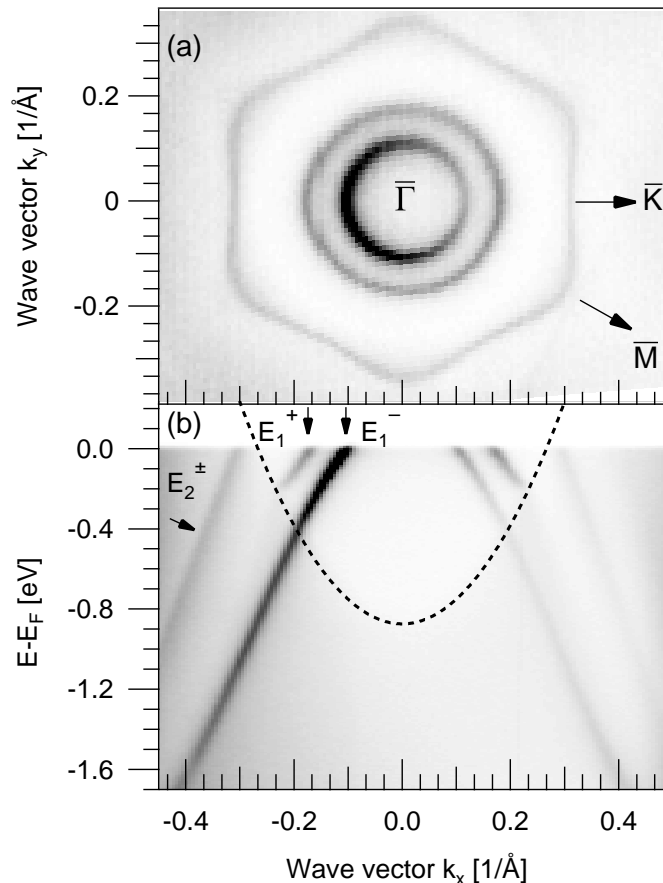


Abbildung 4.1: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren zu BiCu₂/Cu(111) [He I, $T = 50$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]: (a) zeigt die Fermifläche und (b) die Bandstruktur entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone. Die drei dispersierenden Strukturen E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm bestimmen die elektronische Struktur von BiCu₂ nahe dem Fermineiveau. Die gestrichelte Parabel in (b) repräsentiert die Kante der projizierten L -Bandlücke des Cu(111)-Substrats. [Diese Abbildung wurde bereits in [32] veröffentlicht.]

dem reinen Substrat nicht auftreten, können sie der elektronischen Struktur der Oberflächenlegierung zugeordnet werden. Die Bandzweige E_1^- und E_1^+ schneiden die Fermienergie innerhalb der projizierten Volumenbandlücke des Substrats, deren Kante durch die gestrichelte Linie in (b) hervorgehoben wird. Die entsprechenden Fermivektoren betragen $\pm 0.105(10) \text{ \AA}^{-1}$ und $\pm 0.17(1) \text{ \AA}^{-1}$. E_1^- und E_1^+ formen die beiden konzentrischen, kreisförmigen Strukturen in der Fermifläche. Es ist interessant zu beobachten, dass die

Bänder ein deutlich unterschiedliches Verhalten beim Passieren der Volumenbandkante aufweisen. Während das Band E_1^+ sehr stark an spektraler Intensität verliert, zeigt das Band E_1^- nur eine schwache Abnahme. Diese Beobachtung legt den Schluss nahe, dass der äußere Zustand $|E_1^+\rangle$ deutlich stärker mit Volumenzuständen hybridisiert und daher außerhalb der Volumenbandlücke den Charakter einer Oberflächenresonanz annimmt. Bei $\pm 0.30(1) \text{ \AA}^{-1}$ schneidet das Band E_2^\pm die Fermienergie. Die zugehörige Struktur in der Fermifläche weist klare Abweichungen von der Kreisform auf, welche für die inneren Bänder beobachtet wird, und zeigt vielmehr eine ausgeprägte hexagonale Deformation.

Die Beobachtung zweier konzentrischer Fermikonturen für die beiden inneren Bandzweige E_1^- und E_1^+ legt gemäß Abb. 2.1 eine Interpretation dieser Strukturen als Paar Rashba-aufgespaltener Bänder E_\pm mit negativer effektiver Masse nahe. Allerdings sind prinzipiell auch andere Szenarien für die Bandstruktur möglich. So ist etwa eine Verknüpfung der Bänder E_1^- und E_2^\pm oberhalb von E_F denkbar. Um weitere Informationen zur elektronischen Struktur von BiCu₂/Cu(111) zu erhalten, wurde eine *ab initio*-Berechnung unter Berücksichtigung der SBK durchgeführt.

Die berechnete Bandstruktur von BiCu₂ entlang der Hochsymmetrierichtungen der OBZ ist in Abb. 4.2 gezeigt. Gefüllte, schwarze Symbole stellen Zustände dar, deren Ortswellenfunktionen hauptsächlich in der Oberflächenlegierung lokalisiert sind. Insgesamt können vier Bänder identifiziert werden, die der elektronischen Struktur der Oberflächenlegierung zuzuordnen sind (siehe Kennzeichnung in Abb. 4.2). Hierbei sind E_3 und E_4 für den Vergleich mit den experimentellen Daten irrelevant, da sie in den unbesetzten Zuständen liegen. Für das Band E_1^\pm zeigt die Rechnung eine energetische Aufspaltung in Einklang mit dem Rashba-Modell (vgl. Gl. 2.3), woraus sich sowohl in $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - als auch in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung zwei Schnittpunkte mit der Fermienergie bei den Wellenvektoren $\pm 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ und $\pm 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ ergeben. Die resultierende Fermikontur ist demnach in beiden Fällen kreisförmig. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Die Rechnungen unterstützen demzufolge die Identifizierung der beiden Bänder E_1^- und E_1^+ in den experimentellen Daten als Bandpaar mit Rashba-Aufspaltung. Weiterhin zeigt die berechnete Bandstruktur das Band E_2^\pm , welches die Fermienergie bei größeren Wellenvektoren schneidet. Bei höheren Energien nahe $\bar{\Gamma}$ weist dieses Band eine ähnliche Aufspaltung wie E_1^\pm auf. Für Energien nahe dem Fermineveau und darunter ist diese jedoch nur noch sehr klein oder sogar gar nicht mehr klar identifizierbar. Es ergibt sich daher nur jeweils ein Schnittpunkt mit der Fermienergie entlang der beiden Hochsymmetrierichtungen. Die Fermivektoren betragen $\pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ und $\pm 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$.

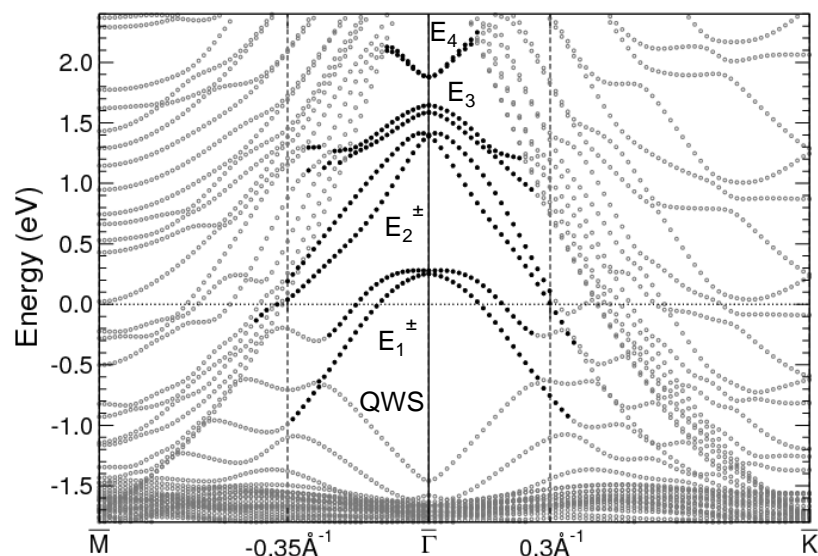


Abbildung 4.2: *Ab initio*-Berechnung der Bandstruktur von BiCu₂/Cu(111) entlang der Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone. Gefüllte, schwarze Symbole kennzeichnen Zustände mit oberflächennaher räumlicher Lokalisierung. Die vier Bänder E_1^\pm , E_2^\pm , E_3 und E_4 sind der elektronischen Struktur der Oberflächenlegierung zuzuordnen. Die vertikalen Linien zeigen den Fermivektor des Bandes E_2^\pm entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ - und $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung an. [Diese Abbildung wurde bereits in [32] veröffentlicht.]

(siehe Kennzeichnung in Abb. 4.2). Die Dispersion des Bandes E_2^\pm zeigt somit eine hexagonale Anisotropie. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den experimentellen Daten überein. Eine detaillierte Diskussion der Anisotropieeffekte in der elektronischen Struktur von BiCu₂ erfolgt in Kap. 7.3. Ein weiterer interessanter Befund der Rechnungen kann beobachtet werden, wenn man die Dispersion des Bandes QWS genauer analysiert (siehe Kennzeichnung in Abb. 4.2). Dieses Band repräsentiert einen Quantentrogzustand des in der Rechnung endlich dicken Cu-Films und kann näherungsweise als Volumenzustand aufgefasst werden. Man betrachte nun den Schnittpunktsbereich dieses Bandes mit den Zweigen E_1^+ und E_1^- : Während die Bänder QWS und E_1^- sich fast ohne Hybridisierung schneiden, ist zwischen den Bändern QWS und E_1^+ eine Hybridisierungslücke von etwa 350 meV sichtbar. Die Rechnung reproduziert also qualitativ die deutlichen Unterschiede in den Hybridisierungsstärken der Bandzweige E_1^+ und E_1^- mit den Volumenzuständen des Cu(111) Substrats, welche im Experiment beobachtet wurden.

Die spinintegrierten ARPES-Experimente zeigen, dass die elektronische Struk-

tur der Oberflächenlegierung BiCu₂ nahe dem Fermi-niveau durch drei Bänder bestimmt wird. Insbesondere legen die gemessene Bandstruktur und Fermi-fläche eine Identifizierung der beiden inneren dieser Bänder E_1^+ und E_1^- als Bandpaar mit Rashba-Aufspaltung nahe. Die Messdaten konnten mit hoher Genauigkeit und sogar in Hinblick auf kleinere Details, wie Anisotropien in der Dispersion und Hybridisierung mit Volumenzuständen, durch eine *ab-initio*-Rechnung reproduziert werden. Die Rechnung unterstützt insbesondere die Vermutung der Rashba-Aufspaltung der beiden inneren Bänder. Es zeichnet sich daher bereits vermöge der spinintegrierten Untersuchungen ab, dass die SBK, ähnlich wie in den verwandten Systemen BiAg₂ [20, 55, 54] und PbAg₂ [53, 55, 54], die elektronischen Zustände in BiCu₂ maßgeblich beeinflusst und zu einer Aufhebung der Spinentartung durch den Rashba-Effekt führt. Um die nach Gl. 2.4 vorausgesagte Spinstruktur der elektronischen Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ in BiCu₂ zu untersuchen, wurden spinaufgelöste ARPES-Experimente und weitere Berechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

4.2 Spinstruktur von BiCu₂

4.2.1 Charakterisierung und Messprozedur

Spinaufgelöste PES-Experimente unter Ausnutzung der Mott-Streuung leiden unter einer niedrigen Detektionseffizienz (siehe beispielsweise Ref. [77] und weitere Referenzen darin). So mussten auch bei den im Folgenden vorgestellten Messungen gegenüber den ARPES-Experimenten in Würzburg signifikante Einbußen von über einer Größenordnung in der Energie- und Winkelauflösung in Kauf genommen werden, um ausreichende Zählraten zu erreichen. Es war daher angezeigt, die elektronische Struktur der untersuchten Proben zunächst umfassend durch spinintegrierte Messungen mit höherer Auflösung zu charakterisieren. Dieses Vorgehen ermöglichte zudem einen direkten Vergleich mit den in Würzburg gewonnenen Daten. Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurde die Probenorientierung so gewählt, dass die $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung mit der y -Achse des Laborkoordinatensystems zusammenfiel (vgl. Abb. 3.2). In den winkelabhängigen Messungen unter Veränderung des Emissionswinkels β_e wurde somit bei Wellenvektoren entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung gemessen. Die Definition von β_e ist in Kap. 3.3.2 angegeben.

Abb. 4.3 zeigt spinintegrierte, winkelaufgelöste Spektren für BiCu₂/Cu(111). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und mit Xe I Anregung durchgeführt. Die Fermifläche in (a) und die Bandstruktur entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ in (b)

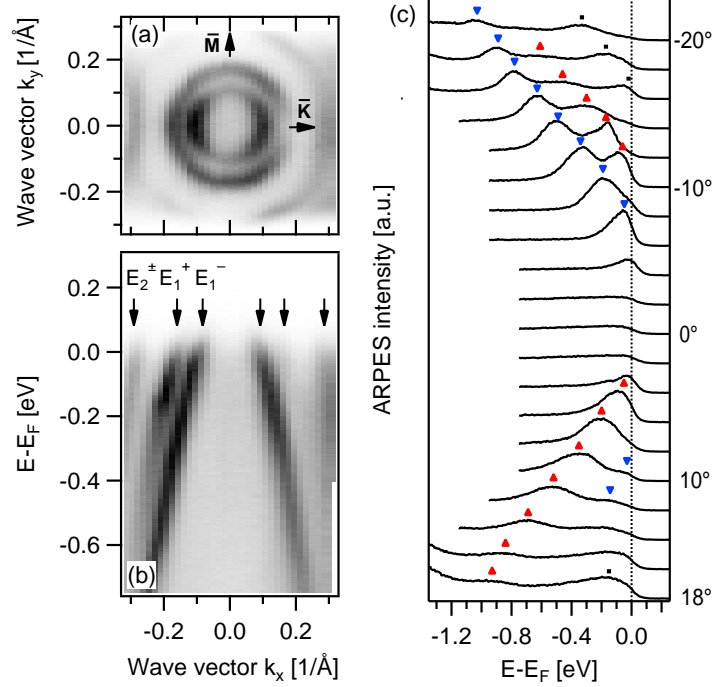


Abbildung 4.3: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren zu BiCu₂, aufgenommen am Aufbau für SARPES in Chiba [Xe I, $T = 300$ K, $\Delta E = 30$ meV]. (a) zeigt die Fermifläche und (b) die Bandstruktur entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. In (c) sind EDC-Schnitte in Abhängigkeit des Emissionswinkels β_e für den gleichen Datensatz wie in (b) dargestellt. [Diese Abbildung wurde bereits in [33] veröffentlicht.]

reproduzieren die Daten aus Kap. 4.1. Wiederum können die drei Bänder E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm identifiziert werden, welche die Fermienergie bei $\pm 0.1(2)\text{\AA}^{-1}$, $\pm 0.17(2)\text{\AA}^{-1}$ und $\pm 0.29(2)\text{\AA}^{-1}$ schneiden. Auch die zugehörigen Fermikonturen zeigen die gleichen Charakteristika wie diejenigen in Abb. 4.1: Kreisform für E_1^+ und E_1^- und hexagonale Deformation für E_2^\pm . Die Tatsache, dass sich die Dispersion der Bänder für die Photonenenergien bei He I und Xe I nicht unterscheidet, gibt einen weiteren Hinweis auf den zweidimensionalen Charakter der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$. Die EDCs in (c) für verschiedene Emissionswinkel β_e zeigen, dass die drei Bänder trotz temperaturinduzierter spektraler Verbreiterungsmechanismen aufgelöst werden. Die jeweiligen Intensitätsmaxima sind durch rote und blaue Dreieckssymbole gekennzeichnet, wobei sich die Farben auf die nach dem Rashba-Modell zu erwartenden entgegengesetzten Spinorientierungen der Bänder E_1^+ und E_1^- beziehen. Bei

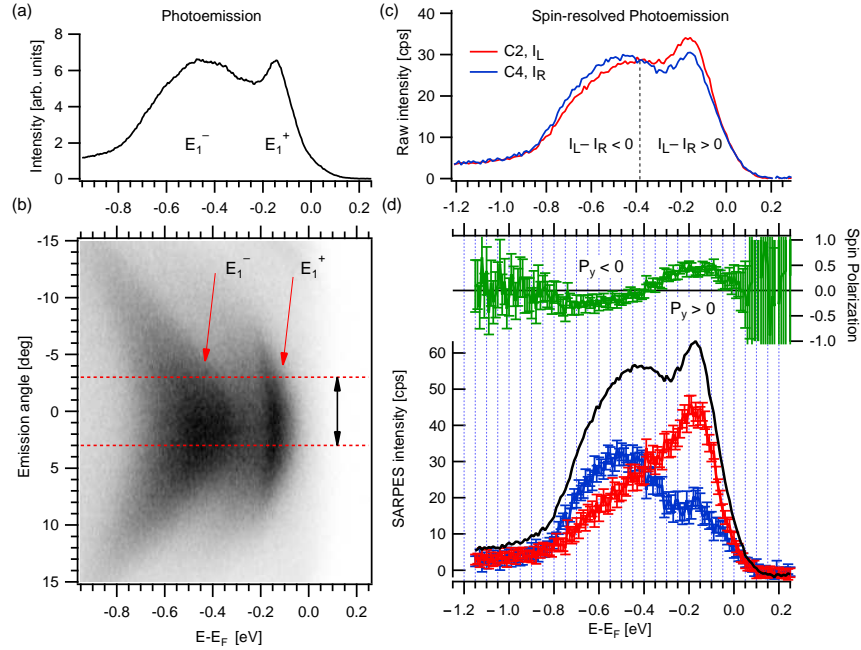


Abbildung 4.4: Beispieldaten zu BiCu₂/Cu(111) zur Veranschaulichung der Messprozedur am spinauflösenden Spektrometer. Die Spektren wurden bei $\beta_e = -11.5^\circ$ aufgenommen [Xe I, $T = 300$ K]. In (a) und (b) sind spinintegrierte Daten gezeigt [$\Delta E = 100$ meV]. Die gestrichelten roten Linien in (b) kennzeichnen das Winkelintervall von $\pm 3^\circ$, über das bei der spinaufgelösten Messung auflösungsbedingt integriert wird. Das Spektrum in (a) ergibt sich durch Winkelintegration der Daten in (b) über diesen Winkelbereich. In (c) und (d) werden spinaufgelöste Daten zu der gleichen Probe gezeigt [$\Delta E = 160$ meV]. Die Spektren in (c) zeigen die Rohdaten I_L und I_R , die mit den Channeltrons C2 und C4 nach dem Mott-Streuprozess gemessen wurden (vgl. Abb. 3.1). Aus den beiden Datensätzen in (c) ergeben sich nach Gl. 3.6 die Spinpolarisation P_y und nach Gl. 3.7 die spinaufgelösten Intensitäten I_\uparrow (rot) und I_\downarrow (blau) in (d).

größeren Winkeln ist das Band E_2^\pm sichtbar (schwarze Symbole). Man beachte, dass die Intensität des äußeren Bandzweigs E_1^+ in positiver k_x -Richtung aufgrund von Photoemissionsmatrixelementen stark unterdrückt ist. Dieser Effekt ist auch in der Fermifläche in (a) erkennbar. Im Gegensatz hierzu zeigt das innere Band E_1^- ähnliche Intensitäten entlang k_x und $-k_x$. Zusammenfassend kann eine quantitative Übereinstimmung der spinintegrierten ARPES-Datensätze aus Würzburg und Chiba konstatiert werden.

Zur Beschreibung der Messprozedur und Datenanalyse des spinaufgelösten

Experimente soll nun zunächst exemplarisch ein einzelner Datensatz genauer diskutiert werden. Abb. 4.4 zeigt hierzu spinintegrierte Daten in (a) und (b) sowie spinaufgelöste Daten in (c) und (d). Die spinintegrierte und die spinaufgelöste Messung wurden in direkter Folge an der gleichen Probe bei einem Winkel $\beta_e = -11.5^\circ$ durchgeführt. In dem winkelaufgelösten Spektrum in (b) sind die beiden Bänder E_1^+ und E_1^- zu erkennen. Das Winkelintervall von $\pm 3^\circ$ um 0° , welches durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet wird, entspricht dem Bereich, über den bei einer spinaufgelösten Messung auflösungsbedingt integriert wird. Eine Integration der Daten in (b) über diesen Winkelbereich ist in (a) aufgetragen. Das Spektrum in (a) dient als Referenz für die spinaufgelösten Messungen. In (c) sind die auf den Untergrund normierten Rohdaten I_L und I_R der beiden Channeltrons C2 und C4 gezeigt (vgl. Abb. 3.1). Die Integrationszeit zur Aufnahme dieser Daten betrug mehrere Stunden. Man erkennt, dass die beiden Spektren nicht identisch sind: Für die Intensitätsmaxima zu E_1^+ bzw. E_1^- ist $I_L > I_R$ bzw. $I_L < I_R$. Aus der Summe der Spektren in (c) ergibt sich die Gesamtintensität I_{tot} , die in (d) aufgetragen ist (schwarze Linie). Die Linienform des Spektrums I_{tot} ist in Übereinstimmung mit dem spinintegrierten Spektrum in (a), was die korrekte Kalibrierung des Spektrometers bestätigt. Die aus den Daten in (c) nach Gl. 3.6 berechnete Spinpolarisation P_y ist im oberen Abschnitt von (d) gezeigt. Verfolgt man P_y von der Fermienergie zu steigenden Bindungsenergien, so findet man zunächst positive Werte, dann einen Vorzeichenwechsel bei etwa -400 meV und schließlich negative Werte. Im unteren Abschnitt von (d) sind die nach Gl. 3.7 berechneten Spektren I_\uparrow und I_\downarrow gezeigt. Für I_\downarrow findet man ein Intensitätsmaximum bei der Bindungsenergie des Bands E_1^- und entsprechend für I_\uparrow und E_1^+ . Die spinaufgelösten Daten zeigen somit, dass die beiden spektralen Strukturen E_1^+ und E_1^- entlang k_x eine entgegengesetzte Spinpolarisation P_y haben. Diese Beobachtung entspricht der Vorhersage des Rashba-Modells.

Schätzt man die Linienbreiten der spektralen Strukturen in Abb. 4.4 ab, so findet man, dass diese die nominelle Energieauflösung der Messungen deutlich übersteigen. Die Ursache für diese Verbreiterung besteht in endlichen Winkelauflösung senkrecht zur Spaltebene. Eine detaillierte Beschreibung der Verbreiterungsmechanismen in EDCs dispergierender spektraler Strukturen, die sich durch endliche Winkelauflösungen ergeben, findet sich in Ref. [71]. Die Winkelauflösung senkrecht zur Spaltebene wird maßgeblich durch den Eintrittsspalt bestimmt und betrug in den vorliegenden Messungen $\gtrsim 2^\circ$.

4.2.2 Messung der Spinpolarisation

Abb. 4.5 zeigt Messungen der Spinpolarisation P_y in Abhängigkeit von β_e . Es werden zunächst die Spektren bei negativen Emissionswinkeln in (a) betrachtet. Hier findet man in allen Spektren eine positive Spinpolarisation $P_y > 0$ bei niedrigen Bindungsenergien und eine negative Spinpolarisation $P_y < 0$ bei hohen Bindungsenergien. Die beiden Bereiche können, analog zu der genaueren Beschreibung in Kap. 4.2.1, den Bändern E_1^+ ($P_y > 0$) und E_1^- ($P_y < 0$) zugeordnet werden. Mit steigenden Winkeln $|\beta_e|$ verschieben sich die spektralen Strukturen zu höheren Bindungsenergien. Dies ist in Übereinstimmung mit der negativen effektiven Masse m^* der Bänder E_1^+ und E_1^- . Abb. 4.5.(b) zeigt Messungen der Spinpolarisation bei positiven Emissionswinkeln. Die beiden unteren Spektren in (b) wurden wie die Daten in (a) durch Anregung mit der Xe I Linie gewonnen. In diesen Datensätzen ist lediglich ein Energiebereich mit $P_y > 0$ sichtbar, jedoch kein Vorzeichenwechsel und kein Bereich mit $P_y < 0$. Der Vergleich mit den spinintegrierten Daten in Abb. 4.3 zeigt, dass diese Beobachtung auf die spektrale Unterdrückung des Bands E_1^+ bei $\beta_e > 0$ zurückzuführen ist. Die gemessene Spinpolarisation $P_y > 0$ ist demgemäß dem Band E_1^- zuzuordnen. Zur Bestimmung der Spinpolarisation des Bands E_1^+ wurden weitere Experimente durchgeführt, in denen die He I Linie zur Anregung diente. Durch diesen Wechsel der Anregungsenergie besteht die Möglichkeit, die Photoemissionsmatrixelemente zu verändern und so die spektrale Unterdrückung des Bands E_1^+ zu umgehen. Man beachte, dass nun bei gleichen Emissionswinkeln, auf Grund der erhöhten Photonenenergie, bei größeren Wellenvektoren k_x gemessen wird (siehe Gl. 3.3). In den oberen beiden Spektren in (b) ist tatsächlich der erwartete Vorzeichenwechsel in P_y erkennbar. Der Verlauf von P_y ähnelt den Spektren bei negativen Winkeln, wobei jedoch das Vorzeichen von P_y vertauscht ist: Bei hohen Bindungsenergien ist nun $P_y > 0$ und bei niedrigen Bindungsenergien ist $P_y < 0$. Zusammenfassend erlauben die Messungen der Spinpolarisation die folgenden Schlussfolgerungen: (i) Für die spektralen Strukturen der Bänder E_1^+ und E_1^- ist bei konstantem Wellenvektor k_x die Spinpolarisation entlang der y -Achse entgegengesetzt. (ii) Unter Wechsel des Vorzeichens des Wellenvektors k_x wechselt sich für beide Bänder auch das Vorzeichen der Spinpolarisation P_y . Beide Befunde weisen direkt auf die Rashba-Aufspaltung der Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ hin.

Für eine weitergehende Dateninterpretation der spinaufgelösten Messungen muss zunächst der Zusammenhang zwischen der gemessenen Spinpolarisation P_y und der intrinsischen Spinpolarisation der Zustände $|E_1^-\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ diskutiert werden. In der aktuellen Literatur zur SARPES an Oberflächen-

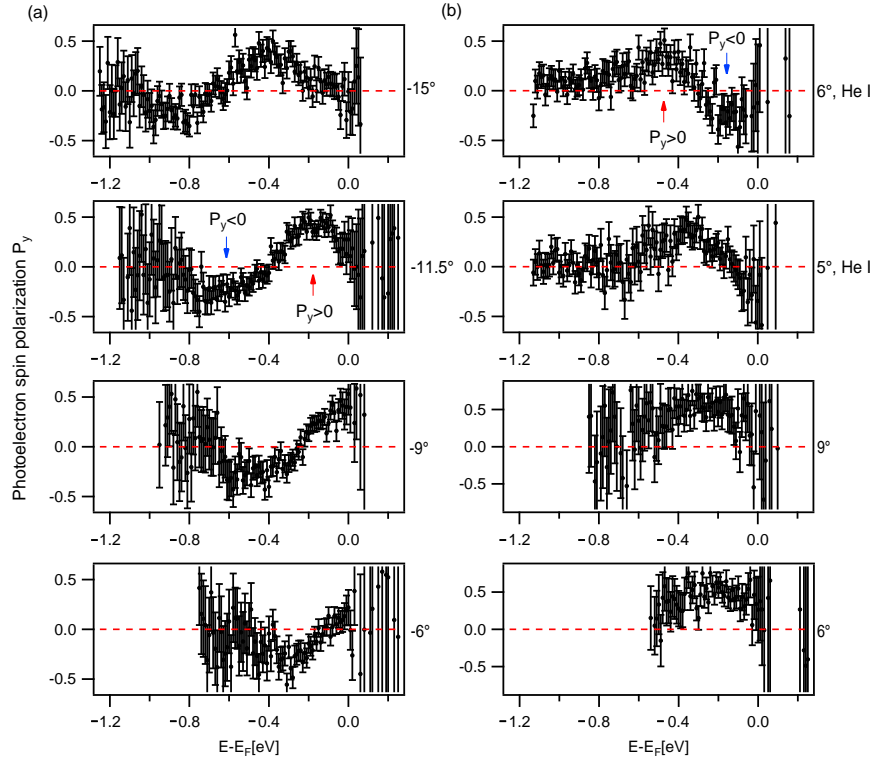


Abbildung 4.5: Messungen der Spinpolarisation P_y an BiCu₂ für EDCs bei verschiedenen Emissionswinkeln β_e entlang der k_x -Achse ($\bar{\Gamma}\bar{K}$) [$T = 300$ K]. Die Daten in (a) wurden mit Xe I Anregung und einer Energieauflösung $\Delta E = 160$ meV aufgenommen. Die beiden oberen Spektren in (b) wurden mit He I ($\Delta E = 160$ meV) und die beiden unteren mit Xe I ($\Delta E = 100$ meV) gemessen.

zuständen wird die gemessene Spinpolarisation meist direkt mit der intrinsischen Spinpolarisation identifiziert. In einer theoretischen Arbeit zur Au(111)-Oberfläche wird jedoch darauf hingewiesen, dass insbesondere eine quantitative Übereinstimmung der beiden Größen prinzipiell nur für spezielle experimentelle Geometrien besteht [41]. Im Folgenden sollen auf Basis der genannten Arbeit Schlüsse für die hier vorgestellten Experimente gezogen werden, wobei angenommen wird, dass die Ergebnisse qualitativ auf das System BiCu₂ übertragen werden können. Hierzu wird wie in [41] davon ausgegangen, dass die Spinpolarisation der Anfangszustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ dem Rashba-Modell folgt. Ein wesentliches Ergebnis der Analyse in [41] ist, dass, für Messungen bei Wellenvektoren auf der Spiegelachse (hier $\bar{\Gamma}\bar{K}$), der Spinpolarisationsvektor der Photoelektronen parallel oder antiparallel zu

dem des Anfangszustands ist. Der Photoemissionsprozess kann also für diese Geometrie keine Rotation der Spinorientierung hervorrufen. Ist das anregende Licht unpolarisiert, so ist die Spinorientierung der Photoelektronen parallel zu der des Anfangszustands ausgerichtet, wobei im Allgemeinen keine Übereinstimmung des absoluten Betrags gegeben ist. Eine antiparallele Ausrichtung ist möglich für s -polarisiertes Licht, dessen Polarisationsvektor in der y -Achse liegt, also parallel zum Spin des Anfangszustands. In den vorgestellten Messungen wurde entlang der Spiegelachse $\bar{\Gamma}\bar{K}$ gemessen. Weiterhin wurden ein vollständig unpolarisierte (He) und eine teilweise s -polarisierte (Xe) Lichtquelle verwendet. Für den ersten Fall wird eine parallele Ausrichtung des Spins des Photoelektron und des Anfangszustand vorhergesagt. Im zweiten Fall wäre nach [41] bei einem hohen Polarisationsgrad des Lichts eine antiparallele Ausrichtung möglich. Allerdings belegen die Daten, die in Abb. 4.5 und im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigt werden, dass die Photoelektronen für beide Lichtquellen die gleiche Spinorientierung haben. Diese Beobachtung schließt eine antiparallele Ausrichtung durch den Photoemissionsprozess im Fall der Xe-Anregung aus. Folgt man der Analyse in Ref. [41], ist zusammenfassend davon auszugehen, dass die in den vorliegenden Experimenten bestimmte Spinorientierung der Photoelektronen mit derjenigen der Anfangszustände übereinstimmt, während jedoch eine quantitative Bestimmung des Betrags der Spinpolarisation der Anfangszustände nicht möglich ist. Diese Schlussfolgerung wird im weiteren Verlauf durch eine *ab initio*-Rechnung gestützt, in der die gleiche Spinorientierung gefunden wird wie in den Messungen.

4.2.3 Spinaufgelöste Bandstruktur

Um die Spinstruktur von BiCu₂ zu bestimmen werden in Abb. 4.6.(a) und (b) die spinaufgelösten Spektren I_{\uparrow} (rot) und I_{\downarrow} (blau) in Abhängigkeit von β_e betrachtet, die sich nach Gl. 3.7 aus der Spinpolarisation P_y und der Gesamtintensität I_{tot} ergeben. Intensitätsmaxima sind durch Striche markiert. Bei negativen Emissionswinkeln in (a) sind für $|\beta_e| \geq 8^\circ$ Maxima in I_{\uparrow} und I_{\downarrow} erkennbar, die jeweils in Energie separiert sind und den Zuständen $|E_1^-\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ zugeordnet werden. Mit steigenden Emissionswinkeln verschieben die Maxima zu höheren Bindungsenergien. In den Spektren für $|\beta_e| \geq 15^\circ$ sind bei niedrigen Bindungsenergien auch schwache spektrale Strukturen des Zustands $|E_2^\pm\rangle$ sichtbar (schwarze Markierung). Allerdings reicht die Datenqualität nicht für eine genauere Analyse der Spinpolarisation dieses Zustands aus. Bei positiven Emissionswinkeln ist in den mit Xe I aufgenommenen Spektren lediglich ein Maximum in I_{\uparrow} sichtbar. Dies ist in Übereinstimmung

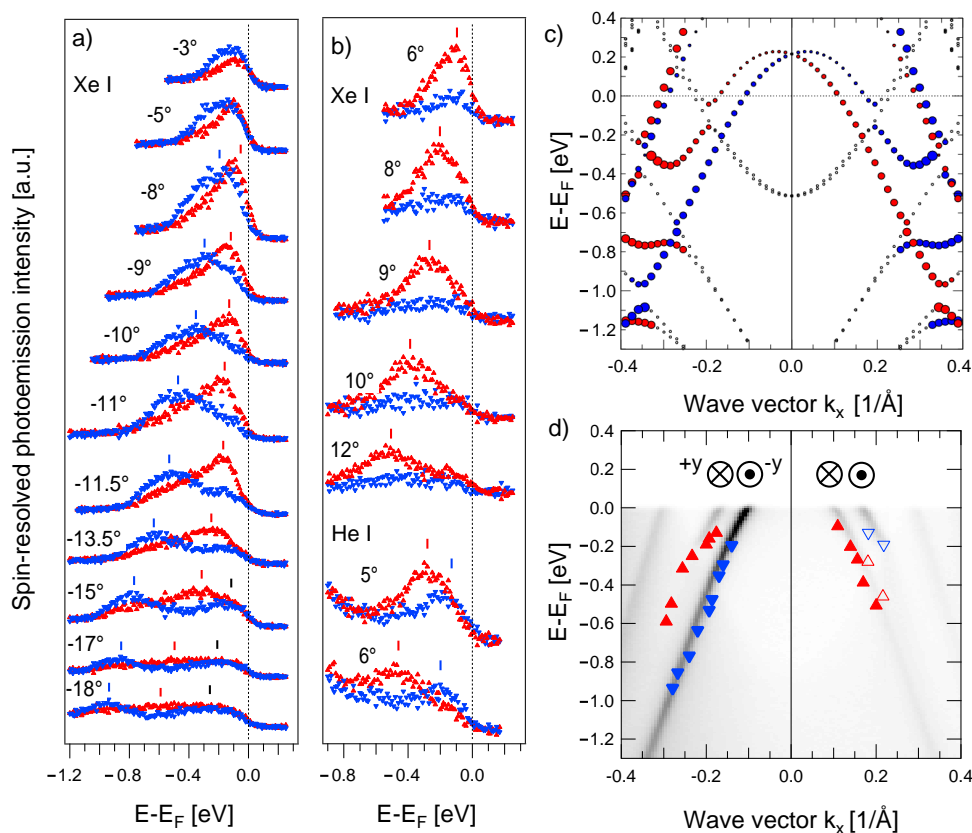


Abbildung 4.6: Spinaufgelöste elektronische Struktur von BiCu₂ [$T = 300$ K]. In (a) und (b) werden die spinaufgelösten Spektren I_{\uparrow} (rot) und I_{\downarrow} (blau) für unterschiedliche Emissionswinkel β_e gezeigt. Die Anregungsenergien sind jeweils angegeben. Die Daten wurden bei Energieauflösungen ΔE von 160 meV in (a) sowie von 160 meV (He I) und 100 meV (Xe I) in (b) aufgenommen. In (c) wird das Ergebnis einer *ab initio*-Berechnung der spinaufgelösten elektronischen Struktur dargestellt. Zum direkten Vergleich mit der Rechnung zeigt (d) die hochauflösten ARPES-Daten aus Abb. 4.1. Zusätzlich sind die Positionen der Intensitätsmaxima eingezeichnet, die aus den Daten in (a) und (b) bestimmt wurden. Die Spinquantisierungsachse in allen Graphen ist die y -Achse, wobei rote (blaue) Symbole $P_y > 0$ ($P_y < 0$) repräsentieren. In (d) kennzeichnen gefüllte (leere) Symbole Datenpunkte, die durch Anregung mit Xe I (He I) gewonnen wurden. [Diese Abbildung wurde bereits in [33] veröffentlicht.]

mit der ausschließlich positiven Spinpolarisation, die bei diesen Messeinstellungen gefunden wurde (vgl. Abb. 4.5). Ein Wechsel der Anregungsenergien

zu He I ermöglicht die Beobachtung eines weiteren Intensitätsmaximums in I_{\downarrow} , wie die unteren Spektren in (b) belegen. Die spinaufgelösten Daten aus (a) und (b) sind in Abb. 4.6.(d) zusammengefasst und werden zusätzlich mit den hochaufgelösten, spinintegrierten Messungen aus Kap. 4.1 verglichen. Die Intensitätsmaxima, welche aus den Spektren I_{\uparrow} bzw. I_{\downarrow} bestimmt wurden, sind als rote bzw. blaue Datenpunkte eingezeichnet und mit dem ARPES-Spektrum aus Abb. 4.1 unterlegt. Die hohe Übereinstimmung der beiden Datensätze bestätigt nochmals die korrekte Assoziation der spinpolarisierten spektralen Strukturen mit den Zuständen $|E_1^-\rangle$ und $|E_1^+\rangle$. In (d) ist weiterhin die Spinorientierung der Bänder in y -Richtung ($P_y > 0$, rot) bzw. $-y$ -Richtung ($P_y < 0$, blau) schematisch angedeutet. Die gemessene Spinorientierung stimmt mit der Vorhersage des Rashba-Modells in Gl. 2.4 überein. Demzufolge belegen die Daten in Abb. 4.6 die Rashba-Aufspaltung des Zustands $|E_1^{\pm}\rangle$. Insbesondere ist die Spinorientierung für das Band E_1^- gegen den Uhrzeigersinn und für das Band E_1^+ im Uhrzeigersinn ausgerichtet. Aus dieser Beobachtung ergibt sich durch den Vergleich mit Abb. 2.1 ein negativer Rashba-Parameter. Um die experimentellen Ergebnisse zu untermauern, wurde eine *ab initio*-Berechnung der Spinpolarisation der Zustände $|E_1^-\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Abb. 4.6.(c) gezeigt. Die Farbe der Symbole bezieht sich in gleicher Weise wie in den Darstellungen der experimentellen Daten auf die Spinpolarisation entlang der y -Achse, wobei also rot (blau) für $P_y > 0$ ($P_y < 0$) steht. Der Vergleich mit (d) zeigt, dass die berechnete Spinorientierung mit der gemessenen übereinstimmt. Auch die Rechnung belegt demzufolge die Rashba-Aufspaltung des Zustands $|E_1^{\pm}\rangle$ und findet insbesondere, wie das Experiment, einen negativen Rashba-Parameter. Neben den vorgestellten Daten zu der Komponente P_y der Spinpolarisation wurde auch die Komponente P_z senkrecht zur Oberfläche gemessen. In diesen Messungen wurde keine signifikante Spinpolarisation gefunden. Wie in Kap. 7 genauer beschrieben wird, muss P_z entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ aus Symmetriegründen verschwinden. Die Ergebnisse dieses Kapitels zu dem System BiCu₂ sind in Übereinstimmung mit SARPES-Experimenten an den isostrukturellen Oberflächenlegierungen BiAg₂ und PbAg₂, die ebenfalls eine Spinpolarisation des Zustands $|E_1^{\pm}\rangle$ in Einklang mit dem Rashba-Modell belegen [55].

