

Jochen Reinmuth

**Auftrittspotentialspektroskopie (APS)  
mit spinpolarisierten Elektronean  
Mehrkomponentensystemen**

*für meine Eltern*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen des Magnetismus</b>	<b>3</b>
2.1	Erscheinungsformen des Magnetismus . . . . .	3
2.2	Ursachen des Magnetismus . . . . .	4
2.3	Das Magnetisierungsverhalten von Ferromagneten . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Auftrittspotentialspektroskopie</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>14</b>
4.1	Die Quelle für spinpolarisierte Elektronen . . . . .	14
4.2	Der Detektor für weiche Röntgenstrahlung . . . . .	18
4.3	Der Aufbau des APS-Experiments . . . . .	24
4.4	Die Probenpräparation . . . . .	25
<b>5</b>	<b>FeNi<sub>3</sub></b>	<b>29</b>
5.1	Die Messung des APS-Signals von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	31
5.2	Die DOS und das APS-Signal von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	35
5.3	Das temperaturabhängige Verhalten der FeNi <sub>3</sub> -Oberfläche . . . . .	42
5.3.1	Die Ordnung der FeNi <sub>3</sub> (111)-Oberfläche . . . . .	43
5.3.2	Der magnetische Phasenübergang der FeNi <sub>3</sub> -Oberfläche . . . . .	45
5.3.3	Die Oxidation der (111)-Oberfläche von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Dünne magnetische Schichten</b>	<b>50</b>
6.1	Fe-Schichten auf W(110) . . . . .	51
6.1.1	Grenzflächeneffekte zwischen Fe und W(110) . . . . .	52
6.1.2	Einfluß der Schichtdicke auf die spinabhängige elektronische Struktur . . . . .	57
6.1.3	Das magnetische Signal der Oberfläche . . . . .	59
6.2	Tb-Schichten auf W(110) . . . . .	61
6.2.1	Die elektronische Struktur von Tb . . . . .	62
6.2.2	Die magnetischen Eigenschaften dünner Tb-Schichten . . . . .	65

<b>7</b>	<b>Gekoppelte magnetische Schichtsysteme</b>	<b>67</b>
7.1	Cr-Schichten auf Fe(110) . . . . .	67
7.2	Tb-Schichten auf Fe(110) . . . . .	71
7.2.1	Kopplung zwischen Fe und Tb . . . . .	71
7.2.2	Temperaturverhalten gekoppelter Fe-Tb-Schichten . . . . .	72
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>77</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Magnetische Domänenstruktur . . . . .	6
3.1	APS-Anregung . . . . .	9
3.2	APS-Anregung mit spinpolarisierten Elektronen . . . . .	12
4.1	Erzeugung spinpolarisierter Elektronen . . . . .	15
4.2	Potentialverteilung in GaAs . . . . .	17
4.3	Detektor für weiche Röntgenstrahlung . . . . .	19
4.4	Quanteneffizienz von Detektoren . . . . .	21
4.5	Detektorgeometrien . . . . .	22
4.6	Aufbau des APS-Experiments . . . . .	24
5.1	Die geordnete Kristallstruktur von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	30
5.2	Kerrmikroskopie-Aufnahme von FeNi <sub>3</sub> (111) . . . . .	31
5.3	Magnetisierungskurve von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	31
5.4	Vergleich der Fe 2p <sub>3/2</sub> -Linie mit APS in Fe und FeNi <sub>3</sub> . . . . .	32
5.5	Vergleich der Ni 2p <sub>3/2</sub> -Linie mit APS in Ni und FeNi <sub>3</sub> . . . . .	33
5.6	Temperaturabhängige spinintegrierte APS-Spektren von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	34
5.7	Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Ni 2p <sub>3/2</sub> -Linie . . . . .	39
5.8	Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Fe 2p <sub>3/2</sub> -Linie . . . . .	40
5.9	Temperaturabhängigkeit der Fe Spinasymmetrie in FeNi <sub>3</sub> . . . . .	46
5.10	Temperaturabhängigkeit der Ni Spinasymmetrie in FeNi <sub>3</sub> . . . . .	47
5.11	LEED-Aufnahme von FeNi <sub>3</sub> . . . . .	49
5.12	AES-Messung an oxidiertem FeNi <sub>3</sub> . . . . .	49
6.1	APS an verschieden dicken Fe-Schichten auf W . . . . .	53
6.2	Linienverschiebung und Peakverhältnisveränderung dünner Fe-Schichten auf W(110) . . . . .	54
6.3	DOS-Rechnungen des Systems Fe auf W(110) . . . . .	55
6.4	Spinaufgelöste APS-Spektren dünner Fe-Schichten . . . . .	57
6.5	Analyse des Peaks bei 714 eV der Fe-Linie . . . . .	59
6.6	Spinasymmetrie von Fe-Schichten . . . . .	59
6.7	APS bei Variation des Einfallswinkels . . . . .	60
6.8	„Auger-Knicke“ bei Tb auf W(110) . . . . .	62
6.9	Tb APS-Spektrum mit Spinauflösung . . . . .	63

6.10	APS-Spektren von Tb bei Verunreinigung . . . . .	64
6.11	Temperaturverhalten von Tb-Schichten . . . . .	65
7.1	Kopplung zwischen Fe und Cr . . . . .	68
7.2	Verhalten der Magnetisierungsrichtung im System Fe-Cr-Fe . . .	69
7.3	Temperaturverhalten von Tb-Fe-Schichten . . . . .	72

# Kapitel 1

## Einleitung

Magnetismus ist ein seit dem Altertum bekanntes Phänomen. An Bedeutung aber haben magnetische Materialien erst in unserem Jahrhundert gewonnen. Heute spielen sie fast überall eine wichtige Rolle. Denn durch das Verständnis des magnetischen Verhaltens konnte eine große Anzahl unterschiedlichster Anwendungen gefunden werden, die magnetische Effekte ausnutzen, sei es in einem Elektromotor oder in der Bildröhre eines Fernsehgeräts. Um die Materialien, zumeist Legierungen, optimal auf die jeweilige Anwendung anzupassen, wurden deren Eigenschaften gezielt durch Veränderung der Zusammensetzung und der Herstellungsbedingungen variiert. Heute sind Legierungen mit unterschiedlichsten magnetischen Eigenschaften bekannt.

Sobald dünne Schichten in definierter Qualität erzeugt werden konnten, ergab sich die Möglichkeit, magnetische Systeme in noch größerem Umfang herzustellen. Gerade diese neuen Schichtsysteme zeigen Eigenschaften, die an Volumenmaterialien noch nicht beobachtet worden waren. Durch Variation der Schichtfolge, der Schichtdicke, der Schichtzusammensetzung und der Herstellungsbedingungen der Schichten wird eine sehr große Vielfalt erreicht. Aus dem Verhalten der bisher bekannten Systeme können oft Anhaltspunkte für das Verhalten neuer Systeme gewonnen werden. Meist sind aber die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse in Dünnschichtsystemen unzureichend verstanden.

Um eine mikroskopische Beschreibung dieser Systeme zu entwickeln, ist es nötig, den Einfluß der Grenzflächen, der Struktur und der Dicke der Schichten auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften zu ergründen. An Modellsystemen werden diese Einflüsse mit unterschiedlichen Meßmethoden getestet.

Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß Aufttrittspotentialspektroskopie (APS) mit spinpolarisierten Elektronen eine Methode ist, mit der magnetische Mehrkomponentensysteme wie Legierungen oder Schichtsysteme näher charakterisiert werden können. Denn mit APS werden elementspezifisch die elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche spektroskopiert.

Zunächst sollen nach einigen grundsätzlichen Überlegungen zum Magnetismus die Meßmethode und die wichtigsten Komponenten des Experiments erläutert werden. Dabei soll kurz auf den derzeitigen Stand der Technik eingegangen werden, und es sollen Weiterentwicklungsmöglichkeiten diskutiert werden. Anhand einer Legierung und verschiedener Schichtsysteme sollen dann die Möglichkeiten, die APS zur Untersuchung von Mehrkomponentensystemen bietet, vorgestellt werden.

Zunächst soll durch einen Vergleich zwischen APS an reinem Fe und Ni und APS an einer  $\text{FeNi}_3$ -Legierung gezeigt werden, inwieweit sich Hybridisierungseffekte und Core-Niveau-Verschiebungen in den APS-Spektren widerspiegeln. Es wird sich dabei herausstellen, daß durch eine verbesserte Beschreibung des APS-Signals in einem Selbstfaltungsmodell ein genaueres Verständnis des APS-Anregungsprozesses erlangt wird und damit eine zuverlässigere Bestimmung der Core-Niveau-Bindungsenergien möglich ist. Daneben soll das Ordnungs-, Temperatur- und Oxidationsverhalten von  $\text{FeNi}_3$  näher bestimmt und mit dem in der Literatur berichteten Verhalten in Zusammenhang gebracht werden.

Dann soll mit APS versucht werden, an unterschiedlich dicken Fe-Schichten auf W(110) eine Trennung vorzunehmen von Effekten, die durch die Grenzfläche induziert werden, und von Effekten, die durch eine Reduktion der Dimension des Systems bedingt sind. An dickeren Fe-Schichten soll überprüft werden, ob die Brechung der Translationssymmetrie an der Oberfläche einen Einfluß auf die Verteilung des magnetischen Signals an der Oberfläche hat.

Bei der Untersuchung von reinen Tb-Schichten wird des weiteren neben dem Temperaturverhalten dieser Schicht vor allem zu erarbeiten sein, ob Selbstfaltungsmodelle zur Beschreibung der APS-Linienform auf Seltenerdmetalle wie Tb übertragbar sind.

Zuletzt soll am bisher schon gut charakterisierten Fe-Cr-Fe-Schichtsystem gezeigt werden, welche Vorteile eine elementspezifische Methode wie APS bei der Untersuchung eines solchen mehrkomponentigen Systems bietet. Schließlich wird ein in diesem Dicken- und Temperaturbereich am System Tb auf Fe(110) erstmals beobachteter Reorientierungsphasenübergang magnetisch und strukturell näher charakterisiert.



## Kapitel 2

# Grundlagen des Magnetismus

### 2.1 Erscheinungsformen des Magnetismus

Festkörper zeigen in einem Magnetfeld sehr unterschiedliche Verhaltensweisen. Es gibt auf der einen Seite diamagnetische Festkörper. Sie versuchen, ein extern angelegtes Magnetfeld zu verdrängen. Es werden im Festkörper dem angelegten Feld entgegengesetzte magnetische Momente induziert. Dadurch werden Diamagneten aus einem Magnetfeld herausgedrückt. Auf der anderen Seite gibt es paramagnetische Festkörper. Sie verstärken ein extern angelegtes Magnetfeld. Im Festkörper vorhandene magnetische Momente werden im Feld ausgerichtet. Entsprechend werden paramagnetische Festkörper in Magnetfelder hineingezogen. Es kann gezeigt werden, daß diamagnetische Induktionseffekte in jedem Festkörper auftreten. Oft wird aber dieser Effekt von den wesentlich stärkeren paramagnetischen Effekten überdeckt.