4.3 Rashba-Parameter

4.3.1 Quantitative Analyse

Die experimentellen Ergebnisse, die in den vorangegangenen Abschnitten präsentiert wurden, belegen in Übereinstimmung mit der Theorie die Spinaufspaltung des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in der Oberflächenlegierung BiCu₂. Für eine quantitative Bestimmung der Größe der Aufspaltung ist eine genauere Analyse der Dispersion des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ nötig. Insbesondere ist zu überprüfen, ob und in welchem Energiebereich die Dispersion durch das Rashba-Modell in Gl. 2.3 beschrieben wird. In Kap. 4.1 wurde bereits die qualitative Beobachtung gemacht, dass der Zustand $|E_1^+\rangle$ an der Kante der projizierten Volumenbandlücke mit Volumenzuständen hybridisiert. Da derartige Effekte nicht durch das Rashba-Modell erfasst werden, ist mit Abweichungen von Gl. 2.3 zu rechnen.

In Abb. 4.7.(a) und (b) sind Ausschnitte aus dem ARPES-Datensatz in Abb. 4.1 gezeigt, um die Dispersion der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ nahe dem Fermi-niveau genauer zu untersuchen. Die eingezeichneten Datenpunkte in (a) und (b) markieren Maxima in der Photoemissionsintensität, die durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs gewonnen wurden. Diese Datenpunkte erlauben es, die Wellenvektoraufspaltung k_0 der Bänder E_1^+ und E_1^- als Funktion der Energie zu bestimmen. Das Rashba-Modell sagt voraus, dass k_0 unabhängig von der Energie und demnach konstant ist (vgl. Gl. 2.5). Eine entsprechende Auftragung von k_0 ist in Abb. 4.7.(c) gezeigt. Die Daten belegen, dass k_0 zwischen 0 meV und -120 meV innerhalb der experimentellen Genauigkeit konstant ist, wobei möglicherweise nahe dem Fermi-niveau minimale Abweichungen auftreten. Der entsprechende Energiebereich ist in (c) durch I gekennzeichnet. Für größere Bindungsenergien ergeben sich signifikante Abweichungen und die Aufspaltung vergrößert sich zunächst als Funktion der Energie (Bereich II). Unterhalb von -180 meV tritt kein weiterer Anstieg von k_0 auf und stattdessen deutet sich eine Verringerung an (Bereich III). Es ist also festzustellen, dass eine im Rahmen der experimentellen Genauigkeit exakte, quantitative Beschreibung der Spinaufspaltung der Bänder E_1^+ und E_1^- durch das Rashba-Modell nur in dem Energiebereich I gegeben ist.

Ein naheliegender Erklärungsansatz für die Abweichungen von der konstanten Aufspaltung in den Bereichen II und III ist die oben bereits angesprochene Hybridisierung des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ mit Volumenzuständen, die durch die Nähe des Bands E_1^+ zur Kante der projizierten L -Bandlücke ermöglicht wird und die die Dispersion des Bands E_1^+ beeinflusst. Um diese Erklärung

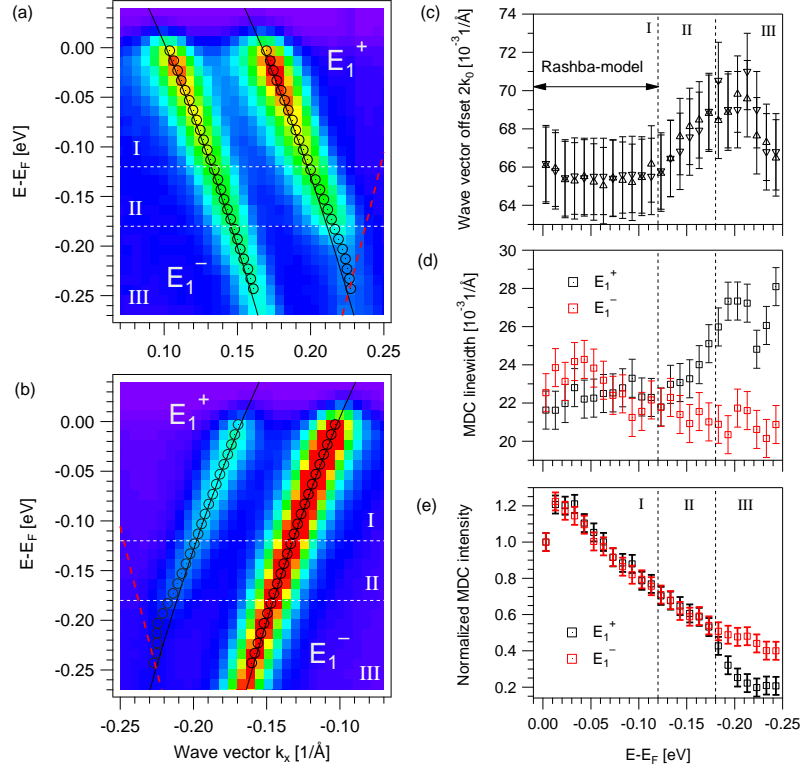


Abbildung 4.7: Quantitative Analyse der Dispersion und der spektralen Merkmale des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu_2 . In (a) und (b) werden jeweils Ausschnitte aus dem Datensatz in Abb. 4.1 gezeigt. Die Datenpunkte kennzeichnen Intensitätsmaxima, die durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs gewonnen wurden. Das betrachtete Energieintervall ist in drei Bereiche eingeteilt, die durch gestrichelte Linien voneinander getrennt sind. Die durchgezogenen Kurven resultieren aus einer Anpassung von Gl. 2.3 an die Datenpunkte im Energiebereich I. Die rote Kurve in (a) und (b) repräsentiert die Kante der projizierten L -Bandlücke des Substrats. In (c) ist die Wellenvektoraufspaltung k_0 , in (d) die MDC-Linienbreite und in (e) die MDC-Intensität gegen die Energie aufgetragen. Die Werte in (c) [(d) und (e)] wurden aus der Lorentzprofilanpassung an die Daten in (a) und (b) [(a)] gewonnen. Die Intensitäten für die Bänder E_1^+ und E_1^- wurden jeweils auf den Wert bei E_F normiert.

zu untermauern, werden die spektralen Merkmale des Zustands $|E_1^+\rangle$ genauer untersucht, auf die sich die Hybridisierung ebenfalls auswirken sollte. In Abb. 4.7.(d) und (e) sind hierzu jeweils die Linienbreiten und die normierten Intensitäten der an die Messdaten in (a) angepassten Lorentzprofile aufgetragen. Die Linienbreiten der Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ sind im Bereich I

von ähnlicher Größe und weitgehend konstant. Für $|E_1^- \rangle$ sind in den Bereichen II und III keine starken Modifikationen der Linienbreite zu erkennen. Demgegenüber erhöht sich die Linienbreite des Zustands $|E_1^+ \rangle$ zunächst im Bereich II und bleibt dann im Bereich III konstant auf einem deutlich höheren Wert als die Linienbreite des Zustands $|E_1^- \rangle$. Die normalisierten Intensitäten der beiden Zustände in (e) zeigen in den Bereichen I und II die gleiche Energieabhängigkeit. Im Bereich III ergibt sich für den Zustand $|E_1^+ \rangle$ jedoch eine deutlich stärkere Abnahme als für den Zustand $|E_1^- \rangle$. Derartige Modifikationen der spektralen Merkmale sind bekannte Anzeichen für eine Hybridisierung mit Volumenzuständen und ergeben sich aus einhergehenden Veränderungen der Lebensdauer und der räumlichen Lokalisierung des Zustands $|E_1^+ \rangle$ (siehe Refs. [90, 91]). Da die Aufspaltung k_0 bei den gleichen Energien wie die Linienbreite und die Intensität charakteristische Änderungen in der Energieabhängigkeit zeigt, ist von einer gemeinsamen Ursache für diese Effekte auszugehen. Die Abweichungen vom Rashba-Modell bei niedrigeren Energien sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Hybridisierung des Zustands $|E_1^+ \rangle$ mit Volumenzuständen zurückzuführen.

Die detaillierte Analyse in Abb. 4.7 lässt den wichtigen Schluss zu, dass die Spinaufspaltung der Zustände $|E_1^\pm \rangle$ innerhalb des Energiebereichs I in sehr guter Näherung durch das Rashba-Modell beschrieben wird. In Abb. 4.7.(a) und (b) ist eine numerische Anpassung von Gl. 2.3 an die Datenpunkte im Bereich I als durchgezogene Kurve eingezeichnet (Methode der kleinsten Quadrate). Hieraus ergibt sich für den Betrag des Rashba-Parameters: $|\alpha| = 0.85(3) \text{ eV\AA}$. Die weiteren Parameter der Anpassung sind die effektive Masse $m^* = 0.29(2)m_e$ und die Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt $E_B = 224(10) \text{ meV}$. Hierbei ist zu beachten, dass anders als beispielsweise für Au(111) im vorliegenden Fall nur ein begrenzter Wellenvektorbereich für die Anpassung zur Verfügung steht. Insbesondere ist die Bindungsenergie E_B für BiCu₂ nicht mit ARPES zugänglich, sodass diese als freier Parameter behandelt werden muss. Die Bestimmung von $|\alpha|$ ist daher mit höheren Ungenauigkeiten behaftet. Allerdings kann ein Vergleich mit Daten angestellt werden, die mit Rastersondenspektroskopie (STS, *scanning tunneling spectroscopy*) gewonnen wurden. Diese Methode erlaubt es das Bandmaximum E_{max} des Bands E_1^+ experimentell zu bestimmen [92] (vgl. 2.2). In Ref. [93] wird für den Zustand $|E_1^+ \rangle$ in BiCu₂ der Wert $E_{max} = 230 \text{ meV}$ angegeben. Aus den Parametern, die aus den ARPES-Daten in Abb. 4.7 bestimmt wurden, ergibt sich $E_{max} = 238(10) \text{ meV}$. Die Werte sind in hervorragender Übereinstimmung und untermauern die Vertrauenswürdigkeit des bestimmten Rashba-Parameters.

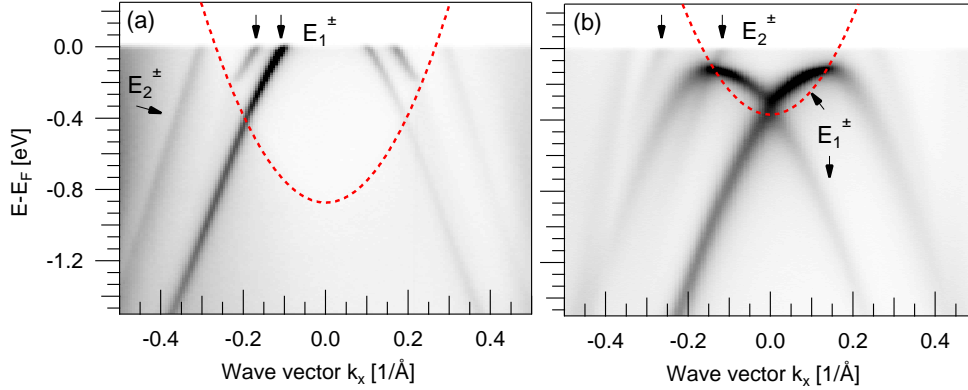


Abbildung 4.8: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung für die isostrukturellen Oberflächenlegierungen BiCu₂/Cu(111) in (a) und an BiAg₂/Ag(111) in (b) [He I, $T = 50$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Die Bänder E_1^\pm und E_2^\pm sind gekennzeichnet. Die gestrichelten Parabeln repräsentieren die Kante der projizierten L -Bandlücke des jeweiligen Substrats. [Diese Abbildung wurde bereits in [32] veröffentlicht.]

4.3.2 Vergleich mit BiAg₂ und Au(111)

In Abb. 4.8 werden die gemessenen Bandstrukturen der Oberflächenlegierungen BiCu₂ in (a) und BiAg₂ in (b) gegenübergestellt. Die Bänder E_1^\pm und E_2^\pm sind jeweils bezeichnet und die Kanten der projizierten Volumenbandlücke sind durch gestrichelte Linien eingezeichnet. Für BiAg₂ ist das Band E_1^\pm vollständig besetzt, sodass die Rashba-Aufspaltung direkt sichtbar ist. Man erkennt bereits anhand der Spektren in Abb. 4.8, dass die Rashba-Aufspaltung in BiAg₂ gegenüber derjenigen in BiCu₂ deutlich erhöht ist. Eine quantitative Analyse bestätigt diese Beobachtung. In Tab. 4.1 sind die experimentell bestimmten Dispersionsparameter für BiCu₂ und BiAg₂ zusammengefasst. Die Werte für BiCu₂ wurden aus Messungen an fünf verschiedenen Proben bestimmt. Die Fehlerangaben stellen den ermittelten Standardfehler dar. Die Angaben für BiAg₂ beruhen auf dem Spektrum in Abb. 4.8 und sind in guter Übereinstimmung mit vorherigen Messungen [20]. Die Fehler wurden aus der Anpassung von Gl. 2.3 an die Daten abgeschätzt. Zusätzlich zu den experimentellen Werten sind in Tab. 4.1 die berechneten Parameter aufgeführt [32]. Weiterhin sind die experimentell bestimmten Werte für den Oberflächenzustand von Au(111) angegeben [31].

Vergleicht man die Beträge der Rashba-Parameter der beiden Oberflächen-

	$ \alpha $ [eVÅ]	k_0 [Å ⁻¹]	E_0 [eVÅ]	m^*/m_e	E_B [meV]
BiCu ₂					
experiment	0.84(3)	0.033(1)	14(1)	0.30(2)	225(12)
theory	0.62	0.028	9	-0.35	280
BiAg ₂					
experiment	3.28(20)	0.14(1)	216(20)	-0.35(5)	-332(20)
theory	2.31	0.13	185	-0.43	-240
Au(111)					
experiment	0.35	0.012	2	0.26	-479

Tabelle 4.1: Experimentelle und berechnete Parameter zur Rashba-Aufspaltung des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in den Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂. Die theoretischen Werte zu BiCu₂ und BiAg₂ wurden aus Ref. [32] übernommen. Zusätzlich sind die experimentell bestimmten Werte für den Oberflächenzustand von Au(111) aus Ref. [31] angegeben.

legierungen, so findet man:

$$|\alpha_{Cu}| \approx \frac{1}{4} \cdot |\alpha_{Ag}|. \quad (4.1)$$

Die Rashba-Aufspaltung des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ ist in BiAg₂ also deutlich größer als in BiCu₂. Trotz der hohen Ähnlichkeit der beteiligten Elemente und in der atomaren Struktur besteht demnach die Möglichkeit, durch den Substratwechsel signifikante Variationen in der Stärke der Rashba-Kopplung hervorzurufen.

Die spinaufgelösten Messungen aus Kap. 4.2 lassen weiterhin eine Bestimmung des Vorzeichens des Rashba-Parameters zu, das nach Gl. 2.4 die Spinorientierung der aufgespaltenen Zustände beeinflusst. Für BiCu₂ ergibt sich ein negativer Rashba-Parameter. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Oberflächenzustand von Au(111), für den ein positives Vorzeichen gefunden wurde [39]. Es gilt also:

$$\frac{\alpha_{Cu}}{|\alpha_{Cu}|} = -1 = -\frac{\alpha_{Au(111)}}{|\alpha_{Au(111)}|}. \quad (4.2)$$

Laut Ref. [77] wurden in der Gruppe von Prof. Jürg Osterwalder (Zürich) für die Oberflächenlegierung BiAg₂ analoge Ergebnisse zu Gl. 4.2 erzielt. In *ab initio*-Rechnungen wurde ebenfalls ein negativer Rashba-Parameter für BiAg₂ gefunden [33].

Die Gleichungen 4.1 und 4.2 fassen die zentralen experimentellen Ergebnisse dieses Kapitels zusammen. Beide Resultate konnten durch eine *ab initio*-Rechnung bestätigt werden.

4.3.3 Modell für den Rashba-Parameter

Im Folgenden wird ein einfaches mikroskopisches Modell zur Interpretation der experimentellen und theoretischen Ergebnisse vorgestellt. Das Modell beruht auf den theoretischen Vorarbeiten in [47] und [48]. Es wird angenommen, dass sich die Zustände $|E_1^\pm\rangle$ in einem Potential $V(\mathbf{r}) = V(z)V(x, y)$ bewegen und zusätzlich $V(x, y) = \text{const.}$ gilt. Für die Ortswellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | E_1^\pm \rangle = \langle z | E_1^\pm \rangle \langle \mathbf{r}_\parallel | E_1^\pm \rangle$ gilt dann $\Psi(\mathbf{r}) = \phi(z) \exp(i\mathbf{k}_\parallel \mathbf{r}_\parallel)$. Betrachtet man nun die Spin-Bahn-Kopplung H_{SOC} als Störoperator, so erhält man durch Auswertung des Erwartungswertes $\langle \Psi | H_{SOC} | \Psi \rangle$ den folgenden Ausdruck für den Rashba-Parameter [48]: $\alpha = \frac{2}{c^2} \int dz \frac{\partial V}{\partial z} |\phi(z)|^2$. Aus vorangegangenen Arbeiten auf der Basis von *ab initio*-Rechnungen ist bekannt, dass der Rashba-Effekt einen ausgeprägt lokalen Charakter hat [47]. Die Größe von α wird demnach, bei gegebener Wellenfunktion, innerhalb eines kleinen Bereiches ($\sim 0.2 \text{ \AA}$) um die atomaren Kerne bestimmt, da dort der Gradient $\partial V / \partial z$ besonders groß wird. In dem Ausdruck für α kann daher der Potentialgradient in guter Näherung durch den atomaren Gradienten $\partial V_{at} / \partial z$ ersetzt werden. $\partial V_{at} / \partial z$ ist dann eine anti-symmetrische Funktion um den Kern bei $z = 0$, d.h. auf Grund von $V_{at}(z) = V_{at}(-z)$ gilt $\partial V_{at} / \partial z(z) = -\partial V_{at} / \partial z(-z)$. Damit ergibt sich unmittelbar, dass α für Wellenfunktionen mit symmetrischem Betragsquadrat $|\phi(z)|^2$ verschwindet. Für eine endliche Rashba-Aufspaltung ist also eine Asymmetrie in der Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ nötig, die erst durch den Symmetriebruch an der Oberfläche ermöglicht wird. Der Ausdruck für α beinhaltet daher implizit die Notwendigkeit der Aufhebung der Inversionssymmetrie entlang z , um die Spinentartung aufzuheben. Man beachte, dass eine Asymmetrie in $|\phi(z)|^2$ formal äquivalent zu einer Vermischung von Orbitalen verschiedener Drehimpuls-Quantenzahlen l ist [47]: Während beispielsweise für reine s - oder p_z -Orbitale $|\phi(z)|^2$ symmetrisch ist, ergibt sich für eine Wellenfunktion, die aus beiden Orbitalen zusammengesetzt ist, eine Asymmetrie entlang z .

Der Bruch der Inversionssymmetrie geschieht durch die Abfolge *Substrat - Adsorbat - Vakuum*, die eine asymmetrische Modulation des Potentialprofils entlang z hervorruft. Das Gesamtpotential V kann als Superposition $V = V_{at} + V_{int}$ des atomaren Potentials V_{at} und eines interatomaren Potentials V_{int} aufgefasst werden. V_{int} beschreibt hierbei die Einflüsse der Oberflächenbarriere und der chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Substrat, al-

so insbesondere den Symmetriebruch entlang der Oberflächennormalen. Die Asymmetrie in $|\phi(z)|^2$ wird also ausschließlich durch V_{int} hervorgerufen. Der Ausdruck für den Rashba-Parameter kann demnach folgendermaßen präzisiert werden:

$$\alpha = \frac{2}{c^2} \int dz \frac{\partial V_{at}}{\partial z} |\phi_A(z)[V_{int}]|^2. \quad (4.3)$$

Hierbei bezeichnet $|\phi_A(z)|^2$ den asymmetrischen Anteil von $|\phi(z)|^2$, der ausschließlich durch die Form von V_{int} bestimmt wird. Der Einfluss des Potentials V auf α besteht so aus zwei separaten Beiträgen: Der atomare Anteil V_{at} liefert einen großen Potentialgradienten und der interatomare Anteil V_{int} induziert eine Asymmetrie in der Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$. Der Ausdruck für den Rashba-Parameter in Gl. 4.3 wurde in ähnlicher Form auch durch ein *Tight-Binding*-Modell hergeleitet [43]. Gl. 4.3 stellt die Basis für die folgende Diskussion dar.

4.3.4 Interpretation der experimentellen Ergebnisse

Es soll nun zunächst die experimentelle Beobachtung der deutlich unterschiedlichen Rashba-Parameter in BiCu₂ und BiAg₂ analysiert werden (siehe Gl. 4.1). Ein zunächst naheliegender Erklärungsansatz betrifft die höhere Kernladungszahl und den daher erhöhten Gradienten $\partial V_{at}/\partial z$ der Substratome von Ag verglichen mit Cu(111) [93]. So zeigt der Vergleich der Systeme Au/W(110) und Au/Mo(110), dass die Kernladungszahl des Substrates die Spinaufspaltung in einem Adsorbatsystem stark beeinflussen kann [19]. Im gegenwärtigen Fall ist jedoch die Kernladungszahl des Adsorbatoms Bi deutlich größer als die der Substratome. Die bei weitem stärksten atomaren Gradienten treten demzufolge nahe den Bi-Atomen auf. In der Tat zeigt eine *ab initio*-Rechnung, dass der Einfluss der Kernladungszahl des Substrats für die Rashba-Aufspaltung in BiCu₂ und BiAg₂ vernachlässigbar ist [32]. In dem vorliegenden Fall muss daher nach Gl. 4.3 dem interatomaren Potential V_{int} eine entscheidende Bedeutung zukommen, das durch die Bindung zwischen den Bi-Adatomen und den Substraten sowie durch die geometrische Struktur bestimmt wird.

Für eine weitergehende Analyse ist es notwendig, die atomare Struktur der beiden Oberflächenlegierungen zu betrachten. Aufgrund der geringeren Gitterkonstante von Cu gegenüber Ag ergibt sich im ersten Fall ein größerer Relaxationsparameter δz der Bi-Atome (vgl. Abb. 2.3). Dies konnte sowohl experimentell [52, 37] als auch theoretisch [93, 54, 32] bestätigt werden. In

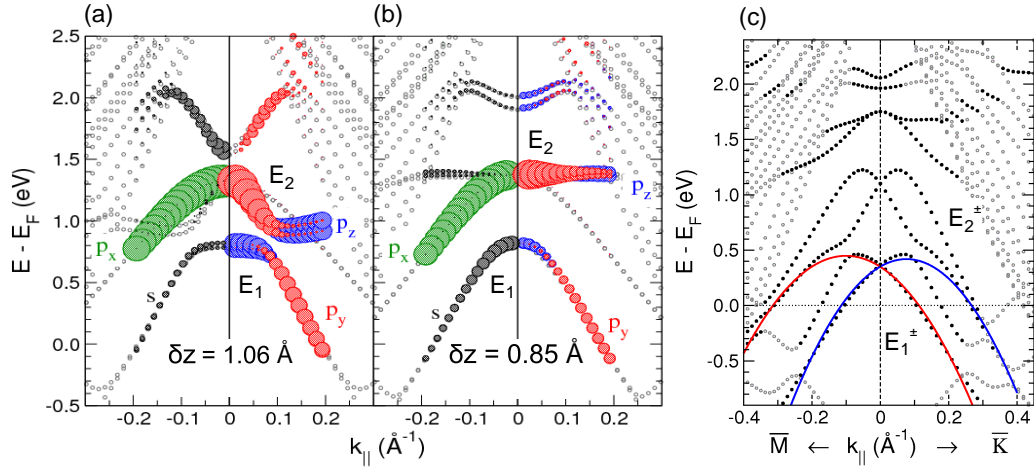


Abbildung 4.9: *Ab initio*-Rechnungen zum Einfluss des Relaxationsparameters δz auf die elektronische Struktur in BiCu₂. In (a) und (b) ist die Bandstruktur von BiCu₂ unter Vernachlässigung der SBK für zwei verschiedene Parameter δz gezeigt (siehe Fließtext für weitere Details). Die Farbe der Symbole kennzeichnet verschiedene Bi-Orbitale. Die Stärke des Beitrags des jeweiligen Orbitals zur Gesamtwellenfunktion skaliert mit der Größe der Symbole. (c) zeigt eine Rechnung unter Berücksichtigung der SBK für $\delta z = 0.85 \text{ \AA}$. [Diese Abbildung wurde bereits in [32] veröffentlicht.]

den hier beschriebenen Rechnungen ergeben sich die Werte $\delta z_{Cu} = 1.06 \text{ \AA}$ für Cu(111) und $\delta z_{Ag} = 0.85 \text{ \AA}$ für Ag(111). Um den Einfluss von δz zu untersuchen, wurde die elektronische Struktur von BiCu₂ für zwei verschiedene Relaxationsparameter berechnet: einmal für $\delta z = \delta z_{Cu}$ und einmal für $\delta z = \delta z_{Ag}$. In Abb. 4.9.(a) und (b) werden die Ergebnisse für Rechnungen unter Vernachlässigung der SBK gezeigt. Die Farben der Symbole repräsentieren den berechneten Bi-Orbitalcharakter der Zustände, wobei die Symbolgröße den Anteil des jeweiligen Orbitals an der Gesamtwellenfunktion quantifiziert. Die Rechnung in (a) für $\delta z = \delta z_{Cu}$ zeigt, dass der Zustand $|E_1^\pm\rangle$ nahe am $\bar{\Gamma}$ -Punkt einen starken p_z -Charakter mit einer nur geringen Beimischung von s -Orbitalen hat. Betrachtet man hingegen die Rechnung für $\delta z = \delta z_{Ag}$ in (b), ist eine starke Modifizierung des Orbitalcharakters des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ erkennbar. Zwar setzt sich die Wellenfunktion noch immer aus s - und p_z -Orbitalen zusammen. Die relativen Beiträge der beiden Anteile sind jedoch von ähnlicher Größe, wobei der s -Charakter nur leicht überwiegt. Die stärkere Vermischung der Orbitale im Fall von $\delta z = \delta z_{Ag}$ impliziert direkt eine ausgeprägtere Asymmetrie in der Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ des Zustands $|E_1^\pm\rangle$. Weiterhin

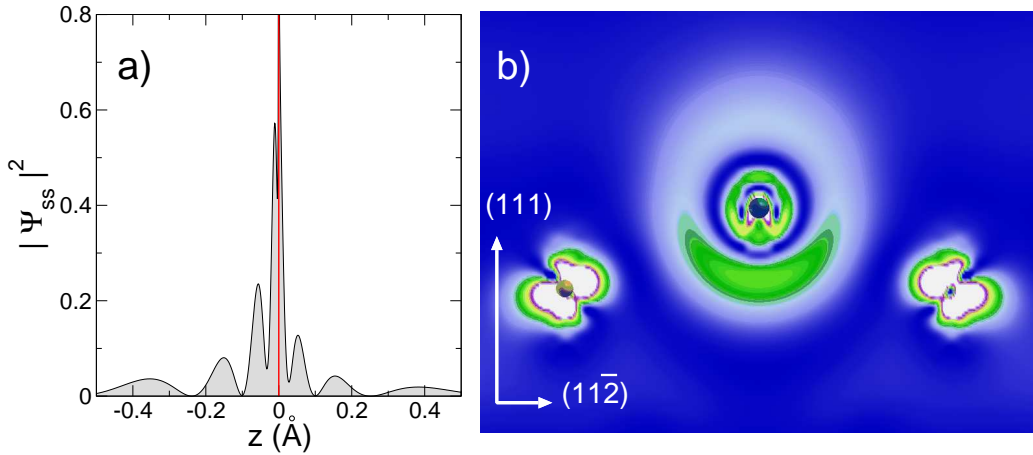


Abbildung 4.10: *Ab initio*-Berechnung der partiellen Ladungsdichte $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt für den Zustand $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu₂. In (a) ist der 1D-Schnitt $|\phi(z)|^2$ durch $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ gezeigt, wobei sich das Bi-Atom bei $z = 0$ befindet. Das Ladungsprofil $|\phi(z)|^2$ wurde durch Integration in der xy -Ebene über einen Bereich von ± 0.07 Å um das Bi-Atom berechnet. (b) zeigt einen 2D-Schnitt durch $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ in der $[1\bar{1}0]$ -Ebene. Ein Bi-Atom im Zentrum der Abbildung und zwei Cu-Atome sind sichtbar. [Diese Abbildung wurde bereits in [33] veröffentlicht.]

wird durch den erhöhten Beitrag von s -Orbitalen das Gewicht von $\phi(z)$ in Kernnähe gesteigert. Nach Gl. 4.3 ist demzufolge eine signifikante Vergrößerung des Rashba-Parameters zu erwarten. Diese Vorhersage des Modells kann direkt durch eine weitere Rechnung für $\delta z = \delta z_{Ag}$, nun unter Berücksichtigung der SBK, verifiziert werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.9.(c) gezeigt. In der Tat ist die Rashba-Aufspaltung des Zustandes $|E_1^\pm\rangle$ signifikant erhöht verglichen mit der Rechnung zu $\delta z = \delta z_{Cu}$ in Abb. 4.2. Der Rashba-Parameter von BiCu₂ wird durch die Veränderung des Relaxationsparameters δz mehr als verdreifacht und ist somit für $\delta z = \delta z_{Ag}$ fast so groß wie in BiAg₂. Der experimentelle Befund $|\alpha_{Ag}| \approx 4|\alpha_{Cu}|$ kann also durch unterschiedliche Orbitalzusammensetzungen in der Wellenfunktion $\phi(z)$ des Zustandes $|E_1^\pm\rangle$ in den beiden untersuchten Oberflächenlegierungen verstanden werden. Die genaue Form von $\phi(z)$ wird hierbei durch den strukturellen Parameter δz bestimmt.

Das zweite zentrale Ergebnis des Kapitels besteht in der Beobachtung eines negativen Vorzeichens des Rashba-Parameters in BiCu₂, das sich von dem positiven Vorzeichen für Au(111) unterscheidet. Ähnlich wie für den Betrag des Rashba-Parameters bietet Gl. 4.3 auch einen anschaulichen Zugang zu dessen Vorzeichen. Der Potentialgradient $\partial V_{at}/\partial z$ ist auf der Substratseite der Bi-Kerne ($z < 0$) negativ und auf der Vakuumseite ($z > 0$) positiv. Abhängig von

der Form von $|\phi(z)|^2$ ergibt sich somit nach Gl. 4.3 ein negativer oder ein positiver Rashba-Parameter: Ist $|\phi(z)|^2$ stärker auf der Substratseite lokalisiert, so erhält man $\alpha < 0$. Umgekehrt findet man $\alpha > 0$, wenn $|\phi(z)|^2$ überwiegend auf der Vakuumseite lokalisiert ist. Demzufolge ist die Wellenfunktion $\phi(z)$ des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu_2 nach Gl. 4.3 vorwiegend auf der Substratseite der Bi-Kerne lokalisiert. Diese Vorhersage deckt sich mit der intuitiven Vorstellung einer kovalenten, chemischen Bindung zwischen den Bi-Adatomen und Cu-Substratatomen: Ein bindender Zustand wird eine erhöhte Ladungsdichte zwischen den Bindungspartnern und somit auf der Substratseite der Bi-Atome ausbilden. Das negative Vorzeichen des Rashba-Parameters in BiCu_2 kann also modellhaft als direkte Konsequenz der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat verstanden werden.

Die qualitativen Überlegungen werden durch eine *ab initio*-Berechnung der Ladungsdichte $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ bestätigt, die in Abb. 4.10 gezeigt ist. In (a) ist das Ladungsprofil $|\phi(z)|^2$ gezeigt, wobei der Bi-Kern bei $z = 0 \text{ \AA}$ liegt. Eine deutliche Asymmetrie ist direkt erkennbar. Insbesondere zeigt das Ladungsprofil ein Übergewicht auf der Substratseite ($z < 0$) und untermauert daher die qualitative Vorhersage durch Gl. 4.3. Weiterhin bestätigt der zweidimensionale Schnitt durch die Ladungsdichte $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ in (b) die Hybridisierung von Adsorbat- und Substratorbitalen. Ein Bi- und zwei Cu-Atome, die in der Bildebene liegen, sind in (b) eingezeichnet. An der hohen Ladungsdichte nahe den drei Atomen ist klar erkennbar, dass der Zustand $|E_1^\pm\rangle$ signifikante Beiträge sowohl von Adsorbat- als auch von Substratorbitalen aufweist. Die Rechnung zeigt demnach, dass der Zustand tatsächlich direkt an der chemischen Bindung zwischen Bi- und Cu-Atomen beteiligt und aus diesem Grund stark zwischen den beiden lokalisiert ist.

Der Oberflächenzustand von $\text{Au}(111)$ zeigt eine Ladungsverteilung, die sich qualitativ von derjenigen des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu_2 unterscheidet [94]. Für $\text{Au}(111)$ wird die Asymmetrie in der Wellenfunktion und dem Potentialverlauf an der Oberfläche nicht durch Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen sondern im Wesentlichen durch die Vakuumbarriere beeinflusst. *ab initio*-Rechnungen zeigen, dass die Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ für $\text{Au}(111)$, anders als für BiCu_2 , zwischen der obersten atomaren Au-Lage und dem Vakuum maximal wird [39, 48]. Die unterschiedlichen Vorzeichen der Rashba-Parameter in den beiden Systemen reflektieren somit die unterschiedliche Lokalisierung der Wellenfunktion des jeweiligen Oberflächenzustands: vakuumseitig für $\text{Au}(111)$ und substratseitig für BiCu_2 .

4.4 Zusammenfassung und weitergehende Fragestellungen

Die metallischen Oberflächenlegierungen BiCu_2 und BiAg_2 stellen geeignete Modellsysteme dar, um den Rashba-Effekt in der elektronischen Struktur von Oberflächen- und Adsorbatsystemen zu erforschen. Die Ergebnisse dieses Kapitels belegen, dass die atomare Struktur und die chemische Wechselwirkung an Grenzflächen sowohl für die Größe der Rashba-Aufspaltung (Betrag des Rashba-Parameters) als auch für die Spinorientierung (Vorzeichen des Rashba-Parameters) der elektronischen Zustände von zentraler Bedeutung sind. So wird durch den Substratwechsel von Cu zu Ag(111) die Rashba-Aufspaltung etwa um den Faktor 4 gesteigert. Dies wird durch Änderungen in der geometrischen Struktur der Oberflächenlegierung erklärt, die sich auf den Orbitalcharakter der elektronischen Zustände auswirken. Weiterhin zeigt der Vergleich der Systeme BiCu_2 und Au(111), dass die Spinorientierung durch einen Wechsel des Vorzeichens des Rashba-Parameters invertiert werden kann. Auch das Vorzeichen von α wird direkt durch die Ladungsverteilung an der jeweiligen Grenzfläche bestimmt. Ähnliche Schlussfolgerungen zu chemischen Einflüssen auf den Rashba-Effekt in Heterosystemen wurden in Arbeiten an oxidierten Selten-Erd-Metallen gezogen [45, 95].

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich unmittelbar neue Fragestellungen für weitergehende Experimente an Oberflächenlegierungen. Diese werden im Folgenden kurz skizziert, um damit auf die weiteren Kapitel dieser Arbeit zu verweisen.