Die bekannteste Form des Magnetismus ist der Ferromagnetismus. Im Alltag wird Magnetismus meist mit Ferromagnetismus gleichgesetzt. Dabei ist der Ferromagnetismus eigentlich eine Spezialform des Paramagnetismus. Die magnetischen Momente in einem Ferromagneten richten sich unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten Curie-Temperatur  $T_C$ , ohne Vorhandensein externer Felder spontan aus. Es kommt zu einer langreichweitigen kollektiven Ordnung der magnetischen Momente im Kristall. Dadurch entstehen sehr starke Felder, die makroskopisch einfach zu beobachten sind. Oberhalb der Curie-Temperatur hat ein Ferromagnet paramagnetisches Verhalten.

Die verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus können über die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  klassifiziert werden (Nolting 1986).  $\chi$  beschreibt die Reaktion der Magnetisierung  $M$  eines Systems auf eine Änderung des magnetischen Feldes  $H$  bei konstanter Temperatur  $T$ :

$$\chi(T, H) = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T=\text{const.}} \quad (2.1)$$

- Diamagnetismus ist ein Induktionseffekt. Die Magnetisierung ist dem Feld entgegengesetzt. Die Suszeptibilität ist dementsprechend negativ und nicht temperaturabhängig:

$$\chi^{\text{dia}} = \text{const.} < 0 . \quad (2.2)$$

- Beim Paramagnetismus werden vorhandene magnetische Momente gegen die thermische Bewegung im äußeren Feld ausgerichtet. Die Suszeptibilität ist folglich positiv und temperaturabhängig:

$$\chi^{\text{para}} = \chi^{\text{para}}(T) \propto \frac{1}{T} > 0 . \quad (2.3)$$

- Ferromagnetismus zeichnet sich durch eine spontane Ausrichtung seiner magnetischen Momente aus. Die Suszeptibilität zeigt eine komplizierte Abhängigkeit von Temperatur und magnetischem Feld. Ferromagneten zeigen ein ausgeprägtes Hystereseverhalten. Die Suszeptibilität ist also stark von der Vorgeschichte abhängig, das heißt, der Art, wie der Festkörper in den jeweiligen Zustand gebracht wird:

$$\chi^K = \chi^K(T, H, \text{„Vorgeschichte“}) . \quad (2.4)$$

Neben dem reinen Ferromagnetismus gibt es eine Reihe weiterer kollektiver magnetischer Phänomene. Sie zeichnen sich ebenfalls durch eine spontane Ausrichtung ihrer magnetischen Momente aus. Diese können sich aber nicht nur parallel, sondern beispielsweise auch paarweise antiparallel ausrichten.

## 2.2 Ursachen des Magnetismus

Gleichung 2.1 definiert den Zusammenhang zwischen Magnetisierung und magnetischer Feldstärke. Man kann damit das makroskopische Verhalten eines Festkörpers beschreiben. Allerdings sagt die Gleichung nichts über die zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge aus.

Das magnetische Verhalten von Festkörpern kann klassisch nicht verstanden werden. Nach dem Bohr-van-Leeuwen-Theorem können bei einer konsequenten Anwendung der klassischen Physik weder dia- noch paramagnetische Erscheinungen aus der Bewegung geladener Teilchen erklärt werden. Magnetismus ist ein rein quantenmechanisches Phänomen. (Gobrecht 1981)

Dennoch konnte Weiss (1907) unter der Annahme von einigen, mit der klassischen Physik nicht zu vereinbarenden Voraussetzungen zeigen, daß gewisse Eigenschaften eines Ferromagneten auch im Rahmen der klassischen Physik richtig beschrieben werden können, so zum Beispiel das thermodynamische Verhalten. Nimmt man an, daß Atome mit einem magnetischen Moment vorhanden sind,

und postuliert man ein mittleres inneres Magnetfeld  $B_i$ , das die magnetischen Momente ausrichtet, so kann der Phasenübergang zweiter Ordnung zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase erklärt werden.

Der Ursprung eines solchen inneren Feldes  $B_i$  kann nicht erklärt werden. Aus der Abschätzung  $\mu_B B_i \approx k_B T_C$  können bei Feldern der Größenordnung 1 T, einem typischen Wert für die Dipol–Dipol–Wechselwirkung, Curie–Temperaturen bis 1 K erklärt werden. Um die in der Realität bis zu drei Größenordnungen höheren Curie–Temperaturen zu erklären, muß auf andere, stärkere Kopplungsmechanismen zurückgegriffen werden. Neben der nicht ausreichenden Stärke zeigt die Dipol–Dipol–Wechselwirkung auch eine Richtungsabhängigkeit, die beim Ferromagnetismus nicht beobachtet wird.

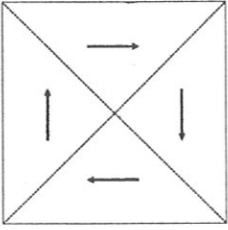
Der Ferromagnetismus wird durch die sogenannte Austauschwechselwirkung verursacht, die ein quantenmechanisches Phänomen ist. Elektronen sind Fermionen. Sie müssen eine total antisymmetrische Wellenfunktion im Festkörper besitzen. In einem Zwei–Elektronen–System kann dies beispielsweise durch eine symmetrische Spinwellenfunktion und eine antisymmetrische Ortswellenfunktion realisiert werden. Eine symmetrische Spinwellenfunktion entspricht einer parallelen Ausrichtung der Spins, und eine antisymmetrische Ortswellenfunktion bewirkt einen großen effektiven Abstand zwischen den beiden Elektronen. Damit wird wegen der Coulomb–Abstoßung zwischen den Elektronen die potentielle Energie des Systems minimiert. Die Coulomb–Wechselwirkung und das Pauli–Prinzip sind also die Ursache für eine Ausrichtung der Spins. Damit kann die Stärke und die Richtungsunabhängigkeit der Wechselwirkung korrekt beschrieben werden. Der Absenkung der Coulomb–Energie in einem Festkörper steht immer eine Zunahme der kinetischen Energie gegenüber. Dies soll am Beispiel des Bandferromagneten veranschaulicht werden.

In typischen Bandferromagneten wie Fe, Co und Ni wird der Magnetismus von den Leitungselektronen getragen. Bei einer Ausrichtung der Spins müssen Elektronen eines Spin–Teilbands in das andere Teilband verschoben werden. Dazu ist kinetische Energie nötig, andererseits wird aber Energie gewonnen, da die Austauschenergie  $J$  wegen der kleineren Abstoßung der Elektronen untereinander verringert wird. Es kommt zu einer spontanen Ausrichtung der Spins, falls der Energiegewinn durch die Austauschwechselwirkung größer ist als der Verlust an kinetischer Energie. Dies ist die Bedingung, die Stoner und Wohlfarth (1948) für das Auftreten von Bandferromagnetismus angegeben haben:

$$J \cdot \rho(E_F) \cdot \Omega_0 > 1 \quad , \quad (2.5)$$

wobei  $\rho(E_F)$  die Zustandsdichte (DOS) an der Fermi–Energie und  $\Omega_0$  das Atomvolumen ist. Eine große Austauschenergie  $J$  pro Atom begünstigt eine Ausrichtung der Spins, und eine große DOS an der Fermi–Energie reduziert dabei den Aufwand an kinetischer Energie.

Die hier vorgestellte Beschreibung eines Bandferromagneten im sogenannten



**Abbildung 2.1:** Eine einfache denkbare Domänenstruktur in einer einkristallinen Probe, die zum Verschwinden des makroskopischen magnetischen Moments führt.

Stoner-Modell reicht aber nicht aus, um alle ferromagnetischen Materialien und deren Eigenschaften zu erklären. Bei den Seltenerdmetallen wird das magnetische Moment hauptsächlich von den lokalisierten 4f-Elektronen getragen. Man benötigt zur Erklärung des ferromagnetischen Verhaltens dieser Elemente einen neuen Kopplungsmechanismus. Die Austauschwechselwirkung wird bei diesen Metallen nicht direkt durch die Wechselwirkung zwischen den 4f-Orbitalen bewirkt, sondern indirekt über Valenz- und Leitungsbandelektronen vermittelt. Diese indirekte Wechselwirkung wurde nach ihren Entdeckern Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida (RKKY) benannt (Ruderman und Kittel 1954; Kasuya 1956; Yosida 1957).

Die Wechselwirkung zwischen den lokalisierten 4f-Elektronen und den Leitungselektronen bewirkt eine Polarisierung der Leitungselektronen. Es kann gezeigt werden, daß diese Polarisierung der Leitungselektronen, die für die Kopplung zwischen den Atomen verantwortlich ist, einen oszillierenden Charakter als Funktion von  $r$  hat und eine wesentlich längere Reichweite als die pure Austauschwechselwirkung hat.

Die RKKY-Wechselwirkung ist auch verantwortlich für die Kopplung ferromagnetischer Schichten, die durch nicht ferromagnetische Schichten getrennt werden. In Abschn. 7.1 wird ein Beispiel für eine solche Kopplung gegeben.

## 2.3 Das Magnetisierungsverhalten von Ferromagneten

Die meisten makroskopischen ferromagnetischen Festkörper zeigen nach außen kein magnetisches Moment, da sie in Domänen zerfallen. In den meisten Fällen reicht es aber, ein kleines magnetisches Feld anzulegen, um eine Magnetisierung der Probe in Sättigung zu erreichen. Die Felder, die dazu benötigt werden, sind viele Größenordnungen kleiner als die Austauschwechselwirkung, die mikroskopisch die Ausrichtung der magnetischen Momente bewirkt. Das heißt, zur Beschreibung des makroskopischen Verhaltens einer Probe spielen im Vergleich zur Austauschwechselwirkung schwache Kräfte eine wichtige Rolle.

Das Zerfallen einer ferromagnetischen Probe in einzelne Domänen konnte experimentell schon sehr früh von Bitter (1931) nachgewiesen werden. In Abb. 2.1 ist exemplarisch eine einfache Domänenstruktur zu sehen, die zum Verschwinden des makroskopischen magnetischen Moments führt.

Der Zerfall eines Systems in Domänen findet immer so statt, daß die Gesamt-

energie des Systems minimiert wird. Es soll kurz diskutiert werden, was hier die für das Magnetisierungsverhalten wichtigen Größen sind.