Einfluss von Adsorbaten: Rolle des Vorzeichens des Rashba-Parameters

Adatome können die Rashba-Aufspaltung elektronischer Zustände des Substrats beeinflussen, da sie das Potential V_{int} (vgl. Gl. 4.3) an der Oberfläche und damit die Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ oberflächennah lokalisierter Zustände modifizieren [44, 15, 45, 46]. Beispielsweise wurde für Au(111) eine Vergrößerung der Aufspaltung nach der Adsorption einer ML Xe beobachtet [15]. Für einfache Modellsysteme wie die Adsorption von Edelgasen oder Alkaliatomen ist der Einfluss auf die Ladungsverteilung von Oberflächenzuständen oft durch einfache qualitative Modelle hinreichend genau erfassbar [96]. Entsprechende Adsorptionsexperimente bieten daher die Möglichkeit, Korrelationen zwischen Modifikationen in der Ladungsverteilung und Änderungen in der Rashba-Aufspaltung zu bestimmen. Trends, die aus solchen Experimenten abgeleitet werden, liefern wiederum wertvolle Informationen über den mikroskopischen Ursprung des Rashba-Effekts einerseits und über Möglichkeiten die Rashba-Aufspaltung gezielt zu manipulieren andererseits. Wie

in Kap. 4.3 diskutiert wurde, bietet das Vorzeichen des Rashba-Parameters einen systematischen experimentellen Zugang, um die räumliche Lokalisierung von Oberflächenzuständen nach den Kategorien *substratseitig*, wie für BiCu₂ mit $\alpha < 0$, und *vakuumseitig*, wie für Au(111) mit $\alpha > 0$, zu klassifizieren. Hieraus ergibt sich die wichtige Fragestellung, ob Korrelationen zwischen dieser Klassifizierung der Ladungsverteilungen und Modifikationen in der Rashba-Aufspaltung in Adsorptionsexperimenten bestehen. Um mögliche Zusammenhänge zwischen dem Vorzeichen des Rashba-Parameters und Adsorbat-induzierter Änderungen der Spinaufspaltung zu finden, wurden weitere Experimente durchgeführt, die in Kap. 5 vorgestellt werden. Hierbei wird der Einfluss der Adsorbate Na und Xe auf die elektronische Struktur von BiCu₂/Cu(111) untersucht und mit Beobachtungen für Au(111) verglichen werden.

Manipulation der Spin-Bahn-Kopplung durch systematische Modifikation des Substrats

Der Vergleich der Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ zeigt, dass die Eigenschaften des gewählten Substrats und die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat Effekte der SBK in Oberflächen-systemen stark beeinflussen können. Diese Beobachtung verspricht prinzipiell die interessante Möglichkeit, die elektronische Struktur und insbesondere die SBK an der Oberfläche gezielt durch Veränderungen des Substrats zu manipulieren. Der direkte Wechsel zwischen verschiedenen Substratspezies, z.B. Cu und Ag, stellt hierzu jedoch keine besonders flexible Methode dar, da er keine systematischen Veränderungen der Substrateigenschaften erlaubt. Eine vielversprechende Alternative stellen hingegen Dünnschichtsysteme wie Ag/Au(111) [18, 97, 98], Ag/Cu(111) [99] oder Ag/Si(111) [100, 101] dar, die sich in hoher Qualität durch Lage-bei-Lage Wachstum präparieren lassen und deren elektronische Eigenschaften sich über die Schichtdicke manipulieren lassen. Insbesondere für das System Ag/Au(111) konnte bereits in Vorarbeiten gezeigt werden, dass die Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Struktur Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Adatomen ausübt [102]. In Kap. 6 wird der Fragestellung nachgegangen, ob die Effekte der SBK in der elektronischen Struktur der Oberflächenlegierung BiAg₂ durch Wahl des veränderlichen Substrats Ag/Au(111) manipuliert werden können.

Ladungsverteilung parallel zur Oberflächenebene

Die Diskussion in Kap. 4.3.4 zeigt, dass das Potential $V(z)$ und die Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ *senkrecht* zur Oberfläche eine zentrale Rolle für ein mikroskopisches Verständnis des Rashba-Effekts spielen, da sie sowohl die

Größe als auch das Vorzeichen des Rashba-Parameters α beeinflussen. Eine natürliche Fragestellung, die auf diesem Ergebnis aufbaut, betrifft die zusätzliche Rolle des Potentials $V(x, y)$ und der resultierenden Ladungsverteilung *parallel* zur Oberfläche. In der Fermifläche des Systems BiCu₂ in Abb. 4.1 wurden bereits Abweichungen von dem isotropen Modell freier Elektronen festgestellt, welches in der bisherigen Diskussion verwendet wurde. Weiterhin zeigen spinaufgelöste Experimente an BiAg₂/Ag(111), dass die Spinpolarisation, anders als vom Rashba-Modell vorhergesagt, Komponenten senkrecht zur Oberfläche aufweist [55]. Diese Befunde deuten auf signifikante Abweichungen von der Näherung $V(x, y) = \text{const}$ hin, die sich sowohl auf die elektronische Struktur als auch auf die Spinstruktur von Oberflächenlegierungen auswirken. Um diese Effekte zu untersuchen, werden in Kap. 7 systematische ARPES-Experimente an den Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ vorgestellt, die sich der Anisotropie der elektronischen Struktur parallel zur Oberfläche widmen.

Kapitel 5

EINFLUSS VON ADSORBATEN IN BiCu₂/Cu(111)

Die Adsorption von Adatomen auf Oberflächen modifiziert die Ladungsverteilung oberflächennah lokalisierter Zustände und kann einhergehend Änderungen in der Rashba-Aufspaltung hervorrufen. Prominente Beispiele hierfür liefern die Adsorbatsysteme Li/W(110) [44], Ar,Xe/Au(111) [15, 46] und O/Gd(0001) [45]. Obwohl die Ergebnisse in den einzelnen Fällen durch qualitative Argumente oder aufwendigere *ab initio*-Rechnungen erklärt werden konnten, fehlen weitere systematische Experimente und neue Modellansätze, um ein allgemeineres Verständnis zu entwickeln. In diesem Kapitel wird die Rolle des Vorzeichens des Rashba-Parameters für adsorbatinduzierte Modifikationen der Rashba-Aufspaltung untersucht. Als Ausgangspunkt hierfür dienen die Ergebnisse aus Kap. 4, die eine direkte Verknüpfung zwischen der elektronischen Ladungsverteilung eines Oberflächenzustands und dem experimentell bestimmbaren Vorzeichen seines Rashba-Parameters belegen. Aufbauend auf diesem Zusammenhang soll ein Vergleich von Adsorptionsexperimenten auf Substraten mit unterschiedlichen Vorzeichen des Rashba-Parameters angestellt werden. Zu diesem Zweck werden im Folgenden zunächst ARPES-Experimente zu der Adsorption von Na und Xe auf BiCu₂ ($\alpha < 0$) vorgestellt, die anschließend entsprechenden Ergebnissen zu Au(111) ($\alpha > 0$) aus Vorarbeiten gegenübergestellt werden. Die gewählten Adsorbatspezies sind insofern als komplementär anzusehen, als dass sie typischerweise modellhaft mit der Einführung eines zusätzlichen repulsiven (Xe) bzw. attraktiven (Na) Potentials an der Oberfläche assoziiert werden [30].

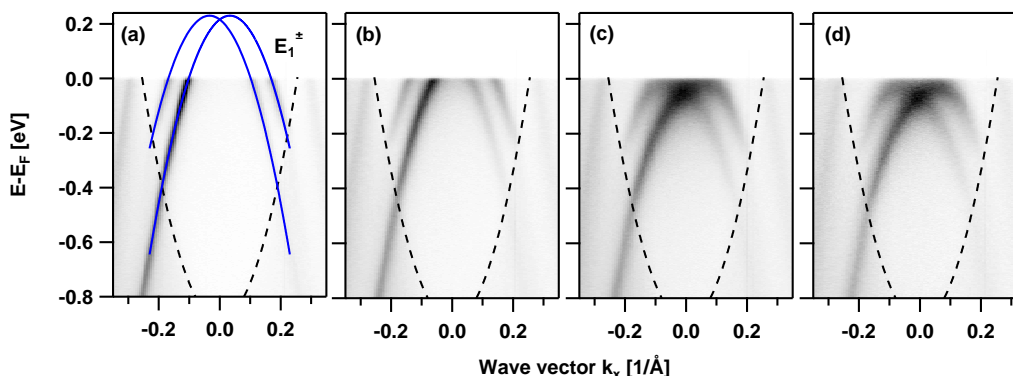


Abbildung 5.1: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ zur Na-Adsorption auf BiCu₂/Cu(111) [He I, $T \sim 50$ K, $\Delta E = 5.2$ meV]. (a) zeigt Daten zu der sauberen Oberflächenlegierung vor der Bedampfung. Die Dispersion des Bandes E_1^\pm ist schematisch eingezeichnet. Für steigende Na-Deposition in (b) [90sec; ~ 0.1 ML], (c) [180sec; ~ 0.2 ML] und (d) [225sec; ~ 0.25 ML] verschiebt das Band E_1^\pm sukzessive zu höheren Bindungsenergien. Die gestrichelten Kurven repräsentieren die Kante der projizierten Volumenbandlücke des Substrats. [Diese Abbildung wurde bereits in [32] veröffentlicht.]

5.1 Na-Adsorption auf BiCu₂/Cu(111)

Die Probenpräparation der Oberflächenlegierung BiCu₂/Cu(111) erfolgte analog zu der Beschreibung in Kap. 3.4.1. Nach der Präparation wurde die Probe zunächst auf etwa 50 K gekühlt, um eine ARPES-Messung an der sauberen Oberflächenlegierung durchzuführen. Nach der Messung wurde die kalte Probe zur Na-Deposition in die Präparationskammer transferiert. Der gesamte Bedampfungsvorgang dauerte wenige Minuten. Die Deposition von Na erfolgte somit bei niedriger Temperatur, die auf etwa 150-200 K abgeschätzt wird. Nach der Na-Bedampfung wurde die Probe wieder auf den gekühlten Manipulator transferiert, um eine neue ARPES-Messung durchzuführen. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Die Verdampfung von Na erfolgte mittels kommerzieller Alkali-Dispenser der Firma *SAES Getters*. Die Dampfrate von etwa 10^{-3} ML/sec wurde durch XPS-Messungen abgeschätzt.

Der Einfluss der Na-Adatome auf die elektronische Struktur von BiCu₂ wird anhand der ARPES-Spektren in Abb. 5.1 illustriert. In (a) sind Daten zu der sauberen Oberflächenlegierung gezeigt, die vor der Deposition aufgenommen wurden. Die Dispersion der Bandzweige E_1^+ und E_1^- ist durch eingezeichnete Parabeln hervorgehoben. Bei höheren Wellenvektoren ist weiterhin

das Band E_2^\pm zu erkennen. In der folgenden Diskussion wird lediglich der Zustand $|E_1^\pm\rangle$ betrachtet, dessen Rashba-Aufspaltung hier von vorrangigem Interesse ist. Die Spektren in Abb. 5.1.(b)-(d) zeigen Messungen der elektronischen Struktur von BiCu₂ für steigende Mengen von Na-Adatomen. Mit zunehmenden Bedeckungen wird das Band E_1^\pm sukzessive zu höheren Bindungsenergien verschoben und liegt in (d) schließlich vollständig unterhalb der Fermienergie E_F . Die Daten in (d) geben einen weiteren Beleg dafür, dass die Bänder E_1^+ und E_1^- ein Paar Rashba-aufgespaltener Bandzweige darstellen, und bekräftigen somit die Ergebnisse der SARPES-Experimente und *ab initio*-Rechnungen in Kap. 4. Es ist erkennbar, dass die spektrale Verbreiterung der Strukturen in Abb. 5.1 mit steigender Bedeckung zunimmt. Diese Beobachtung ist auf eine erhöhte Defektdichte als Folge der Adsorption zurückzuführen.

Erhöhungen der Bindungsenergie nach der Adsorption von Alkalimetallatomen sind aus Experimenten an den Oberflächenzuständen der Edelmetalle Cu, Ag und Au(111) wohlbekannt [103, 35, 30]. Der zugrundeliegende Mechanismus wird in der Regel durch eine Kombination von zwei Effekten erklärt. Zum einen findet ein direkter Ladungstransfer des schwach gebundenen *s*-Elektrons der Adatome in Substratzustände statt, also insbesondere auch in den Oberflächenzustand. Zum zweiten wird die Austrittsarbeit und damit die Oberflächenbarriere des Systems abgesenkt, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt. Die Beobachtungen für BiCu₂ in Abb. 5.1 legen nahe, dass diese Modelle auf die hier untersuchten Oberflächenlegierungen übertragbar sind.

Zur Analyse der Rashba-Aufspaltung werden in Abb. 5.2 zunächst MDCs an der Fermienergie vor und nach der Deposition von 0.1 ML Na gezeigt. In den MDCs sind jeweils die zwei Intensitätsmaxima der Bänder E_1^+ und E_1^- erkennbar. Man beachte, dass die k_x -Achsen der Spektren zu der sauberen und Na-bedeckten Oberfläche in (a) und (b) jeweils um 0.044 \AA^{-1} gegeneinander verschoben wurden, um die Modifikationen in der Wellenvektor-Aufspaltung k_0 zu verdeutlichen. In Übereinstimmung mit der Bindungsenergieerhöhung der Bänder E_1^+ und E_1^- nach der Na-Adsorption ist in Abb. 5.2 eine Verschiebung der spektralen Strukturen zu niedrigeren Wellenvektoren k_x sichtbar. Insbesondere zeigen die Spektren zudem eine Vergrößerung der Aufspaltung k_0 als Folge der Adsorption. Quantitativ findet man eine Steigerung von k_0 um etwa 18%. Die Daten in Abb. 5.2 deuten eine Verstärkung des Rashba-Effekts durch die Na-Adsorption an. Es ist jedoch zu beachten, dass Änderungen in k_0 auch durch Veränderungen in der effektiven Masse m^* hervorgerufen werden können (vgl. Gl. 2.5).

Die Ergebnisse einer vollständigen Auswertung der Dispersion an dem Fermi-

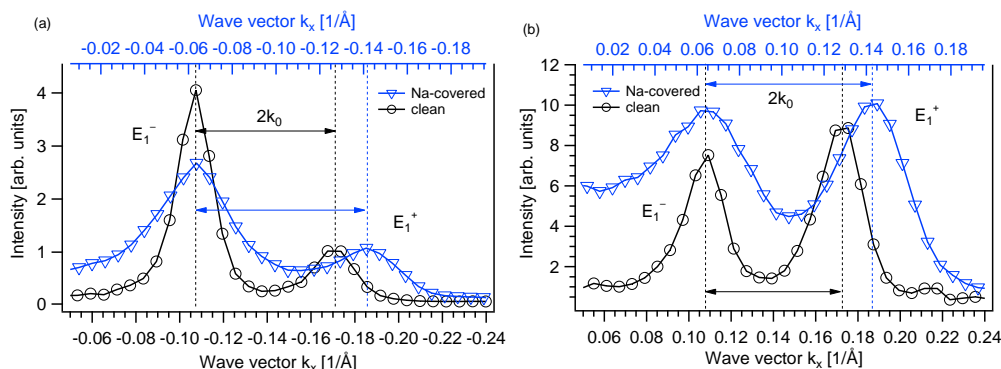


Abbildung 5.2: MDC-Spektren aus Abb. 5.1.(a) und (b) zu BiCu₂/Cu(111) an der Fermienergie E_F . In (a) und (b) sind jeweils die relevanten k_x -Bereiche bei negativen Wellenvektoren und bei positiven Wellenvektoren aufgetragen. Schwarze (blaue) Symbole entsprechen Daten, die vor (nach) der Adsorption von ~ 0.1 ML Na aufgenommen wurden. Die untere bzw. die obere k_x -Achse bezieht sich jeweils auf Daten zu der sauberen bzw. der Na-bedeckten Oberflächenlegierung. Die Spektren zeigen zwei Intensitätsmaxima der Bänder E_1^+ und E_1^- . Der Abstand der Maxima entspricht der Aufspaltung k_0 durch den Rashba-Effekt. Die beiden k_x -Achsen wurden in (a) und (b) jeweils um 0.044 \AA^{-1} gegeneinander verschoben, um den Einfluss der Na-Adsorption auf k_0 hervorzuheben. Durch die Na-Adsorption wird k_0 in (a) und (b) um etwa 18% gesteigert.

niveau E_F anhand von MDCs sind in Abb. 5.3 zusammengefasst. In (a) und (b) sind Daten der sauberen Oberflächenlegierung gezeigt. Die Datenpunkte stellen analog zu Abb. 4.7 Intensitätsmaxima dar, die durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs bestimmt wurden. Eine entsprechende Auswertung für die Na-bedeckte Oberflächenlegierung ist in (c) gezeigt. Die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ der Bänder E_1^+ und E_1^- , die sich aus der Auswertung in (a)-(c) ergibt, ist in (d) gegen die Energie aufgetragen. Die Daten belegen, dass k_0 in dem Energiebereich I (vgl. Abb. 4.7) durch die Na-Adsorption deutlich erhöht wird. Auch in dem Bereich II ist k_0 für die Na-bedeckte Oberfläche noch signifikant größer als für die saubere Oberflächenlegierung. Man erkennt weiterhin, dass k_0 nach der Adsorption auch in dem Bereich I nicht mehr vollständig konstant ist. Vielmehr ist eine Verringerung mit steigender Bindungsenergie sichtbar. Um eine Abschätzung des Rashba-Parameters zu erhalten wurde dennoch eine Anpassung des Rashba-Modells in Gl. 2.3 an die beiden Datensätze in Abb. 5.3.(a)-(c) innerhalb des Energiebereichs I durchgeführt. Die entsprechenden Dispersionskurven sind in (a)-(c) als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die ermittelten Parameter für die saubere Ober-

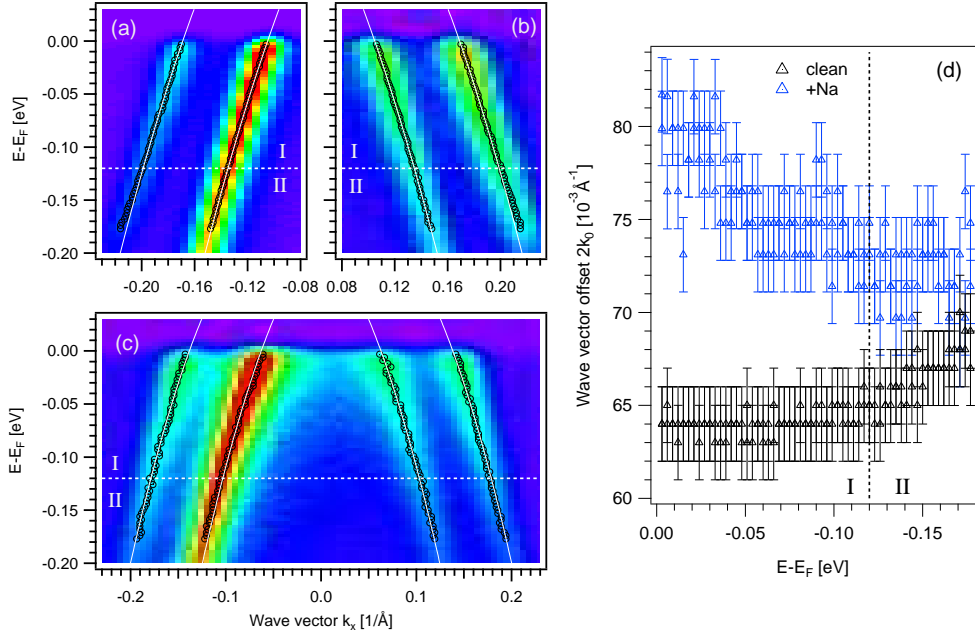


Abbildung 5.3: Analyse der Dispersion des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu₂ vor und nach der Adsorption von 0.1 ML Na. In (a) und (b) werden jeweils Ausschnitte aus dem Datensatz zu der sauberen Oberflächenlegierung in Abb. 5.1.(a) gezeigt. (c) stellt einen entsprechenden Ausschnitt aus Abb. 5.1.(b) für die Na-bedeckte Oberfläche dar. Die Datenpunkte kennzeichnen Intensitätsmaxima, die durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs gewonnen wurden. Die durchgezogenen Kurven resultieren aus einer Anpassung von Gl. 2.3 an die Datenpunkte im Energiebereich I. In (d) ist die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ für die saubere und die Na-bedeckte Oberflächenlegierung aufgetragen, die aus den Daten in (a)-(c) bestimmt wurde.

fläche sind: $|\alpha| = 0.845(30) \text{ eV}\text{\AA}$, $m^* = 0.29(2)m_e$ und $E_B = 233(10) \text{ meV}$. Für die Na-bedeckte Oberfläche ergibt sich: $|\alpha| = 0.93(3) \text{ eV}\text{\AA}$, $m^* = 0.31(2)m_e$ und $E_B = 107(10) \text{ meV}$. Das Resultat der Kurvenanpassung gibt deutliche Hinweise auf eine Vergrößerung der Rashba-Aufspaltung als Folge der Na-Adsorption. Die effektive Masse m^* nimmt hingegen nur schwach und kaum signifikant zu, sodass die gemessenen Veränderungen in der Wellenvektoraufspaltung k_0 vornehmlich durch Modifikationen in $|\alpha|$ herrühren. Die Verringerung in E_B für die Na-bedeckte Oberfläche deckt sich mit der Verschiebung der Dispersion zu höheren Bindungsenergien, die bereits in Abb. 5.1 beobachtet wurde.

Um eine weitere Bestätigung der Verstärkung des Rashba-Effekts als Fol-

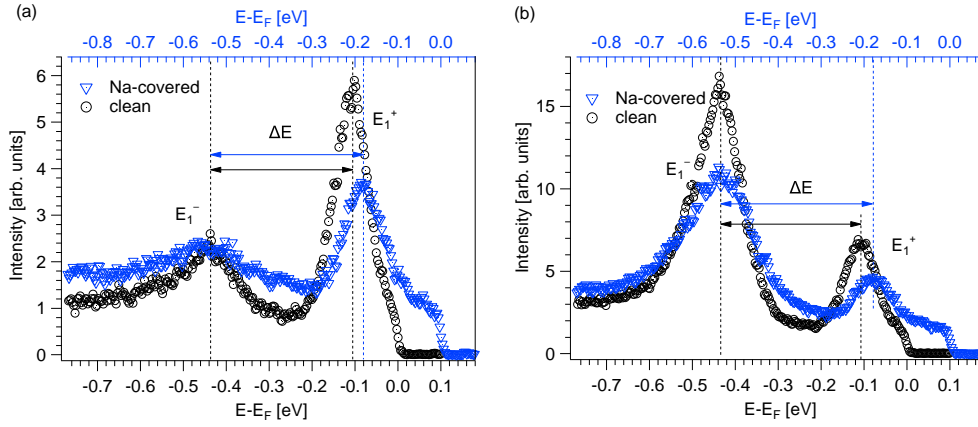


Abbildung 5.4: EDC-Spektren aus den Datensätzen in Abb. 5.1.(a) und (b) zu BiCu₂/Cu(111) bei den Wellenvektoren $k_x = 0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (a) und $k_x = -0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (b) vor (schwarze Symbole) und nach (blaue Symbole) der Deposition von ~ 0.1 ML Na. Die untere bzw. die obere Energieachse bezieht sich jeweils auf das Spektrum vor bzw. nach der Na-Adsorption. In den Spektren sind jeweils die zwei Intensitätsmaxima der Bänder E_1^+ und E_1^- zu erkennen. Der Abstand der Maxima entspricht der Energieaufspaltung ΔE durch den Rashba-Effekt. Um den Effekt der Na-Adsorption auf ΔE zu verdeutlichen, wurden die Energieachsen in (a) und (b) jeweils um 100 meV gegeneinander verschoben, sodass die Maxima zu dem Band E_1^- übereinander liegen. Durch die Na-Adsorption erhöht sich ΔE in (a) und (b) um etwa 7-8%.

ge der Na-Adsorption zu gewinnen, werden im Folgenden EDCs aus den Datensätzen in Abb. 5.1 betrachtet. Aus EDCs kann die energetische Aufspaltung $\Delta E = E_1^+ - E_1^-$ bestimmt werden, für die nach dem Rashba-Modell in Gl. 2.3 gilt: $\Delta E = 2|\alpha|k$. ΔE ist also insbesondere nicht abhängig von der effektiven Masse m^* . In Abb. 5.4 werden EDCs bei den Wellenvektoren $k_x = 0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (a) und $k_x = -0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (b) für die saubere und die Na-bedeckte Oberflächenlegierung (0.1 ML) gezeigt. Die Spektren wurden den winkelaufgelösten Daten in Abb. 5.1.(a) und (b) entnommen. Alle Datensätze zeigen zwei Intensitätsmaxima, die den Bändern E_1^+ und E_1^- zugeordnet werden. Man beachte, dass die Energieachsen der Spektren zu der sauberen (untere Achse) und der Na-bedeckten (obere Achse) Oberflächenlegierung in (a) und (b) jeweils um 100 meV gegeneinander verschoben sind, um die Modifikation der Energieaufspaltung ΔE der Bänder E_1^+ und E_1^- zu verdeutlichen. Ein Vergleich der Positionen der Intensitätsmaxima zeigt, dass die Na-Adatome eine Bindungsenergieerhöhung von etwa 100 meV induzieren. Die entspricht etwa dem Wert, der aus den MDCs in Abb. 5.3 abgeleitet

wurde (~ 130 meV). Insbesondere ist in (a) und (b) eine Vergrößerung von ΔE um etwa 7-8% erkennbar. Die Daten in Abb. 5.4 bestätigen demnach die Erhöhung der Rashba-Aufspaltung. Insgesamt erlauben die Daten, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, die Schlussfolgerung, dass die Adsorption geringer Mengen von Na auf BiCu₂ zu einer Verstärkung des Rashba-Effekts führt.

5.2 Xe-Adsorption auf BiCu₂/Cu(111)

Zur Durchführung des Adsorptionsexperiments wurde die Probe für wenige Minuten einem Xe-Partialdruck von $p_{Xe} \approx 2 - 3 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Die Probentemperatur sank in diesem Zeitintervall kontinuierlich von 72 K auf 62 K. Während der Adsorption wurde die Photoemissionsintensität des $5p_{1/2}$ -Valenzzustands von Xe gemessen, um das Auffrieren von Xe-Atomen zu verifizieren. Die Bedeckung wird hieraus auf 1–2 ML abgeschätzt. Eine direkte experimentelle Bestätigung für die Ausbildung einer geordneten Xe-Lage durch LEED wurde nicht durchgeführt, da keine Probenkühlung während des LEED-Experiments möglich war. Allerdings geben die im folgenden Abschnitt besprochenen ARPES-Messungen deutliche Hinweise auf die Ausbildung einer wohlgeordneten Xe-Schicht.

Die Modifikation der elektronischen Struktur von BiCu₂ durch die Adsorption von Xe wird zunächst anhand der winkelaufgelösten Übersichtsspektren in Abb. 5.5 diskutiert. Der Vergleich der Daten, die vor und nach der Adsorption aufgenommen wurden, zeigt, dass keine qualitativen Dispersionsänderungen der Bänder E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm induziert werden. Eine Verschiebung der spektralen Strukturen zu niedrigeren Bindungsenergien, wie sie für die Edelgasadsorption auf Cu, Ag und Au(111) beobachtet wurde [104], ist in Abb. 5.5 nicht erkennbar. Es fällt auf, dass die Xe-Adsorption keine starke Erhöhung der spektralen Linienbreiten verursacht (siehe auch Abb. 5.8 und Abb. 5.6). Diese Beobachtung ist ein Indiz für die Ausbildung einer wohlgeordneten Xe-Schicht, da ungeordnete Edelgasüberstrukturen zu signifikanten Verbreiterungen des Photoemissionssignals führen [105]. Demgegenüber zeigen die Daten jedoch überraschend gravierende Änderungen in den relativen Intensitäten der Bänder. Insbesondere das spektrale Gewicht des Bands E_1^- bei negativen Wellenvektoren wird durch die Xe-Adsorption stark unterdrückt. Ähnliche Effekte, wenn auch schwächer ausgeprägt, sind ebenfalls in den ARPES-Daten zu Xe/Au(111) in Ref. [105] sichtbar. Mögliche Ursachen für diese Beobachtungen könnten veränderte Übergangsmatrixelemente oder Streueffekte des Photoelektrons sein, die durch die Xe-Überstruktur ausge-

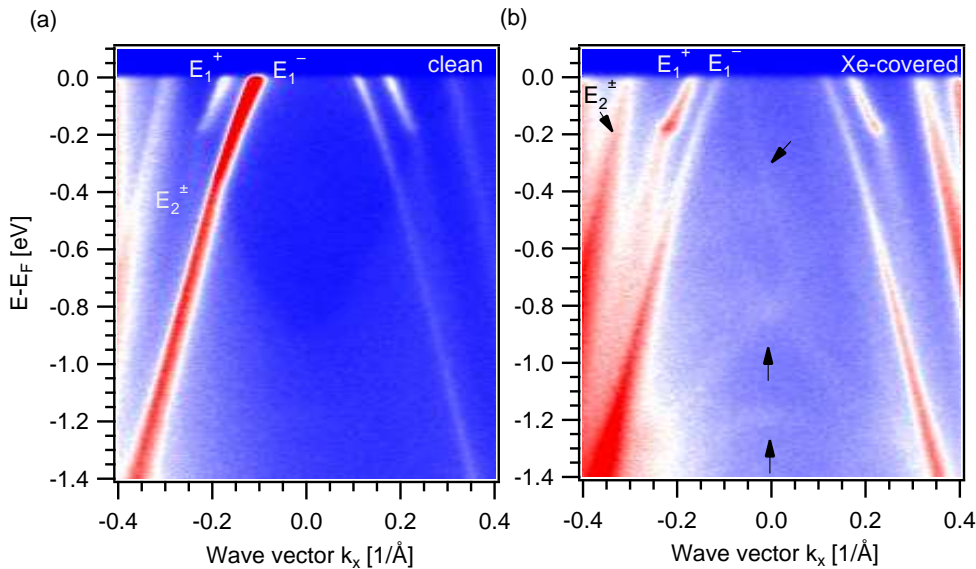


Abbildung 5.5: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung zur Adsorption von Xe auf BiCu₂/Cu(111) [He I, $T \sim 62\text{-}72$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. In (a) und (b) sind Spektren zu der sauberen und der Xe-bedeckten Oberflächenlegierung gezeigt. Bei niedrigen Wellenvektoren sind in (b) nahe dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt intensitätsschwache Bänder zu erkennen, die durch Pfeile markiert sind. Diese spektralen Strukturen werden auf Rückfaltungen der Bänder E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm zurückgeführt, die durch die Überstruktur der Xe-Lage induziert werden. Die farbige Darstellung wurde gewählt, um die Sichtbarkeit aller spektralen Strukturen zu ermöglichen.

löst werden. Ein weiterer Effekt der Xe-Adsorption ist in (b) bei niedrigen Wellenvektoren nahe dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt sichtbar. Hier treten neue, intensitätsschwache Strukturen auf, die im Spektrum der sauberen Oberflächenlegierung nicht zu erkennen sind. In ARPES-Experimenten zur Xe-Adsorption auf der isostrukturellen Oberflächenlegierung BiAg₂/Ag(111) wurden ähnliche Strukturen beobachtet und, in Übereinstimmung mit LEED-Experimenten, als Rückfaltungen der Bänder E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm identifiziert, die durch die quasi-kommensurable Überstruktur der Xe-Schicht induziert werden. Es ist daher naheliegend, auch die Strukturen für Xe/BiCu₂ in Abb. 5.5.(b) auf derartige Rückfaltungseffekte zurückzuführen. Diese Beobachtung gibt einen weiteren Hinweis auf die Formation einer geordneten Xe-Lage, da eine solche für das Hervorrufen von Rückfaltungseffekten notwendig ist. Eine genauere Analyse ist jedoch ohne weitere strukturelle Informationen nicht möglich.

Um den Einfluss der Xe-Bedeckung auf die Spinaufspaltung der Bänder E_1^+

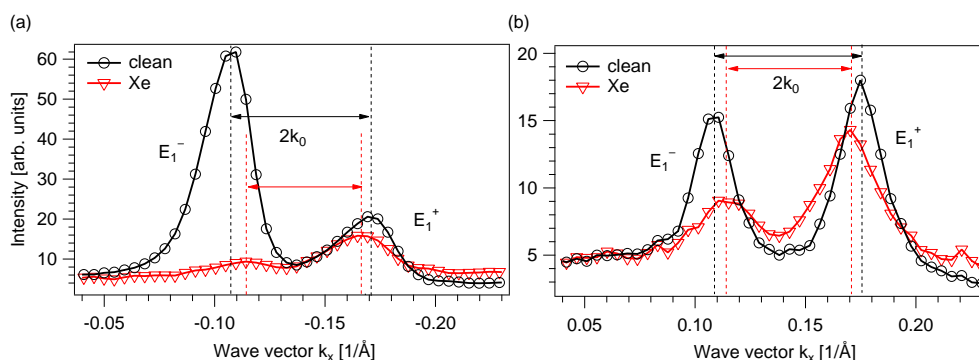


Abbildung 5.6: MDC-Spektren aus den Datensätzen in Abb. 5.5 zu BiCu₂/Cu(111) an der Fermienergie E_F . Die Daten in (a) und (b) sind jeweils über die relevanten k_x -Bereiche bei negativen und positiven Wellenvektoren aufgetragen. Schwarze (rote) Symbole entsprechen Daten, die vor (nach) der Adsorption von ~ 1 -2 ML Xe aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen zwei Intensitätsmaxima der Bänder E_1^+ und E_1^- . Der Abstand der Maxima entspricht der Aufspaltung $2k_0$ durch den Rashba-Effekt. Die Xe-Adsorption induziert eine Verringerung von k_0 um etwa 16%.

und E_1^- zu untersuchen, werden in Abb. 5.6 MDCs nahe der Fermienergie vor und nach der Adsorption betrachtet. In den Spektren sind jeweils die beiden Intensitätsmaxima der Bänder E_1^+ und E_1^- zu erkennen. Die bereits angesprochene spektrale Unterdrückung des Bands E_1^- bei negativen Wellenvektoren als Folge der Adsorption ist in Abb. 5.6.(a) besonders deutlich zu erkennen. Eine genauere Analyse der Positionen der Intensitätsmaxima zeigt, dass deren Abstand durch die Xe-Adsorption verringert wird. Die Wellenvektoraufspaltung k_0 wird demnach reduziert. Quantitativ findet man eine Abnahme von k_0 um etwa 16 %.

Die Resultate einer vollständigen Auswertung der Dispersion der Bänder E_1^+ und E_1^- nahe dem Fermienergie E_F anhand von MDCs sind in Abb. 5.7 dargestellt. In (a) und (b) sind Daten der sauberen Oberflächenlegierung gezeigt, in denen zusätzlich die durch Lorentzprofilanpassung bestimmten Intensitätsmaxima eingezeichnet sind. Eine entsprechende Auswertung für die Xe-bedeckte Oberflächenlegierung ist in (c) gezeigt. Die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ der Bänder E_1^+ und E_1^- , die sich aus der Analyse in (a)-(d) ergibt, ist in (e) gegen die Energie aufgetragen. Anders als in den zuvor vorgestellten Messungen in Abb. 4.7 und in Abb. 5.3 ergibt sich eine gewisse Streuung in der Aufspaltung $2k_0$ der sauberen Oberflächenlegierung zwischen positiven und negativen Wellenvektoren. Diese ist möglicherweise durch eine leichte

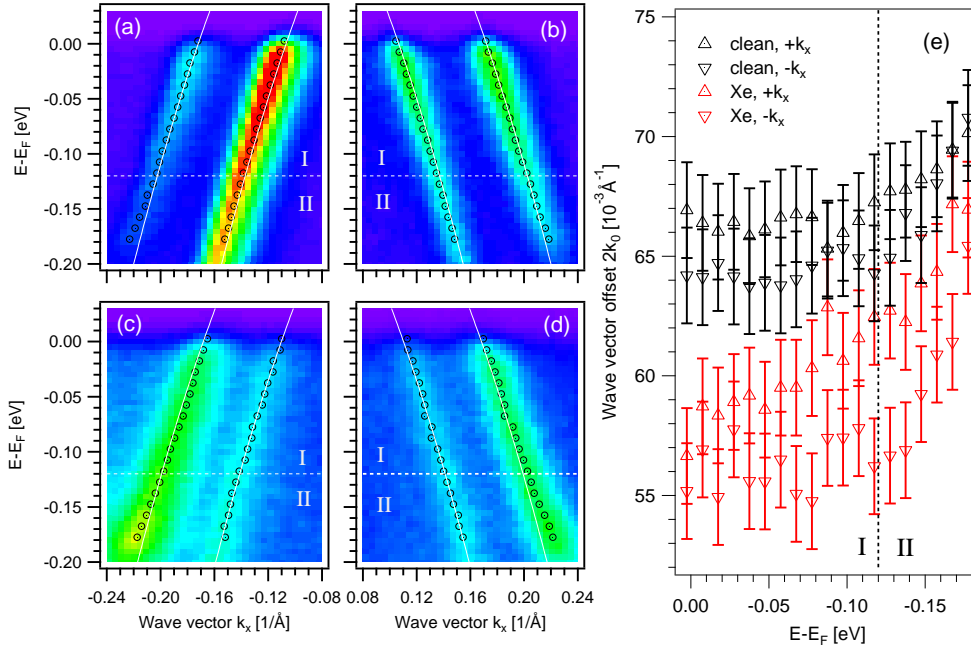


Abbildung 5.7: Analyse der Dispersion des Zustands $|E_1^+\rangle$ in BiCu₂ vor und nach der Adsorption von 1–2 ML Xe. In (a) und (b) werden jeweils Ausschnitte aus dem Datensatz zu der sauberen Oberflächenlegierung in Abb. 5.5.(a) gezeigt. (c) und (d) stellen entsprechende Ausschnitte aus Abb. 5.5.(b) für die Xe-bedeckte Oberfläche dar. Die Datenpunkte kennzeichnen Intensitätsmaxima, die durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs gewonnen wurden. Die durchgezogenen Kurven resultieren aus einer Anpassung von Gl. 2.3 an die Datenpunkte in (a)-(d) im Energiebereich I. In (e) ist die Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ für die saubere und die Xe-bedeckte Oberflächenlegierung aufgetragen, die aus den Daten in (a)-(d) bestimmt wurde.