Um die Austauschenergie zu minimieren, wird im Kristall eine parallele Ausrichtung aller magnetischen Momente bevorzugt. Zerfällt ein Kristall in Domänen, so kommt es im Bereich zwischen den Domänen zu einer Verkipfung benachbarter magnetischer Momente, wodurch die Gesamtenergie des Systems erhöht wird.

Die magnetostatische Energie beschreibt die Wechselwirkung der von der Probe selbst erzeugten Felder mit ihren eigenen magnetischen Momenten. Es handelt sich bei diesem Energiebeitrag also um eine Selbstenergie des Systems. Um diese Energie zu minimieren, sollten möglichst wenig Streufelder außerhalb einer Probe existieren. Streufelder bewirken im Innern einer Probe der Magnetisierung entgegengesetzte Felder und erhöhen so die Gesamtenergie des Systems. Deshalb wird diese Energie auch oft als Streufeldenergie bezeichnet. Sie ist die treibende Kraft für den Zerfall eines Kristalls in magnetische Domänen. Die Streufeldenergie ist auch von der Form der makroskopischen Probe abhängig. In sehr dünnen Schichten wird beispielsweise eine Magnetisierung in der Ebene bevorzugt, da dadurch weniger Streufelder vor der Probe erzeugt werden.

Die magnetokristalline Anisotropie verursacht veränderte Magnetisierungseigenschaften in die verschiedenen Richtungen des Kristalls. In den meisten Kristallen gibt es Richtungen, in die sie sich besonders leicht magnetisieren lassen. Dies sind die sogenannten leichten magnetischen Richtungen. Die Ursache der magnetokristallinen Anisotropie ist die Wechselwirkung zwischen dem Kristallfeld und dem Bahn-Drehimpuls der Elektronen. Den Bahn-Drehimpulsen wird durch das Kristallfeld eine Vorzugsrichtung aufgeprägt. Über die Spin-Bahn-Kopplung wird dann auch den Spins eine Vorzugsrichtung vermittelt. In Ferromagneten sind die Spins im wesentlichen für das magnetische Verhalten verantwortlich.

Bei dünnen Schichten spielen Anisotropien, die durch die Grenzfläche induziert werden, eine wichtige Rolle. An den Grenzflächen, sowohl zwischen Schicht und Vakuum als auch zwischen Schicht und Unterlage, ist die Translationssymmetrie des Gitters gebrochen. An solchen Grenzflächen kommt es zu Änderungen der Bindungen und zur Verspannung des Gitters. Aus diesen Gründen sind die durch die Grenzflächen verursachten Anisotropieenergien meist wesentlich stärker als die magnetokristallinen Anisotropieenergien des Volumens und dominieren deshalb das Verhalten sehr dünner Schichten. Derartige Grenzflächenanisotropien führen bei vielen dünnen Schichtsystemen dazu, daß die leichte magnetische Richtung eine andere ist als im Volumen. Bei größeren Schichtdicken spielt die volumenunabhängige Anisotropieenergie der Grenzflächen keine Rolle mehr. (Gobrecht 1981)

## Kapitel 3

# Auftrittspotentialspektroskopie

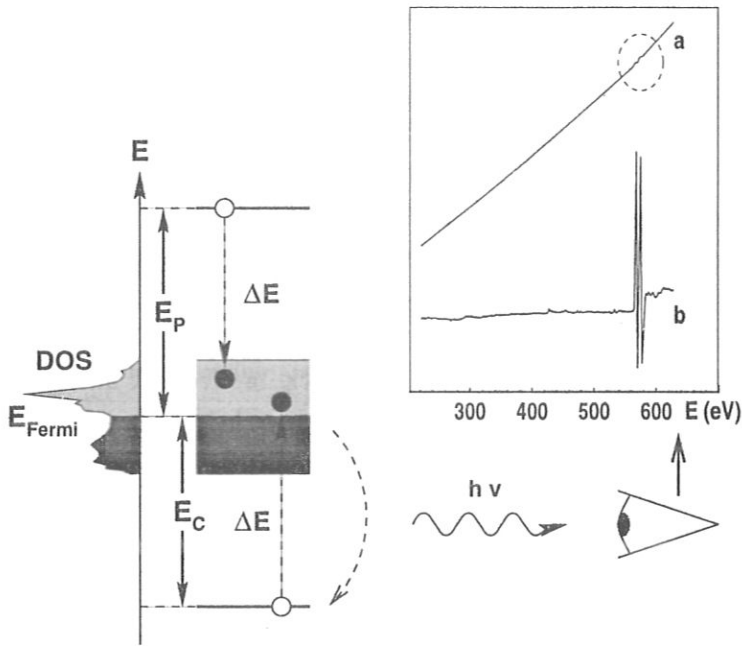
Die Auftrittspotentialspektroskopie (APS) gehört zur Klasse der Schwellen- oder Anregungsspektroskopien. Diese Art von Experimenten zeichnet sich durch ihr einfaches Meßprinzip aus. Charakteristisch ist für all diese Experimente, daß durch Variation einer Größe, wie beispielsweise der Energie, ab einem Schwellenwert die Anregung eines Zustands möglich wird. Aus der Beobachtung der Signaländerung an der Schwelle erhält man Informationen über den spektroskopierten Zustand. Der angeregte Zustand kann dabei in unterschiedlichster Weise nachgewiesen werden.

In den hier vorgestellten APS-Experimenten wurden durch Anregung mit Elektronen Core-Niveaus in Metallen untersucht. Die Energie der anregenden Elektronen  $E_P$  (primär) wird bezüglich der Fermi-Energie des Metalls variiert. In Abb. 3.1 ist eine solche Anregung schematisch dargestellt. Das einfallende Elektron überträgt einen Teil seiner Energie  $\Delta E$  auf ein Elektron eines Core-Niveaus. Sowohl das angeregte als auch das anregende Elektron müssen einen unbesetzten Zustand finden. Da im Festkörper alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt sind, ist eine Anregung erst möglich, wenn gilt:

$$E_P \geq |E_C|, \quad (3.1)$$

wobei  $E_C$  die Energie der Core-Niveaus bezogen auf die Fermi-Energie ist. Aus dem Anregungsschema (Abb. 3.1) werden die Eigenschaften einer solchen Methode deutlich. Da Elektronen aus dem Core-Niveau angeregt werden, handelt es sich um eine elementspezifische Spektroskopie. Über die Wahl der Anregungsenergie  $E_P$  kann das Core-Niveau, und damit das Element, das untersucht werden soll, festgelegt werden. Aus einer genauen Beobachtung der Anregungsschwelle können Core-Niveau-Bindungsenergien bestimmt werden. Damit können auch Core-Niveau-Verschiebungen aufgrund von Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, wie sie vor allem von der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bekannt sind (vgl. Abschn. 5.2), untersucht werden.

Die APS-Linienform enthält Informationen über die lokale unbesetzte DOS. In der Linienform spiegelt sich die Anregungswahrscheinlichkeit eines APS-Prozesses wider. Diese Wahrscheinlichkeit kann in einfachster Näherung als eine



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der APS-Anregung in einem Metall:  
 a) direkte Messung des Cr  $2p_{3/2}$ -Niveaus und des Cr  $2p_{1/2}$ -Niveaus,  
 b) Messung desselben Niveaus in Lock-In-Technik (Houston und Park 1971).

Selbstfaltung der unbesetzten DOS  $\rho(E)$  beschrieben werden (Park und Houston 1973; Dose et al. 1984):

$$P(E) \propto \int_0^E \rho(E') \cdot \rho(E - E') dE' . \quad (3.2)$$

Ausgehend von einer Beschreibung der Anregung in einem Einteilchenbild ist die Übergangswahrscheinlichkeit durch die Dichte der Endzustände bestimmt, in welche die Elektronen gestreut werden. Dabei wird hier die vereinfachende Annahme gemacht, daß alle Übergangsmatrixelemente konstant sind, also weder vom Drehimpuls noch von der Energie abhängen. Da die unbesetzte DOS in diesem Modell in die APS-Linienform eingeht, können aus der Linienform Rückschlüsse auf die zugrundeliegende DOS gezogen werden.

Ebenso ist die Intensität eines APS-Übergangs nach Gleichung 3.2 im wesentlichen durch die DOS an der Fermi-Energie bestimmt. Dabei wurde noch nicht berücksichtigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit auch von der Anzahl der Anfangszustände abhängt, also von der Anzahl der Zustände im Core-Niveau und der Anzahl der anregenden Elektronen.

Die angeregten Atome relaxieren unter Emission von Auger-Elektronen oder über Abstrahlung von Röntgenquanten. Die Beobachtung eines APS-Anregungsprozesses kann daher über den Nachweis von Auger-Elektronen oder von weicher Röntgenstrahlung gemacht werden. Üblicherweise erfolgt der Nachweis nicht

energiedispersiv. Das heißt, die Summe aller an der Probe entstehenden Auger-Elektronen oder die gesamte elektromagnetische Strahlung der Probe werden nachgewiesen. Das an einer Schwelle nachgewiesene Signal eines Übergangs macht dabei nur einen sehr kleinen Teil des Gesamtsignals aus. Übergänge mit niedriger Energie sowie elastisch gestreute Elektronen beziehungsweise Bremsstrahlung verursachen den sehr großen Untergrund.

In Abb. 3.1 a ist ein typisches Spektrum für die Cr  $2p_{3/2}$ - und die Cr  $2p_{1/2}$ -Linie zu sehen. Beim Nachweis der weichen Röntgenstrahlung liegt das typische Signal-zu-Untergrund-Verhältnis bei  $10^{-4}$ . Durch Modulation der Anregungsenergie wird das Signal phasensensitiv in Lock-In-Technik nachgewiesen. Auf diese Weise können auch noch sehr kleine Signale bei starkem Untergrund gut detektiert werden. In Abb. 3.1 b ist ein in Lock-In-Technik aufgenommenes Cr-Signal der  $2p_{3/2}$ - und der  $2p_{1/2}$ -Linie zu sehen. Beim phasensensitiven Nachweis von APS-Linien wird üblicherweise die erste Ableitung des APS-Signals beobachtet.

In den 20er und 30er Jahren, als die Lock-In-Technik noch nicht bekannt war, wurde die Signalintensität von APS direkt beobachtet. Es konnte daher nur die energetische Lage atomarer Niveaus mit großem Signal bestimmt werden. Eine Formanalyse oder ein Nachweis weniger intensiver Linien war nicht möglich. Zusätzlich haben Verunreinigungen, die beim damaligen Stand der Vakuumtechnik nicht zu vermeiden waren, zu weiteren Linien in den APS-Spektren geführt. Die Zuordnung der Linien in den einzelnen Spektren zu den entsprechenden Elementen und Energieniveaus war zu jener Zeit deshalb nur bedingt möglich. (Skinner 1932)

Durch Anwendung der Lock-In-Meßtechnik auf APS konnten Park et al. (1970) diese Methode als Mittel zur Untersuchung der elektronischen Struktur und der Oberflächenzusammensetzung erschließen. Die höhere Empfindlichkeit machte es möglich, auch Linien mit niedriger Intensität nachzuweisen. Ebenso wurde eine Analyse der Linienform von APS-Spektren möglich.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Meßmethode resultiert aus der geringen Eindringtiefe der anregenden Elektronen in den untersuchten Festkörper. Die Eindringtiefen liegen typischerweise zwischen einer und zehn Atomlagen (Seah und Dench 1979). Diese oberflächenempfindliche Analysemethode ist mit einem geringen experimentellen Aufwand verbunden, da beim Nachweis der APS-Anregung auf energiedisperse Elemente verzichtet werden kann.

Der APS-Prozeß wird meist über die Registrierung weicher Röntgenstrahlung nachgewiesen (SXAPS). Dies erweist sich gerade bei Atomen mit größerer Kernladung als vorteilhaft, da hier die Ausbeute an weicher Röntgenstrahlung pro APS-Anregung größer wird. Bei einem Nachweis über Auger-Elektronen kann es aufgrund von Beugungseffekten bei der Detektion der Elektronen an Einkristallen zu Intensitätsschwankungen kommen, die das APS-Signal verändern. Dies gilt besonders, wenn die Auger-Elektronen nicht über den gesamten



Raumwinkel detektiert werden. Dann können Beugungsreflexe energieabhängig aus dem Nachweisbereich hinaus- oder in ihn hineinwandern. Auch kommt es beim Nachweis der Auger-Elektronen zu einer nicht vermeidbaren kapazitiven Einkopplung der Modulationsfrequenz auf das Auger-Signal. Dies führt gerade bei den sehr kleinen Signalintensitäten zu einem starken Rauschen. (Vonbank 1992)

Die Qualität eines APS-Spektrums wird über das Verhältnis von APS-Signalintensität zur Wurzel des mittleren Rauschquadrats, das sogenannte Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SRV), definiert. Lee (1977) hat gezeigt, daß das Rauschen  $\delta V_{rms}$  von folgenden Größen abhängt:

$$\overline{(\delta V_s)^2} \sim G_D^2 I_p \Omega \eta / \tau , \quad (3.3)$$

wobei  $I_p$  der Strom, der die APS-Anregung auf der Probe macht,  $G_D$  der Verstärkungsfaktor des Detektors,  $\Omega$  der Raumwinkel, den der Detektor abdeckt,  $\eta$  die energieabhängige Quanteneffizienz des Detektors und  $\tau$  die Integrationszeit des Lock-In-Verstärkers ist.

Dabei wird angenommen, daß das Rauschen nur durch das sogenannte Shot-Rauschen bestimmt wird. Das Shot-Rauschen resultiert aus der diskreten Natur der nachgewiesenen Photonen. Wie in Abschn. 4.2 gezeigt wird, kann das thermische Rauschen des Vorverstärkers, die zweite wesentliche Quelle für Rauschen, bei geeignetem Aufbau des Detektors gegenüber dem Shot-Rauschen vernachlässigt werden. Die Intensität des Lock-In-Signals ist gegeben durch:

$$S \sim V_0 G_D I_p \Omega \eta . \quad (3.4)$$

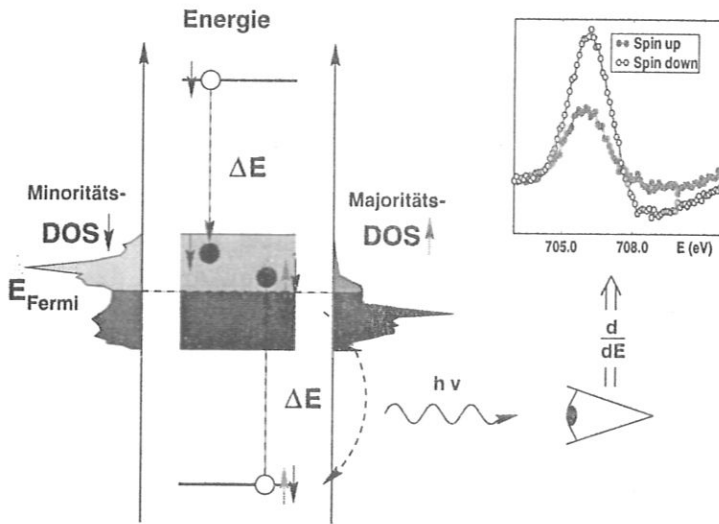
Die Intensität ist zusätzlich von der Modulationsamplitude  $V_0$  abhängig. Mit Vergrößerung der Amplitude kann die Signalintensität erhöht werden. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Modulationsamplitude und Signalintensität gilt aber nur, solange die Modulationsamplitude kleiner gewählt wird als die schmalste Struktur im APS-Spektrum. Eine Erhöhung darüber hinaus bewirkt eine Verbreiterung des APS-Spektrums und einen nicht mehr linearen Anstieg der Intensität. (Meade 1982)

Unter der Voraussetzung, daß  $\eta$  energieunabhängig ist, ergibt sich für das SRV:

$$S / \sqrt{\overline{(\delta V_s)^2}} \sim V_0 \sqrt{I_p \Omega \eta \tau} . \quad (3.5)$$

Inwieweit mit Detektoren, die eine stark energieabhängige Quanteneffizienz  $\eta$  haben, ein besseres SRV erzielt werden kann, wird in Abschn. 4.2 diskutiert.

Aus Gleichung 3.5 wird deutlich, welches die entscheidenden Größen bei einem APS-Experiment sind. Die Modulationsamplitude  $V_0$  muß möglichst groß gewählt werden, jedoch nur so groß, daß es zu keiner Verbreiterung der beobachteten APS-Linien kommt. Die maximale Modulationsamplitude hängt also



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der APS-Anregung in einem Ferromagneten mit spinpolarisierten Elektronen und typisches APS-Spektrum der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie.

von den spektroskopierten Niveaus ab und muß entsprechend angepaßt werden. Der Probenstrom  $I_p$  sollte, sofern dadurch keine anderen störenden Nebeneffekte auftreten, möglichst groß gewählt werden. Im Experiment wurden Ströme bis  $60 \mu\text{A}$  verwendet. Beim Detektor kommt es darauf an, daß er eine gute Quanteneffizienz  $\eta$  hat und gleichzeitig einen möglichst großen Raumwinkel  $\Omega$  vor der Probe abdeckt. Alles, was durch Optimierung dieser Größen nicht erreicht werden kann, muß durch eine Verlängerung der Meßzeit kompensiert werden.

Der Magnetismus in Festkörpern wird von den Elektronen getragen. Ein Ferromagnet hat je nach Spinrichtung der Elektronen unterschiedliche DOS. Da nach dem Stoner-Kriterium gerade bei Ferromagneten eine große DOS an der Fermi-Energie erwartet wird, kann man bei diesen Materialien auch mit einem starken APS-Signal rechnen. Bei einer Anregung mit polarisierten Elektronen kann mit APS die spinabhängige DOS spektroskopiert werden. Kirschner (1984) hat dies zum ersten Mal an einer Fe-Probe gezeigt. Das einfallende Elektron sieht je nach Spinrichtung im Ferromagneten eine unterschiedliche DOS, was in von der Spinrichtung abhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten mündet. Im einfachsten Modell kann die Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben werden durch:

$$P(E)_{\uparrow(\downarrow)} \propto \int_0^E \rho(E')_{\uparrow(\downarrow)} \cdot (\rho(E - E')_{\uparrow} + \rho(E - E')_{\downarrow}) dE' . \quad (3.6)$$

Dabei werden die Majoritätselektronen jeweils mit „ $\uparrow$ “ und die Minoritätselektronen mit „ $\downarrow$ “ gekennzeichnet. In den Abbildungen werden die dieser Nomenklatur entsprechenden Bezeichnungen „*spin up*“ und „*spin down*“ verwendet.

Abb. 3.2 zeigt schematisch die Anregung in einem Ferromagneten mit polarisierten Elektronen. Gleichzeitig ist ein typisches APS-Spektrum der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie gezeigt. Die unterschiedlichen DOS der Majoritätsrichtung und der Minoritätsrichtung verursachen hauptsächlich Unterschiede in der Intensität der beiden Spektren, aber auch die APS-Linienformen können sich unterscheiden. Normalerweise wird der Intensitätsunterschied in Form der Asymmetrie  $A$  angegeben:

$$A = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} . \quad (3.7)$$

Da APS die unbesetzte DOS spektroskopiert, wird die APS-Asymmetrie eines Ferromagneten im Peak negativ sein. Die Asymmetrie ist ein Sensor für das magnetische Verhalten eines Festkörpers. Aus der Bestimmung der Asymmetrie des APS-Signals bei Variation der Polarisationsrichtung der einfallenden Elektronen kann die Magnetisierungsrichtung einer eindomänen Probe festgestellt werden. Dies ist in Verbindung mit der Elementspezifität von APS ein großer Vorteil, da so auch unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen verschiedener Elemente in einem System korrekt abgebildet werden können. Daneben können durch die Messung der Asymmetrie in Abhängigkeit der Temperatur das Temperaturverhalten, und damit Curie-Temperaturen eines Systems oder einer Komponente eines Systems, bestimmt werden.

# Kapitel 4

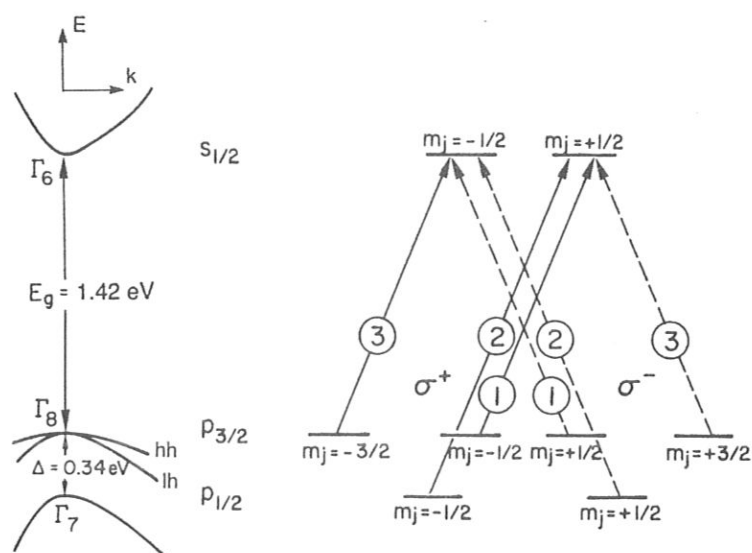
## Experimentelles

### 4.1 Die Quelle für spinpolarisierte Elektronen

Für ein APS-Experiment mit Spinauflösung benötigt man eine Quelle für spinpolarisierte Elektronen, deren Eigenschaften denen der bisher eingesetzten Emittter zur Erzeugung von nicht polarisierten Elektronenstrahlen nahe kommen. Das wichtigste Leistungsmerkmal, das von solch einer Quelle gefordert wird, ist ein möglichst hoher Strom und gleichzeitig eine hohe Polarisation der erzeugten Elektronen. Um eine gute Handhabbarkeit der Quelle zu garantieren, sollte diese über längere Zeit konstante Ströme erzeugen, deren Polarisation sich während eines Meßzyklus nicht ändert. Weiter ist auch eine scharfe Energieverteilung des Elektronenstrahls hinsichtlich einer guten Energieauflösung des APS-Experiments wünschenswert.