Missorientierung der Probe verursacht worden. Dennoch ist zu erkennen, dass k_0 in dem Energiebereich I durch die Xe-Bedeckung signifikant reduziert wird. In dem Bereich II scheinen sich die Werte für k_0 mehr und mehr anzugleichen. Eine Anpassung des Rashba-Modells in Gl. 2.3 an die beiden Datensätze in Abb. 5.7.(a)-(d), die innerhalb des Energiebereichs I durchgeführt wurde, liefert die Dispersionskurven, die in (a)-(d) als durchgezogene Linien eingezeichnet sind. Die ermittelten Parameter für die saubere Oberfläche sind: $|\alpha| = 0.83(3)$ eVÅ, $m^* = 0.30(2)m_e$ und $E_B = 234(10)$ meV. Für die Xe-bedeckte Oberfläche ergibt sich: $|\alpha| = 0.73(3)$ eVÅ, $m^* = 0.305(20)m_e$ und $E_B = 232(10)$ meV. Das Resultat der Kurvenanpassung legt eine Reduzierung der Rashba-Aufspaltung als Folge der Xe-Adsorption nahe. Die

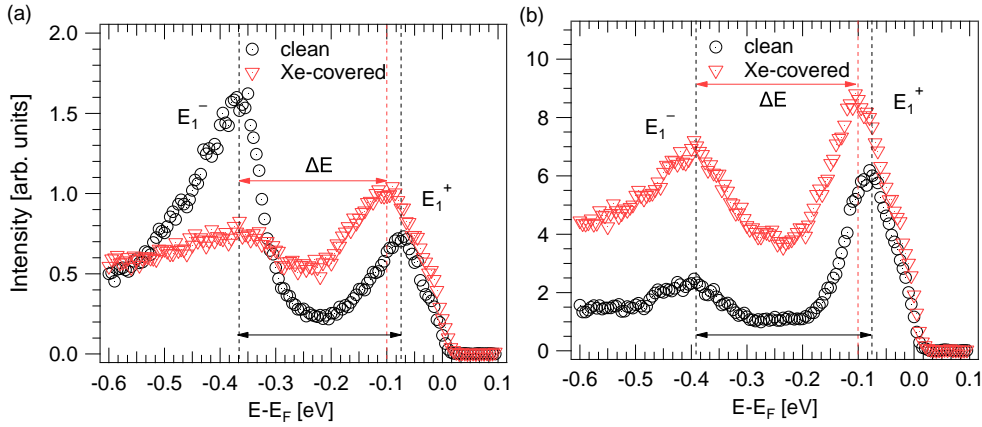


Abbildung 5.8: EDC-Spektren aus Abb. 5.5 zu $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ bei den Wellenvektoren $k_x = -0.19(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (a) und $k_x = 0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (b). Schwarze (rote) Symbole entsprechen Daten, die vor (nach) der Adsorption von $\sim 1\text{-}2$ ML Xe aufgenommen wurden. Die Xe-Überstruktur verursacht eine Verringerung der Rashba-Aufspaltung ΔE der Bänder E_1^+ und E_1^- um etwa 8-10%.

effektive Masse m^* und die Energie E_B zeigen hingegen keine signifikanten Änderungen. Die Modifikation in der gemessenen Wellenvektoraufspaltung k_0 ist demnach auf Änderungen in $|\alpha|$ zurückzuführen.

Um die Abschwächung des Rashba-Effekts als Folge der Xe-Adsorption zu überprüfen, werden in Abb. 5.4 EDCs bei den Wellenvektoren $k_x = -0.19(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (a) und $k_x = 0.20(1) \text{ \AA}^{-1}$ in (b) für die saubere und die Xe-bedeckte Oberflächenlegierung untersucht. Die Spektren wurden den winkelaufgelösten Daten in Abb. 5.5.(a) und (b) entnommen. Alle Datensätze zeigen zwei Intensitätsmaxima, die den Bändern E_1^+ und E_1^- zugeordnet werden und die um die Spinaufspaltung ΔE separiert sind. Sowohl bei positiven als auch bei negativen Wellenvektoren ergibt sich eine Reduzierung von ΔE um etwa 8-10% als Folge der Xe-Bedeckung. Insgesamt erlauben die Daten dieses Kapitels den Schluss, dass die Adsorption eines geschlossenen Xe-Films auf BiCu_2 eine Abschwächung des Rashba-Effekts verursacht.

5.3 Modifikation des Rashba-Parameters

Die Kernresultate der vorgestellten Adsorptionsexperimente an der Oberflächenlegierung BiCu_2 sind die folgenden: (i) Die Deposition von Na im

Submonolagenbereich führt zu einer Verstärkung des Rashba-Effekts für den Zustand $|E_1^\pm\rangle$: $|\alpha_{Na}| > |\alpha|$. (ii) Die Adsorption eines geschlossenen Xe-Films ruft für denselben Zustand eine Verringerung der Rashba-Aufspaltung hervor: $|\alpha_{Xe}| < |\alpha|$. Unter Verwendung der Ergebnisse aus Kap. 4 und durch den Vergleich mit anderen Oberflächensystemen, insbesondere Au(111), wird nun eine Interpretation dieser Ergebnisse erfolgen.

Der grundlegende Mechanismus der Modifikation von $|\alpha|$ durch Adatome ist aus Vorarbeiten bekannt und kann anhand von Gl. 4.3 einfach veranschaulicht werden: Adsorbate verändern das Potential an der Oberfläche V_{int} und damit auch die Ladungsdichte $|\phi(z)|^2$, was zu einer Modifizierung von $|\alpha|$ führt. Der Einfluss von Alkaliatomen und Edelgasen auf die Oberflächenzustände sauberer Edelmetalloberflächen ist durch verschiedene experimentelle Arbeiten gut dokumentiert [103, 35, 30, 105, 106, 107]. Alkaliatome senken die Austrittsarbeit der Oberfläche stark ab und führen so zu einer Absenkung der Potentialbarriere an der Oberfläche. Edelgase hingegen können durch die Pauli-Repulsion eine Erhöhung des Potentials induzieren. Die unterschiedlichen Auswirkungen der beiden Spezies auf die Rashba-Aufspaltung in BiCu₂ sind somit zunächst intuitiv einleuchtend.

Ein Vergleich der Ergebnisse zu BiCu₂ mit Resultaten zur Xe-Adsorption auf Au(111) zeigt jedoch Unklarheiten, die mit den bisherigen Modellen nicht direkt verstanden werden können. So wurde für Xe/Au(111) eine Verstärkung des Rashba-Effekts beobachtet [15, 31], was im Gegensatz zu der hier gefundenen Abschwächung für Xe/BiCu₂ steht. Die Adsorption von Na auf Au(111) wurde in Refs. [31, 30] untersucht, wobei jedoch keine genauere Analyse der Rashba-Aufspaltung durchgeführt wurde. In Abb. 5.9 sind ARPES-Daten aus Ref. [31] zu dem System Na/Au(111) gezeigt. Die Spektren in (c) und (d) zeigen den Oberflächenzustand von Au(111) vor und nach der Deposition von 0.05 ML Na. Die Na-Adsorption führt zu einer Energieverschiebung des Oberflächenzustands von etwa 116(10) meV. Um die Dispersion quantitativ zu bestimmen, wurden Lorentzprofile an MDCs angepasst. In Abb. 5.9.(a) und (b) sind die entsprechenden Datenpunkte aufgetragen. Der Graph in (e) zeigt die aus den Anpassungen in (a) und (b) bestimmte Wellenvektoraufspaltung $2k_0$. Die Werte für k_0 sind nicht vollständig konstant und es liegt daher eine leichte Abweichung von dem Rashba-Modell vor. Man erkennt, dass die Na-Adsorption zu einer signifikanten Reduzierung von k_0 führt. Die schwarzen Kurven in Abb. 5.9.(a) und (b) stellen Anpassungen von Gl. 2.3 an die Datenpunkte dar, wobei der Parameter E_B jeweils aus EDC-Schnitten bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt und bei der Anpassung konstant gehalten wurde. Die resultierenden Dispersionsparameter sind $\alpha = 0.37(2) \text{ eV\AA}$, $m^* = 0.26(1)m_e$ und $E_B = -0.479(5) \text{ meV}$ für Au(111) sowie $\alpha = 0.33(2) \text{ eV\AA}$, $m^* = 0.23(1)m_e$ und

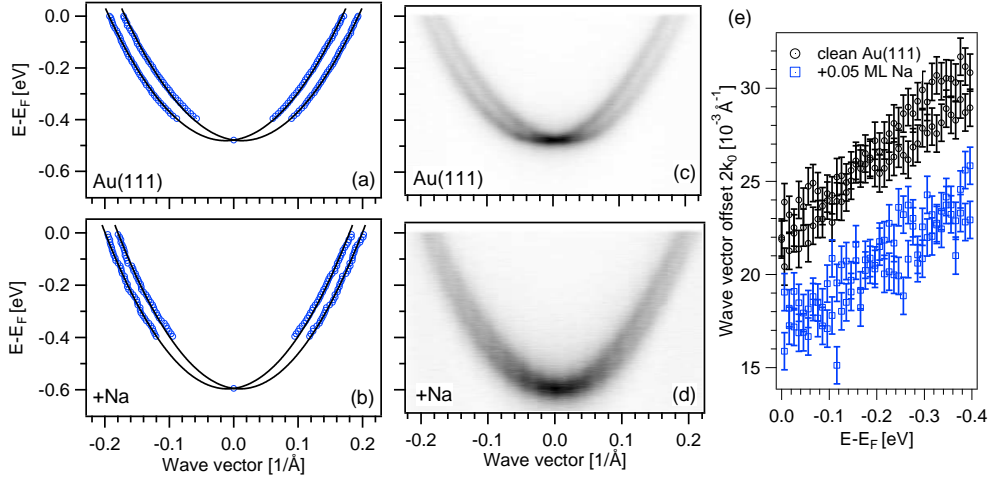


Abbildung 5.9: Einfluss von Na-Adsorption auf die Rashba-Aufspaltung in Au(111). Die experimentellen Daten wurden aus Ref. [31] übernommen. Die Messtemperatur betrug $T = 30$ K. Die winkelaufgelösten Photoemissionsspektren in (c) und (d) zeigen den Oberflächenzustand von Au(111) vor und nach der Deposition von 0.05 ML Na. Die Datenpunkte in (a) und (b) wurden durch die Anpassung von Lorentzprofilen an MDCs aus den Daten in (c) und (d) bestimmt (EDC für $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$). Die schwarzen Kurven in (a) und (b) stellen Anpassungen an die Datenpunkte gemäß dem Rashba-Modell in Gl. 2.3 dar. In (e) ist die aus den Anpassungen in (a) und (b) bestimmte Wellenvektoraufspaltung $2k_0$ gegen die Energie aufgetragen.

$E_B = -0.595(5) \text{ meV}$ für Na/Au(111). Die Änderung des Rashba-Parameters beträgt etwa 10 % und ist damit in der gleichen Größenordnung wie für das System Ar/Au(111) [46, 31]. Die Daten in Abb. 5.9 geben starke Hinweise für eine Verringerung der Rashba-Aufspaltung in Au(111) als Folge der Na-Adsorption. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu dem System Na/BiCu₂, für das die Rashba-Aufspaltung erhöht wird. Sowohl die Xe- als auch die Na-Adsorption wirken sich demnach auf den beiden betrachteten Substraten unterschiedlich auf den Betrag des jeweiligen Rashba-Parameters aus.

Um diese vermeintlichen Widersprüchlichkeiten zu erklären, ist eine genauere Analyse der Ladungsverteilung der Zustände in BiCu₂ und Au(111) notwendig. In Kap. 4 wurde gezeigt, dass sich die Ladungsverteilung des Zustands $|E_1^{\pm}\rangle$ in BiCu₂ grundlegend von derjenigen des Oberflächenzustands von Au(111) unterscheidet. Der Zustand $|E_1^{\pm}\rangle$ ist maßgeblich an der chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Substrat beteiligt und daher überwie-

	α	α_{Xe}	α_{Na}
BiCu ₂	-0.84(3)	-0.73(3) ↑	-0.93(3) ↓
Au(111)	0.37(2)	0.45 ↑	0.33(2) ↓

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte Rashba-Parameter α für die Oberflächensysteme BiCu₂/Cu(111) und Au(111). Angegeben sind die Werte der sauberen Oberflächen und diejenigen, die sich nach der Deposition von Na im Submonolagenbereich und nach der Adsorption einer geschlossenen Lage Xe ergeben. Die Rashba-Parameter für Au(111) und Na/Au(111) wurden im Rahmen dieser Arbeit für experimentelle Daten aus Ref. [31] bestimmt. Der Wert zu Xe/Au(111) stammt aus Ref. [31] und das Vorzeichen von α für Au(111) wurde aus Ref. [39] übernommen. Die Pfeile zeigen positive bzw. negative Veränderungen in α nach der Adsorption an.

gend auf der Substratseite der Bi-Atome lokalisiert. Demgegenüber bildet der Oberflächenzustand von Au(111) ein Maximum in der Ladungsdichte direkt an der Oberfläche und damit auf der Vakuumseite der Au-Atome aus. Als Folge ergeben sich für die beiden Systeme unterschiedliche Vorzeichen des Rashba-Parameters: $\alpha > 0$ für Au(111) und $\alpha < 0$ für BiCu₂.

Unter Einbeziehung dieser Resultate ist eine geschlossene Interpretation der vorgestellten Adsorptionsexperimente möglich. In Tab. 5.1 sind die Rashba-Parameter der sauberen und der adsorbatbedeckten Oberflächen angegeben. Insbesondere wird jeweils das Vorzeichen des Rashba-Parameters α berücksichtigt. Die Pfeile hinter den Werten kennzeichnen positive bzw. negative Änderungen des Rashba-Parameters gegenüber der sauberen Oberfläche, die durch das jeweilige Adsorbat induziert werden. Die Berücksichtigung des Vorzeichens von α in Tab. 5.1 lässt direkt eine Systematik in den adsorbatinduzierten Modifikationen erkennen. Die Adsorption von Xe führt sowohl für Au(111) als auch für BiCu₂ zu einer positiven Änderung von α . Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen ergeben sich jedoch unterschiedliche Trends für den Betrag von α , der die Größe der Rashba-Aufspaltung bestimmt. Auch der Vergleich der Beobachtungen zu Na/BiCu₂ und Na/Au(111) kann nun in gleicher Weise verstanden werden.

Über diese phänomenologischen Betrachtungen hinaus kann der Versuch einer mikroskopischen Interpretation der experimentellen Resultate angestellt werden. Hierzu sind in Abb. 5.7 schematische Skizzen der Ladungsverteilungen $|\phi(z)|^2$ des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu₂ und des Oberflächenzustands in Au(111) vor und nach der Adsorption von Na und Xe gezeigt. Die Kurven sind lediglich für eine qualitative Diskussion des hier beobachteten Effekts

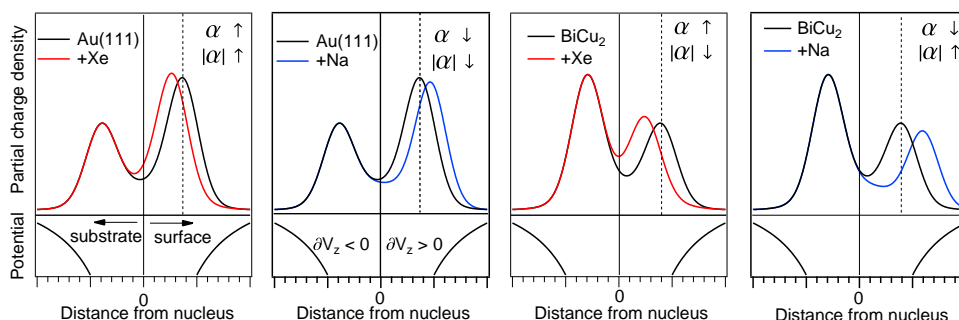


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung zum mikroskopischen Ursprung adsorbatinduzierter Modifikationen des Rashba-Parameters α für den Oberflächenzustand von Au(111) und für den Zustand $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu₂. Die vier Graphen zeigen modellhaft die Ladungsverteilung dieser Zustände vor (schwarz) und nach der Adsorption von Xe (rot) und Na (blau). Für Au(111) bzw. BiCu₂ befindet sich ein Ladungsübergewicht auf der Vakuumseite ($\partial V_z > 0$) bzw. auf der Substratseite ($\partial V_z < 0$) der Atomkerne. Durch die Xe-Adsorption wird der oberflächennahe Ladungsanteil näher an den Kern verschoben, während die Na-Adsorption sich umgekehrt auswirkt. Der Einfluss der dargestellten adsorbatinduzierten Änderungen der Ladungsverteilungen auf α gemäß Gl. 4.3 ist jeweils angegeben: \uparrow (\downarrow) bezeichnet eine positive (negative) Veränderung. Die modellhaften Erwägungen reproduzieren qualitativ die experimentellen Beobachtungen zu den vier Systemen, welche in Tab. 5.1 angegeben sind.

vorgesehen und sind insbesondere nicht als realistische Darstellung der realen Wellenfunktion gedacht. Betrachtet man zunächst die Ladungsverteilungen der sauberen Oberflächen (schwarze Kurven), so findet man für BiCu₂ bzw. Au(111) ein Ladungsübergewicht auf der Substratseite bzw. Vakuumseite des Kernpotentials. Die erwartete modifizierte Ladungsverteilung, die sich nach der Adsorption einstellt, ist jeweils farbig dargestellt. Xe induziert ein repulsives Potential und schiebt so die oberflächennahen Anteile der Ladungsverteilung näher an den Atomkern. In diesem Bereich ist der Potentialgradient positiv und die Ladungsverschiebung führt somit nach Gl. 4.3 zu einem erhöhten positiven Beitrag zu α . Dieses Modell wurde bereits in Vorarbeiten zur Erklärung der Vergrößerung der Rashba-Aufspaltung in Xe/Au(111) herangezogen [15]. Demgegenüber erzeugt Na ein zusätzliches attraktives Potential an der Oberfläche und veranlasst hierdurch die oberflächennahen Anteile der Ladungsverteilung vom Atomkern abzurücken. Der positive Beitrag zu α wird in diesem Fall nach Gl. 4.3 verringert und es ergibt sich eine entsprechende Reduzierung von α . Die modellhaft abgeleiteten Trends stimmen mit

den experimentellen Ergebnissen in Tab. 5.1 überein.

Die Beobachtungen zu Modifikationen der Rashba-Aufspaltung in den Adsorptionsexperimenten zu den beiden Systemen BiCu₂ und Au(111) lassen sich somit qualitativ in Übereinstimmung bringen. Es ist hierfür nicht notwendig, das mikroskopische Bild des Adsorbateinflusses auf die Ladungsverteilung von Oberflächenzuständen gegenüber zuvor vorgeschlagenen Modellen zu verfeinern. Es konnte hier allerdings deutlich demonstriert werden, dass eine detaillierte Berücksichtigung der Ladungsverteilung, für die das Vorzeichen des Rashba-Parameters einen experimentell bestimmbarer Parameter darstellt, essentiell ist, um die Effekte von Adsorbaten auf unterschiedlichen Oberflächen zu verstehen.

Trotz der guten Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den einfachen Modellbetrachtungen bestehen gewisse Unsicherheiten und Unklarheiten in der Dateninterpretation. So zeigt die Dispersion des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ in BiCu₂ nach der Xe-Adsorption, anders als für Xe/Au(111), keine signifikante Energieverschiebung. Es ist daher unklar, ob der Zustand $|E_1^\pm\rangle$ tatsächlich einem repulsiven Potential als Folge der Adsorption ausgesetzt ist. Für die Na-Adsorption gibt es demgegenüber experimentelle Hinweise für ähnliche Auswirkungen in beiden Systemen, da sowohl für Au(111) als auch für BiCu₂ eine Erhöhung der Bindungsenergie als Folge der Adsorption beobachtet wurde. Schließlich ist es möglich, dass die energetischen Verschiebungen der Oberflächenzustände innerhalb der projizierten Volumenbandlücke zu einer veränderten Hybridisierung mit Volumenzuständen führen, welche sich auf die Rashba-Aufspaltung auswirken kann aber nicht in den Modellbetrachtungen berücksichtigt wird.

Es ist interessant, die Ergebnisse dieses Kapitels mit Experimenten an ähnlichen Systemen zu vergleichen. So wurden mögliche Veränderungen der Rashba-Aufspaltung durch Xe-Adsorption für die bereits in Kap. 4.3 diskutierte Oberflächenlegierung BiAg₂/Ag(111) untersucht [87]. Allerdings konnten in dieser Studie keine signifikanten Modifikationen von α festgestellt werden, sodass mögliche Veränderungen geringer sein müssen als für BiCu₂. Der deutlich größere Betrag des Rashba-Parameters in BiAg₂ verglichen mit BiCu₂ impliziert nach Gl. 4.3 eine noch ausgeprägtere substratseitige Ladungsverteilung in BiAg₂. Das Modell in Abb. 5.10 sagt für diesen Fall einen abnehmenden Einfluss von Adsorbaten auf α voraus und liefert so einen möglichen Erklärungsansatz für die nicht messbare Modifikation von α in BiAg₂. Für das System Li/W(110) wurde wie in Na/BiCu₂ eine Verstärkung des Rashba-Effekts gefunden, sodass sich nach dem hier vorgestellten Modell ein negativer Rashba-Parameter für W(110) andeutet.

5.4 Zusammenfassung

Die Experimente dieses Kapitels belegen charakteristische Veränderungen der Spinaufspaltung in $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ nach der Adsorption von Adatomen. Eine geschlossene Lage Xe ruft eine Abschwächung des Rashba-Effekts hervor, während Na-Adatome die Aufspaltung vergrößern. Für $\text{Au}(111)$ haben die beiden Adsorbate einen umgekehrten Einfluss auf die Größe der Rashba-Aufspaltung. Diese zunächst widersprüchlich erscheinenden Resultate können direkt durch die unterschiedlichen Vorzeichen der Rashba-Parameter in den beiden Systemen verstanden werden. Für eine systematische Modifikation der Rashba-Aufspaltung an Grenzflächen ist eine Berücksichtigung dieses Vorzeichens demzufolge von hoher Bedeutung.

Kapitel 6

SYSTEMATISCHE SUBSTRATMODIFIKATION IN BIAG₂/AG/AU(111)

Die Rashba-Aufspaltung in Adsorbatsystemen wird stark durch die Wechselwirkung zwischen Adatomen und Substrat beeinflusst. Dies belegen beispielsweise die vergleichenden Ergebnisse zu den Oberflächenlegierungen BiCu₂ und BiAg₂ in Kap. 4. In diesem Kapitel soll die Möglichkeit untersucht werden, die Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat und einhergehend die SBK in der elektronischen Struktur durch systematische Veränderungen der Substrateigenschaften zu manipulieren. Als Grundlage hierfür dient das Dünnschichtsystem Ag/Au(111), das die Präparation wohlgeordneter Ag-Filme im Lagenwachstumsmodus erlaubt. Die schichtdickenabhängige elektronische Struktur dieses Systems wurde in Vorarbeiten bereits eingehend charakterisiert [42, 18, 97, 98]. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl der Ag-Filmdicke Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Adatomen ausgeübt werden kann [102]. Aufbauend auf diesen Arbeiten, wird hier zunächst die Präparationsprozedur der Oberflächenlegierung BiAg₂ auf Ag-Filmen unterschiedlicher Dicke auf Au(111) vorgestellt. Daraufhin erfolgt eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur des Heterosystems BiAg₂/Ag/Au(111) mit ARPES.

6.1 Charakterisierung des Filmwachstums

Sowohl Ag als auch Au kristallisieren in einer kubischen *fcc*-Struktur mit den nahezu identischen Gitterkonstanten von $a_{Ag} = 4.09 \text{ \AA}$ und $a_{Au} = 4.08 \text{ \AA}$

[108]. Aus der hohen Übereinstimmung in der Gitterstruktur der beiden Materialien ergibt sich die Möglichkeit, wohlgeordnete, atomar glatte Ag-Filme mit sehr geringer Gitterverspannung in einem weiten Bedeckungsbereich bis über 40 ML auf Au(111) herzustellen [18, 97, 98]. Das Dünnschichtsystem Ag/Au(111) wurde in vorangegangenen Arbeiten mit unterschiedlichen oberflächensensitiven Methoden eingehend untersucht [109, 110, 111, 18]. Insbesondere die umfangreichen ARPES-Studien des Systems bilden die Grundlage für die in diesem Kapitel vorgestellten Charakterisierungsmessungen [42, 18, 97, 98].

Der Oberflächenzustand der Au(111)-Oberfläche wird durch die Adsorption von Ag modifiziert: Für steigende Ag-Bedeckung verändert sich die Bindungsenergie des Oberflächenzustands sukzessive und nähert sich dabei derjenigen des Ag(111)-Kristalls an [18]. Durch diesen Mechanismus ergeben sich für Schichtdicken zwischen 0 und 7 ML charakteristische Bindungsenergien des Oberflächenzustands. Bei Filmdicken über 8 ML bilden sich Quantentrogzustände (QWS) in den Ag-Schichten aus. Auch in diesem Fall beobachtet man charakteristische, bedeckungsabhängige Bindungsenergien bis zu Schichtdicken von über 40 ML [97]. Zusammengenommen zeigt die elektronische Struktur von Ag/Au(111) demnach eine charakteristische Schichtdickenabhängigkeit, welche eine sehr genaue Bestimmung der Bedeckung durch ARPES-Messungen ermöglicht [97].

Die Herstellung einer chemisch reinen und wohlgeordneten Au(111)-Oberfläche erfolgte durch wiederholtes Sputtern und Heizen von polierten Einkristallen im UHV. Zur Charakterisierung der Oberflächenqualität dienten ähnlich wie im Fall von Ag und Cu(111) LEED-Experimente und ARPES-Messungen der Linienbreite des Au(111)-Oberflächenzustands. Typischerweise wurde die Probenqualität für Linienbreiten unter 40 meV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt als ausreichend eingeschätzt. Abb. 6.1.(a) zeigt ein ARPES-Spektrum des Au(111)-Oberflächenzustands. Die Bindungsenergie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt beträgt 484 meV, in hervorragender Übereinstimmung mit Literaturwerten [86].

Zur Deposition von Ag wurde eine resistiv geheizte Knudsenzelle mit Keramiktiegel verwendet, die bei einer Verdampfungstemperatur von 1200°C und einer Dampftrate von 0.2 ML/min betrieben wurde. Die gewünschte Menge Ag wurde zunächst vollständig auf das gekühlte Substrat ($T \approx 200$ K) deponiert. Im Anschluss wurde die Probe mild getempert, um wohlgeordnete Filme herzustellen. Zur Charakterisierung der Filmdicke und -qualität dienten ARPES-Messungen. Abb. 6.1 zeigt drei Beispielspektren für Ag-Filme auf Au(111) mit unterschiedlichen Schichtdicken. Man erkennt die charakteristischen Energieverschiebungen des Oberflächenzustands im geringen Bedeckungsbereich und die Ausbildung eines QWS für die dickere Schicht. Ein

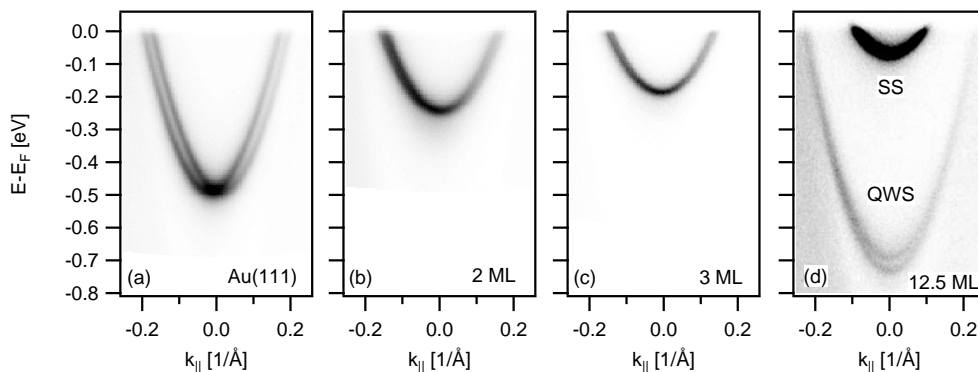


Abbildung 6.1: ARPES-Charakterisierung des Lagenwachstums von Ag auf Au(111) [He I, $T = 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Die schichtdickenabhängige Bindungsenergie des Oberflächenzustands (SS) ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Schichtdicke bei geringen Bedeckungen (0-7 ML). Bei höheren Filmdicken eignen sich zur Bedeckungsbestimmung die schichtdickenabhängigen Bindungsenergien der Quantentrogzustände (QWS).

Vergleich der Bindungsenergien mit Literaturwerten erlaubt nun eine präzise Bestimmung der Schichtdicke, die in Abb. 6.1 jeweils angegeben ist [97].

Die Herstellung der Oberflächenlegierungen bedingt es, wie in Kap. 3.4.1 beschrieben, das Substrat vor oder nach der Bedampfung mit Bi leicht zu erhitzen. Andererseits ist bekannt, dass eine ausreichende Hitzezufuhr ($T \approx 490$ K) zu Legierungsbildung an der Ag/Au-Grenzfläche führt [18]. Bei den vorliegenden Experimenten war eine solche Legierungsbildung im Sinne der Wohldefiniertheit der Schichtstrukturen und der Reproduzierbarkeit der bedeckungsabhängigen Ergebnisse unbedingt zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden Charakterisierungsmessungen durchgeführt, um die Stabilität der Ag-Filme unter Hitzezufuhr zu testen. In Abb. 6.2 wird eine solche Messreihe für eine 3 ML Ag-Schicht vorgestellt. Findet eine Ag/Au-Vermischung statt, so gleicht sich die Dispersion des Oberflächenzustands derjenigen von Au(111) an [18]. Die Spektren in Abb. 6.2 zeigen, dass genau dies für Emissionsströme $I_E > 60$ mA bei einer Heizspannung $U_H = 400$ V passiert. Bei geringeren Heizleistungen bleibt die Dispersion des Oberflächenzustands allerdings unverändert und es kann in diesem Fall von einer vernachlässigbaren Legierungsbildung ausgegangen werden. Es sei hier beiläufig angemerkt, dass die Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit steigender Heizleistung zunächst leicht absinkt (70 mA) und erst bei weiterer Hitzezufuhr steigt. Weiterhin ist in dem Spektrum zu 70 mA eine deutliche spektrale Verbreiterung gegenüber gerin-

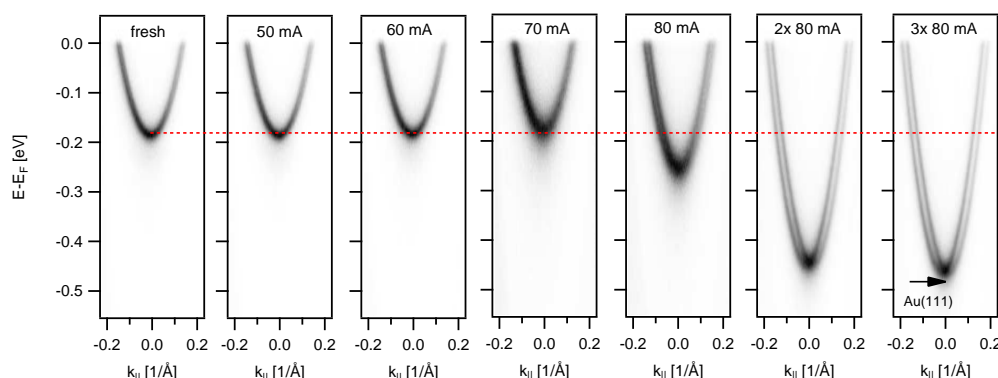


Abbildung 6.2: Charakterisierungsmessungen zur Stabilität eines 3 ML Ag-Films auf Au(111) gegen Legierungsbildung unter steigender Heizzufuhr (Heizspannung $U_H = 400$ V) [He I, $T = 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Für Emissionsströme I_E bis 60 mA bleibt das ARPES-Spektrum weitgehend unverändert und es kann daher bis zu dieser Heizleistung von einer vernachlässigbaren Vermischung von Ag und Au an der Grenzfläche ausgegangen werden. Für höhere Emissionsströme findet jedoch Diffusion von Ag-Atomen in das Au(111)-Substrat statt und die Dispersion des Oberflächenzustands gleicht sich sukzessive derjenigen der Au(111)-Oberfläche an.

geren Heizleistungen festzustellen. Es ist bekannt, dass Unordnung neben einer Erhöhung der Linienbreite des Oberflächenzustands auch zu einer Verringerung der Bindungsenergie führt [84]. Daher ist die zunächst einsetzende Absenkung der Bindungsenergie als Funktion der Heizleistung wahrscheinlich auf Unordnungseffekte zurückzuführen, die im Frühstadium der Legierungsbildung den gegenläufigen Mechanismus der Bindungsenergieerhöhung mit steigender Anzahl von Au-Atomen an der Oberfläche überwiegen. Der Effekt ist auch in den Daten in [18] sichtbar, wird dort jedoch nicht diskutiert.

Zur Präparation der BiAg_2 -Oberflächenlegierung auf Ag/Au(111) wurden die Proben zunächst bei den Einstellungen $I_E = 50$ mA und $U_H = 400$ V getempert. Bi wurde analog zur Versuchsbeschreibung in Kap. 3.4.1 verdampft. Zur Charakterisierung der Realraumstruktur wurden LEED-Experimente durchgeführt, um die Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zu verifizieren. Es stellte sich heraus, dass die niedrigste Filmstärke, für die die Oberflächenlegierung präpariert werden kann, 2 ML beträgt. Man erhält in diesem Fall also die Schichtabfolge BiAg_2 auf 1 ML Ag auf Au(111). Für die saubere Au(111) Oberfläche und für 1 ML Ag konnte trotz mehrfacher Versuche keine Oberflächenlegierung hergestellt werden. Im weiteren Verlauf beziehen

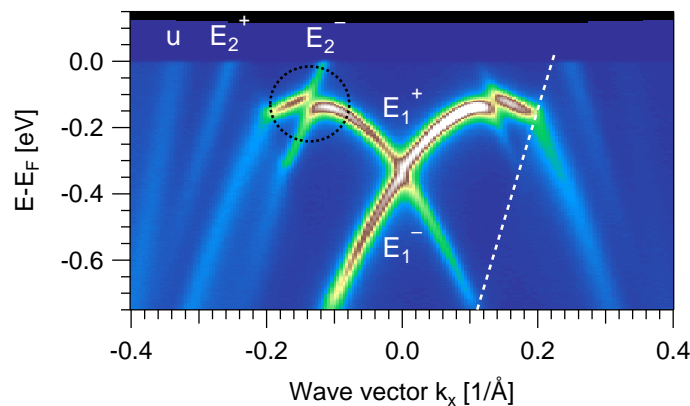


Abbildung 6.3: Winkelaufgelöstes Photoemissionsspektrum entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung für BiAg_2 auf 4 ML Ag/Au(111) [He I, $T = 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Die Daten zeigen die vier Bänder E_1^+ , E_1^- , E_2^+ und E_2^- sowie das *Umklapp*-Volumenband u . Die gestrichelte Linie deutet die projizierte Volumenbandlücke des Au(111)-Substrats an. Die kreisförmige Markierung hebt die Hybridisierungslücke zwischen den Zuständen $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ hervor. [Diese Abbildung wurde bereits in [34] veröffentlicht.]

sich die Schichtdickenangaben auf die Dicke des Ag-Films zwischen BiAg_2 und Au(111).

6.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von BiAg_2 auf 4 ML Ag auf Au(111) wird zunächst anhand des Übersichtsspektrums in Abb. 6.3 diskutiert. Ein Vergleich mit den Messungen zu $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ in Abb. 4.8 zeigt, dass durch den Substratwechsel keine drastischen Veränderungen in der Bandstruktur von BiAg_2 induziert werden. Auch für $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ können die beiden Bandpaare E_1^\pm und E_2^\pm bei den gleichen Bindungsenergien und Wellenvektoren wie für $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ identifiziert werden (siehe Kennzeichnung in Abb. 6.3). Eine signifikante Modifikation der Rashba-Aufspaltung ist demnach durch den vorgenommenen Substratwechsel nicht zu erzielen. Ähnlich wie für die Messungen in Kap. 4 zeigen die Strukturen charakteristische, spektrale Änderungen beim Passieren der Kante der projizierten Volumenbandlücke (gestrichelte Linie in Abb. 6.3). Wiederum sind Abnahmen der Intensitäten und, für das Band E_2^- , auch ein deutliches Abknicken der Dispersion erkennbar. Man

beachte jedoch, dass die Volumenbandlücke durch den Wechsel von Ag zu Au(111) erheblich vergrößert wird und dass daher in einem ausgedehnteren (E, k_x) -Bereich keine Hybridisierung mit Volumenzuständen stattfindet.

Ein außergewöhnlicher Befund in Abb. 6.3, der im Folgenden detailliert untersucht wird, ist die Beobachtung einer Hybridisierung der spinpolarisierten Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ (siehe kreisförmige Markierung). Statt eines Schnittpunkts zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- sind in den Daten die Ausbildung einer Bandlücke und ausgeprägte, knickartige Änderungen in der Dispersion sichtbar. Nahe der Hybridisierungslücke sind zudem deutliche Modulationen in den Intensitäten der beteiligten Bänder zu erkennen. Eine Hybridisierung zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- wurde für das System BiAg₂/Ag(111) nicht beobachtet (vgl. Abb. 4.8 und siehe auch [20]). Zur weiteren Charakterisierung der beobachteten Bandlücke werden in Abb. 6.4 ARPES-Spektren bei endlichen k_y -Werten, abseits der Normalemission, betrachtet. Auch in diesen Messungen ist die Hybridisierung deutlich erkennbar und resultiert in ähnlichen Dispersionsänderungen und Intensitätsmodulationen wie für $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Bandlücke in der gesamten k_{\parallel} -Ebene auftritt.

Die beobachtete Hybridisierung zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- kann nicht im Rahmen des gewöhnlichen Rashba-Modells verstanden werden, welches diesen Bändern die reinen und orthogonalen Spinzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ zuweist. Für diesen Fall ist eine Hybridisierung ohne weiteren Kopplungsmechanismus nicht möglich [112, 113]. Die experimentellen Daten in Abb. 6.3 geben demzufolge einen direkten Hinweis für einen zusätzlichen Mechanismus, der die elektronische Struktur von BiAg₂ beeinflusst. Dieser zusätzliche Kopplungsmechanismus muss durch die SBK induziert werden, da nur diese eine Hybridisierung zwischen den Spinzuständen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ vermitteln kann [113].