Die beste Methode, polarisierte Elektronen zu erzeugen, bietet derzeit die Photoemission aus GaAs mit negativer Elektronenaffinität. Die Funktionsweise einer solchen Quelle wird in Abb. 4.1 erläutert.

Das Valenzbandmaximum liegt in GaAs am  $\Gamma$ -Punkt und hat dort eine  $p$ -artige Symmetrie. Es spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in ein 4-fach entartetes, energetisch höherliegendes  $p_{3/2}$ -artiges Band und in ein um  $\Delta = 0,34$  eV tieferliegendes, 2-fach entartetes  $p_{1/2}$ -artiges Band auf. Am  $\Gamma$ -Punkt besitzt das Leitungsbandminimum  $s$ -Charakter. Die Energielücke zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum beträgt  $E_g = 1,42$  eV. Strahlt man mit zirkular polarisiertem Licht auf den GaAs-Kristall, so daß gerade nur Anregungen aus dem  $p_{3/2}$ -Band  $E_g \leq \hbar\omega < E_g + \Delta$  möglich sind, so erreicht man eine Polarisation der im Leitungsband angeregten Elektronen. Im rechten Teil der Abb. 4.1 ist illustriert, warum man im Leitungsband eine Polarisation der Elektronen erhält. Für Übergänge mit zirkular polarisiertem Licht gilt je nach Polarisationsrichtung die Auswahlregel  $\Delta m_j = +(-)1$ . Betrachtet man die erlaubten Übergänge bei gleichzeitiger Berücksichtigung der relativistischen Übergangswahrscheinlichkeiten, die durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten gegeben sind, so erhält man ein Besetzungsverhältnis von drei zu



**Abbildung 4.1:** Erzeugung spinpolarisierter Elektronen durch Photoemission aus GaAs. Links: Bandstruktur von GaAs in der Umgebung des  $\Gamma$ -Punkts. Rechts: mögliche Elektronenanregungen mit zirkular polarisiertem Licht ( $\sigma^\pm$ ); die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten sind in den Kreisen angegeben. (Pierce und Meier 1976)

eins der beiden Spinrichtungen im Leitungsband. Dies entspricht gerade einer Polarisation  $P$  von 50 %:

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = \frac{3 - 1}{3 + 1} = 50\% , \quad (4.1)$$

wobei  $N_{\uparrow(\downarrow)}$  die Anzahl der Elektronen ist. Die Quantisierungsachse der Spinpolarisation dieser Elektronen ist parallel zur Richtung des einfallenden Lichts. Die Quantisierungsrichtung ist durch die Helizität des einfallenden Lichts gegeben.

Die in das Leitungsband angeregten Elektronen können an die Oberfläche diffundieren und dort den Kristall verlassen. Voraussetzung dafür ist, daß durch eine Adsorption von Cs und O das Vakuumniveau unter das Leitungsbandminimum verschoben wird. Man nennt einen solchen Zustand negative Elektronenaffinität (NEA). (Bell 1973)

Die Elektronen, die den Kristall verlassen, haben im Experiment eine geringere Polarisation als die theoretisch erreichbaren 50 %. Erklärt werden könnte diese verringerte Polarisation durch Austauschstreuprozesse der Elektronen im Kristall und an der mit Cs und O bedeckten Oberfläche. Eine leichte Reduktion der Polarisation wird durch die nicht vollständige Zirkularpolarisation des einfallenden Laserlichts verursacht. Die Polarisation des auf den GaAs-Kristall fallenden Lichts wurde überprüft und war immer höher als 95 %. Zur Anregung wird der Strahl eines Halbleiterlasers mit einer Wellenlänge von 834 nm verwendet, der über einen Linearpolarisator und eine Pockelszelle zirkular polarisiert

und dann durch ein Glasfenster ins Vakuum auf den Kristall gelenkt wird. Die Pockelszelle hat den Vorteil, daß über das Schalten der an ihr angelegten Hochspannung sehr schnell und einfach das Vorzeichen der Zirkularpolarisation, und damit die Spinrichtung des Elektronenstrahls, geändert werden kann. Allerdings muß der Laserstrahl sehr sorgfältig parallel zur optischen Achse der Pockelszelle justiert werden, da sonst nicht die volle Zirkularpolarisation erreicht wird.

Die hier verwendete Quelle erreicht einen Polarisationsgrad  $P_{\text{exp}}$  von  $30 \pm 3 \%$ . Dieser Wert konnte mehrfach reproduziert werden, und es wurde auch keine Abhängigkeit der Polarisation vom Quellenstrom festgestellt. (Donath et al. 1990; von der Linden et al. 1993; Passek 1993)

Um vergleichbare Ergebnisse zwischen den verschiedenen Experimenten und zwischen Experiment und Theorie zu erhalten, werden alle Meßergebnisse auf eine hypothetische Quellenpolarisation von 100 % hochgerechnet. Ebenso wird ein von Null verschiedener Winkel  $\phi$  zwischen Magnetisierungsrichtung und Spinpolarisationsrichtung im Experiment über  $P_{\text{eff}} = P_{\text{exp}} \cdot \cos(\Theta)$  berücksichtigt. Es ergibt sich zwischen den gemessenen Signalen  $i_{\uparrow}$ ,  $i_{\downarrow}$  und den Intensitäten  $I_{\uparrow}$ ,  $I_{\downarrow}$ , die einer vollständigen Polarisation der Elektronen entsprechen würden, folgender Zusammenhang:

$$A = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} = \frac{i_{\uparrow} - i_{\downarrow}}{i_{\uparrow} + i_{\downarrow}} \cdot \frac{1}{P_{\text{exp}} \cos \phi} \quad (4.2)$$

$$I_{\uparrow, \downarrow} = \frac{I}{2}(1 \pm A) \quad (4.3)$$

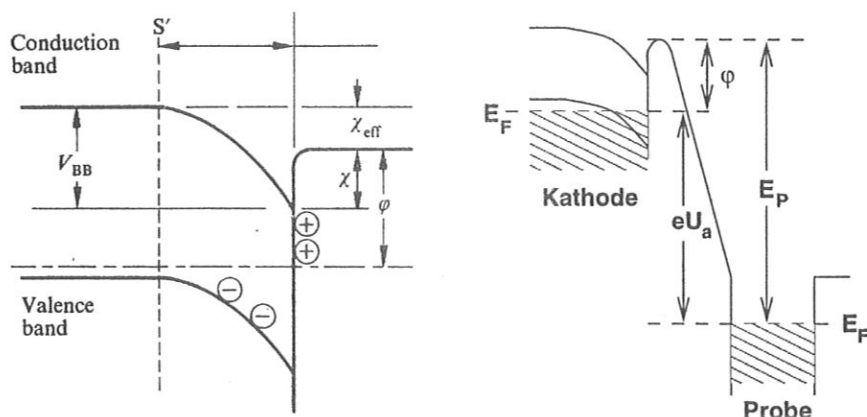
$$I = I_{\uparrow} + I_{\downarrow} = i_{\uparrow} + i_{\downarrow} \quad (4.4)$$

Liegt eine Probe in einem eindomänen Zustand vor, so kann nach Gleichung 4.2 die Magnetisierungsrichtung aus dem Winkelverhalten der APS-Asymmetrie bestimmt werden.

Die Hochrechnung von Spektren mit ca. 30 % Quellenpolarisation auf hypothetische 100 % verschlechtert den statistischen Fehler der Daten um den Faktor  $1/P_{\text{exp}}^2 \approx 10$ . Soll also bei gleichen Randbedingungen eine spinaufgelöste Messung mit dem gleichen statistischen Fehler wie ein Messung ohne Spinauflösung gemacht werden, so benötigt man dafür etwa zwanzig mal längere Meßzeiten. Hieraus wird ersichtlich, wie wichtig es ist, gerade bei spinaufgelösten Messungen das Gesamtsystem hinsichtlich guter Statistik oder kurzer Meßzeiten zu optimieren.

Für eine solche Optimierung gibt es zwei Ansatzpunkte. Nach Gleichung 3.5 kann über höhere Ströme eine Verbesserung des SRV erzielt werden. Daneben kann eine Elektronenquelle mit höherer Polarisation, wie eben gezeigt, das effektiv erreichte SRV verbessern.

Es gibt zwei Möglichkeiten, aus GaAs Elektronen mit einer höheren Spinpolarisation zu gewinnen. Zum einen können durch das Aufwachsen einer GaAs-Schicht auf einem Material mit einer anderen Gitterkonstante gezielt Verspan-



**Abbildung 4.2:** Im linken Bild werden die Potentiale der Grenzfläche zwischen GaAs und Vakuum bei NEA nach Bell (1973) dargestellt. Das rechte Schema zeigt die für einen APS-Prozess relevanten Potentiale zwischen GaAs und einer mit einer externen Spannung  $U_a$  relativ zum Potential von GaAs vorgespannten Probe.

nungen im GaAs-Gitter induziert werden. Diese Verspannungen stören die Gittersymmetrie, und die Entartung des  $p_{3/2}$ -Bandes und des  $p_{1/2}$ -Bandes am  $\Gamma$ -Punkt wird aufgehoben (Maruyama et al. 1992). Über eine gezielte Abstimmung des Lasers kann so eine fast ausschließliche Anregung des  $p_{3/2}$ -Bandes erreicht werden. Theoretisch sind damit 100 % Polarisation erreichbar. Zum anderen kann die Aufhebung der Entartung zwischen dem  $p_{3/2}$ -Band und dem  $p_{1/2}$ -Band über die Verwendung einer Quantentrogstruktur erzielt werden. Sind die Tröge eng genug, so wird die Entartung aufgrund der unterschiedlichen effektiven Massen der beiden Bänder aufgehoben (Omori et al. 1991).

Zuletzt sollen hier noch die Potentialverhältnisse zwischen GaAs und Vakuum diskutiert werden. Abb. 4.2 zeigt die Lage der wichtigsten Energieniveaus beim Übergang zwischen GaAs und Vakuum. Für eine Bestimmung der Schwellenenergien im APS-Anregungsprozess ist eine genaue Kenntnis ihrer energetischen Lage nötig. Die Cs- und O-Bedeckung der Oberfläche senkt die Austrittsarbeit  $\phi$  und verursacht gleichzeitig eine Bandverbiegung  $V_{BB}$ . Die Elektronenaffinität  $\chi_{eff}$  wird negativ, und Elektronen aus dem Leitungsband können den Kristall verlassen. Die Elektronen werden mit dem Laser aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt. Dort relaxieren sie sehr schnell und diffundieren an die Oberfläche. (Bell 1973)

Da die Elektronen aus dem Leitungsbandminimum ins Vakuum emittiert werden, haben sie eine im Vergleich zu thermisch emittierten Elektronen sehr schmale Energieverteilung. Die effektive Energie  $E_P$ , die den einfallenden Elektronen für eine APS-Anregung im Kristall zur Verfügung steht, ist gegeben durch die Spannung  $U_a$ , die zwischen GaAs-Kristall und Probe angelegt wird, und durch die Energie  $\phi$ , welche die Elektronen beim Verlassen des GaAs-

Kristalls relativ zu dessen Fermi-Niveau gerade haben. Die Energie der Elektronen ist damit gegeben durch:

$$E_P = e \cdot U_a + \varphi \quad (4.5)$$

$\varphi$  wurde bei gleichem experimentellen Aufbau zu  $\varphi = 1,4 \pm 0,1$  eV bestimmt (Donath 1994).

## 4.2 Der Detektor für weiche Röntgenstrahlung

Der APS-Anregungsprozeß wird über den Nachweis der Röntgenquanten, die als Folge der Anregung emittiert werden, detektiert. In diesem Abschnitt soll kurz skizziert werden, wie der Stand der Technik zum Nachweis von Röntgenquanten in diesem Energiebereich ist, welche weiteren Verbesserungsmöglichkeiten noch bestehen und wie weit man vom Idealfall, dem Nachweis aller entstehenden Röntgenquanten, entfernt ist. Es ist klar, daß man jedoch selbst mit einem quasi idealen Detektor aufgrund der diskreten Natur des APS-Prozesses keine vollkommen rauschfreien APS-Spektren aufnehmen könnte. Bei einem tatsächlich in einem Experiment realisierten Detektor wird es zu einer weiteren Verschlechterung des zu erreichenden SRV kommen. Dies liegt vor allem an drei begrenzenden Faktoren, die im folgenden erläutert werden.

Zum einen wird ein Detektor natürlich nie den gesamten Raumwinkel abdecken können. Am Ende dieses Abschnitts soll kurz diskutiert werden, welche Verbesserungen für den in diesem Experiment verwendeten Detektor bezüglich des Raumwinkels möglich sind und welcher experimentelle Aufwand dem gegenübersteht.

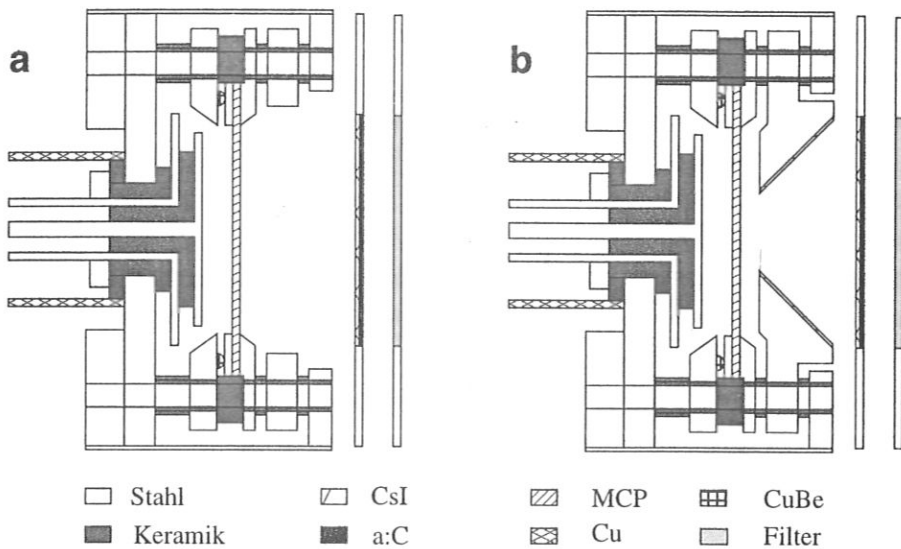
Als zweites wird die Quanteneffizienz  $\eta$  des Detektors aufgrund von Verlusten immer kleiner als 100 % sein. Das heißt, nicht jedes ankommende Röntgenquant kann in ein Signal umgewandelt werden. Es soll gezeigt werden, daß auch in einem realen System sehr hohe Quanteneffizienz erreichbar ist.

In einem dritten Punkt ist zu klären, wie unempfindlich der Detektor gegenüber der sonstigen Strahlung ist, die einen niederenergetischen Untergrund bildet. Dieser Punkt ist von besonderer Bedeutung, da in APS-Experimenten das Röntgensignal nicht energiedispersiv detektiert wird, sondern Photonen eines sehr breiten Energiebereichs nachgewiesen werden. Das hat zur Folge, daß der etwa  $10^4$ -fach größere Untergrund an weicher Röntgenstrahlung im Detektor mitregistriert wird und deshalb wesentlich zum Rauschen des Signals beiträgt.

Zur Detektion der weichen Röntgenstrahlung werden drei verschiedene Typen von Detektoren diskutiert: Metallphotokathoden, Oberflächensperrschichtzähler und Channelplates (MCP). Oberflächensperrschichtzähler sind nur unter größtem experimentellen Aufwand in Ultra-Hoch-Vakuum-Anlagen (UHV) einsetzbar und sollen deshalb hier nicht diskutiert werden.

Metallphotokathoden sind der einfachste Typ eines Detektors. Die weiche Röntgenstrahlung löst an der Kathode über Photoeffekt Elektronen aus. Der





**Abbildung 4.3:** Detektor für weiche Röntgenstrahlung: a) herkömmlicher paralleler Aufbau (Rangelov et al. 1997), b) kombinierte Transmissions- und Reflexionsgeometrie.

Strom, den die Elektronen verursachen, wird direkt registriert. Die Konversionsrate der Photokathode kann durch eine CsI-Beschichtung erheblich erhöht werden (Scheidt et al. 1981). Ein solcher Detektortyp zeichnet sich vor allem durch seinen einfachen Aufbau und der damit verbundenen Möglichkeit aus, leicht große Raumwinkel zu überdecken. Nachteilig wirkt sich aus, daß ein solcher Detektor nur ein sehr kleines elektrisches Signal liefert. Das thermische Rauschen des Vorverstärkers, das sogenannte Johnson-Rauschen, wird deshalb eine wesentliche Quelle für ein schlechtes SRV sein.

Dieser Nachteil kann bei Verwendung eines Channelplates zum Nachweis der Photonen vermieden werden. Channelplates haben typischerweise Sekundärelektronenvervielfältigungsraten von  $10^2$  bis  $10^5$ . Damit fällt das thermische Rauschen des Vorverstärkers nicht mehr ins Gewicht. Das thermische Rauschen des Channelplates selbst ist sehr gering und kann vernachlässigt werden. Als Nachteil erweist sich, daß Channelplates nur eine Quanteneffizienz  $\eta$  von wenigen Prozent beim Nachweis von Photonen der gewünschten Energie haben. Dieser Nachteil kann jedoch umgangen werden. Channelplates haben beim Nachweis einzelner Elektronen eine Quanteneffizienz von ca. 85 %. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit eine selbsttragende, sehr dünne a:C-Folie, die rückseitig mit CsI beschichtet ist, als Photon-Elektron-Konverter vor dem Channelplate angebracht. Der Aufbau ist in Abb. 4.3 a zu sehen. Photonen, die auf den Detektor fallen, werden die a:C-Folie weitgehend ungehindert durchqueren und in der CsI-Schicht mit einer sehr hohen Quanteneffizienz in Elektronen konvertiert. Die Elektronen ihrerseits werden von einer Spannung zwischen Folie und Channelplate auf das Channelplate abgezogen und dort nachgewiesen. Insgesamt

samt erreicht man also über die Konversion der Photonen in Elektronen eine bessere Effizienz.

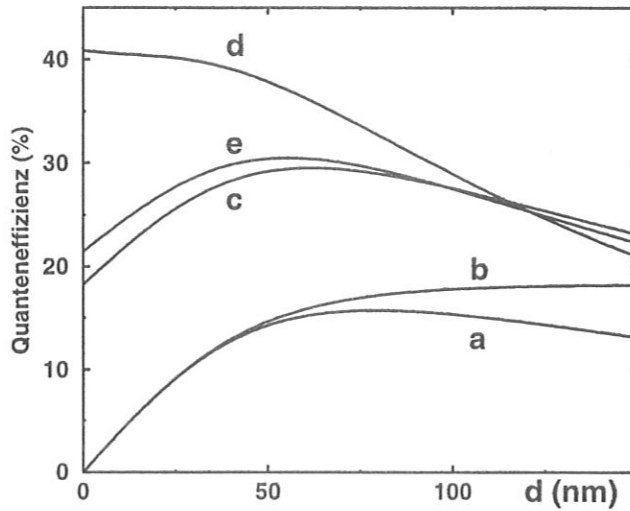
Die Verwendung von CsI bringt weitere Vorteile mit sich. Prinzipiell ist man nur am Nachweis von Photonen der gerade untersuchten Schwellenanregung interessiert. Der Hauptanteil der Photonen stammt aber von der wesentlich niederenergetischeren Bremsstrahlung und der Anregung von Niveaus mit kleinerer Bindungsenergie. Diese Photonen vergrößern nach Gleichung 3.3 nur das Rauschen. Deshalb wäre ein Filter für niederenergetische Photonen, also eine kleine Quanteneffizienz  $\eta$  für Photonen dieses Energiebereichs, wünschenswert. In gewissem Maße erfüllt CsI als Photon-Elektron-Konverter diese Aufgabe. CsI hat als Isolator eine große Bandlücke von ca. 6,2 eV und eine Elektronenaffinität von etwa 1 eV. Damit können nur Photonen, die eine Mindestenergie von etwa 7 eV haben, in Elektronen konvertiert und nachgewiesen werden. Zusätzlich bewirkt die  $M_{4,5}$ -Absorptionskante von I bei 620 eV, daß alle Photonen mit höheren Energien besonders effizient nachgewiesen werden. (Henke et al. 1981)

Die a:C-Folie, die als Trägermaterial für das CsI gewählt wurde, wirkt selbst ebenfalls als Filter für niederenergetische Photonen. Die Absorption ist aber relativ gering. Ein Vergleich zwischen einer 50 nm und einer 100 nm dicken a:C-Folie ergab keinen signifikanten Unterschied.