Um den angedeuteten Einfluss der SBK genauer zu beleuchten, ist es aufschlussreich, die Diskussion in Analogie zu ferromagnetischen Bandstrukturen zu führen. Abb. 6.5 zeigt zu diesem Zweck eine Gegenüberstellung zweier schematischer Bandstrukturen mit Spinaufspaltung, deren Ursache einmal die Austauschwechselwirkung in (a) und (b) und einmal der Rashba-Effekt als Folge der SBK in (c) und (d) ist. Vernachlässigt man in einem ferromagnetischen System die SBK, so führt die Austauschwechselwirkung zu einer energetischen Aufspaltung der Bandstruktur in reine Spinzustände, die nach *spin-up* $|+\rangle$ und *spin-down* $|-\rangle$ klassifizierbar sind und vollständige Spinpolarisation zeigen. Die elektronischen Einteilchen-Eigenzustände des Systems sind in diesem Fall also gleichzeitig Eigenzustände des Spinoperators. Insbesondere findet ohne SBK keine Hybridisierung an Schnittpunkten zwischen

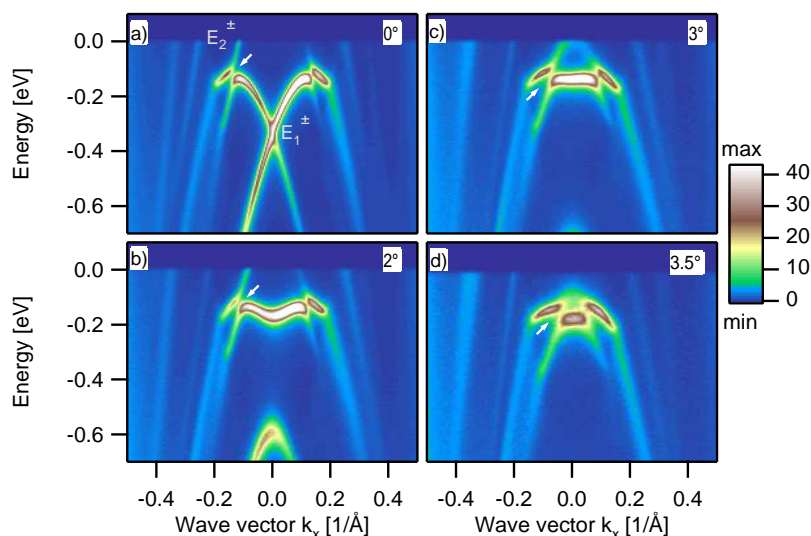


Abbildung 6.4: ARPES-Messungen an BiAg_2 auf 4 ML Ag/Au(111) für Emissionswinkel $\theta = 0^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ und 3.5° in (a)-(d) [He I, $T = 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. An der Fermienergie entsprechen diese Emissionswinkel k_y -Werten von $0 \text{ \AA}^{-1}, 0.07 \text{ \AA}^{-1}, 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ und 0.13 \AA^{-1} . Die Hybridisierungslücke zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- ist in allen Spektren sichtbar und durch Pfeile markiert.

up- und *down*-Bändern statt, was durch detaillierte *ab initio*-Rechnungen bestätigt wurde (siehe z.B. Ref. [114] und weitere Referenzen darin). Die Berücksichtigung der SBK führt nun zu einer Kopplung der Orbital- und Spinfreiheitsgrade des Systems und im Allgemeinen geht der reine Spincharakter der Zustände verloren. Stattdessen findet eine Vermischung der Spinzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ in den Einteilchen-Eigenzuständen des Systems statt und Hybridisierungen zwischen vormals reinen *up*- und *down*-Bändern werden möglich [114, 112, 115]. Die entsprechenden Hybridisierungslücken in der elektronischen Struktur sind von hoher Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Materialsysteme und verursachen beispielsweise Phänomene wie die magnetokristalline Anisotropie [1] und die ultraschnelle Demagnetisierung in Dünnschichten [115].

Der Rashba-Effekt kann nun in dem Sinne als Analogon zur Austauschwechselwirkung betrachtet werden, als dass er ebenfalls eine Aufspaltung der Bandstruktur in Bänder mit reinen Spinzuständen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ bewirkt. In Abb. 6.5.(c) ist, entsprechend der elektronischen Struktur von BiAg_2 , die schematische Bandstruktur eines Rashba-Systems mit zwei Bändern gezeigt.

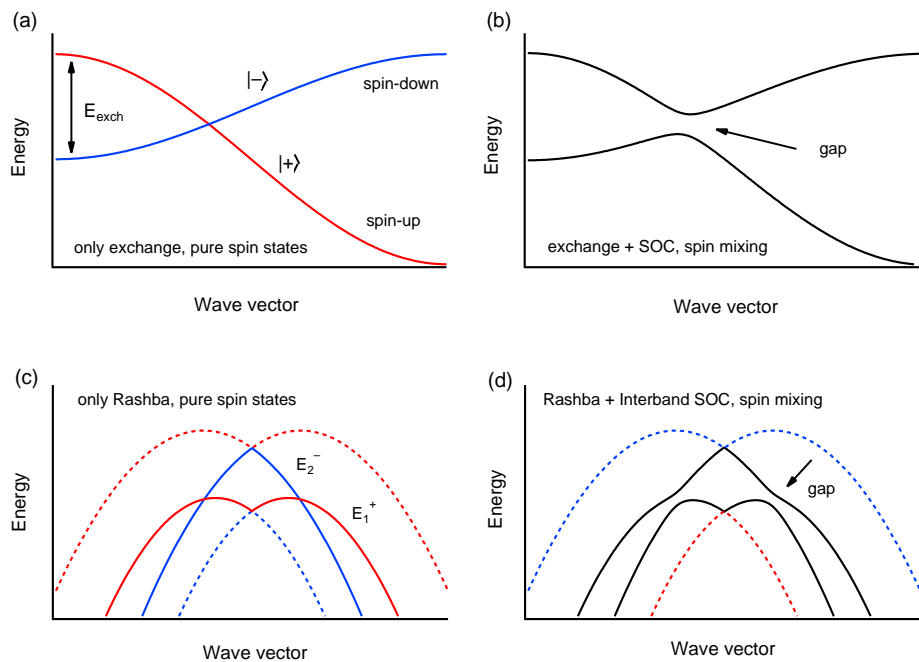


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung zum Effekt der Spin-Bahn-Kopplung (SBK) auf Bandstrukturen mit Spinaufspaltung. Verglichen werden ein ferromagnetisches System mit Austauschwechselwirkung E_{exch} in (a) und (b) sowie ein 2DEG mit zwei Bändern und Rashba-Aufspaltung in (c) und (d). (a) Wird die SBK vernachlässigt, so spaltet die Austauschwechselwirkung die Bandstruktur in reine Spinzustände $|+\rangle$ (*spin-up*) und $|-\rangle$ (*spin-down*) auf. (b) Unter Berücksichtigung der SBK verlieren die Eigenzustände ihren reinen Spincharakter und es tritt eine Vermischung der Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ auf. An Bandschnittpunkten können hierdurch vormals Symmetrie-verbotene Hybridisierungslücken entstehen. (c) Auch der Rashba-Effekt führt, wie die Austauschwechselwirkung, zu einer Aufspaltung der Bandstruktur in reine Spinzustände. (d) Unter Berücksichtigung der SBK über das Rashba-Modell hinaus findet analog zu dem ferromagnetischen System eine Aufhebung des reinen Spincharakters statt und zusätzliche Hybridisierungslücken sind möglich.

Ähnlich wie im Fall des ferromagnetischen Systems in (a) ergibt sich ein Schnittpunkt zwischen zwei Bändern mit orthogonalen Spinzuständen, E_1^+ und E_2^- . Abweichend von (c) zeigen die Daten in Abb. 6.3 jedoch zusätzlich eine Hybridisierung zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- . In Analogie zu dem oben beschriebenen Mechanismus in ferromagnetischen Bandstrukturen kann diese Hybridisierung als Folge der SBK verstanden werden. Diese hebt

den reinen Spincharakter der Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ auf und ermöglicht so eine Hybridisierung der Bänder. Das Rashba-Modell beschreibt demzufolge die Auswirkung der SBK auf die elektronische Struktur in BiAg₂ nur unvollständig und sagt lediglich die Spinaufspaltung voraus. Die Experimente zeigen jedoch, dass weitere Einflüsse der SBK zu berücksichtigen sind, die die beobachtete Hybridisierung hervorrufen.

In Anlehnung an theoretische Arbeiten, die ähnliche Effekte der SBK in Halbleiter-Heterostrukturen diskutieren, wird die Ursache der Hybridisierung in BiAg₂ im weiteren Verlauf als *Interband-Spin-Bahn-Kopplung* bezeichnet [116, 117, 118, 119]. Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Beobachtungen mit Hilfe von Modell- und *ab initio*-Rechnungen eingehend analysiert.

6.3 Interband-Spin-Bahn-Kopplung

Um den beobachteten Hybridisierungseffekt zunächst phänomenologisch zu beschreiben, wird ein Modell freier Elektronen (FE-Modell) vorgeschlagen, das die Rashba- und Interband-Beiträge der SBK berücksichtigt, aber den Orbitalteil der elektronischen Wellenfunktionen vernachlässigt, ähnlich wie im Fall des Rashba-Modells in Kap. 2.1. Hierzu wird ein Interband-Term eingeführt, der eine endliche Hybridisierung $\Delta = \langle E_1^+ | H_{SBK} | E_2^- \rangle$ zwischen den Rashba-aufgespaltenen Zuständen $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ herbeiführt. Die modifizierten Eigenwerte S_{\pm} ergeben sich damit zu:

$$S_{\pm} = \frac{1}{2}(E_1^+ + E_2^-) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1^+ - E_2^-)^2 + \Delta^2}. \quad (6.1)$$

Nahe dem Schnittpunkt von E_1^+ und E_2^- mischt die SBK die Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$. Die resultierenden, neuen Eigenzustände ergeben sich zu $|S_+\rangle = a_k|E_1^+\rangle + \sqrt{1 - a_k^2}|E_2^-\rangle$ und $|S_-\rangle = \sqrt{1 - a_k^2}|E_1^+\rangle - a_k|E_2^-\rangle$. Der Koeffizient a_k kann ausgedrückt werden durch:

$$|a_k|^2 = \left(1 + \frac{(S_+ - E_1^+)^2}{\Delta^2}\right)^{-1}. \quad (6.2)$$

Die experimentellen Daten bieten sowohl Zugang zu den Dispersionsrelationen S_{\pm} als auch zu der k_x -Abhängigkeit des Koeffizienten a_k (Fig. 6.6). Letzteres basiert auf den deutlich unterschiedlichen Photoionisationsquerschnitten der Zustände $|E_1^+\rangle$ (hoher Querschnitt) und $|E_2^-\rangle$ (niedriger Querschnitt). Als

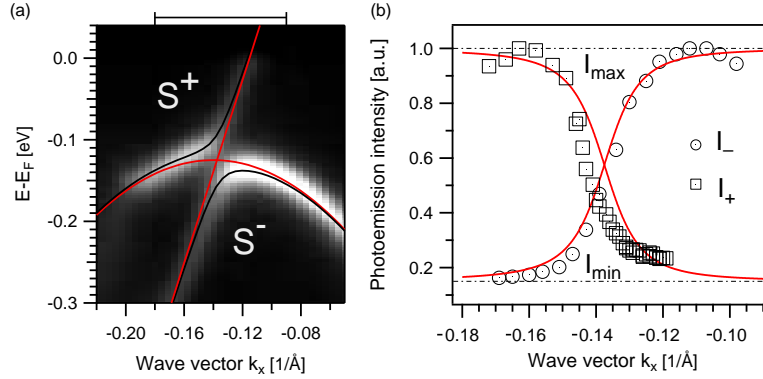


Abbildung 6.6: Vergleich der experimentellen elektronischen Struktur des Systems $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ nahe der Hybridisierungsbandlücke mit der Lösung eines Modell-Hamilton-Operators (siehe Text). (a) zeigt einen Ausschnitt des Datensatzes aus Abb. 6.3. Zusätzlich zu den ARPES-Daten sind die modellierten Bänder S_{\pm} (schwarze Linien) für eine Wechselwirkungsstärke von $\Delta = 31$ meV eingezeichnet. Die Markierung über dem Graphen in (a) kennzeichnet das k_x -Achsenintervall in (b). In (b) ist die normierte, k_x -abhängige Photoemissionsintensität der Bänder S_{\pm} aufgetragen. Die experimentellen Daten werden mit den modellierten Intensitäten verglichen (rote Linien). Die Modellparameter in (a) und (b) sind identisch. [Diese Abbildung wurde bereits in [34] veröffentlicht.]

Folge dieser verschiedenen Wirkungsquerschnitte zeigen die Bänder S_{\pm} ausgeprägte Intensitätsänderungen nahe der Hybridisierungsbandlücke, wo sich der Zustandscharakter der Bänder wandelt. In einfacher Näherung können die k_x -abhängigen Photoemissionsintensitäten I_{\pm} der Bänder S_{\pm} mit den relativen Beiträgen von $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ zu den Zuständen $|S_{\pm}\rangle$ identifiziert werden. Diese Beiträge werden innerhalb des FE-Modells durch den Koeffizienten a_k beschrieben und man erhält die einfache Beziehung

$$I_+ = I_{min} + (I_{max} - I_{min})|a_k|^2 \quad (6.3)$$

und entsprechend für I_- . I_{max} und I_{min} bezeichnen jeweils den Maximal- bzw. den Minimalwert in den Datensätzen zu I_{\pm} . Innerhalb der beschriebenen Näherung werden weitere mögliche energie- oder k_x -abhängige Intensitätsänderungen nicht berücksichtigt. In Anbetracht des kleinen (E, k_x) -Bereiches, der hier betrachtet wird, und der ausgeprägten Intensitätsmodulation an der Hybridisierungslücke ist diese Approximation gerechtfertigt.

Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen des FE-Modells ist in Abb. 6.6 gezeigt. Die gemessene Dispersion nahe der Hybridisierungs-

lücke wird in (a) den modellierten Bändern gegenübergestellt. Die Dispersionsrelationen E_1^+ und E_2^- [rote Linien in Abb. 6.6.(a)] wurden aus Bereichen der gemessenen Bandstruktur gewonnen, die nicht von der Hybridisierungslücke beeinflusst werden. Für E_2^- wurde ein linearer Bandverlauf angesetzt, welcher angesichts des kleinen (E, k_x) -Bereiches eine ausreichend genaue Beschreibung der Dispersion darstellt. Eine enge Übereinstimmung zwischen den Messdaten und den modellierten Bändern S_\pm wird durch eine Hybridisierungslücke $\Delta = 31$ meV erreicht. In Abb. 6.6.(b) sind die Photoemissionsintensitäten I_\pm als Funktion des Wellenvektors k_x aufgetragen. Die Daten wurden jeweils auf den individuellen Maximalwert I_{max} der beiden Datensätze normiert. Mit ansteigendem Wellenvektor $|k_x|$ erhöht sich die Intensität I_+ , während sich I_- verringert. Die Linien in (b) repräsentieren den nach Gl. 6.2 und Gl. 6.3 berechneten Intensitätsverlauf. Hierbei wurden der gleiche Wert für Δ und die gleichen Dispersionsrelationen wie in (a) verwendet. Auch in diesem Fall ergibt sich eine hohe Übereinstimmung von Messdaten und Modell. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich demnach konsistent durch ein FE-Modell mit Rashba- und zusätzlicher Interband-SBK beschreiben. Ein Vergleich der Energieskalen der beiden Effekte in dem untersuchten System zeigt, dass der Interband-Beitrag (~ 30 meV) etwa eine Größenordnung schwächer ist als der Rashba-Beitrag (~ 300 meV).

Das FE-Modell bietet eine hilfreiche phänomenologische Beschreibung der beobachteten Interband-SBK. Allerdings liefert es keine genaueren Erkenntnisse über den Ursprung des Effekts, da die Orbitalstruktur der Zustände nicht berücksichtigt wird. In Ref. [113] wurde auf der Basis von *ab initio*-Rechnungen zu der Oberflächenlegierung BiCu₂ ein analoger Hybridisierungseffekt oberhalb der Fermienergie vorhergesagt. Die theoretischen Ergebnisse aus [113] können qualitativ auf das isostrukturelle und isoelektronische System BiAg₂ übernommen werden. Eine gruppentheoretische Betrachtung in dieser Arbeit, welche die räumliche Symmetrie der Oberflächenlegierung, die beteiligten atomaren Bi-Orbitale und insbesondere die SBK berücksichtigt, zeigt, dass die Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ entlang k_x entweder durch

$$|\psi\rangle = |sp_z, +\rangle + |p_x, +\rangle + |p_y, -\rangle \quad (6.4)$$

oder durch

$$|\psi\rangle = |sp_z, -\rangle + |p_x, -\rangle + |p_y, +\rangle \quad (6.5)$$

dargestellt werden können. Hierbei sind die Spinorfunktionen $|+\rangle$ und $|-\rangle$ entlang der y -Achse quantisiert. Die Zusammensetzung der Wellenfunktion $|\psi\rangle$ zeigt explizit die Kopplung von Orbital- und Spinfreiheitsgraden in Analogie zu entsprechenden, gruppentheoretischen Modellrechnungen für ferromagnetische Systeme [120]. Weiterhin erkennt man direkt, dass die SBK eine Ver-

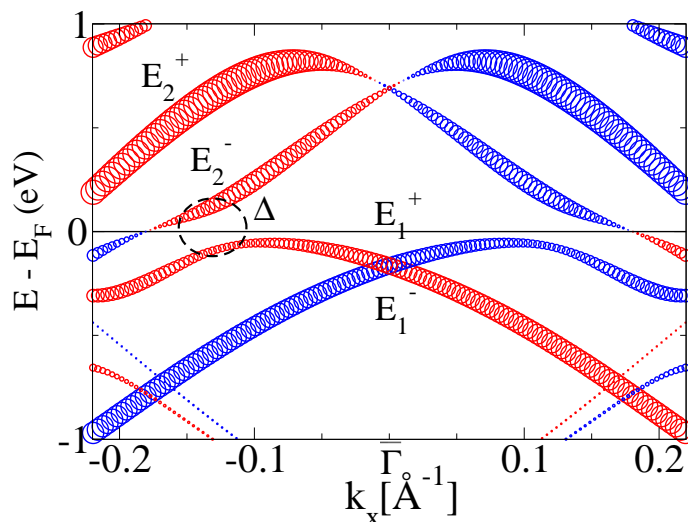


Abbildung 6.7: *Ab initio*-Berechnung der spinaufgelösten Bandstruktur des Systems $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ für eine Ag-Filmdicke von 4 ML. Die Farbcodierung der Symbole entspricht einer Spinorientierung in positiver und negativer y -Richtung, wobei die Größe der Symbole proportional zum Betrag der Spinpolarisation gewählt ist. Die Bänder E_1^+ und E_2^- sowie die Hybridisierungslücke Δ werden durch die Rechnung reproduziert und sind entsprechend gekennzeichnet. [Diese Abbildung wurde bereits in [34] veröffentlicht.]

mischung orthogonaler Spinorfunktionen herbeiführt. Die Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ gehören beide zu der Darstellung in Gl. 6.4 und können daher hybridisieren. Die gruppentheoretische Betrachtung erklärt demzufolge qualitativ die experimentell beobachtete Hybridisierung und bestätigt die SBK als ihre Ursache.

Um quantitative theoretische Erkenntnisse über die elektronische Struktur und insbesondere den Hybridisierungseffekt zu gewinnen, wurden *ab initio*-Rechnungen für das System $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ durchgeführt (Abb. 6.7). Im Einklang mit den experimentellen Daten zeigt die berechnete Oberflächenbandstruktur die Bandpaare $E_{1,2}^\pm$ mit Rashba-Aufspaltung. Die Rechnung reproduziert weiterhin die Hybridisierungslücke Δ zwischen den Bändern E_1^+ und E_2^- und gibt die experimentell beobachtete Dispersion somit gut wieder. Zusätzlich zu der Dispersion liefert die Rechnung Informationen über die Spinpolarisation der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$, die in Abb. 6.7 durch die Farbe der Markierungen dargestellt wird (rot/blau). Bemerkenswerterweise

zeigt die Spinpolarisation des Bands E_2^- nahe der Hybridisierungslücke einen Vorzeichenwechsel. Der Betrag der Spinpolarisation dieses Zustands ist somit lokal stark reduziert. Analoge Effekte treten auch in ferromagnetischen Systemen an Schnittpunkten spinpolarisierter Bänder auf. Die entsprechenden Bereiche in der Bandstruktur mit niedriger Spinpolarisation werden als *Spin-Hot-Spots* bezeichnet und haben starken Einfluss auf Spinrelaxationszeiten angeregter Elektronen [115]. Die Vorhersage eines Spin-Hot-Spots in $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ durch die Rechnung in Abb. 6.7 zeigt sehr anschaulich die Vermischung der Spinzustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ und belegt zum anderen signifikante Änderungen der relativen Beiträge dieser Zustände in Abhängigkeit von k_x . Die Interband-SBK führt demzufolge nahe dem Schnittpunkt der Bänder E_1^+ und E_2^- zu starken Modifikationen in der Spinstruktur der Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$. Signifikante Abweichungen von dem Rashba-Modell, das eine vollständige Spinpolarisation vorhersagt, werden auch aus den berechneten, maximalen Werten für die absolute Spinpolarisation der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ deutlich, die lediglich etwa 66 % betragen. Für eine umfassendere Diskussion der Auswirkungen der Interband-Kopplung auf die Spin- und Orbitalstruktur in Oberflächenlegierungen auf Grundlage von *ab initio*-Rechnungen wird auf [113] verwiesen.

6.4 Schichtdickenvariation

Die Ergebnisse aus Kap. 6.2 und Kap. 6.3 belegen, dass die SBK zwei verschiedene Effekte in der elektronischen Struktur von BiAg_2 verursacht: Die Rashba-Aufspaltung und die Interband-Kopplung. Während der Substratwechsel von $\text{Ag}(111)$ zu 4 ML Ag auf $\text{Au}(111)$ keine Änderungen in der Rashba-Aufspaltung hervorruft, wird die Interband-Kopplung durch diesen Wechsel um ein Vielfaches vergrößert und überhaupt erst messbar. Somit zeigt die Interband-SBK in dem vorliegenden System eine stärkere Abhängigkeit von den Substrateigenschaften als der Rashba-Effekt. Diese Resultate legen die Möglichkeit zur Manipulation der Interband-SBK durch Variation der Ag-Schichtdicke im System $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ nahe, welche im Folgenden untersucht wird.

Abb. 6.8 zeigt die zweite Ableitung der ARPES-Daten zu $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ nahe der Hybridisierungslücke für verschiedene Schichtdicken des Ag-Films. Die Daten belegen einen signifikanten Unterschied in der Stärke der Hybridisierung zwischen dünnen (2 ML und 4 ML) und dickeren (9 ML und 16 ML) Filmen. Für die beiden dicken Substratfilme ist die Hybridisierungslücke Δ deutlich reduziert. Dieser qualitative Trend einer schwächeren Hybridisie-

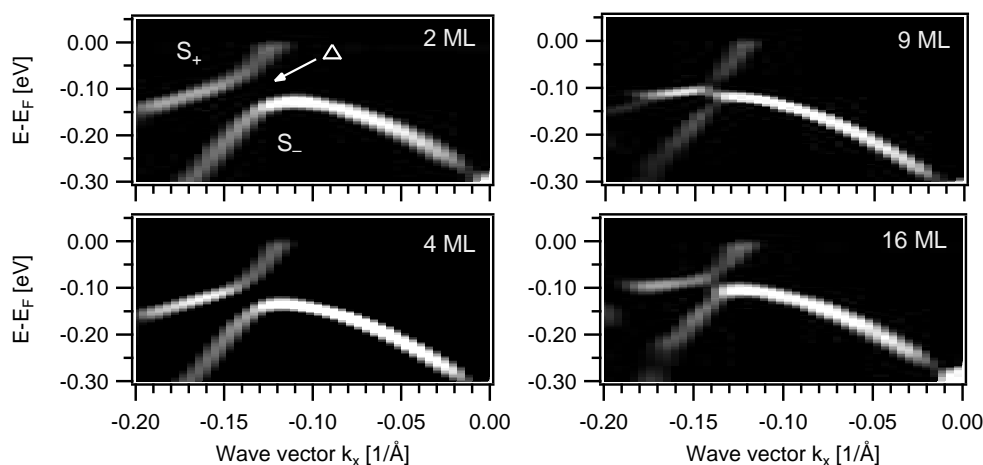


Abbildung 6.8: Modifikation der durch die Spin-Bahn-Kopplung induzierten Hybridisierungsbandlücke Δ im System $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ durch Veränderung der Schichtdicke des Ag-Films [He I, $T \sim 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Die Abbildungen zeigen die zweite Ableitung der ARPES-Daten für Schichtdicken von 2 ML, 4 ML, 9 ML und 16 ML. [Diese Abbildung wurde bereits in [34] veröffentlicht.]

zung bei steigender Filmdicke ist im Einklang mit der Beobachtung einer verschwindenden Bandlücke (< 5 meV) für das Substrat $\text{Ag}(111)$, das als Film unendlicher Dicke interpretiert werden kann. Eine quantitative Auswertung im Rahmen des im letzten Abschnitt vorgestellten FE-Modells liefert mit ansteigender Schichtdicke Werte für Δ von 42 meV, 31 meV, 7 meV und 14 meV, wobei die Genauigkeit dieser Werte aus der Übereinstimmung von Daten und Modell auf etwa 5 meV abgeschätzt wird. Die Messungen in Abb. 6.8 belegen also, dass die elektronische Struktur der Oberflächenlegierung BiAg_2 durch Variationen des Substrats $\text{Ag}/\text{Au}(111)$ manipuliert werden kann. Insbesondere ist eine Modifizierung der Interband-Kopplung unabhängig von der Rashba-Kopplung möglich.

Im Folgenden werden physikalische Mechanismen diskutiert, die als Ursache der beobachteten Schichtdickenabhängigkeit der elektronischen Struktur in Frage kommen. Da die Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ in der Oberflächenlegierung und damit in der obersten kristallinen Lage lokalisiert sind, ist ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit in tieferen Lagen verschwindend gering [54, 20, 93]. Ein direkter chemischer Einfluss des Substrats $\text{Au}(111)$ auf die Oberflächenlegierung ist daher auszuschließen. Als weiterer Mechanismus kommen strukturelle Aspekte in Betracht, da der Relaxationsparameter δz die elektronische

Struktur der Oberflächenlegierung und insbesondere die Hybridisierungsstärke der Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^-\rangle$ stark beeinflusst [54]. Signifikante Auswirkungen der Morphologie des Ag-Films auf δz erscheinen jedoch unwahrscheinlich, wie die folgende Abschätzung nahelegt. Bei Raumtemperatur unterscheiden sich die Atomabstände in *fcc*-Au und *fcc*-Ag nur um etwa $0.7 \cdot 10^{-2}$ Å. Dieser Wert gibt die Größenordnung möglicher Unterschiede in den Atomabständen des Volumenkristalls Ag(111) und des Ag-Films in Ag/Au(111) an. Etwaige Modifikationen in δz , die von diesen Unterschieden herrühren, können daher auf eine ähnliche Größenordnung abgeschätzt werden. *Ab initio*-Rechnungen zu dem System BiAg₂/Ag/Au(111) für verschiedene Relaxationsparameter δz , die zusätzlich zu der Rechnung in Abb. 6.7 durchgeführt wurden, deuten an, dass für die experimentell beobachteten Änderungen in der Hybridisierungslücke von etwa 40 meV Modifizierungen in δz in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-2}$ Å notwendig sind. Veränderungen in der Substratgitterkonstante stellen demnach vermutlich ein unzureichendes Modell zu Erklärung der experimentellen Beobachtungen dar. Es wird hier daher ein anderes Erklärungsmodell vorgeschlagen, das insbesondere die Beobachtung der starken Modifizierung der Hybridisierungsstärke zwischen den Filmdicken 4 ML und 9 ML berücksichtigt.

In vorangegangenen Arbeiten wurde sowohl experimentell als auch durch Rechnungen gezeigt, dass sich die Ladungsverteilung von QWS in dünnen Ag-Filmen auf Au(111) in Abhängigkeit von der Schichtdicke stark ändert [97, 98, 31]. Im Detail findet man durch *ab initio*-Berechnungen das folgende Verhalten: Für Filmdicken unter 7 ML hybridisiert der erste QWS des Ag-Films mit Substratzuständen und hat daher den Charakter einer Resonanz. Die partielle Ladungsdichte des QWS ist in diesem Fall stark in das Substrat verschoben und zeigt nur sehr geringe Anteile direkt an der Oberfläche des Films. Für Filmdicken über 7 ML dispergiert der QWS innerhalb der projizierten Volumenbandlücke des Substrats. In diesem Fall ist die partielle Ladung des QWS überwiegend in dem Ag-Film lokalisiert und entwickelt insbesondere ein lokales Maximum direkt an der Filmoberfläche. Der beschriebene Effekt wird in Abb. 6.9.(b) verdeutlicht, der die berechnete partielle Ladungsdichte als Funktion der z -Koordinate, normal zur Oberfläche, für 4 ML und 9 ML zeigt. Die Abbildungen in (b) wurden aus Ref. [31] übernommen. Es ist denkbar, dass dieser Unterschied in der Ladungsdichte nahe der Oberfläche die Bindung zwischen den Bi-Adatomen und dem Substrat und einhergehend die elektronische Struktur der Oberflächenlegierung beeinflusst. Verwandte Experimente zur Adsorption von Xe auf Ag/Au(111) stützen diese Überlegung: Sie zeigen eindrucksvoll, dass bereits kleine Änderungen in der Ladungsverteilung oberflächennah lokalisierter Zustände Einfluss auf das

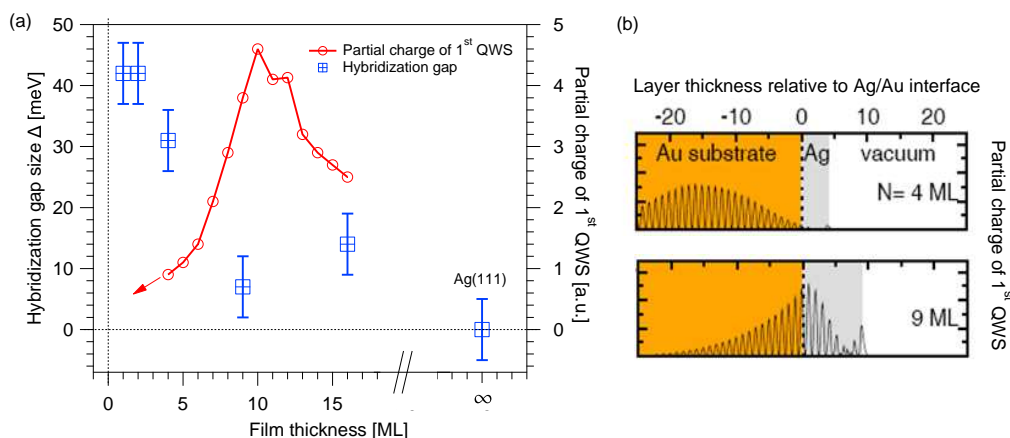


Abbildung 6.9: Vergleich der schichtdickenabhängigen Hybridisierungslücke Δ des Systems $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ mit der schichtdickenabhängigen partiellen Ladungsdichte des ersten Quantenzustands (QWS) im System $\text{Ag}/\text{Au}(111)$. In (a) sind die experimentell bestimmten Werte für Δ gegen die Filmdicke aufgetragen (blaue Symbole). Zusätzlich zeigt der Graph die partielle Ladungsdichte des ersten QWS des Ag-Films als Funktion der Schichtdicke (rote Symbole; übernommen aus [97]). Die Ladungsdichte wurde mit *ab initio*-Methoden berechnet. Die Werte wurden durch Integration der partiellen Ladungsdichte über die ersten 4 ML des Ag-Films berechnet und reflektieren somit die *lokale* partielle Ladungsdichte an der Filmoberfläche. Sowohl die Hybridisierungslücke als auch die Ladungsdichte zeigen starke Änderungen zwischen Schichtdicken von 4 ML und 9-10 ML. In (b) ist die vollständige, berechnete Ladungsdichte als Funktion der z -Koordinate, normal zur Oberfläche, für 4 ML und 9 ML gezeigt (übernommen aus [31]). Die Entwicklung eines ausgeprägten lokalen Maximums an der Filmoberfläche für 9 ML ist deutlich zu erkennen.

Adsorptionsverhalten von Adatomen ausüben können [102].

In Abb. 6.9.(a) werden die Entwicklungen der Hybridisierungslücke Δ in $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ und der berechneten partiellen Ladungsdichte nahe der Oberfläche in $\text{Ag}/\text{Au}(111)$ als Funktion der Schichtdicke verglichen. Die Werte der partiellen Ladungsdichte wurden aus [97] übernommen. Es ist erkennbar, dass beide Größen jeweils zwischen 4 ML und 9 ML starke Änderungen zeigen. Während die partielle Ladungsdichte an der Oberfläche in diesem Bedeckungsbereich zunimmt, wird die Hybridisierungslücke Δ in ähnlichem Maß reduziert: beide etwa um einen Faktor 5-6. Die ähnliche Schichtdickenabhängigkeit der Hybridisierungslücke und der partiellen Ladungsdichte legt

eine Korrelation dieser beiden Größen nahe. Für höhere Bedeckungen über 10 ML sind nur noch weniger drastische Änderungen in der partiellen Ladungsdichte zu erwarten. Ab einer Filmdicke von ~ 17 ML bildet sich der zweite QWS in der Ag-Schicht aus, welcher auch bedeckungsabhängig zur Ladungsdichte an der Oberfläche beiträgt (nicht berücksichtigt in Abb. 6.9.(a)). Diesem Mechanismus folgend, wird die Gesamtladungsdichte mit steigender Filmdicke gegen den Wert des Volumenkristalls Ag(111) konvergieren. Die Beobachtung einer noch endlichen, aber nicht mehr gravierend veränderten Hybridisierungslücke für 16 ML ist hiermit gut vereinbar.

Das diskutierte Modell liefert fundierte Anhaltspunkte zur physikalischen Ursache der schichtdickenabhängigen Bandstruktur von BiAg₂ auf Ag/Au(111). Es deutet sich an, dass die elektronische Struktur des Ag-Substratfilms die Interband-Kopplung in der Oberflächenlegierung beeinflusst. Für einen eindeutigen Nachweis sind jedoch auf Grund des komplexen Wechselspiels von atomarer und elektronischer Struktur weitere Experimente und Rechnungen notwendig. So sind zusätzliche ARPES-Experimente für weitere Schichtdicken wünschenswert, um die sich bereits auf Grundlage der bestehenden Daten andeutende Korrelation zwischen der Hybridisierungsstärke Δ und der Lokalisierung der QWS zu untermauern. Idealerweise sollten diese spektroskopischen Experimente durch strukturelle Informationen, etwa durch LEED-IV, ergänzt werden, um mögliche Veränderungen des Relaxationsparameters δz zu überprüfen. Weitere Informationen können durch zusätzliche Rechnungen erlangt werden, die auf den Resultaten in [97, 98] aufbauen und die Oberflächenlegierung explizit berücksichtigen.

6.5 Zusammenfassung

Die Experimente dieses Kapitels belegen, dass die SBK in der elektronischen Struktur von Oberflächensystemen neben wohlbekannten Auswirkungen wie der Rashba-Aufspaltung weitere Effekte hervorrufen kann. In der Bandstruktur der Oberflächenlegierung BiAg₂ auf Ag/Au(111) wurde eine Interband-Spin-Bahn-Kopplung nachgewiesen, die eine Hybridisierung zwischen Bändern unterschiedlichen Spincharakters induziert, ähnlich wie sie aus Rechnungen zu ferromagnetischen Systemen bekannt ist. Weiterhin zeigen die Experimente, dass die Stärke der Interband-Kopplung durch die Schichtdicke des Substratfilms modifiziert werden kann, während die Rashba-Aufspaltung unverändert bleibt. Dieses Ergebnis zeigt beispielhaft das Potential des veränderlichen Substratsystems Ag/Au(111), um elektronische Effekte an der Oberfläche gezielt zu manipulieren.

Kapitel 7

ANISOTROPIEEFFEKTE IN OBERFLÄCHENLEGIERUNGEN

Für die bisherige Analyse des Rashba-Effekts in Kap. 4 und Kap. 5 spielte die Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ der elektronischen Zustände entlang der Grenzflächennormalen eine zentrale Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass Asymmetrien in $|\phi(z)|^2$, die sich durch das asymmetrische Potentialprofil $V(z)$ an der Grenzfläche ergeben, die Spinaufspaltung und die Spinorientierung in der elektronischen Struktur entscheidend beeinflussen. In diesem Kapitel wird ergänzend der Einfluss des Potentials $V(x, y)$ innerhalb der Oberflächenebene auf die elektronische Struktur der Oberflächenlegierungen BiAg₂ und BiCu₂ untersucht. Hierzu wird die Dispersion der Bänder E_1^\pm und E_2^\pm für die Oberflächenlegierungen BiAg₂ und BiCu₂ innerhalb der vollständigen (k_x, k_y) -Ebene mittels Flächen konstanter Energie auf Anisotropieeffekte untersucht.

7.1 Vorbetrachtung

Bevor die experimentellen Daten vorgestellt werden, sollen hier kurz die Effekte diskutiert werden, die durch den Übergang vom Modell freier Elektronen mit $V(x, y) = \text{const.}$ zu einem gitterperiodischen Potential zu erwarten sind. Das *fcc*-Gitter der Substrate mit (111)-Orientierung gibt eine C_{3v} -Symmetrie für die geometrische Struktur der untersuchten Oberflächenlegierungen vor. V gehorcht somit einer dreizähligen Rotationssymmetrie und ist spiegelsymmetrisch entlang der $[1, \bar{1}, 0]$ -Achse und entlang zweier weiterer äquivalenter Richtungen. Die drei Spiegelebenen sind parallel zu den $\bar{K}\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen im reziproken Raum orientiert (siehe auch Abb. 2.3).

Unter der Verwendung von Polarkoordinaten lässt sich die dreizählige Symmetrie des Potentials durch $V(\rho, \varphi) = V(\rho, \varphi + 2\pi/3)$ darstellen. Die Bandstruktur $E(\rho_k, \varphi_k)$ in Polarkoordinaten des reziproken Raums muss der dreizähligen Symmetrie von V folgen. Aufgrund der Zeitumkehrsymmetrie gilt jedoch zusätzlich $E(\rho_k, \varphi_k) = E(\rho_k, \varphi_k + \pi)$ (vgl. Kap. 2 und siehe auch Ref. [121]). Aus der Kombination beider Symmetrien ergibt sich für die Bandstruktur eine sechszählige Rotationssymmetrie: $E(\rho_k, \varphi_k) = E(\rho_k, \varphi_k + 2\pi/6)$. Trotz der dreizähligen Symmetrie des Potentials V erzwingt die Zeitumkehrsymmetrie also eine sechszählige Symmetrie der Bandstruktur.

Theoretische Arbeiten zu Au(111) wiesen bereits früh darauf hin, dass im Fall von Abweichungen von der vollständigen Isotropie des Rashba-Modells mit Modifikationen in der Spinstruktur zu rechnen ist [41]. Insbesondere erlaubt die C_{3v} -Symmetrie eine endliche Senkrechtkomponente P_z der Spinpolarisation, da neben des Symmetriebruchs senkrecht zur Oberfläche eine weitere strukturelle Asymmetrie in der Oberflächenebene vorliegt. SARPES-Messungen zu BiAg₂/Ag(111) bestätigen diese Vorhersage und belegen einen Einfluss von $V(x, y)$ auf die Spinstruktur dieses Systems [55].

7.2 Anisotrope Spin-Bahn-Kopplung in BiAg₂

Abb. 7.1 zeigt ARPES-Messungen für die Oberflächenlegierung BiAg₂ auf 3 ML Ag/Au(111). Die Bandstruktur und drei Flächen konstanter Energie (FKE) bei unterschiedlichen Energien sind in (a) bzw. in (b)-(d) dargestellt. Die Hochsymmetrierichtungen der Oberflächenbrillouinzone sind in (c) eingezeichnet und die Orientierung der drei Spiegelebenen des Systems ist in (d) durch gestrichelte Linien angegeben. Die Bandstruktur in (a) zeigt die vier Bänder E_1^+ , E_1^- , E_2^+ und E_2^- sowie bei höheren Wellenvektoren das Volumenband u . In der Fermifläche in (b) sind die zwei Konturen der Bänder E_2^- und E_2^+ zu erkennen. Für die innere der beiden Strukturen sind keine Abweichungen von der isotropen Kreisform sichtbar. Demgegenüber weist die äußere Struktur eine markante hexagonale Deformation auf, die nicht durch das isotrope Rashba-Modell in Abb. 2.1 erklärt wird. Für k_{\parallel} -Richtungen um $\bar{\Gamma}\bar{M}$ zeigt die Kontur eine starke konvexe Krümmung, während für Richtungen um $\bar{\Gamma}\bar{K}$ eine schwache konkave Krümmung zu beobachten ist. Die Wellenvektoraufspaltung ist daher entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ größer als entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$. In der FKE bei -220 meV in (c) sind vier Konturen zu erkennen, die durch entsprechende Bezeichnungen den vier Bändern der Oberflächenlegierung zugeordnet werden. Die Hybridisierungslücke zwischen den Bändern E_2^- und E_1^+ wird in diesem Kapitel nicht berücksichtigt, da lediglich FKE analysiert werden, die durch

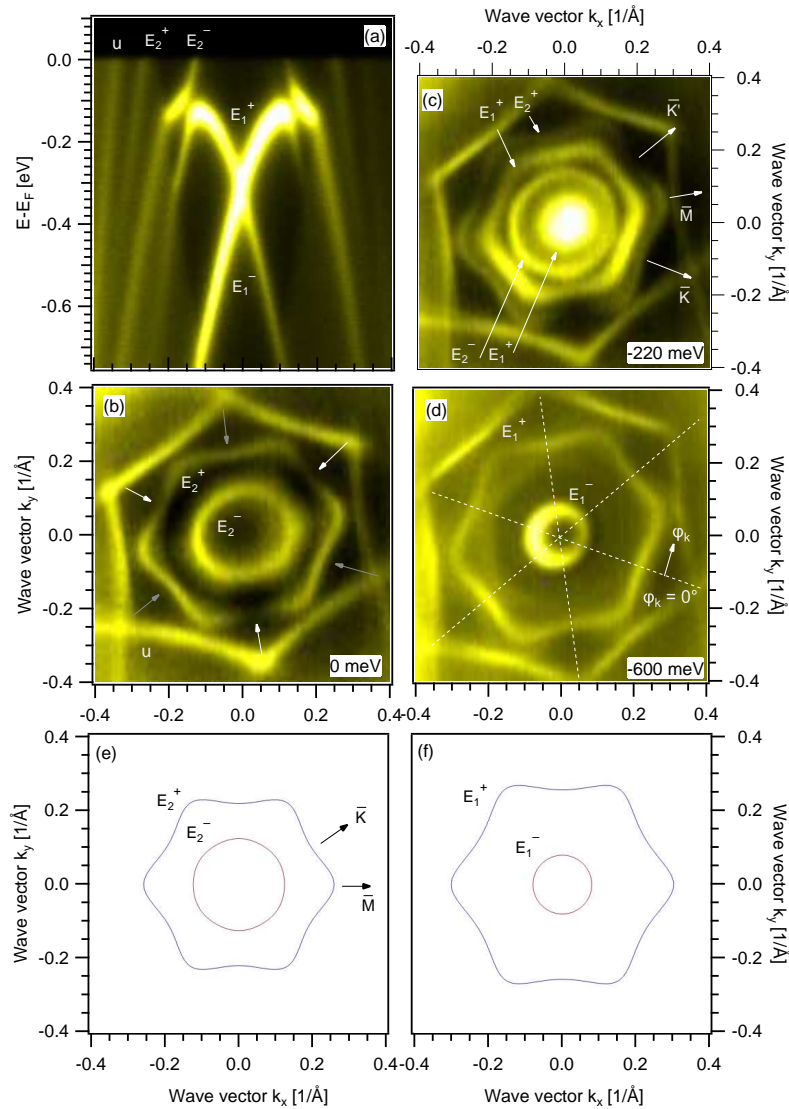


Abbildung 7.1: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren zu BiAg₂ auf 3 ML Ag/Au(111) [He I, $T = 35$ K, $\Delta E \approx 16$ meV]. In der Bandstruktur in (a) sind die Bänder E_1^\pm und E_2^\pm sichtbar. Die Abbildungen in (b)-(d) zeigen Flächen konstanter Energie (FKE) bei 0 meV, -220 meV und -600 meV. In (c) werden die Hochsymmetrierichtungen gekennzeichnet. Die Lage der drei Spiegelebenen des Systems parallel zu der $\bar{K}\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung ist in (d) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. In (e) und (f) sind nach Gl. 7.2 berechnete FKE bei 0 meV und -600 meV dargestellt. Details zu den verwendeten Parametern werden im Text angegeben.

die Hybridisierung nicht wesentlich beeinflusst werden. Für kleiner werdende Wellenvektoren sind die vier Konturen in (c) demnach in dieser Reihenfolge den Bändern E_2^+ , E_1^+ , E_2^- und E_1^- zuzordnen. Ähnlich wie in (c) zeigen die äußeren Konturen zu E_2^+ und E_1^+ deutliche hexagonale Deformationen. Auch für die Kontur zu E_2^- ist eine sechszählige Anisotropie zu erkennen, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Die Kontur ist vollständig konvex und zeigt lediglich eine gegenüber der Kreisform leicht erhöhte Krümmung entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ und eine leicht verringerte Krümmung entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$. In der FKE bei -600 meV in (d) ist die Intensität der Bänder E_2^+ und E_2^- stark unterdrückt, sodass lediglich die beiden Konturen zu E_1^+ und E_1^- sichtbar sind. Ähnlich wie für den Zustand $|E_2^\pm\rangle$ in (b) erkennt man in (d), dass die Wellenvektoraufspaltung des Zustands $|E_1^\pm\rangle$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ größer als entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ ist. Die beobachteten Anisotropien in den FKE in Abb. 7.1 zeigen eine hohe Übereinstimmung mit berechneten FKE zu BiAg₂, die in Ref. [20] publiziert wurden.

Neben der sechszähligen Anisotropie in der Dispersion ist in den Daten in Abb. 7.1.(b)-(d) für die Konturen der Bänder E_2^+ und E_1^+ auch eine dreizählige Modulation der Photoemissionsintensität erkennbar. Es ist deshalb notwendig zwischen den Richtungen $\bar{\Gamma}\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ zu unterscheiden (siehe Kennzeichnung in (c)). Die dreizählige Intensitätsverteilung ist in (b) durch Pfeile veranschaulicht und manifestiert sich durch markante Verringerungen der Intensität entlang der drei $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ -Richtungen (weiße Pfeile), die entlang der drei $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen nicht auftreten (graue Pfeile). Die gleiche Modulation ist für E_2^+ auch in der Kontur bei -220 meV in (c) erkennbar. Die Konturen zu E_1^+ in (c) und (d) zeigen ebenfalls dreizählige Intensitätsverteilungen, die sich durch Maxima entlang der drei $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtungen manifestieren. Man beachte, dass die Modulationen in der Intensität der Spiegelsymmetrie des Systems gehorchen. Für die inneren Konturen der Bänder E_2^- und E_1^- sind keinerlei Anzeichen für eine dreizählige Modulation der Intensität festzustellen.

Die beobachteten Intensitätsmodulationen für die Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ spiegeln die C_{3v} -Symmetrie des Systems wider. Grundsätzlich kann dieser Effekt sowohl durch den Anfangszustand als auch durch den Endzustand des Photoemissionsprozesses oder durch eine Kombination von beiden hervorgerufen werden. Man beachte jedoch, dass verschiedene Konturen, die sich in unmittelbarer Nähe im $(E, \mathbf{k}_\parallel)$ -Raum befinden, wie etwa E_1^+ und E_2^- in (c), dreizählige Intensitätsmodulationen zeigen bzw. nicht zeigen. Starke Variationen des Charakters der Endzustände oder von Streueffekten der Photoelektronen über derart geringe Abstände im $(E, \mathbf{k}_\parallel)$ -Raum als alleinige Ursache der beobachteten Modulationen erscheinen unplausibel, können jedoch prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr deutet das selektive Auftreten der Modulationen jedoch auf einen maßgeblichen Einfluss der

Anfangszustände $|E_2^+\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ hin, die offenbar stärker durch das Potential $V(x, y)$ beeinflusst werden als die Zustände $|E_2^-\rangle$ und $|E_1^-\rangle$. Diese Interpretation deckt sich mit der stärker ausgeprägten Anisotropie in der Dispersion der Bänder E_1^+ und E_2^+ gegenüber E_1^- und E_2^- .

Das Auftreten sechszähliger Symmetrien in der Dispersion und dreizähliger Symmetrien in der Photoemissionsintensität für die elektronischen Zustände in BiAg₂ impliziert signifikante Abweichungen von dem isotropen Rashba-Modell. Insbesondere deuten die Anisotropien in der Wellenvektoraufspaltung, die für die Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ gefunden wurden, darauf hin, dass $V(x, y)$ die SBK beeinflusst und zu Effekten führt, die über das Rashba-Modell in Abb. 2.1 hinausgehen. Um derartige Einflüsse zu modellieren kann die $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie eingesetzt werden, die für ein 2DEG mit C_{3v} -Symmetrie bis zur dritten Ordnung in \mathbf{k} den folgenden SBK-Term zusätzlich zum Rashba-Hamiltonoperator H_R in Gl. 2.2 vorhersagt [121]:

$$H_{3v} = \lambda k^3 \sin(3\varphi_k) \sigma_z, \quad (7.1)$$

Hierbei ist σ_z die dritte Pauli-Matrix als z -Komponente des Spinoperators $\boldsymbol{\sigma}$ und λ eine SBK-Konstante analog zu dem Rashba-Parameter α . φ_k bezeichnet den Winkel zwischen \mathbf{k}_\parallel und der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung (vgl. Abb. 7.1.(d)) bzw. der Spiegelachse des Systems [121]. Der Operator H_{3v} führt zu einer zusätzlichen Spinaufspaltung in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung und verschwindet entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung. Im Gegensatz zu H_R ist H_{3v} somit anisotrop und lediglich unter dreizähligen Rotationen invariant. Die Berücksichtigung von H_{3v} zusätzlich zu H_R in einem 2DEG führt zu der folgenden Dispersionsrelation:

$$E_\pm^{3v}(\mathbf{k}_\parallel) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\parallel^2}{2m^*} \pm \sqrt{\alpha^2 \mathbf{k}_\parallel^2 + \lambda^2 \mathbf{k}_\parallel^6 \sin^2(3\varphi_k)}. \quad (7.2)$$

Die Dispersion E_\pm^{3v} zeigt trotz der dreizähligen Symmetrie von H_{3v} eine sechszählige Symmetrie, die, wie in Kap. 7.1 beschrieben, durch die Zeitumkehrsymmetrie erzwungen wird. Neben einer anisotropen Spinaufspaltung ruft H_{3v} , abweichend vom Rashba-Modell, eine endliche z -Komponente in der Spinpolarisation hervor, die sich durch die Kopplung zwischen Impuls und σ_z ergibt. H_{3v} wurde bereits in Refs. [122, 123] verwendet, um Anisotropien in der elektronischen Struktur von BiAg₂ zu modellieren, die durch *ab initio*-Rechnungen gefunden wurden.

Um einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen anzustellen, werden FKE berechnet, die sich aus der Dispersionsrelation E_\pm^{3v} in Gl. 7.2 ergeben. Eine entsprechende FKE bei E_F für das Band E_2^\pm ist in Abb. 7.1.(e) gezeigt. Für die Berechnung wurden die folgenden Parameter verwendet: $E_0 = 0.45$ eV,

$m^* = -0.25m_e$, $\alpha = 1.5 \text{ eV\AA}$, $\lambda = 26 \text{ eV\AA}^3$. Man erkennt, dass das Modell die wesentlichen Aspekte der experimentellen Daten erfasst. Die Kontur des äußeren Bandzweigs E_2^+ zeigt eine ausgeprägte hexagonale Deformation mit konvexer Krümmung entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und konkaver Krümmung entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Demgegenüber ist die innere Kontur zu E_2^- wie in den Daten in (b) kreisförmig. Das Modell bestätigt somit die vergrößerte Wellenvektoraufspaltung entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass nach Gl. 7.2 für endliche Werte von λ die Aufspaltung grundsätzlich, d.h. unabhängig von der Wahl der Parameter, entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ vergrößert ist. Dies untermauert die gute Vereinbarkeit des Modells mit den experimentellen Daten. Eine vergleichbar gute Übereinstimmung ergibt sich für die FKE zu dem Band E_1^\pm bei -600 meV. In Abb. 7.1.(f) sind die entsprechenden simulierten Konturen für die folgenden Parameter gezeigt: $E_0 = -0.3 \text{ eV}$, $m^* = -0.28m_e$, $\alpha = 2.5 \text{ eV\AA}$, $\lambda = 22 \text{ eV\AA}^3$. Man beachte, dass die Werte bis zu etwa 30 % von den entsprechenden Parametern in Kap. 4.3 abweichen, die aus der Dispersion von E_1^\pm nahe dem $\bar{\Gamma}$ -Punkt bestimmt wurden. Die Hauptursache für diese Diskrepanz liegt darin, dass das Band E_1^+ nach dem Passieren der Kante der projizierten Volumenbandlücke etwas steiler dispergiert als das Band E_1^- . Dieser Effekt wird durch die Hybridisierung mit Volumenzuständen induziert und ist in den einfachen Modellen, die hier verwendet werden, nicht berücksichtigt. Ähnlich wie bereits für BiCu₂ in Kap. 4 diskutiert wurde, ist somit auch für BiAg₂ die quantitative Anwendbarkeit von Modelldispersionen nur in beschränkten Energiebereichen möglich.

Die obige Analyse belegt signifikante Einflüsse der C_{3v} -Symmetrie des Potentials $V(x, y)$ auf die Dispersion der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ in BiAg₂, die durch den zusätzlichen SBK-Term H_{3v} modelliert werden können. Aus den bestimmten Modellparametern kann eine Abschätzung der z -Komponente $P_z = \langle E_{1,2}^\pm | \sigma_z | E_{1,2}^\pm \rangle$ der Spinpolarisation gewonnen werden. Diese wird entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ maximal und verschwindet entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Für die Zustände $|E_2^+\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ ergeben sich in den Konturen in Abb. 7.1.(e) und (f) Maximalwerte von $P_z \approx 0.6-0.7$. Für die inneren Konturen ist P_z deutlich reduziert und man findet $P_z \approx 0.2$ für $|E_2^-\rangle$ und $P_z \approx 0.05$ für $|E_1^-\rangle$. Die geringere Spinpolarisation in z -Richtung für die inneren Konturen korrespondiert mit der schwächer ausgeprägten Anisotropie in der Dispersion dieser Bänder. Die abgeschätzten Werte für P_z sind in qualitativer Übereinstimmung mit SARPES-Messungen an BiAg₂/Ag(111) [55]. In diesen wurde P_z zu 0.8-0.9 für den Zustand $|E_1^+\rangle$ und zu ~ 0.1 für die Zustände $|E_2^-\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ bestimmt. Für den Zustand $|E_2^+\rangle$ liegen keine Ergebnisse vor. *Ab initio*-Rechnungen sagen erheblich geringere Werte für P_z voraus [20]. Sie bestätigen jedoch den Trend deutlich größerer Werte für die Zustände $|E_1^+\rangle$ und $|E_2^+\rangle$ verglichen mit den Zuständen $|E_1^-\rangle$

und $|E_2^-\rangle$.

Einen weiteren unabhängigen Hinweis auf eine endliche Spinpolarisation P_z der Zustände $|E_2^+\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ liefert die in Abb. 7.1 beobachtete dreizählige Intensitätsmodulation der entsprechenden Konturen. Wie in Kap. 4.3 eingehend diskutiert wurde, ist die Spinpolarisation parallel zur Oberfläche, die sich aus dem Rashba-Modell ergibt, direkt verknüpft mit Asymmetrien des Potentials $V(z)$ und der Ladungsverteilung $|\phi(z)|^2$ in z -Richtung. Für ein Potential $V(x, y)$ mit C_{3v} -Symmetrie liegt ein weiterer Symmetriebruch innerhalb der Oberflächenebene vor (siehe Abb. 2.3), der in analoger Form zu einer Spinpolarisation P_z senkrecht zu der Oberfläche führt [41]. Die Intensitätsmodulationen in den FKE legen nahe, dass die Wellenfunktionen der Zustände diesen dreizähligen Charakter des Potentials und damit den Symmetriebruch innerhalb der Ebene „spüren“, während für die Zustände $|E_2^-\rangle$ und $|E_1^-\rangle$ kein Hinweis hierfür besteht. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Beobachtung einer deutlich erhöhten z -Komponente der Spinpolarisation für $|E_2^+\rangle$ und $|E_1^+\rangle$ [55, 20].

Trotz der guten Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit dem spinabhängigen, anisotropen Term H_{3v} , stellt sich die Frage, ob weitere, insbesondere spinunabhängige Einflüsse von $V(x, y)$ auf die Dispersion der Zustände $|E_1^\pm\rangle$ und $|E_2^\pm\rangle$ vorhanden sind. Für BiAg₂ ist es in dem hier betrachteten Energieintervall nicht notwendig, einen entsprechenden zusätzlichen Term einzuführen, um die Daten zu beschreiben. Die Ergebnisse im folgenden Kapitel zu BiCu₂ zeigen jedoch, dass auch spinunabhängige Einflüsse von $V(x, y)$ in Oberflächenlegierungen auftreten können.

7.3 Anisotrope Dispersion in BiCu₂

Abb. 7.2 zeigt ARPES-Daten zu der Oberflächenlegierung BiCu₂/Cu(111) anhand von drei FKE bei unterschiedlichen Energien in (a)-(c). Die Fermifläche in (a), die bereits aus Abb. 4.1 bekannt ist, besteht aus drei Konturen, die den Bändern E_1^+ , E_1^- und E_2^\pm zugeordnet werden. Während die beiden inneren Konturen kreisförmig sind und in sehr guter Näherung dem Rashba-Modell entsprechen, ist für die äußere Kontur eine deutliche hexagonale Deformation erkennbar: Entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ tritt eine starke konvexe Krümmung und entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ eine schwache konkave Krümmung auf. In der FKE bei -200 meV in (b) ist auch für das Band E_1^+ eine geringe Abweichung von der vollständigen Isotropie erkennbar, die sich durch eine leicht erhöhte Krümmung entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung manifestiert. Die FKE in (c) bei -1000 meV zeigt lediglich die Kontur zu E_1^- , da das Band E_2^\pm außerhalb des Messbereichs liegt und da

die Intensität des Bands E_1^+ bei dieser Energie vollständig unterdrückt ist. Man betrachte hierzu auch die gemessene Bandstruktur in Abb. 4.1.(b). Die Kontur in Abb. 7.2.(c) ist in ähnlicher Weise hexagonal deformiert wie die Kontur zu dem Band E_1^+ in (b).

Die gemessenen FKE in Abb. 7.2 belegen, dass die elektronische Struktur von BiCu₂ ähnlich wie diejenige von BiAg₂ signifikant durch das Potential $V(x, y)$ beeinflusst wird. Allerdings zeichnen sich bei einem genaueren Vergleich der beiden Oberflächenlegierungen erhebliche Unterschiede in den Anisotropieeffekten ab. Anders als in BiAg₂ zeigt der Zustand $|E_2^\pm\rangle$ in BiCu₂ innerhalb des Energieintervalls, das durch die Messungen abgedeckt wird, keine Spinaufspaltung. Der SBK-Term H_{3v} ist somit für die Beschreibung der Anisotropie des Bands E_2^\pm in BiCu₂ ungeeignet, da durch ihn eine Spinaufspaltung induziert wird. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Oberflächenlegierungen besteht in der Anisotropie des Zustands $|E_1^+\rangle$: Während die Kontur zu diesem Zustand in BiAg₂, in Einklang mit Gl. 7.1 und Gl. 7.2, in $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung, also senkrecht zur Spiegelebene, maximal ausgedehnt ist, zeigt die entsprechende Kontur in BiCu₂ ihre stärkste Ausdehnung entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$, was der Vorhersage von H_{3v} widerspricht. Des Weiteren zeigen die Konturen der Bänder E_1^+ und E_1^- in BiCu₂ die gleiche Anisotropie: Beide Konturen weisen entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ ihre maximale Ausdehnung auf. Es liegt somit keine anisotrope Spinaufspaltung vor, wie sie durch H_{3v} beschrieben wird. Zusammengekommen legen diese Beobachtungen nahe, dass die Anisotropieeffekte in der elektronischen Struktur von BiCu₂ im Wesentlichen spinunabhängig sind.

Um die spinunabhängige Anisotropie in der elektronischen Struktur von BiCu₂ zu beschreiben, wird der folgende Operator gewählt, der kürzlich für das System Au/Ge(111) vorgeschlagen wurde [124]:

$$H_6 = \gamma \mathbf{k}_\parallel^6 \sin(6\varphi_k) \sigma_0. \quad (7.3)$$

σ_0 bezeichnet die 2D Einheitsmatrix und der Parameter γ beschreibt die Stärke des Anisotropieeffekts. Die Berücksichtigung von H_6 führt zu der Dispersion

$$E_\pm^6(\mathbf{k}_\parallel) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\parallel^2}{2m^*} + \gamma \mathbf{k}_\parallel^6 \sin(6\varphi_k) \pm |\alpha| |\mathbf{k}_\parallel|. \quad (7.4)$$

In Abb. 7.2.(d)-(f) werden nach Gl. 7.4 berechnete FKE bei den gleichen Energien wie die experimentellen FKE in (a)-(c) gezeigt. Hierzu wurden die folgenden Parameter verwendet: $E_0 = 0.225$ eV, $m^* = -0.3m_e$, $\alpha = 0.84$ eVÅ, $\gamma = -100$ eVÅ⁶ für den Zustand $|E_1^\pm\rangle$ und $E_0 = 1.3$ eV, $m^* = -0.3m_e$, $\alpha = 0$ eVÅ, $\gamma = 120$ eVÅ⁶ für den Zustand $|E_2^\pm\rangle$. Man beachte, dass ein Wechsel des Vorzeichens des Parameters γ zu einer Drehung der Konturen um 30° führt. Für

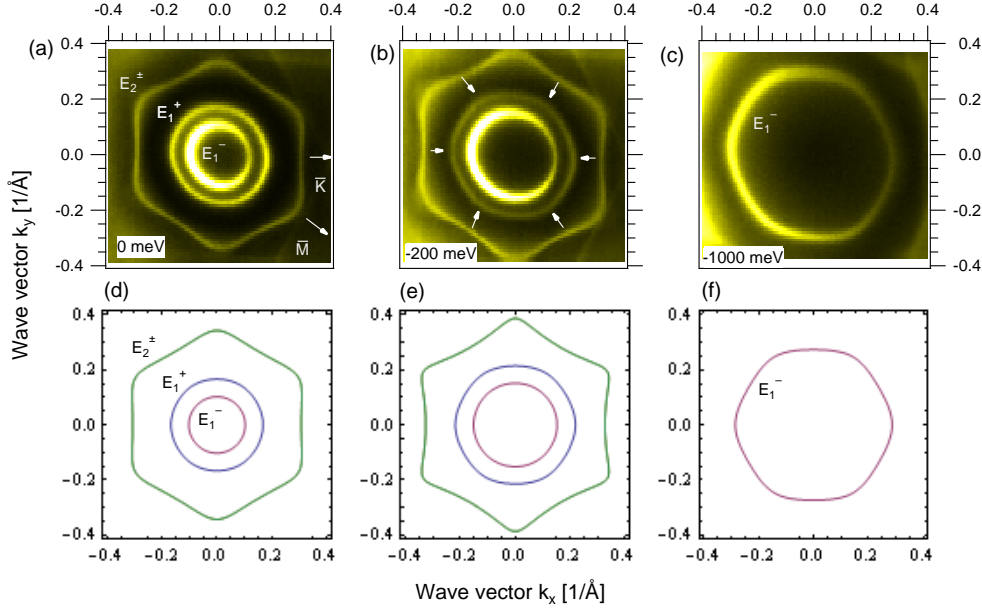


Abbildung 7.2: Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren zu BiCu₂/Cu(111) [He I, $T = 50$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. In (a)-(c) werden Flächen konstanter Energie (FKE) bei Energien von 0 meV, -200 meV und -1000 meV gezeigt. Die gemessene Bandstruktur des Systems findet sich in Abb. 4.1. Die Hochsymmetrierichtungen des Systems sind in (a) gekennzeichnet. Die Pfeile in (b) markieren die Stellen in der Kontur des Bands E_1^+ , an denen die Krümmung gegenüber der Kreisform erhöht ist. In (d)-(f) sind nach Gl. 7.4 berechnete FKE bei den gleichen Energien wie für die experimentellen Daten dargestellt. Details zu den verwendeten Parametern werden im Text angegeben.

die Bänder E_2^\pm und E_1^+ bzw. E_1^- ergeben sich somit entgegengesetzte Vorzeichen. Der Vergleich der FKE in Abb. 7.2 zeigt, dass das gewählte Modell die wesentlichen Aspekte der experimentellen Daten sehr gut beschreibt.

Im Gegensatz zu H_{3v} übt der Operator H_6 keinen Einfluss auf die Spinstruktur der elektronischen Zustände aus und induziert insbesondere keine z -Komponente P_z in der Spinpolarisation. Die obige Analyse deutet daher für BiCu₂ auf eine deutlich schwächer ausgeprägte Spinpolarisation in z -Richtung hin als für BiAg₂. Die spinaufgelösten Experimente in Kap. 4.2 wurden ausschließlich entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung durchgeführt, für die P_z aus Symmetriegründen immer verschwinden muss. Es liegen daher keine experimentellen Daten zu einer möglichen Spinpolarisation P_z für BiCu₂ vor.

Die experimentellen Befunde zu Anisotropieeffekten in BiCu₂ und BiAg₂ zei-

gen, dass in 2D Systemen mit starker SBK sowohl spinabhängige als auch spinunabhängige Kristallrichtungsabhängigkeiten eine wesentliche Rolle spielen können. Im Allgemeinen ist mit einem Wechselspiel beider Effekte zu rechnen, wobei für die hier diskutierten Systeme jeweils einer der beiden Effekte allein bereits ausreicht, um die experimentellen Daten zu erklären. Die Tatsache, dass der SBK-Term dritter Ordnung H_{3v} nur für BiAg_2 signifikant in Erscheinung tritt, ergänzt sich mit dem Befund eines deutlich stärkeren Rashba-Terms in BiAg_2 verglichen mit BiCu_2 (vgl. Kap. 4.3). Ähnlich wie für die isotrope Rashba-Aufspaltung muss offenbar auch für den kubischen Term H_{3v} mit starken Abhängigkeiten von den chemischen und strukturellen Eigenschaften der Grenzfläche gerechnet werden.

7.4 Zusammenfassung

Die Experimente dieses Kapitels zeigen, dass die elektronischen Zustände in den Oberflächenlegierungen BiAg_2 und BiCu_2 erheblich durch das Potential parallel zu der Grenzfläche beeinflusst werden, woraus sich Abweichungen von der vollständigen Isotropie des Rashba-Modells ergeben. Für BiAg_2 konnten die experimentellen Beobachtungen erfolgreich durch die Einführung eines anisotropen, kubischen SBK-Terms modelliert werden. Das Modell sagt das Auftreten signifikanter z -Komponenten in der Spinpolarisation voraus. Diese Vorhersage stimmt mit spinaufgelösten Messungen zu BiAg_2 überein [55]. Für BiCu_2 ergeben sich aus den experimentellen Daten keine direkten Hinweise auf eine anisotrope Spinaufspaltung und die beobachteten Anisotropieeffekte können passender durch ein spinunabhängiges Modell beschrieben werden. Die kubische SBK tritt demnach in BiAg_2 deutlich ausgeprägter in Erscheinung als in BiCu_2 .

Kapitel 8

DISKUSSION

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Spin-Bahn-Kopplung (SBK) in der elektronischen Struktur von Grenzschichten schwerer Elemente anhand der Modellsysteme $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$, $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ und $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ untersucht. Es zeigt sich, dass die Effekte der SBK erfolgreich durch das Rashba-Modell oder durch erweiterte Varianten von diesem erfasst werden können. Die Modellgrößen, die den Einfluss der SBK auf die elektronische Struktur beschreiben, sind der Rashba-Parameter α (Kap. 4 und Kap. 5), die Stärke der Interband-SBK Δ (Kap. 6) und der kubische SBK-Parameter λ (Kap. 7). Die experimentellen Ergebnisse lassen Schlussfolgerungen über die mikroskopischen Grundlagen und zur Manipulierbarkeit dieser Modellgrößen zu.

Obwohl die SBK zunächst ein atomarer Effekt ist, für den das Kernpotential von hoher Bedeutung ist, zeigen die drei Größen α , Δ und λ starke Abhängigkeiten von den strukturellen und chemischen Eigenschaften der betrachteten Grenzschicht. So unterscheidet sich, trotz der Ähnlichkeit der beteiligten Elemente, der Betrag des Rashba-Parameters α in BiCu_2 und BiAg_2 um das Vierfache. In ähnlicher Weise tritt der kubische SBK-Parameter λ in der elektronischen Struktur von BiAg_2 sehr deutlich in Erscheinung, während er für BiCu_2 vernachlässigbar ist. Auch das Vorzeichen des Rashba-Parameters α und demzufolge die Spinorientierung der Grenzflächenzustände unterliegen dem Einfluss lokaler Grenzschichteigenschaften, wie der Vergleich der beiden Systeme BiCu_2 und $\text{Au}(111)$ zeigt. Im Fall der Interband-SBK, die in $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ beobachtet wurde, zeigt der Parameter Δ eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke des Ag-Substratfilms.

Die mikroskopischen Zusammenhänge der beobachteten Effekte konnten für den Rashba-Parameter durch eine Kombination von Modellbetrachtungen

und *ab initio*-Rechnungen beleuchtet werden. Es zeigt sich, dass Asymmetrien in der Ladungsverteilung der Grenzflächenzustände den Betrag und das Vorzeichen des Rashba-Parameters und somit sowohl die Spinaufspaltung als auch die Spinorientierung entscheidend beeinflussen. Diese Asymmetrien bilden das direkte Bindeglied zwischen kontrollierbaren strukturellen oder chemischen Eigenschaften und dem Rashba-Parameter des elektronischen Systems der Grenzfläche. Man kann spekulieren, dass auch die Parameter λ und Δ in ähnlicher Weise wie α von den Eigenschaften der Wellenfunktion bestimmt werden, da auch sie stark von den lokalen Grenzflächeneigenschaften abhängen.

Eine gezielte Manipulation der SBK an Grenzflächen, die sich struktureller oder chemischer Einflüsse bedient, ist anspruchsvoll, da deren Auswirkungen auf die Ladungsverteilung der Grenzflächenzustände komplex und im Allgemeinen schwer vorhersagbar sind. Die prinzipielle Möglichkeit zu einer gewissen Systematik konnte hier durch die Adsorbatexperimente zu den Systemen (Na,Xe)/BiCu₂ im Vergleich zu (Na,Xe)/Au(111) aufgezeigt werden. Die Kenntnis des Vorzeichens des Rashba-Parameters und einfache Annahmen zum Einfluss der Adsorbate auf die Ladungsverteilung erlaubten, die beobachteten Veränderungen in der Rashba-Aufspaltung konsistent zu erklären. Neben der Manipulation durch Adsorbate wurde auch eine neue Möglichkeit zur Modifikation der SBK durch ein veränderliches Substrat demonstriert. So erlaubt die Verwendung des Dünnsfilmsystems Ag/Au(111) die Manipulation der Stärke der Interband-SBK Δ in BiAg₂ durch die Wahl der Schichtdicke. Diese Methode hat insbesondere gegenüber der Adatomdeposition den Vorteil, dass die Unordnung in dem System nicht erhöht wird.

Die mikroskopischen Aspekte der Rashba-Aufspaltung, die in dieser Arbeit diskutiert wurden, sind von grundsätzlicher Natur und daher auf andere 2D-Systeme übertragbar. Ein Beispiel hierfür liefert das System Bi/BaTiO₃(001) [125, 126]: *ab initio*-Rechnungen sagen voraus, dass die Rashba-Aufspaltung der elektronischen Zustände der Bi-Monolage stark von der Terminierung des Substrats abhängt. Die Ursache hierfür sind je nach Terminierung verschieden stark ausgeprägte chemische Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat, die sich in unterschiedlichen Asymmetrien in der Ladungsverteilung äußern [126]. Experimente und *ab initio*-Rechnungen an dünnen Pb-Filmen auf Si(111) belegen eindrucksvoll, dass asymmetrische Ladungsverteilungen

auch in ausgedehnteren 2D-Systemen eine entscheidende Rolle für den mikroskopischen Ursprung des Rashba-Effekts spielen [127, 29]. Insbesondere deutet sich an, dass die Rashba-Aufspaltung in Quantentrogssystemen, ähnlich wie in den hier untersuchten Oberflächenlegierungen, durch lokale chemische und strukturelle Parameter an den beiden Filmgrenzflächen bestimmt werden [128]. Vergleichbare Szenarien werden auch für die Rashba-Aufspaltung von 2DEGs in Halbleiter-Heterostrukturen diskutiert [129]. Diese Beispiele zeigen, dass sich die Erkenntnisse dieser Arbeit zum Ursprung der Rashba-Aufspaltung für einen größeren Bereich von Materialsystemen als nützlich erweisen könnten.

Die deutlichen Unterschiede in der kubischen SBK in BiCu_2 und BiAg_2 sind angesichts der ähnlichen atomaren Zusammensetzung und geometrischen Struktur der beiden Systeme erstaunlich und nicht direkt einleuchtend. Interessanterweise tritt jedoch ein gänzlich analoger Effekt in den beiden isostrukturellen topologischen Isolatoren $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ auf. Während Anisotropien in der Spinaufspaltung in Bi_2Se_3 messbar aber schwach sind [130], treten sie für Bi_2Te_3 sehr prominent in Erscheinung [65, 121]. Vor diesem Hintergrund ist es von Interesse, ein mikroskopisches Modell für den Parameter λ zu entwickeln, für das die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse als Referenz dienen könnten. Erste Ansätze in diese Richtung wurden kürzlich in Ref. [122] vorgestellt.

Die Interband-SBK in $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$, die eine Hybridisierung zwischen spinpolarisierten Bändern hervorruft, zeigt bemerkenswerte Analogien zu Phänomenen, die für zwei- und eindimensionale Elektronengase in halbleiterbasierten Heterostrukturen vorhergesagt werden. Theoretische Arbeiten wiesen bereits früh darauf hin, dass in eindimensionalen Systemen SBK-induzierte Hybridisierungslücken zwischen Rashba-aufgespaltenen Bändern mit unterschiedlichem Spincharakter auftreten können [131]. Die resultierenden Modifikationen in der elektronischen Struktur und in der Spinstruktur sind erheblich [131, 132, 133] und ermöglichen, zusätzlich zum Rashba-Effekt, weitere Möglichkeiten zur Kontrolle des Spinfreiheitsgrads in Transportexperimenten [119, 118]. In späteren Studien wurde gezeigt, dass auch in 2DEGs eine Interband-SBK mit signifikantem Einfluss auf die elektronische Struktur und die Transporteigenschaften des Systems zu erwarten ist [117, 116, 134]. Die Ergebnisse zu dem System $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ in dieser Arbeit liefern die ersten experimentellen Hinweise für einen derartigen Effekt. Ähnlich wie der Rashba-Effekt, der zunächst nur für Halbleiter-Heterostrukturen vorhergesagt wurde aber bereits früh an einer Metalloberfläche beobachtet wurde, erscheint demnach auch das Konzept der Interband-SBK aus theoretischen Arbeiten an Halbleiterstrukturen auf Oberflächensysteme übertragbar

zu sein. Der zugrundeliegende Mechanismus besteht in der Aufhebung des reinen Spincharakters der elektronischen Zustände durch die SBK.