Zu den schon vorhandenen intrinsischen Filtereffekten gibt es im Experiment zusätzlich die Möglichkeit, verschieden dicke Al-Folien als Filter vor den Detektor zu fahren. Über einen Verschiebemechanismus kann dies innerhalb der Vakuumkammer geschehen. Die Al-Folien der verschiedenen Dicken bewirken ebenfalls ein Herausfiltern des niederenergetischen Anteils des Photonenspektrums. Bei den hier untersuchten Metalle kann mit einer 200 nm dicken Al-Folie als externem Filter ein etwa um den Faktor zwei besseres SRV erzielt werden. Zur genauen Diskussion sei hier auf die Arbeit von Vonbank (1992) verwiesen.

Neben dem Material zur Konversion von Photonen in Elektronen sind die Dicke einer solchen Schicht und ihre geometrische Anordnung entscheidende Faktoren zum Erreichen einer hohen Quanteneffizienz  $\eta$ . In der hier vorliegenden Arbeit wurde ein Detektor in Transmissionsgeometrie mit parallelem Aufbau verwendet (Abb. 4.3 a). Die Photonen fallen senkrecht auf die CsI-Schicht, werden in Elektronen konvertiert und ebenfalls senkrecht auf das Channelplate beschleunigt.

Die Schichtdicke der CsI-Schicht muß so gewählt werden, daß zum einen möglichst viel Röntgenstrahlung in der Schicht absorbiert wird und daß zum anderen die Elektronen noch die Schicht verlassen können. Die Eindringtiefe von Photonen in dem hier betrachteten Energieintervall beträgt etwa 200 bis 1000 nm (Palik 1991). Die effektive Ausdringtiefe von Elektronen aus CsI ist dagegen wesentlich geringer. Sie beträgt 25 nm bei der Anregung mit Photonenenergien zwischen 200 und 2000 eV. Die Elektronen unterliegen in der CsI-Schicht vielen inelastischen Stößen. Bei diesen Stößen kommt es zu einer Verstärkung



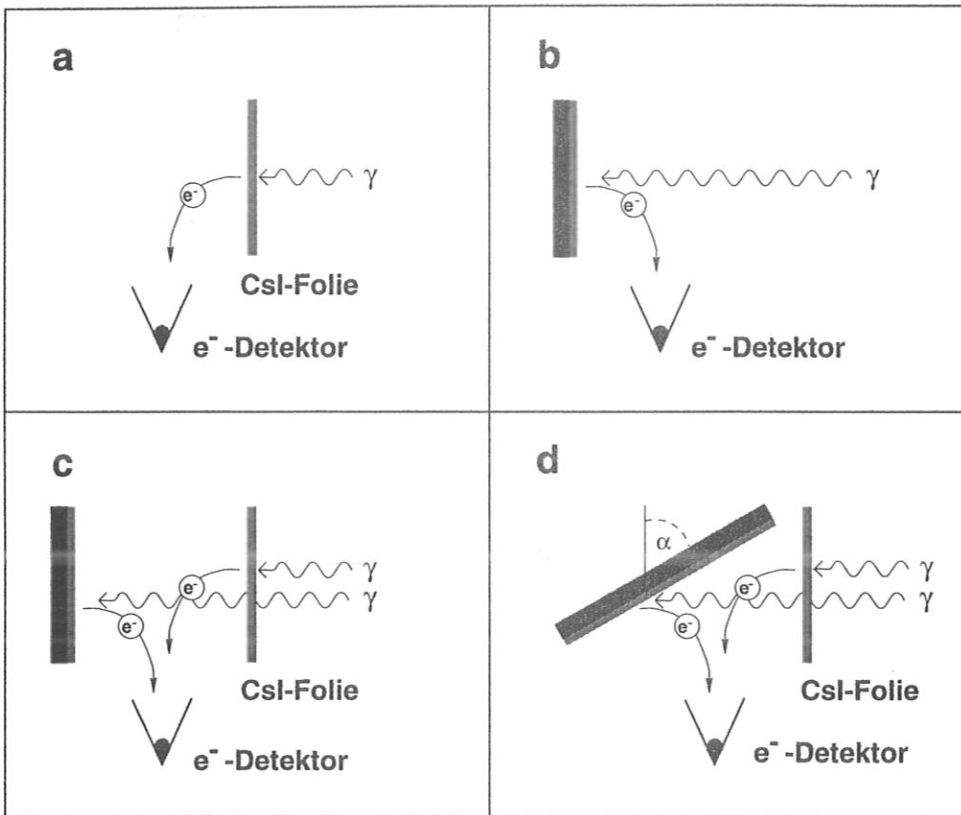
**Abbildung 4.4:** Modellierung der Quanteneffizienz von Detektoren bei unterschiedlichem Aufbau und bei Variation der CsI-Schichtdicke: a) Transmissionsgeometrie, b) Reflexionsgeometrie, c) kombinierte Transmissions- und Reflexionsgeometrie, d) Transmissionsgeometrie und Reflexion unter einem Winkel von 75 Grad, e) bei Aufbau wie in Abb. 4.3 b.

der Elektronenanzahl ungefähr um einen Faktor vier. Die mittlere Energie der Elektronen beträgt beim Verlassen der Schicht nur noch etwa 1 eV. Die Ausdringtiefe der Elektronen ist durch die mittlere freie Weglänge dieser Elektronen bestimmt, daher ist die Ausdringtiefe von CsI in guter Näherung unabhängig von der Anregungsenergie. (Henke et al. 1981)

In Abb. 4.4 ist unter der Annahme einer Eindringtiefe der Photonen von 250 nm, einer Ausdringtiefe der Elektronen von 25 nm und einem Verstärkungsfaktor von vier gezeigt, wie sich die Quanteneffizienz der Schicht mit der Dicke ändert. Bei der dreifachen Ausdringtiefe der Elektronen gibt es ein sehr breites Maximum. Solange die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung wesentlich größer ist als die Ausdringtiefe der Elektronen, ändert sich die Form dieses Maximums nur wenig. Das heißt einerseits, daß der Detektor relativ unempfindlich gegenüber Veränderungen der CsI-Schichtdicke ist, aber andererseits, daß ein großer Anteil der Röntgenstrahlung durch die CsI-Schicht transmittiert wird und gar nicht in Elektronen konvertiert werden kann. Deshalb soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden, wie die Strahlung besser in ein Signal umgesetzt werden kann.

Prinzipiell sind beliebige andere Geometrien für einen Detektor denkbar. Aufgrund der niedrigen Energie der das CsI verlassenden Elektronen reichen schon kleine, leicht zu realisierende elektrische Felder, um die entstehenden Elektronen effizient auf ein Channelplate oder ein anderes Nachweismedium abzuführen.

Zunächst sei ein Detektor in Reflexionsgeometrie betrachtet (Abb. 4.5 b).



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung möglicher Detektorgeometrien: a) Transmissionsgeometrie, b) Reflexionsgeometrie, c) kombinierte Transmissions- und Reflexionsgeometrie, d) Transmissionsgeometrie und Reflexion unter einem schrägen Winkel

Wie aus einer Modellierung (Abb. 4.4 b) hervorgeht, erreicht man bei einem solchen Aufbau in etwa dieselbe Ausbeute wie bei einer Transmissionsgeometrie (Abb. 4.5 a und Abb. 4.4 a). Dies wird genau so erwartet, da hier ebenfalls die mittlere freie Weglänge der Elektronen in CsI die für die Ausbeute bestimmende Größe ist. Anders ist es bei einer Kombination zwischen Transmissions- und Reflexionsgeometrie (Abb. 4.5 c), hier bekommt man dank besserer Ausnutzung der Strahlung fast die doppelte Ausbeute an Elektronen (Abb. 4.4 c).

Mit einer weiteren, sehr dünnen und deshalb im wesentlichen transparenten CsI-Schicht, deren Elektronen ebenfalls nachgewiesen werden, kann eine weitere Verbesserung der Effizienz erzielt werden. Durch das Anbringen zusätzlicher Schichten kann die Effizienz weiter gesteigert werden.

Weitere Schichten sind experimentell allerdings sehr aufwendig. Die selbsttragenden a:C-Folien können nur als flache Folien und auch nur in sehr wenig variabler Geometrie hergestellt werden (Bassen 1997). Deshalb wird man für jede weitere Folie eine separate Nachweiseinheit oder sehr aufwendige elektrische Feldverteilungen benötigen. Dem Aufwand für einen derartigen Aufbau steht

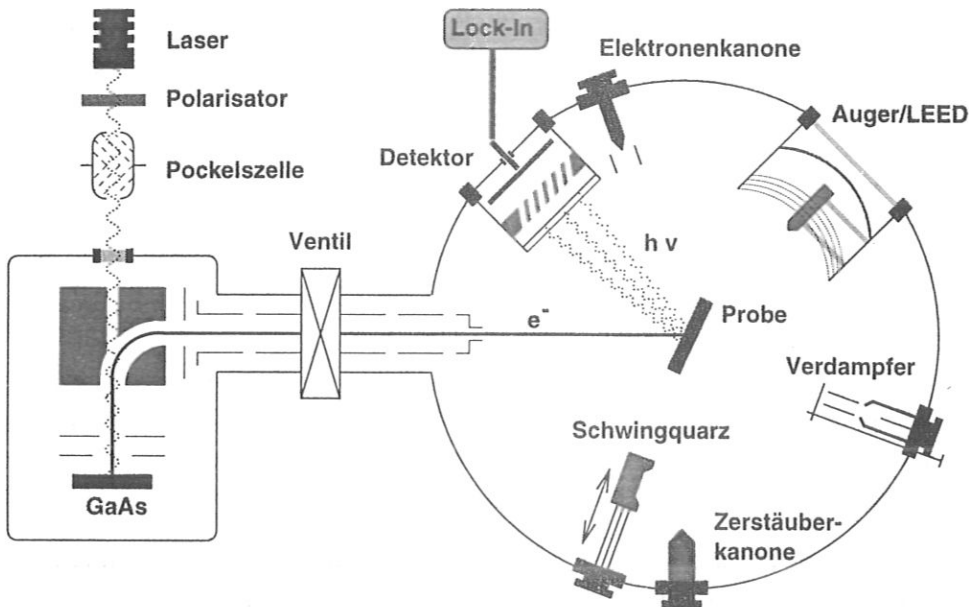
möglicherweise eine Verringerung des Raumwinkels entgegen. Daher muß sehr genau abgewogen werden, ob auf diesem Weg eine Verbesserung des Detektors zu erzielen ist.