Das Phänomen der Vermischung orthogonaler Spinzustände in den elektronischen Eigenzuständen eines Festkörpersystems als Folge der SBK wurde in mehreren kürzlich veröffentlichten Studien in unterschiedlichen Zusammenhängen thematisiert. In Ref. [114] untersuchten die Autoren mit *ab initio*-Rechnungen den Erwartungswert des Spinoperators auf den Fermiflächen verschiedener para- und ferromagnetischer Metalle und schlossen, dass der Spin beispielsweise in Fe aufgrund der SBK keine gute Quantenzahl darstellt. Die primäre Ursache hierfür sind Hybridisierungen von *spin-up*- und *spin-down*-Bändern, die Punkte im k -Raum mit verschwindender Spinpolarisation hervorrufen. Diese *Spin-Hot-Spots* verringern die Spinrelaxationszeiten angeregter Elektronen erheblich (siehe Ref. [135]) und werden daher insbesondere im Kontext ultraschneller Demagnetisierungsphänomene in Dünnschichten intensiv erforscht [115, 136, 137]. Auch in nichtmagnetischen Grenzschichtsystemen, in denen die SBK die Spinpolarisation der elektronischen Zustände hervorruft, werden ähnliche Effekte diskutiert. So deuten die *ab initio*-Rechnungen in Ref. [138] darauf hin, dass die Spinpolarisation topologischer Oberflächenzustände durch die Vermischung orthogonaler Spinzustände erheblich reduziert wird. Die genannten Beispiele zeigen, dass ein genaues Verständnis des Einflusses der SBK auf spinpolarisierte elektronische Zustände derzeit von breitem Interesse ist.

Die in dieser Arbeit erfolgreich in hoher Qualität hergestellten Oberflächenlegierungen stellen eine ideale Plattform dar, um weitergehende oder neuartige physikalische Fragestellungen experimentell zu untersuchen.

Eine interessante Perspektive ist die Verbindung des Konzepts spinpolarisierter Elektronen und starker SBK mit Vielteilcheneffekten, wie etwa dem Kondo-Effekt. So wurde in Ref. [139] kürzlich vorhergesagt, dass die Kondo-Temperatur von magnetischen Störstellen in einem 2DEG exponentiell mit der Stärke der Rashba-Aufspaltung steigt. Das Aufbringen von beispielsweise Ce-Atomen auf BiAg₂ und BiCu₂ könnte derartige theoretische Hinweise experimentell überprüfbar machen.

Von hohem Interesse ist weiterhin die Kombination von Magnetismus oder Supraleitung mit SBK-induzierter Spinaufspaltung (siehe z.B. Refs. [140, 141,

142]). In diesem Zusammenhang wurde die Oberflächenlegierung BiAg_2 bereits explizit zur Realisierung von Majorana-Fermionen vorgeschlagen [143, 144]. Die hohe Flexibilität der Oberflächenlegierungen in Bezug auf Präparationsmöglichkeiten lässt zumindest Ansätze für eine experimentelle Umsetzung derartiger Vorschläge vorstellbar erscheinen.

Ein Experiment, das angesichts der technischen Fortschritte in der SARPES der letzten Jahre [145, 146] durchführbar ist, besteht in der detaillierten spektroskopischen Charakterisierung der Spinstruktur der Hybridisierungslücke in $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$. Hierdurch könnte, sofern sich die theoretische Vorhersage in Abb. 6.7 bestätigt, erstmalig ein Vorzeichenwechsel in der Spinpolarisation eines elektronischen Zustands als Funktion des Wellenvektors experimentell nachgewiesen werden.

Die Identifizierung zweier 2DEGs mit unterschiedlicher Spinhelizität, wie sie hier durch den Vergleich von BiCu_2 und $\text{Au}(111)$ gezeigt wurde, wäre insbesondere im Zusammenhang topologischer Isolatoren von Interesse. In diesen Systemen repräsentiert die Spinhelizität das Vorzeichen einer topologischen Invariante (*mirror Chern number*; siehe Ref. [147] und weitere Referenzen darin). Für eine Grenzfläche zwischen zwei topologischen Isolatoren mit unterschiedlichen Spinhelizitäten werden als Folge des Vorzeichenwechsels neuartige exotische Phänomene vorhergesagt [147].

Die Systeme BiAg_2 und BiCu_2 könnten sich des Weiteren zum Studium der Streueigenschaften spinpolarisierter Zustände an Störstellen mittels STS eignen [148]. Insbesondere sind vergleichende Messungen an den beiden Oberflächenlegierungen vorstellbar, um Aufschlüsse über den Einfluss des kubischen SBK-Parameters λ und eine einhergehende z -Komponente in der Spinpolarisation zu erhalten.

An einigen Stellen dieser Diskussion wurde bereits auf Anknüpfungspunkte zwischen den in dieser Arbeit studierten Modellsystemen und topologischen Isolatoren hingewiesen. Die Entdeckung dieser neuartigen Materialien stellt einen Meilenstein der Festkörperforschung dar, in dessen Zuge neue theoretische Konzepte etabliert wurden und der die Beobachtung ungewöhnlicher Phänomene in Aussicht stellt [27, 24]. Es ist daher von besonderem Interesse zu überprüfen, inwiefern die Ergebnisse und Methoden dieser Arbeit für topologische Materialien relevant sind. Um diese Fragestellung ausblickend zu erörtern, werden in dem folgenden Kapitel einige Beispielperimente an dem topologischen Isolator Bi_2Se_3 vorgestellt.

Kapitel 9

AUSBLICK: TOPOLOGISCHE ISOLATOREN

In konventionellen 2D-Systemen sind sowohl die Existenz eines 2DEGs als auch dessen Eigenschaften direkt mit dem lokalen Potential an der Grenzfläche verknüpft. Die Beispiele, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, zeigen, wie lokale Parameter der Grenzschicht die Spinaufspaltung und die Spinorientierung der elektronischen Zustände bestimmen. Ausgehend hiervon stellt sich die Frage, inwiefern auch topologisch nicht-triviale 2DEGs durch lokale Grenzflächeneigenschaften beeinflusst werden. Prinzipiell unterscheiden sich die Oberflächenzustände topologischer Isolatoren grundlegend von konventionellen 2DEGs mit starker Spin-Bahn-Kopplung, da ihre Existenz durch die Topologie der Volumenbandstruktur hervorgerufen wird [60]. Andererseits werden durch die Topologie keine quantitativen Aussagen sondern lediglich qualitative Kriterien zur Dispersion und zur Spinpolarisation topologischer Oberflächenzustände gegeben. SARPES-Experimente zeigen, dass die Spinorientierung topologischer Oberflächenzustände derjenigen gewöhnlicher 2DEGs mit Rashba-Aufspaltung entspricht [29]. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass quantitative Eigenschaften topologischer Oberflächenzustände, ähnlich wie für konventionelle 2DEGs, durch das lokale Grenzflächenpotential beeinflusst werden: Die Topologie erzwingt die Spinpolarisation des Oberflächenzustands; die exakte Spinorientierung wird hingegen durch das Oberflächenpotential festgelegt. Es ist daher davon auszugehen, dass Erkenntnisse über mikroskopische Aspekte der SBK an Grenzschichten auch für topologische Isolatoren von direkter Relevanz sind.

Im Folgenden werden Experimente an der (0001)-Oberfläche des topologischen Isolators Bi_2Se_3 vorgestellt, die als ausblickende Beispiele andeuten

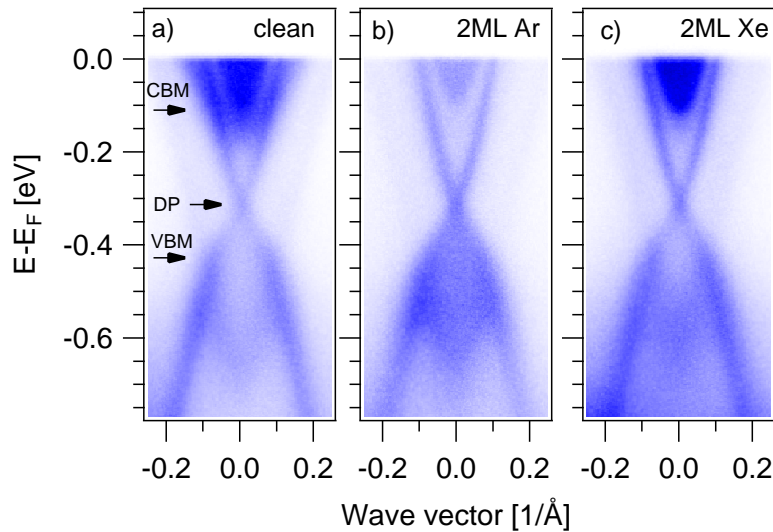


Abbildung 9.1: ARPES-Spektren zum Einfluss von Edelgasadsorbaten auf die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Die Messungen wurden entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung durchgeführt. Die drei Graphen zeigen ein Spektrum der sauberen Oberfläche in (a) [He I, $T = 22$ K, $\Delta E = 7.6$ meV] sowie Spektren nach der Adsorption von Ar in (b) [$T = 20$ K] und Xe in (c) [$T = 52$ K]. In (a) ist das Leitungsbandminimum CBM, das Valenzbandmaximum VBM und der Dirac-Punkt DP gekennzeichnet. Während die Edelgasadsorption markante Intensitätsveränderungen in den Spektren hervorruft, bleibt die Dispersion des topologischen Oberflächenzustands innerhalb der Messgenauigkeit unverändert.

sollen, wie Ergebnisse und Methoden aus Studien an einfachen Modellsystemen auf topologische Materialien übertragen werden können.

9.1 Edelgas-Adsorption auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

Die Adsorption von Edelgasen wurde in den konventionellen Systemen Au(111) (siehe Ref. [15]) und BiCu_2 (siehe Kap. 5.2) erfolgreich zur Manipulation der SBK eingesetzt. Es ist daher naheliegend, derartige Experimente auf topologische Isolatoren auszuweiten. Abb. 9.1 zeigt ARPES-Spektren nahe dem Fermineveau für die saubere $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ -Oberfläche in (a) und nach der Adsorption von etwa 2 ML Ar in (b) und Xe in (c). In allen Spektren sind jeweils das Leitungsbandminimum (CBM) und das Valenzbandmaximum (VBM) der Volumenbandstruktur sowie der topologische Oberflächen-

zustand mit Dirac-artiger Dispersion sichtbar. Anders als in den bisher diskutierten Systemen üben die Edelgase keinen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ aus. Innerhalb der Messgenauigkeit treten keine Modifikationen in der Dispersion des Oberflächenzustands als Folge der Adsorption auf. Der Oberflächenzustand von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ zeigt somit gegenüber adsorbierten Edelgasen eine geringere Empfindlichkeit als die Zustände in $\text{Au}(111)$ und BiCu_2 . Wie bereits in Kap. 5 diskutiert wurde, sind Edelgas-induzierte Modifikationen oberflächennaher Zustände auf einen direkten Überlapp von Substrat- und Adsorbatorbitalen zurückzuführen. Die hier erzielten Ergebnisse zur Ar- und Xe-Adsorption auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ deuten daher darauf hin, dass der Oberflächenzustand in diesem System stärker im Volumen und schwächer an der Oberfläche lokalisiert ist als für $\text{Au}(111)$ und BiCu_2 , wodurch der Überlapp mit den Edelgasorbitalen reduziert wird. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit *ab initio*-Berechnungen zu $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ in Refs. [149, 88], die zeigen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Oberflächenzustands über einen Bereich von etwa 1 nm ab der Oberfläche konstant bleibt und erst für noch größere Abstände abgedämpft wird. Die Wellenfunktion ist für $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ demnach tatsächlich stärker im Volumen lokalisiert als im Fall der Oberflächensysteme $\text{Au}(111)$ und BiCu_2 , für die die Wellenfunktionen ausgeprägte Maxima direkt an der Oberfläche aufweisen.

9.2 Fe-Adsorption auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

Da schwach wechselwirkende Adsorbate die elektronische Struktur der Oberfläche $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ nicht signifikant beeinflussen, wie hier am Beispiel physisorbierter Edelgaslagen gezeigt wurde, besteht ein sinnvolles Folgeexperiment in der Wahl eines Adsorbats, für das eine stärkere chemische Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erwarten ist, wie etwa Metall-Atome. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der Einfluss von Atomen mit magnetischem Moment auf topologische Oberflächenzustände [26, 150, 142, 151, 152, 149]. Dieses Interesse speist sich beispielsweise aus der Vorhersage neuartiger Phänomene in Heterostrukturen aus ferromagnetischen Filmen und topologischen Isolatoren [26, 153].

Der Einfluss von Fe-Atomen auf die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ wird anhand der ARPES-Spektren in Abb. 9.2.(a) bzw. (b) analysiert, die vor bzw. nach der Adsorption von ~ 0.02 ML Fe aufgenommen wurden. Anders als im Fall der Edelgase Ar und Xe rufen die Fe-Atome markante Änderungen in der elektronischen Struktur hervor. So wird der Dirac-Punkt des topologi-

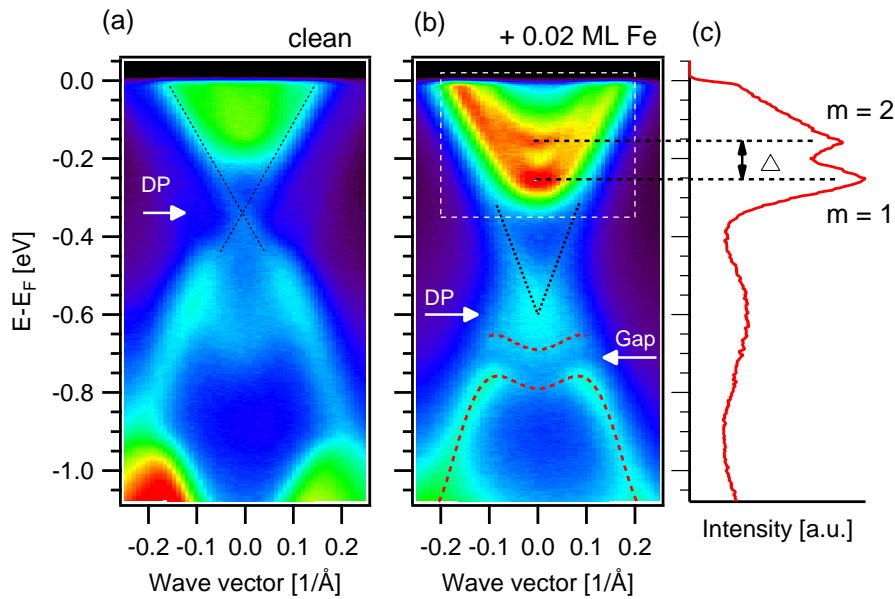


Abbildung 9.2: ARPES-Spektren zum Einfluss von Fe-Atomen auf die elektronische Struktur von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ [He I, $T = 25 \text{ K}$, $\Delta E = 7.6 \text{ meV}$]. Die Messungen wurden entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung durchgeführt. Die Graphen in (a) und (b) zeigen Spektren vor und nach der Adsorption von $\sim 0.02 \text{ ML Fe}$. Als Folge der Adsorption wird der Dirac-Punkt (DP) des topologischen Oberflächenzustands zu höheren Bindungsenergien verschoben und neue parabolische Bänder $m = 1, 2$ erscheinen nahe dem Leitungsbandminimum. In dem EDC am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in (c) treten die Bandminima der Zustände $m = 1, 2$ als ausgeprägte Maxima in Erscheinung.

schen Oberflächenzustands um etwa 250 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Auch die Leitungsbandzustände gewinnen an Bindungsenergie und zeigen zudem eine Aufspaltung in zwei separate, parabolische Bänder ($m = 1, 2$), die insbesondere in dem EDC am $\bar{\Gamma}$ -Punkt in (c) deutlich sichtbar sind. In den Valenzbandzuständen deutet sich eine ähnliche Aufspaltung in zwei getrennte Bänder an, die durch gestrichelte Linien hervorgehoben werden. Diese Beobachtungen stimmen mit einer anderen Arbeit überein, in der die Adsorption von Fe auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ mit ARPES untersucht wurde [151]. Auch die Deposition von Alkali-Metallen [154, 155, 156], Gd [156], CO [157], H_2O [158] und von Restgasatomen [155] führt zu ähnlichen Änderungen in der elektronischen Struktur der Oberfläche. Die Modifikationen in der elektronischen Struktur nach der Fe-Adsorption werden demnach durch einen allgemeinen Mechanismus hervorgerufen und können durch eine Band-

verbiegung als Folge der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung erklärt werden. Die Fe-Adatome geben durch die Ausbildung polarer, kovalenter Bindungen Elektronen an das Substrat ab. Hieraus resultiert eine positive Oberflächenladung, die eine Absenkung des chemischen Potentials und eine einhergehende Bandverbiegung an der Oberfläche hervorruft. Die Leitungsbandzustände $m = 1, 2$ sind demnach als quantisierte Subbänder eines 2DEGs in dem durch die Bandverbiegung induzierten Potentialtrog an der Oberfläche zu interpretieren [155]. Die Formation derartiger 2DEGs nach der Adsorption von Metall-Atomen ist von nicht-topologischen Halbleitersubstraten wohl bekannt [159] und wurde beispielsweise für die Materialsysteme Fe/InAs(110) [160] und Cs/InSb(110) [21] untersucht. Aufgrund der speziellen Volumenbandstruktur von Bi_2Se_3 ist es möglich durch die Bandverbiegung auch eine Quantisierung des Valenzbands zu induzieren [157], die sich in der in Abb. 9.2.(b) beobachteten Aufspaltung in zwei Valenzbandzustände manifestiert.

9.2.1 Rashba-Effekt in Fe/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

Eine genauere Analyse des Fe-induzierten 2DEGs mit den Bändern $m = 1, 2$ wird anhand von Abb. 9.3 durchgeführt. In (a) ist ein Ausschnitt des Spektrums in Abb. 9.2.(b) gezeigt, in dem die beiden parabolischen Bänder erkennbar sind. Um den Kontrast der Daten zu erhöhen wurde die 2. Ableitung des Datensatzes berechnet, welche in (b) dargestellt ist. Das Spektrum in (b) erlaubt eine einfachere Identifizierung aller spektralen Merkmale und zeigt insbesondere deutlicher als die Rohdaten, dass das Band $m = 1$ eine Rashba-Aufspaltung aufweist. Eine Abschätzung des Rashba-Parameters liefert $|\alpha| = 1 \text{ eV\AA}$. Dieser Wert liegt deutlich über Rashba-Parametern, die bisher in konventionellen Halbleitern beobachtet wurden. In dem oben erwähnten System Cs/InSb(110) ist $|\alpha| < 0.1 \text{ eV\AA}$ und auch in Heterostrukturen wie InGaAs/InAlAs ist der Rashba-Parameter typischerweise mindestens eine Größenordnung kleiner [10]. Der Wert für Fe/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ ist von der gleichen Größenordnung wie in den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächensystemen $\text{BiCu}_2/\text{Cu}(111)$ und $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$. Neben seinen topologischen Eigenschaften könnte sich das Material Bi_2Se_3 demnach auch für konventionelle Anwendungen in der Spintronik als geeignet erweisen. Für das Band $m = 2$ ist in den experimentellen Daten keine Aufspaltung nachweisbar. Da dieser Zustand energetisch näher am Kontinuum der Leitungsbandzustände liegt, ist von einer delokalisierten Wellenfunktion auszugehen, die weiter in das Volumen ausgedehnt ist. Als Folge verringert sich die Rashba-Aufspaltung [155].

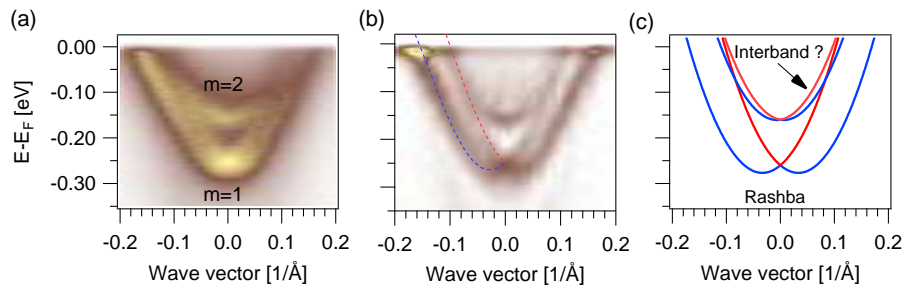


Abbildung 9.3: Bandstruktur des Fe-induzierten 2DEGs auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. In (a) ist ein Ausschnitt des Spektrums aus Abb. 9.2.(b) gezeigt, in dem die beiden Zustände $m = 1$ und $m = 2$ zu erkennen sind. Die 2. Ableitung des Spektrums in (a) ist in (b) abgebildet. In der Darstellung der 2. Ableitung ist deutlich sichtbar, dass das Band $m = 1$ eine Rashba-Aufspaltung aufweist. Die schematische Skizze der Bandstruktur in (c) fasst die Erkenntnisse aus den experimentellen Daten zusammen, wobei angenommen wird, dass auch das Band $m = 2$ eine geringe, nicht auflösbare Rashba-Aufspaltung zeigt.

In Abb. 9.3.(c) ist die Bandstruktur des 2DEGs schematisch dargestellt. Hierbei wurde zusätzlich eine kleine Rashba-Aufspaltung des Zustands $m = 2$ angenommen. Die Skizze zeigt, dass sich bei Bindungsenergien um etwa 100 meV zwei Bänder unterschiedlicher Spinpolarisation in unmittelbarer Nähe im k -Raum befinden und sich möglicherweise sogar schneiden. Ein ähnliches Szenario wurde in dieser Arbeit für das Modellsystem $\text{BiAg}_2/\text{Ag}/\text{Au}(111)$ detailliert untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die SBK die elektronische Struktur in derartigen Situationen stark beeinflussen kann, indem sie Hybridisierungen der Bänder hervorruft und deren Spin- und Orbitalcharakter mischt. Abb. 9.3.(c) deutet an, dass ähnliche Effekte prinzipiell auch für $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ möglich sind. Theoretisch wurde bereits gezeigt, dass eine Interband-Spin-Bahn-Kopplung in 2DEGs in Halbleiterstrukturen zu erwarten ist [116, 117] und dass sie zusätzliche Möglichkeiten zur Spinmanipulation eröffnet [118, 119]. Für zukünftige Studien wäre der experimentelle Nachweis einer möglichen Interband-Spin-Bahn-Kopplung für $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ daher von hohem Interesse.

9.2.2 Streuung von Oberflächenzuständen

Ein Aspekt, der insbesondere im Kontext topologischer Oberflächenzustände von hoher Bedeutung ist, liegt in der Streuung oberflächennah lokalisierter Elektronen an Fremdatomen [162, 163, 164, 165]. Derartige Mechanis-

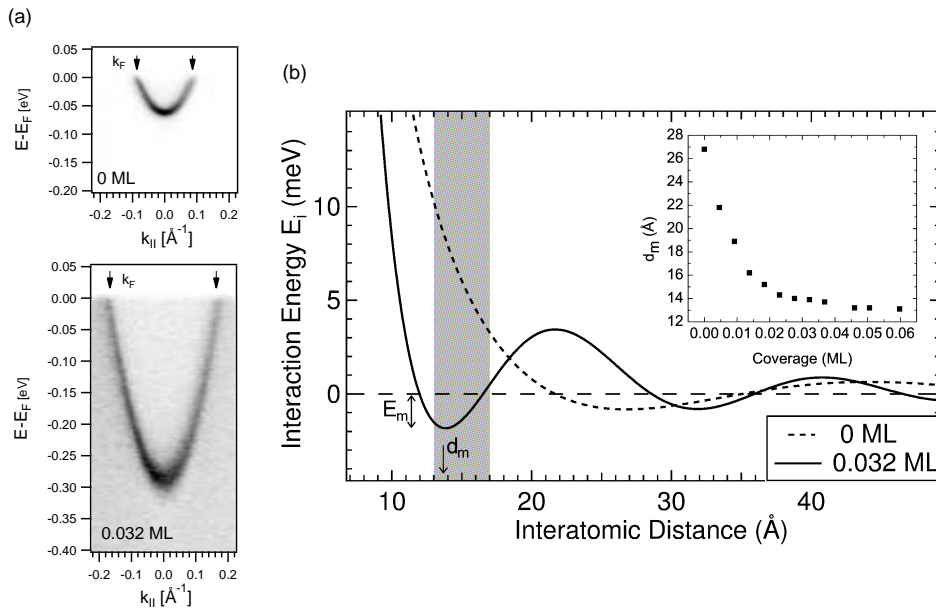


Abbildung 9.4: Einfluss von Cs-Adsorption auf die elektronische Struktur von Ag(111). Die ARPES-Spektren in (a) zeigen den Oberflächenzustand von Ag(111) vor und nach der Adsorption von 0.032 ML Cs [He I, $T = 25$ K, $\Delta E = 7.6$ meV]. Sowohl die Bindungsenergie E_0 als auch der Fermivektor k_F sind für die Cs-bedeckte Oberfläche deutlich vergrößert. Das berechnete Wechselwirkungspotential E_i zwischen zwei Cs-Atomen ist in (b) jeweils für die Parameter k_F und E_0 der sauberen (gestrichelte Linie) und der Cs-bedeckten (durchgezogene Linie) Oberfläche aufgetragen. Die Gitterkonstante des Cs-Übergitters bei 0.03-0.04 ML auf Ag(111), die in Ref. [161] bestimmt wurde, ist unter Berücksichtigung der Messunsicherheit durch einen grauen Balken dargestellt. Die Position d_m des Minimums E_m in dem Wechselwirkungspotential E_i ist in Übereinstimmung mit diesem Wert. Der eingeschobene Graph in (b) zeigt die Bedeckungsabhängigkeit von d_m , die aus weiteren ARPES-Messungen bestimmt wurde. [Diese Abbildung wurde bereits in [35] veröffentlicht.]

men wurden erstmalig für den Shockley-Zustand von Cu(111) nachgewiesen [166]. Die Streuung des Oberflächenzustands resultiert in charakteristischen Oszillationen in der lokalen Zustandsdichte (LDOS), die direkt durch STS nachgewiesen werden können. Die Wellenlänge steht dabei im umgekehrten Verhältnis zu dem Fermivektor des Oberflächenzustands. Eine wichtige Konsequenz der Oszillationen in der LDOS besteht darin, dass durch sie eine Wechselwirkung zwischen Fremdatomen hervorgerufen wird [167, 168]. Das resultierende elektronische Wechselwirkungspotential ist wie die LDOS os-

zillierend und kann in bestimmten Systemen, wie Ce/Ag(111) [169] oder Cs/Ag(111) [161], zur energetischen Stabilisierung wohlgeordneter Übergitter aus Adatomen führen. Die Gitterkonstante dieser Übergitter steht dabei in direktem Zusammenhang mit dem Fermiwellenvektor des Oberflächenzustands. Für die Oberflächenzustände topologischer Isolatoren ist aufgrund ihrer Spinstruktur die Streuung an nicht-magnetischen Fremdatomen stark unterdrückt, wie in Refs. [162, 163] experimentell gezeigt werden konnte. Im Fall von Adatomen mit magnetischem Moment sind jedoch Streuprozesse möglich, die nach theoretischen Vorhersagen eine magnetische RKKY-Kopplung (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) zwischen den Momenten und so eine magnetische Ordnung induzieren können [150, 152]. Wie im Fall der elektronischen Wechselwirkung für die spinentarteten Zustände auf Ag oder Cu(111) ist die RKKY-Kopplung durch Oszillationen charakterisiert, deren Wellenlänge durch den Fermivektor des Oberflächenzustands bestimmt wird.

Im Folgenden wird auf ein wichtiges Detail für die Untersuchung der oben diskutierten Wechselwirkungen zwischen Adatomen hingewiesen, das in der Tatsache liegt, dass die Dispersion von Oberflächenzuständen schon bei geringen Bedeckungen signifikante Änderungen aufweisen kann. In Kap. 9.2 wurde gezeigt, dass der topologische Oberflächenzustand von $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ bereits bei einer Fe-Bedeckung um 0.02 ML Energieverschiebungen auf der Größenordnung von 200 meV zeigt. Diese deutliche Modifikation des Oberflächenzustands wird signifikanten Einfluss auf seine Streueigenschaften und insbesondere auf die von ihm vermittelte RKKY-Wechselwirkung haben. Fe/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ stellt ein prädestiniertes System für Untersuchungen zur Streuung topologischer Oberflächenzustände an magnetischen Fremdatomen dar [170]. Die ARPES-Messungen in dieser Arbeit zeigen, dass in derartigen Experimenten bedeckungsabhängige Änderungen des topologischen Oberflächenzustands von Relevanz sein können.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Modifikation von Wechselwirkungen zwischen Adatomen durch das Adsorbat liefert das System Cs/Ag(111). Rastersondenmikroskopische Experimente (STM, *scanning tunneling microscopy*) belegen für dieses Materialsystem die Ausbildung eines Übergitters mit einer Gitterkonstante von (15 ± 2) Å bei einer Cs-Bedeckung von 0.03-0.04 ML [161]. Die Gitterkonstante weicht damit deutlich von dem erwarteten Wert ab, der sich aus dem Fermivektor des sauberen Substrats zu über 25 Å abschätzen lässt [161]. Weiterhin wurden für Übergitter aus Ce-Atomen auf Ag(111) Gitterkonstanten von 32 Å gefunden, die den Wert für Cs/Ag(111) klar übersteigen. In Abb. 9.4.(a) werden ARPES-Spektren zu der sauberen Ag(111)-Oberfläche und nach Deposition von 0.032 ML Cs gezeigt, in denen die parabolische Dispersion des Shockley-Zustands zu erkennen ist. Die

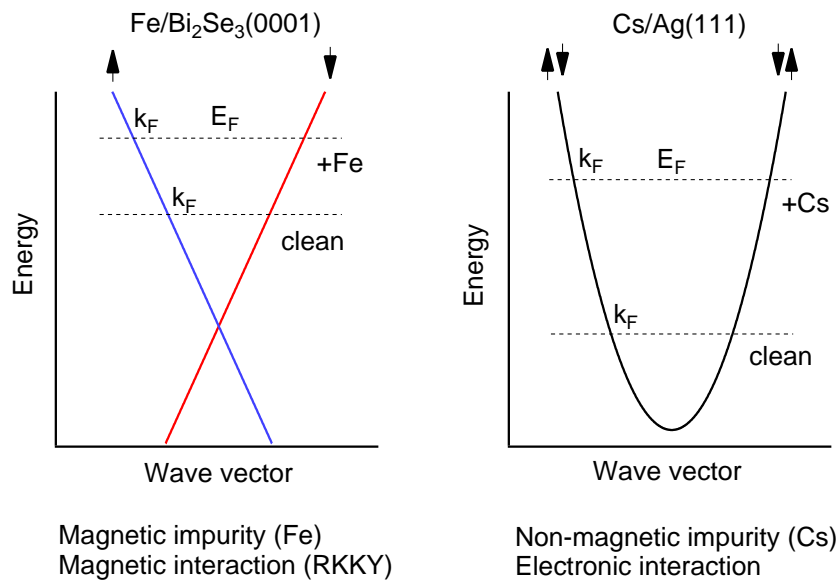


Abbildung 9.5: Schematischer Vergleich der Systeme $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ und $\text{Cs}/\text{Ag}(111)$. In $\text{Cs}/\text{Ag}(111)$ vermittelt der Oberflächenzustand eine elektronische Wechselwirkung zwischen den nicht-magnetischen Adatomen, die zu einer Ausbildung eines langreichweitig geordneten Übergitters führt [161]. Die Cs-Adsorption verändert die Bindungsenergie und den Fermivektor des Oberflächenzustands und modifiziert einhergehend die vermittelte Wechselwirkung (vgl. Abb. 9.4.(b)). In $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ vermittelt der topologische Oberflächenzustand nach theoretischen Vorhersagen eine RKKY-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Fe-Atome [150]. Die Fe-Adsorption führt, wie für $\text{Cs}/\text{Ag}(111)$, zu einer Modifikation des Oberflächenzustands, sodass mit einhergehenden Veränderungen in der vermittelten RKKY-Kopplung zu rechnen ist.

Messungen belegen, dass die Adsorption die Parameter des Oberflächenzustands drastisch verändert. Die Bindungsenergie E_0 am $\bar{\Gamma}$ -Punkt steigt von 62 meV auf 287 meV und der Fermivektor k_F von 0.085 \AA^{-1} auf 0.171 \AA^{-1} . Das berechnete Wechselwirkungspotential E_i zwischen zwei Cs-Atomen als Funktion des Abstands ist in Abb. 9.4.(c) für die Parameter der sauberen und der Cs-bedeckten Oberfläche aufgetragen. Für Details zu der Berechnung von E_i wird auf Ref. [35] verwiesen. Es ist deutlich sichtbar, dass E_i durch die Cs-Bedeckung stark modifiziert wird. Die Position d_m des ersten Minimums E_m markiert den Adatomabstand, für den eine energetisch stabile Überstruktur erwartet wird. Während d_m für die Parameter der sauberen Oberfläche deutlich von der mit STM bestimmten Gitterkonstante abweicht, ergibt sich

für die hier durch ARPES gemessenen Parameter der Cs-bedeckten Oberfläche eine hervorragende Übereinstimmung. Die ARPES-Daten geben also eine direkte Erklärung für die geringe Gitterkonstante des Übergitters in Cs/Ag(111) und belegen, dass Adsorbat-induzierte Änderungen des Oberflächenzustands in derartigen Systemen eine entscheidende Rolle spielen können [35].

In Abb. 9.5 werden die diskutierten Systeme Fe/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ und Cs/Ag(111) schematisch verglichen. In beiden Fällen führen die Adsorbatatome schon bei Bedeckungen von wenigen % einer ML zu signifikanten Modifikationen des Oberflächenzustands. Für Cs/Ag(111) konnte durch einen Vergleich mit STM-Experimenten gezeigt werden, dass diese Modifikationen starken Einfluss auf die durch den Oberflächenzustand vermittelte Wechselwirkung zwischen den Adatomen haben. Es ist davon auszugehen, dass ein analoger Effekt auch für die theoretisch vorhergesagte RKKY-Kopplung zwischen den magnetischen Fe-Adatomen auf $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ eine Rolle spielt.

Literaturverzeichnis

- [1] Patrick Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Phys. Rev. B*, 39:865–868, Jan 1989. 10, 90
- [2] S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Böni. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *Science*, 323:915, Feb 2009. 10
- [3] M. Bode, M. Heide, K. von Bergmann, P. Ferriani, S. Heinze, G. Bihlmayer, A. Kubetzka, O. Pietzsch, S. Blügel, and R. Wiesendanger. Chiral magnetic order at surfaces driven by inversion asymmetry. *Nature*, 447(7141):190–193, May 2007. 10
- [4] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76:323–410, Apr 2004. 10, 11
- [5] R. Winkler. *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*, volume 191 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, Berlin / Heidelberg / New York, 2003. 10, 15
- [6] Y. A. Bychkov and E. I. Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *JETP Lett.*, 39:78, Nov 1984. 10, 15
- [7] Jairo Sinova, Dimitrie Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald. Universal Intrinsic Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.*, 92:126603, Mar 2004. 10
- [8] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56:665, Feb 1990. 10
- [9] John Schliemann, J. Carlos Egues, and Daniel Loss. Nonballistic Spin-Field-Effect Transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 90:146801, Apr 2003. 10

- [10] Junsaku Nitta, Tatsushi Akazaki, Hideaki Takayanagi, and Takatomo Enoki. Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ Heterostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 78(7):1335–1338, Feb 1997. 10, 120
- [11] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom. Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors. *Science*, 306(5703):1910–1913, Oct 2004. 10
- [12] Hyun Cheol Koo, Jae Hyun Kwon, Jonghwa Eom, Joonyeon Chang, Suk Hee Han, and Mark Johnson. Control of Spin Precession in a Spin-Injected Field Effect Transistor. *Science*, 325(5947):1515–1518, Sep 2009. 10
- [13] C. Brüne, A. Roth, E. G. Novik, M. König, H. Buhmann, E. M. Hankiewicz, W. Hanke, J. Sinova, and L. W. Molenkamp. Evidence for the ballistic intrinsic spin Hall effect in HgTe nanostructures. *Nature Physics*, 6(6):448–454, May 2010. 10
- [14] 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, Oct 1996. 11, 17, 18
- [15] Friedrich Reinert. Spin-orbit interaction in the photoemission spectra of noble metal surface states. *Journal of Physics - Condensed Matter*, 15:S693–S705, Feb 2003. 11, 12, 18, 64, 67, 78, 81, 117
- [16] M. Hoesch, M. Muntwiler, V. N. Petrov, M. Hengsberger, L. Patthey, M. Shi, M. Falub, T. Greber, and J. Osterwalder. Spin structure of the Shockley surface state on Au(111). *Phys. Rev. B*, 69:241401(R), Jun 2004. 11, 18
- [17] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and P. Hofmann. Strong Spin-Orbit Splitting on Bi Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93(4):046403, Jul 2004. 11
- [18] 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*, 73:195413, May 2006. 11, 12, 18, 65, 84, 85, 86, 87

- [19] A. M. Shikin, A. Varykhalov, G. V. Prudnikova, D. Usachov, V. K. Adamchuk, Y. Yamada, J. D. Riley, and O. Rader. Origin of Spin-Orbit Splitting for Monolayers of Au and Ag on W(110) and Mo(110). *Phys. Rev. Lett.*, 100:057601, Feb 2008. 11, 12, 18, 60
- [20] C. R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M.C. Falub, D Pacilé, P Bruno, K Kern, and M Grioni. Giant Spin Splitting through Surface Alloying. *Phys. Rev. Lett.*, 98:186807, May 2007. 11, 21, 45, 57, 89, 97, 104, 106, 107
- [21] S. Becker, M. Liebmann, T. Mashoff, M. Pratzner, and M. Morgenstern. Scanning tunneling spectroscopy of a dilute two-dimensional electron system exhibiting Rashba spin splitting. *Phys. Rev. B*, 81(15):155308, Apr 2010. 11, 120
- [22] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells. *Science*, 318(5851):766–770, Sep 2007. 11, 22
- [23] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452(7190):970–974, Apr 2008. 11
- [24] M. Z. Hasan and C. L. Kane. *Colloquium* : Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.*, 82:3045–3067, Nov 2010. 11, 22, 115
- [25] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L. Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators. *Science*, 323(5916):919–922, Feb 2009. 11
- [26] Xiao-Liang Qi, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B*, 78(19):195424, Nov 2008. 11, 118
- [27] Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 83:1057–1110, Oct 2011. 11, 115
- [28] R. Winkler and C. R. Ast. Interessant ist der Rand. *Physik Journal, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 10:S22–23, Oct 2011. 11

- [29] J Hugo Dil. Spin and angle resolved photoemission on non-magnetic low-dimensional systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(40):403001, Sep 2009. 11, 17, 26, 27, 29, 113, 116
- [30] F. Forster, A. Bendounan, J. Zirosso, and F. Reinert. Systematic studies on surface modifications by ARUPS on Shockley-type surface states. *Surface Science*, 600(18):3870–3874, May 2006. 11, 67, 69, 78
- [31] Frank Forster. *Eigenschaften und Modifikation zweidimensionaler Elektronenzustände auf Edelmetallen*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2007. 11, 37, 57, 58, 78, 79, 80, 98, 99
- [32] H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, and F. Reinert. Origin and manipulation of the Rashba splitting in surface alloys. *EPL*, 87:37003, Aug 2009. 13, 30, 42, 44, 57, 58, 60, 61, 68
- [33] Hendrik Bentmann, Takuya Kuzumaki, Gustav Bihlmayer, Stefan Blügel, Eugene V. Chulkov, Friedrich Reinert, and Kazuyuki Sakamoto. Spin orientation and sign of the Rashba splitting in Bi/Cu(111). *Phys. Rev. B*, 84:115426, Sep 2011. 13, 30, 46, 52, 58, 62
- [34] Hendrik Bentmann, Samir Abdelouahed, Mattia Mulazzi, Jürgen Henk, and Friedrich Reinert. Direct Observation of Interband Spin-Orbit Coupling in a Two-Dimensional Electron System. *Phys. Rev. Lett.*, 108:196801, May 2012. 13, 30, 88, 93, 95, 97
- [35] Hendrik Bentmann, Arne Buchter, and Friedrich Reinert. Interplay of electronic structure and atomic ordering on surfaces: Momentum-resolved measurements of Cs atoms adsorbed on a Ag(111) substrate. *Phys. Rev. B*, 85:121412, Mar 2012. 13, 69, 78, 122, 124, 125
- [36] Jun John Sakurai and San Fu Tuan. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1994. 14
- [37] Isabella Gierz, Benjamin Stadtmüller, Johannes Vuorinen, Matti Lindroos, Fabian Meier, J. Hugo Dil, Klaus Kern, and Christian R. Ast. Structural influence on the Rashba-type spin splitting in surface alloys. *Phys. Rev. B*, 81:245430, Jun 2010. 14, 60
- [38] Jürgen Henk. *Beiträge zur Theorie der Elektronenspektroskopie: Anwendungen der relativistischen Vielfachstreuungstheorie*. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005. 15

- [39] J. Henk, M. Hoesch, J. Osterwalder, A. Ernst, and P. Bruno. Spin-orbit coupling in the L-gap surface states of Au(111): spin-resolved photoemission experiments and first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(43):7581–7597, Oct 2004. 15, 18, 58, 63, 80
- [40] 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, Dec 2001. 18
- [41] J. Henk, A. Ernst, and P. Bruno. Spin polarization of the L-gap surface states on Au(111). *Phys. Rev. B*, 68(16):165416, Oct 2003. 18, 29, 50, 51, 102, 107
- [42] 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*, 72:045419, Jul 2005. 18, 84, 85
- [43] L. Petersen and P. Hedegård. A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states. *Surface Science*, 459:49, Jun 2000. 18, 60
- [44] Eli Rotenberg, J. W. Chung, and S. D. Kevan. Spin-Orbit Coupling Induced Surface Band Splitting in Li/W(110) and Li/Mo(110). *Phys. Rev. Lett.*, 82:4066–4069, May 1999. 18, 64, 67
- [45] O. Krupin, G. Bihlmayer, K. Starke, S. Gorovikov, J. E. Prieto, K. Döbrich, S. Blügel, and G. Kaindl. Rashba effect at magnetic metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 71:201403 (R), May 2005. 18, 64, 67
- [46] 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 description by slab-layer DFT calculations. *Surface Science*, 601(23):5595–5604, Dec 2007. 18, 64, 67, 79
- [47] G. Bihlmayer, Yu.M. Koroteev, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, and S. Blügel. The Rashba-effect at metallic surfaces. *Surface Science*, 600:3888–3891, May 2006. 18, 59

- [48] Miki Nagano, Ayaka Kodama, T Shishidou, and T Oguchi. A first-principles study on the Rashba effect in surface systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:064239, Jan 2009. 18, 59, 63
- [49] J. Premper, M. Trautmann, J. Henk, and P. Bruno. Spin-orbit splitting in an anisotropic two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. B*, 76:073310, Aug 2007. 19
- [50] J. Dalmas, H. Oughaddou, C. Léandri, J-M. Gay, G. Le Lay, G. Trégliia, B. Aufray, O. Bunk, and R. L. Johnson. Ordered surface alloy formation of immiscible metals: The case of Pb deposited on Ag(111). *Phys. Rev. B*, 72:155424, Oct 2005. 21
- [51] S. A. de Vries, W. J. Huisman, P. Goettkindt, M. J. Zwanenburg, S. L. Bennett, I. K. Robinson, and E. Vlieg. Surface atomic structure of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Sb reconstructions of ag(111) and cu(111). *Surface Science*, 414(1-2):159–169, Sep 1998. 21
- [52] D. Kaminski, P. Poodt, E. Aret, N. Radenovic, and E. Vlieg. Surface alloys, overlayer and incommensurate structures of Bi on Cu(111). *Surface Science*, 575:233–246, Feb 2005. 21, 60
- [53] D. Pacilé, C. R. Ast, M. Papagno, C. Da Silva, L. Moreschini, M. C. Falub, P. A. Seitsonen, and M. Grioni. Electronic structure of an ordered Pb/Ag(111) surface alloy: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 73:245429, Jun 2006. 21, 45
- [54] G. Bihlmayer, S. Blügel, and E. V. Chulkov. Enhanced Rashba spin-orbit splitting in Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111) surface alloys from first principles. *Phys. Rev. B*, 75:195414, May 2007. 21, 45, 60, 97, 98
- [55] F. Meier, H. Dil, J. Lobo-Checa, L. Patthey, and J. Osterwalder. Quantitative vectorial spin analysis in angle-resolved photoemission: Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111). *Phys. Rev. B*, 77:165431, Apr 2008. 21, 45, 53, 66, 102, 106, 107, 110
- [56] Stefan Hüfner. *High-Resolution Photoemission Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2007. 21, 26
- [57] T. Hirahara, T. Komorida, A. Sato, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, K. He, I. Matsuda, and S. Hasegawa. Manipulating quantum-well states by surface alloying: Pb on ultrathin Ag films. *Phys. Rev. B*, 78:035408, Jul 2008. 22

- [58] E. Frantzeskakis, S. Pons, H. Mirhosseini, J. Henk, C. R. Ast, and M. Grioni. Tunable Spin Gaps in a Quantum-Confined Geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 101:196805, Nov 2008. 22
- [59] K. He, T. Hirahara, T. Okuda, S. Hasegawa, A. Kakizaki, and I. Matsuda. Spin Polarization of Quantum Well States in Ag Films Induced by the Rashba Effect at the Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 101:107604, Sep 2008. 22
- [60] Liang Fu and C. L. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B*, 76(4):045302, Jul 2007. 22, 116
- [61] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):438–442, May 2009. 22
- [62] Takafumi Sato, Kouji Segawa, Hua Guo, Katsuaki Sugawara, Seigo Souma, Takashi Takahashi, and Yoichi Ando. Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide TlBiSe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 105(13):136802, Sep 2010. 22
- [63] K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura, S. V. Eremeev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Ueda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide TlBiSe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 105(14):146801, Sep 2010. 22
- [64] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5:398–402, May 2009. 22, 40
- [65] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 325(5937):178 – 181, Jul 2009. 22, 113
- [66] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1994. 24, 25, 26

- [67] H. Hertz. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 367:983–1000, 1887. 24
- [68] W. Hallwachs. Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik und Chemie*, 269:901–312, 1888. 24
- [69] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148, 1905. 24
- [70] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, Feb 1979. 24
- [71] Georg Nicolay. *Vielteilchenanregungen nahe der Fermienergie am Beispiel der Shockley-Oberflächenzustände*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2002. 24, 25, 26, 33, 48
- [72] Andrea Damascelli. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. *Physica Scripta*, T109:61, 2004. 25, 26
- [73] Markus Klein. *Starke Korrelation in Festkörpern: von lokalisierten zu itineranten Elektronen*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2009. 26, 32, 33
- [74] Andreas Nuber. *Intrinsische und extrinsische Einflüsse auf zweidimensionale elektronische Zustände*. Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011. 26, 32, 33
- [75] F. Reinert and S. Hüfner. Photoelectron spectroscopy with very high energy resolution: Studying the influence of electronic correlations on the millielectronvolt scale. *Lect. Notes Phys.*, 715:13–53, 2007. 26
- [76] U. Heinzmann. Angle-, Energy- and Spin-Resolved Photoelectron Emission Using Circularly Polarized Synchrotron Radiation. *Physica Scripta*, T17:77–88, Jan 1987. 26
- [77] Ulrich Heinzmann and J Hugo Dil. Spin-orbit-induced photoelectron spin polarization in angle-resolved photoemission from both atomic and condensed matter targets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(17):173001, May 2012. 26, 45, 58

- [78] N. F. Mott. The Scattering of Fast Electrons by Atomic Nuclei. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 124(794):425–442, Apr 1929. 26
- [79] Jürg Osterwalder. *Spin-Polarized Photoemission*, volume 697 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin / Heidelberg, 2006. 29
- [80] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864, Nov 1964. 29, 30
- [81] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133, Nov 1965. 29, 30
- [82] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, Oct 1992. 29, 30
- [83] Für eine Beschreibung des Programms, siehe <http://www.flapw.de>. 30
- [84] 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. *Surface Science*, 543(1-3):47–56, Oct 2003. 32, 33, 36, 87
- [85] Kazuyuki Sakamoto. Private Mitteilung. 2010. 35
- [86] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurements of the L -gap surface states on (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 63(3):115415, Mar 2001. 36, 85
- [87] L. Moreschini, A. Bendounan, C. R. Ast, F. Reinert, M. Falub, and M. Grioni. Effect of rare-gas adsorption on the spin-orbit split bands of a surface alloy: Xe on Ag(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bi. *Phys. Rev. B*, 77:115407, Mar 2008. 38, 82
- [88] S. Eremeev, Yu. Koroteev, and E. Chulkov. Effect of the atomic composition of the surface on the electron surface states in topological insulators $A_2^V B_3^VI$. *JETP Letters*, 91(8):387–391, 2010. 40, 118
- [89] M. Vergniory, T. Menshchikova, S. Eremeev, and E. Chulkov. Ab initio study of 2DEG at the surface of topological insulator Bi_2Te_3 . *JETP Letters*, 95(4):213–218, Feb 2012. 40

- [90] N. J. Speer, S.-J. Tang, T. Miller, and T.-C. Chiang. Coherent electronic fringe structure in incommensurate silver-silicon quantum wells. *Science*, 314(5800):804–806, Mar 2006. 56
- [91] Patrick S. Kirchmann, Laurenz Rettig, Xabier Zubizarreta, Vyacheslav M. Silkin, Evgueni V. Chulkov, and Uwe Bovensiepen. Quasiparticle lifetimes in metallic quantum-well nanostructures. *Nature Physics*, 6(10):782–785, Aug 2010. 56
- [92] Christian R. Ast, Gero Wittich, Peter Wahl, Ralf Vogelgesang, Daniela Pacilé, Mihaela C. Falub, Luca Moreschini, Marco Papagno, Marco Grioni, and Klaus Kern. Local detection of spin-orbit splitting by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 75:201401, May 2007. 56
- [93] L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. R. Ast, and M. Grioni. Influence of the substrate on the spin-orbit splitting in surface alloys on (111) noble-metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 80:035438, Jul 2009. 56, 60, 97
- [94] E. V. Chulkov, M. Machado, and V. M. Silkin. Inverse lifetime of the surface and image states on Au(111). *Vacuum, Proceedings of the 8th joint Vacuum Conference of Croatia, Austria, Slovenia and Hungary*, 61(2-4):95–100, May 2001. 63
- [95] O. Krupin, G. Bihlmayer, K. M. Döbrich, J. E. Prieto, K. Starke, S. Gorovikov, S. Blügel, S. Kevan, and G. Kaindl. Rashba effect at the surfaces of rare-earth metals and their monoxides. *New Journal of Physics*, 11(1):013035, Jan 2009. 64
- [96] N. V. Smith. Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps. *Phys. Rev. B*, 32:3549–3555, Sep 1985. 64
- [97] Li Huang, X. G. Gong, E. Gergert, F. Forster, A. Bendounan, F. Reinert, and Zhenyu Zhang. Evolution of a symmetry gap and synergetic quantum well states in ultrathin Ag films on Au(111) substrates. *Europhysics Letters (EPL)*, 78(5):57003, Jun 2007. 65, 84, 85, 86, 98, 99, 100
- [98] F. Forster, E. Gergert, A. Nuber, H. Bentmann, Li Huang, X. G. Gong, Z. Zhang, and F. Reinert. Electronic localization of quantum-well states in Ag/Au(111) metallic heterostructures. *Phys. Rev. B*, 84:075412, Aug 2011. 65, 84, 85, 98, 100

- [99] 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*, 67:165412, Apr 2003. 65
- [100] A. L. Wachs, A. P. Shapiro, T. C. Hsieh, and T.-C. Chiang. Observation of film states and surface-state precursors for Ag films on Si(111). *Phys. Rev. B*, 33:1460–1463, Jan 1986. 65
- [101] N. J. Speer, S. -J. Tang, T. Miller, and T. -C. Chiang. Coherent Electronic Fringe Structure in Incommensurate Silver-Silicon Quantum Wells. *Science*, 314(5800):804–806, Mar 2006. 65
- [102] Frank Forster, Azzedine Bendounan, Johannes Ziroff, and Friedrich Reinert. Importance of surface states on the adsorption properties of noble metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 78:161408, Oct 2008. 65, 84, 99
- [103] S.Å. Lindgren and L. Walldén. Cu surface state and Cs valence electrons in photoelectron spectra from the Cu(111)/Cs adsorption system. *Solid State Communications*, 28(3):283 – 286, Oct 1978. 69, 78
- [104] F Forster, S Hufner, and F Reinert. Rare gases on noble metal surfaces: and angular-resolved photoemission study with high energy resolution. *J. Chem. Phys. B*, 108(38):14692, Jul 2004. 73
- [105] F. Forster, G. Nicolay, F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, and S. Hufner. Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces. *Surface Science*, 532-535(0):160–165, Jun 2003. 73, 78
- [106] Thomas Andreev, Ingo Barke, and Heinz 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*, 70:205426, Nov 2004. 78
- [107] E. Bertel and N. Memmel. Promotors, poisons and surfactants: Electronic effects of surface doping on metals. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 63(6):523–531, Dec 1996. 78
- [108] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, New York / Chichester / Weinheim, 2000. 85
- [109] 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.*, 61:1404–1407, Sep 1988. 85

- [110] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami, and C. F. Quate. Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 40:11973–11975, Dec 1989. 85
- [111] D. D. Chambliss. Relaxed diffusion limited aggregation of Ag on Au(111) observed by scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 9(2):928, Mar 1991. 85
- [112] H. Ebert, H. Freyer, and M. Deng. Manipulation of the spin-orbit coupling using the Dirac equation for spin-dependent potentials. *Phys. Rev. B*, 56:9454–9460, Oct 1997. 89, 90
- [113] H. Mirhosseini, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, C.-T. Chiang, P. Yu, A. Winkelmann, and J. Kirschner. Unconventional spin topology in surface alloys with Rashba-type spin splitting. *Phys. Rev. B*, 79:245428, Jun 2009. 89, 94, 96
- [114] Martin Gradhand, Michael Czerner, Dmitry V. Fedorov, Peter Zahn, Bogdan Yu. Yavorsky, László Szunyogh, and Ingrid Mertig. Spin polarization on Fermi surfaces of metals by the KKR method. *Phys. Rev. B*, 80:224413, Dec 2009. 90, 114
- [115] M. Pickel, A. B. Schmidt, F. Giesen, J. Braun, J. Minár, H. Ebert, M. Donath, and M. Weinelt. Spin-Orbit Hybridization Points in the Face-Centered-Cubic Cobalt Band Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 101:066402, Aug 2008. 90, 96, 114
- [116] Rafael S. Calsaverini, Esmerindo Bernardes, J. Carlos Egues, and Daniel Loss. Intersubband-induced spin-orbit interaction in quantum wells. *Phys. Rev. B*, 78:155313, Oct 2008. 92, 113, 121
- [117] Esmerindo Bernardes, John Schliemann, Minchul Lee, J. Carlos Egues, and Daniel Loss. Spin-Orbit Interaction in Symmetric Wells with Two Subbands. *Phys. Rev. Lett.*, 99:076603, Aug 2007. 92, 113, 121
- [118] J. Carlos Egues, Guido Burkard, and Daniel Loss. Rashba Spin-Orbit Interaction and Shot Noise for Spin-Polarized and Entangled Electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 89:176401, Oct 2002. 92, 113, 121
- [119] J. Carlos Egues, Guido Burkard, and Daniel Loss. Datta-Das transistor with enhanced spin control. *Applied Physics Letters*, 82(16):2658, 2003. 92, 113, 121

- [120] J Henk, T Scheunemann, S V Halilov, and R Feder. Magnetic dichroism and electron spin polarization in photoemission: analytical results. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:47–65, Jan 1996. 94
- [121] Liang Fu. Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 103(26):266801, Dec 2009. 102, 105, 113
- [122] Sz. Vajna, E. Simon, A. Szilva, K. Palotas, B. Ujfalussy, and L. Szunyogh. Higher-order contributions to the Rashba-Bychkov effect with application to the Bi/Ag(111) surface alloy. *Phys. Rev. B*, 85:075404, Feb 2012. 105, 113
- [123] Emmanouil Frantzeskakis and Marco Grioni. Anisotropy effects on Rashba and topological insulator spin-polarized surface states: A unified phenomenological description. *Phys. Rev. B*, 84:155453, Oct 2011. 105
- [124] P. Höpfner, J. Schäfer, A. Fleszar, J. H. Dil, B. Slomski, F. Meier, C. Loho, C. Blumenstein, L. Patthey, W. Hanke, and R. Claessen. Three-Dimensional Spin Rotations at the Fermi Surface of a Strongly Spin-Orbit Coupled Surface System. *Phys. Rev. Lett.*, 108:186801, Apr 2012. 108
- [125] H. Mirhosseini, I. V. Maznichenko, Samir Abdelouahed, S. Ostanin, A. Ernst, I. Mertig, and J. Henk. Toward a ferroelectric control of Rashba spin-orbit coupling: Bi on $\text{BaTiO}_3(001)$ from first principles. *Phys. Rev. B*, 81:073406, Feb 2010. 112
- [126] Samir Abdelouahed and J. Henk. Strong effect of substrate termination on Rashba spin-orbit splitting: Bi on $\text{BaTiO}_3(001)$ from first principles. *Phys. Rev. B*, 82:193411, Nov 2010. 112
- [127] H. Dil, F. Meier, J. Lobo-Checa, L. Patthey, G. Bihlmayer, and J. Osterwalder. Rashba type spin-orbit splitting of quantum well states in ultrathin Pb films. *Phys. Rev. Lett.*, 101:266802, 2008 2008. 113
- [128] Bartosz Slomski, Gabriel Landolt, Fabian Meier, Luc Patthey, Gustav Bihlmayer, Jürg Osterwalder, and J. Hugo Dil. Manipulating the Rashba-type spin splitting and spin texture of Pb quantum well states. *Phys. Rev. B*, 84:193406, Nov 2011. 113
- [129] J. A. Majewski and P. Vogl. Resonant spin-orbit interactions and phonon relaxation rates in superlattices. *in Physics of Semiconductors*

- 2002, edited by A. R. Long and J. H. Davies (IOP, Bristol), page 305, 2003. 113
- [130] K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame, and M. Taniguchi. Hexagonally Deformed Fermi Surface of the 3D Topological Insulator Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 105:076802, Aug 2010. 113
- [131] A. V. Moroz and C. H. W. Barnes. Effect of the spin-orbit interaction on the band structure and conductance of quasi-one-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 60:14272–14285, Nov 1999. 113
- [132] Francisco Mireles and George Kirczenow. Ballistic spin-polarized transport and rashba spin precession in semiconductor nanowires. *Phys. Rev. B*, 64:024426, Jun 2001. 113
- [133] M. Governale and U. Zülicke. Spin accumulation in quantum wires with strong Rashba spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B*, 66:073311, Aug 2002. 113
- [134] Minchul Lee, Marco O. Hachiya, E. Bernardes, J. Carlos Egues, and Daniel Loss. Spin hall effect due to intersubband-induced spin-orbit interaction in symmetric quantum wells. *Phys. Rev. B*, 80:155314, Oct 2009. 113
- [135] J. Fabian and S. Das Sarma. Spin Relaxation of Conduction Electrons in Polyvalent Metals: Theory and a Realistic Calculation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5624–5627, Dec 1998. 114
- [136] D. Steiauf and M. Fähnle. Elliott-yafet mechanism and the discussion of femtosecond magnetization dynamics. *Phys. Rev. B*, 79:140401, Apr 2009. 114
- [137] B. Koopmans, G. Malinowski, F. Dalla Longa, D. Steiauf, M. Fähnle, T. Roth, M. Cinchetti, and M. Aeschlimann. Explaining the paradoxical diversity of ultrafast laser-induced demagnetization. *Nature Materials*, 9(3):259–265, Dec 2009. 114
- [138] Oleg V. Yazyev, Joel E. Moore, and Steven G. Louie. Spin Polarization and Transport of Surface States in the Topological Insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 from First Principles. *Phys. Rev. Lett.*, 105(26):266806, December 2010. 114

- [139] Mahdi Zarea, Sergio E. Ulloa, and Nancy Sandler. Enhancement of the Kondo Effect through Rashba Spin-Orbit Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 108:046601, Jan 2012. 114
- [140] Liang Fu and C. L. Kane. Superconducting proximity effect and majorana fermions at the surface of a topological insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 100:096407, Mar 2008. 115
- [141] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen. Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. *Science*, 329(5992):659–662, Jun 2010. 115
- [142] M. R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volikhov, L. V. Yashina, and O. Rader. Tolerance of Topological Surface States towards Magnetic Moments: Fe on Bi₂Se₃. *Phys. Rev. Lett.*, 108:256810, Jun 2012. 115, 118
- [143] Andrew C. Potter and Patrick A. Lee. Multichannel Generalization of Kitaev’s Majorana End States and a Practical Route to Realize Them in Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 105:227003, Nov 2010. 115
- [144] Andrew C. Potter and Patrick A. Lee. Topological superconductivity and Majorana fermions in metallic surface states. *Phys. Rev. B*, 85:094516, Mar 2012. 115
- [145] Taichi Okuda, Koji Miyamaoto, Hirokazu Miyahara, Kenta Kuroda, Akio Kimura, Hirofumi Namatame, and Masaki Taniguchi. Efficient spin resolved spectroscopy observation machine at hiroshima synchrotron radiation center. *Review of Scientific Instruments*, 82(10):103302–103302–7, Oct 2011. 115
- [146] M. Kolbe, P. Lushchik, B. Petereit, H. J. Elmers, G. Schönhense, A. Oelsner, C. Tusche, and J. Kirschner. Highly efficient multichannel spin-polarization detection. *Phys. Rev. Lett.*, 107:207601, Nov 2011. 115
- [147] Ryuji Takahashi and Shuichi Murakami. Gapless Interface States between Topological Insulators with Opposite Dirac Velocities. *Phys. Rev. Lett.*, 107:166805, Oct 2011. 115
- [148] J. I. Pascual, G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, H.-P. Rust, G. Ceballos, M. Hansmann, K. Horn, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique,

- and Ph. Hofmann. Role of spin in quasiparticle interference. *Phys. Rev. Lett.*, 93:196802, Nov 2004. 115
- [149] J. Henk, A. Ernst, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, and I. Mertig. Complex Spin Texture in the Pure and Mn-Doped Topological Insulator Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 108:206801, May 2012. 118
- [150] Qin Liu, Chao-Xing Liu, Cenke Xu, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang. Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 102(15):156603, Apr 2009. 118, 123, 124
- [151] L. Andrew Wray, Su-Yang Xu, Yuqi Xia, David Hsieh, Alexei V. Fedorov, Yew San Hor, Robert J. Cava, Arun Bansil, Hsin Lin, and M. Zahid Hasan. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations. *Nature Physics*, 7(1):32–37, Jan 2011. 118, 119
- [152] Jia-Ji Zhu, Dao-Xin Yao, Shou-Cheng Zhang, and Kai Chang. Electrically Controllable Surface Magnetism on the Surface of Topological Insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 106:097201, Feb 2011. 118, 123
- [153] Xiao-Liang Qi, Rundong Li, Jiadong Zang, and Shou-Cheng Zhang. Inducing a Magnetic Monopole with Topological Surface States. *Science*, 323(5918):1184–1187, Feb 2009. 118
- [154] Z.-H. Zhu, G. Levy, B. Ludbrook, C. N. Veenstra, J. A. Rosen, R. Comin, D. Wong, P. Dosanjh, A. Ubaldini, P. Syers, N. P. Butch, J. Paglione, I. S. Elfimov, and A. Damascelli. Rashba Spin-Splitting Control at the Surface of the Topological Insulator Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:186405, Oct 2011. 119
- [155] P. D. C. King, R. C. Hatch, M. Bianchi, R. Ovsyannikov, C. Lupulescu, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, D. Guan, J. L. Mi, E. D. L. Rienks, J. Fink, A. Lindblad, S. Svensson, S. Bao, G. Balakrishnan, B. B. Iversen, J. Osterwalder, W. Eberhardt, F. Baumberger, and Ph. Hofmann. Large Tunable Rashba Spin Splitting of a Two-Dimensional Electron Gas in Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:096802, Aug 2011. 119, 120
- [156] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y. S. Lee, and S. Chu. Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the Bi_2Se_3 Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 108:117601, Mar 2012. 119

- [157] Marco Bianchi, Richard C. Hatch, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen, and Philip Hofmann. Simultaneous Quantization of Bulk Conduction and Valence States through Adsorption of Nonmagnetic Impurities on Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:086802, Aug 2011. 119, 120
- [158] Hadj M. Benia, Chengtian Lin, Klaus Kern, and Christian R. Ast. Reactive Chemical Doping of the Bi_2Se_3 Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 107:177602, Oct 2011. 119
- [159] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, volume 26 of *Surface Sciences*. Springer, Berlin / Heidelberg / New York, 1995. 120
- [160] M. Morgenstern, M. Getzlaff, D. Haude, R. Wiesendanger, and R. L. Johnson. Coverage dependence of the Fe-induced Fermi-level shift and the two-dimensional electron gas on $\text{InAs}(110)$. *Phys. Rev. B*, 61(20):13805–13812, May 2000. 120
- [161] M. Ziegler, J. Kröger, R. Berndt, A. Filinov, and M. Bonitz. Scanning tunneling microscopy and kinetic Monte Carlo investigation of cesium superlattices on $\text{Ag}(111)$. *Phys. Rev. B*, 78(24):245427, Dec 2008. 122, 123, 124
- [162] Tong Zhang, Peng Cheng, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Xucun Ma, Ke He, Lili Wang, Haijun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xincheng Xie, and Qi-Kun Xue. Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 103:266803, Dec 2009. 121, 123
- [163] Pedram Roushan, Jungpil Seo, Colin V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, Dong Qian, Anthony Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and Ali Yazdani. Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. *Nature*, 460(7259):1106–1109, Aug 2009. 121, 123
- [164] Markus Ternes, Marina Pivetta, Francois Patthey, and Wolf-Dieter Schneider. Creation, electronic properties, disorder, and melting of two-dimensional surface-state-mediated adatom superlattices. *Progress in Surface Science*, 85(1-4):1–27, Jan 2010. 121
- [165] Patrick Han and Paul S. Weiss. Electronic substrate-mediated interactions. *Surface Science Reports*, 67(2):19 – 81, Feb 2012. 121
- [166] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 363(6429):524–527, Jun 1993. 122

- [167] Jascha Repp, Francesca Moresco, Gerhard Meyer, Karl-Heinz Rieder, Per Hyldgaard, and Mats Persson. Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu /Cu(111). *Phys. Rev. Lett.*, 85(14):2981, Oct 2000. 122
- [168] 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, Mar 2002. 122
- [169] Fabien Silly, Marina Pivetta, Markus Ternes, Francois Patthey, Jonathan P. Pelz, and Wolf-Dieter Schneider. Creation of an Atomic Superlattice by Immersing Metallic Adatoms in a Two-Dimensional Electron Sea. *Phys. Rev. Lett.*, 92(1):016101, Jan 2004. 123
- [170] J. Honolka, A. A. Khajetoorians, V. Sessi, T. O. Wehling, S. Stepanow, J.-L. Mi, B. B. Iversen, T. Schlenk, J. Wiebe, N. B. Brookes, A. I. Lichtenstein, Ph. Hofmann, K. Kern, and R. Wiesendanger. In-Plane Magnetic Anisotropy of Fe Atoms on Bi₂Se₃(111). *Phys. Rev. Lett.*, 108:256811, Jun 2012. 123

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Hendrik Bentmann
Geburtstag:	28.08.1982
Geburtsort:	Göttingen
Wohnort:	Würzburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulausbildung

1989 – 1993	Pestalozzi-Grundschule Einbeck
1993 – 1995	Sohnreyschule Einbeck (Orientierungstufe)
1995 – 2002	Goetheschule Einbeck (Gymnasium)
30.06.2002	Abitur

Zivildienst

09/2002 – 04/2003	Jugend-Rot-Kreuz Heim Einbeck
-------------------	-------------------------------

Hochschulausbildung

10/2003 – 09/2006	Universität Würzburg (Fachrichtung Physik)
24.10.2005	Vordiplom Physik
09/2006 – 09/2007	The University of Texas at Austin (USA)
13.08.2007	Master of Arts with a Major in Physics
seit 12/2007	Promotion an der Universität Würzburg

Berufliche Tätigkeit

06/2007 – 08/2007	The University of Texas at Austin Research Assistant
seit 12/2012	Universität Würzburg Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Publikationsliste

- ✍ Hendrik Bentmann, Samir Abdelouahed, Mattia Mulazzi, Jürgen Henk and Friedrich Reinert: *Direct Observation of Interband Spin-Orbit Coupling in a Two-Dimensional Electron System*, Phys. Rev. Lett, **108**, 196801 (2012).
- ✍ Hendrik Bentmann, Arne Buchter and Friedrich Reinert: *Interplay of electronic structure and atomic ordering on surfaces: Momentum-resolved measurements of Cs atoms adsorbed on a Ag(111) substrate*, Phys. Rev. B, **85**, 121412(R) (2012).
- ✍ Hendrik Bentmann, Takuya Kuzumaki, Gustav, Bihlmayer, Stefan, Blügel, Eugene V. Chulkov, Friedrich Reinert, Kazuyuki Sakamoto: *Spin orientation and sign of the Rashba splitting in Bi/Cu(111)*, Phys. Rev. B, **84**, 115426 (2011).
- ✍ F. Forster, E. Gergert, A. Nuber, H. Bentmann, Li Huang, X. G. Gong, Z. Zhang, F. Reinert: *Electronic localization of quantum well states in Ag/Au(111) metallic heterostructures*, Phys. Rev. B, **84**, 075412 (2011).
- ✍ H. Bentmann, F. Forster, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov, L. Moreschini, M. Grioni, F. Reinert: *Origin and manipulation of the Rashba splitting in surface alloys*, EPL, **87**, 37003 (2009).
- ✍ Hendrik Bentmann, John Houser, and Alexander A. Demkov: *Ab initio study of early stages of III-V epitaxy on high-index surfaces of group-IV semiconductors: In adsorption on Si(112)*, Phys. Rev. B, **80**, 085311 (2009).
- ✍ L. Moreschini, A. Bendounan, H. Bentmann, M. Assig, K. Kern, F. Reinert, J. Henk, C. R. Ast and M. Grioni: *Influence of the substrate on the spin-orbit splitting in surface alloys on (111) noble-metal surfaces*, Phys. Rev. B, **80**, 035438 (2009).

- ✍ H. Bentmann, Alexander A. Demkov, R. Gregory, and S. Zollner: *Electronic, optical, and surface properties of PtSi thin films*, Phys. Rev. B, **78**, 205302 (2008).

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen Menschen bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die mich während deren Entstehungsphase unterstützt haben.

Mein Dank gilt Prof. Friedrich Reinert, der die nicht selbstverständliche Entscheidung traf, mich nach meiner Masterarbeit in den USA in seine Arbeitsgruppe aufzunehmen. Er stand mir stets geduldig mit hilfreichen Tipps und Ratschlägen zur Seite. Ganz besonders bedanke ich mich bei ihm für die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen Konferenzen und Workshops sowie zur Durchführung eines Forschungsaufenthalts in Japan, die mich in Kontakt mit anderen Wissenschaftlern brachten und mir viele neue Anregungen gewährten.

Für ein konstruktives wissenschaftliches Arbeiten sind eine vertrauliche Atmosphäre und ein kollegialer Zusammenhalt unter den Mitarbeitern im Labor enorm wichtig. Ich möchte mich daher bei allen „Mitstreitern“ im Würzburger Labor für die gute Zusammenarbeit bedanken, von der ich sehr profitieren konnte. Zu den Laborkollegen gehörten insbesondere Dr. Andreas Nuber, Johannes Zirotz, Holger Schwab, Dr. Markus Klein, Arne Buchter, Christoph Seibel, Dr. Chul-Hee Min, Lars Elster, Ulli Winter, Florin Boariu und Dr. Luca Moreschini. Auch allen anderen Mitgliedern des Lehrstuhls EP VII möchte ich für das freundliche Arbeitsklima danken. Ganz besonders bedanke ich mich bei Dr. Frank Forster und Dr. Mattia Mulazzi, mit denen ich viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen führen durfte.

Mein Dank gilt weiterhin den technischen Mitarbeitern aus den wissenschaftlichen Werkstätten und der Heliumverflüssigung, die immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Weiterhin bedanke ich mich bei Lieselotte Reichert, Maria Lukacs und Hiltrud Eaton für Organisation und Verwaltung.

Ein sehr wichtiger Beitrag zu dieser Arbeit besteht in detaillierten *ab initio*-Rechnungen zu verschiedenen Systemen, die Dr. Gustav Bihlmayer (Jülich), PD Dr. Jürgen Henk (Halle) und Dr. Samir Abdelouahed (Qatar) durchgeführt haben. Hierfür und für zahlreiche Diskussionen möchte ich mich herzlich bedanken.

Zwei zentrale Projekte meiner Arbeit fanden außerhalb der Flure des Lehrstuhls in Würzburg in Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen aus Kiel und Chiba statt.

Für die fruchtbare Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lutz Kipp von der Universität Kiel im Rahmen des BMBF-Projekts zum Aufbau einer Experimentieranlage am Speicherring PETRA III (DESY) in Hamburg bedanke ich mich vielmals bei den überaus kompetenten und sympathischen Kieler Kollegen Dr. Matthias Kalläne, Erik Kröger, Tim Riedel und Arndt Quer.

Desweiteren danke ich Prof. Kazuyuki Sakamoto von der Universität Chiba in Japan für die Möglichkeit, umfangreiche Experimente an der SARPES-Anlage seines Labors durchführen zu können, und für seine Mithilfe zur Erlangung einer Finanzierung des Aufenthalts durch die JSPS. Mein Dank gilt weiterhin den Master-Studenten Takuya Kuzumaki, Ryusei Tateishi und Yuta Yamamoto für ihre Hilfe bei den Experimenten. Der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Nobu Ueno danke ich für die außergewöhnliche Gastfreundschaft.

Ich bedanke mich weiterhin bei dem Team um Prof. Karl Brunner und Prof. Laurens Molenkamp vom Lehrstuhl für Experimentelle Physik III in Würzburg für die Bereitstellung der Bi_2Se_3 -Proben.

Schließlich möchte ich mich bei Menschen aus meinem privaten Umfeld bedanken, die mich während der letzten Jahre begleitet, unterstützt und motiviert haben. Meine Studienfreunde Andreas Dollinger, Martin Toepfer und Dr. Joerg V. Wittmann waren nie um aufmunternde Ratschläge oder Anregungen zur Ablenkung von der Wissenschaft verlegen. Mein großer Dank gilt meinen Eltern Christine Schwab-Bentmann und Dr. Dieter Bentmann, meinem Bruder Rasmus Bentmann und seiner Frau Ina Schachtschneider, deren Hilfe und Unterstützung ich immer gewiss sein konnte. Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Esther Griesing danken, die mein wichtigster Rückhalt und Antrieb ist.

Eidesstattliche Erklärung

gemäß § 5, Abs. 2, Satz 2, 3, 4 und 6 der
Promotionsordnung der
Fakultät für Physik und Astronomie der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig, d.h. insbesondere selbstständig und ohne Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen habe und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuer bzw. Betreuerinnen für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Hiermit erkläre ich zudem, dass ich die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe und dass ich die Dissertation in gleicher oder anderer Form nicht bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt habe.

Würzburg, den 31.08.2012

Hendrik Bentmann