Alternativ dazu kann die Ausbeute in der CsI-Schicht durch einen schrägen Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Schicht erhöht werden (Abb. 4.5 d). Bei schrägem Einfall werden mehr Photonen pro Schichtdicke absorbiert, aber die entstehenden Elektronen werden weiterhin die Schicht senkrecht zur Oberfläche verlassen können. Auf diese Weise wird die Absorption pro Schichtdicke für die weiche Röntgenstrahlung, und damit die Ausbeute pro Schichtdicke, erhöht. In Abb. 4.4 d ist die Ausbeute für einen Einfallswinkel von 75 Grad gezeigt. Damit sind drei mal höhere Ausbeuten als in einfachen Transmissionsgeometrien zu erreichen.

Ein schräger Einfallswinkel und Detektion mit kombinierter Transmissions- und Reflexionsgeometrie kann sehr einfach in dem hier verwendeten experimentellen Aufbau umgesetzt werden. Wird, wie in Abb. 4.3 b gezeigt, ein mit CsI beschichteter Ring eingebaut, der zum Teil das Channelplate abdeckt, so können an diesem Elektronen in Reflexion erzeugt werden. Es kann dabei ohne Änderung des Aufbaus ein Einfallswinkel von 45 Grad an diesem Ring erreicht werden. Damit erwartet man eine Verdopplung der Quanteneffizienz (Abb. 4.4 e). Über eine sehr einfach zu realisierende Verlängerung des Detektors können auch wesentlich größere Einfallswinkel ohne sonstige Veränderungen am Detektor erzielt werden. Es zeigt sich, daß allein eine geschickte, einfach zu realisierende Anordnung der CsI-Schichten eine Erhöhung der Quanteneffizienz um den Faktor zwei bis drei erlaubt.

Auch Verbesserungen im Raumwinkel können einfach erreicht werden. Derzeit hat der Detektor einen relativ großen Abstand von ca. 5 cm von der Probe. Der Durchmesser der als Elektronenkonverter aktiven CsI-Schicht beträgt 2,5 cm. Dementsprechend wird nur ein kleiner Teil des Raumwinkels vor der Probe genutzt. Durch eine Verringerung des Abstands zwischen Detektor und Probe kann der Raumwinkel erhöht werden. Dies war bisher nicht möglich, da der Verschiebemechanismus für die Al-Folien einen geringeren Abstand nicht erlaubt hat. Da die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, daß eine 200 nm dicke Al-Folie einen guten Kompromiß für APS an den verschiedensten Metallen darstellt, sollte man eine Folie dieser Dicke fest vor den Detektor montieren. Dann ist es möglich, den Abstand zwischen Probe und Detektor zu halbieren. Dies entspricht einer Vervierfachung des Raumwinkels, und damit nach Gleichung 3.5 einer Verdopplung des SRV.

Es wurde gezeigt, daß man durch einfache Veränderungen der Detektorgeometrie ohne wesentliche Veränderung der bestehenden Konstruktion eine ungefähr zehnfach höhere Effizienz erreichen kann.



**Abbildung 4.6:** Schematischer Aufbau des Experiments. Links ist die Quellenkammer zu sehen. Das Licht eines Lasers fällt durch einen Linearpolarisator und eine Pockelszelle auf den GaAs-Kristall. Die Elektronen werden vom Kristall über elektrische Felder auf die Probe, die sich in der Mitte der rechten Kammer befindet, beschleunigt. In dieser Kammer befinden sich der Detektor für die weiche Röntgenstrahlung und alle Instrumente zur Probenpräparation und Charakterisierung.

### 4.3 Der Aufbau des APS-Experiments

Das APS-Experiment besteht im wesentlichen aus zwei UHV-Kammern. In der sogenannten Quellenkammer werden die polarisierten Elektronen erzeugt, und in der Probenkammer findet der eigentliche Meßvorgang statt. In der Probenkammer befinden sich auch alle Hilfsmittel, um die gewünschten Präparationen und Analysen des zu untersuchenden Systems vornehmen zu können. Die Kammern können durch ein Ventil voneinander getrennt werden, um die Probe und den GaAs-Kristall unabhängig voneinander behandeln zu können. (Abb. 4.6)

Beide Kammern werden mit einer Turbomolekularpumpe und jeweils einer Ionengetterpumpe, einer Titansublimationspumpe und einer Kühlfalle, die mit flüssigem  $N_2$  gekühlt wird, gepumpt. Damit wird ein Druck von  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar in beiden Kammern erreicht. Der Druck wird mit einer Extraktormessröhre bestimmt, und die Restgaszusammensetzung kann mit einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert werden.

Der GaAs-Kristall zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen befindet sich in der Quellenkammer. Die Oberfläche des Kristalls kann durch eine Heizprozedur gereinigt werden und durch Adsorption von O und Cs in einen NEA-Zustand gebracht werden. Beim Bestrahlen des Kristalls mit einem 20 mW Laser der Wellenlänge 834 nm werden Emissionsströme von ca.  $60 \mu A$  erreicht. Bei einem

niedrigen Druck können diese Ströme mehrere Stunden aufrechterhalten werden.

Der Spin der Elektronen, die den GaAs-Kristall verlassen, ist parallel zum einfallenden Laserlicht ausgerichtet. Der Elektronenstrahl wird durch einen Kugelkondensator um 90 Grad abgelenkt und über eine Transferoptik auf die zu untersuchende Probe beschleunigt. Das Erdmagnetfeld und andere störende Magnetfelder des Labors werden im Bereich der Transferoptik durch eine Abschirmung mit dem hochpermeablen Material CONETIC unterdrückt. Die elektrostatische Ablenkung der Elektronen um 90 Grad bewirkt eine transversale Polarisation des Elektronenstrahls. Beim senkrechten Einfall der Elektronen auf die Probenoberfläche wird die Magnetisierungskomponente, die in der Probenebene liegt, mit APS gemessen. Durch eine vertikale Drehung des Kristalls ist auch die Beobachtung von senkrechten Magnetisierungskomponenten möglich. Da der Kristall sich nicht azimuthal drehen läßt, kann bei diesem Aufbau nur eine der beiden in der Probenebene liegenden Magnetisierungskomponenten beobachtet werden.

Mit der hier verwendeten Elektronenoptik und bei der Erzeugung der Elektronen durch Photoemission aus einem GaAs-Kristall erreicht man sehr scharfe Elektronenenergieverteilungen. Die Energieunschärfe des Elektronenstrahls beträgt etwa 350 meV bei 5  $\mu\text{A}$  Strom (Starke et al. 1992). Die schmalsten APS-Peakstrukturen konnten an der Tb  $3d_{5/2}$ -Linie festgestellt werden. Die Peakbreite war dabei mit ca. 1 eV wesentlich breiter als die energetische Breite des Elektronenstrahls. Da die Energieunschärfe des Elektronenstrahls wegen Raumladungseffekten auch vom Strom abhängt, wurde untersucht, ob es eine stromabhängige Verbreiterung der Tb-Peakstrukturen gibt. Bei den hier verwendeten Strömen bis 60  $\mu\text{A}$  konnte keine derartige Abhängigkeit gefunden werden. Man kann davon ausgehen, daß apparative Verbreiterungen bei den hier vorgestellten Spektren keine Rolle spielen, da sie wesentlich geringer sind als die intrinsischen Linienbreiten der untersuchten Spektren.

## 4.4 Die Probenpräparation

Im folgenden werden die Methoden vorgestellt, mit denen die Proben so präpariert wurden, daß sie möglichst eindeutige chemische, kristallographische und magnetische Zustände besaßen. Die exakte Vorgehensweise und die Charakterisierung des jeweiligen Systems wird in den entsprechenden Kapiteln behandelt.

### Die Reinigung der Probenoberfläche

Verunreinigungen gelangen entweder durch Adsorption von Restgas oder durch Diffusion aus dem Volumen des Kristalls an die Oberfläche.

Verunreinigungen, die aus dem Restgas auf die Oberfläche gelangen, sind von den Vakuumbedingungen in der Probenkammer abhängig. Deshalb muß versucht werden, sie durch einen niedrigen Restgasdruck möglichst gering zu

halten. Die Meßzeiten nach erfolgter Reinigung der Probe müssen außerdem auf die Vakuumbedingungen angepaßt sein. Beispielsweise ist bei einem typischen Meßdruck von  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar und der ungünstigsten Annahme, daß jedes Restgasatom, das auf die Oberfläche trifft, dort hängen bleibt, eine anfangs saubere Oberfläche nach einer Stunde zu 10 % mit Restgasatomen bedeckt.

Verunreinigungen, die aus dem Volumen eines Kristalls stammen, diffundieren bevorzugt bei höheren Temperaturen an die Oberfläche. Deshalb kann entweder nur kurz bei hohen Temperaturen gemessen werden, oder es wird versucht, im oberflächennahen Bereich eine Verarmungszone für die entsprechende Verunreinigung zu erzeugen. Dies kann durch eine Kombination von Heiz- und Reinigungszyklen erreicht werden. (Musket et al. 1982)

Die Reinigung der Oberfläche erfolgte entweder durch Zerstäuben der Oberfläche mit Ne-Ionen oder durch Glühen des Kristalls in  $O_2$ . Beim Beschuß der Oberfläche mit Ionen werden die Atome der Oberfläche zerstäubt. Im wesentlichen wird also Oberfläche samt Verunreinigung abgetragen. Dies geht nicht bei allen Systemen, da je nach Element die Zerstäubungsausbeuten sehr unterschiedlich sein können. Bei der Behandlung von Oberflächen mit  $O_2$  können Verunreinigungen wie C, das bei Anwesenheit von  $O_2$  an einer W-Oberfläche CO bildet, durch einfaches Heizen desorbiert werden.

### Die Herstellung von Schichtsystemen

Für die untersuchten Schichtsysteme wurde hochreines Material (Fe: 99,998 %, Cr: 99,998 % und Tb: 99,9 %) durch Sublimation auf die gereinigte Oberfläche eines W(110)-Kristalls aufgebracht. Das Material wurde dazu durch eine Elektronenstoßheizung erhitzt. Der gesamte Aufdampfofen selbst wurde wassergekühlt, um die Desorption von Verunreinigungen durch Erwärmen zu verhindern. Um weitere Verunreinigungen zu vermeiden, wurde Fe direkt von einem Stab verdampft. Da reines Cr und Tb sehr spröde sind und nicht in Stabform gezogen werden können, wurden diese Materialien aus einem W-Tiegel verdampft. W legiert mit Cr und Tb nicht und hat im Vergleich zu diesen beiden Materialien einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Der Tiegel selbst wurde durch längeres Glühen bei 2200 K von Verunreinigungen befreit. Nach einer Befüllung des Tiegels wurde das Aufdampfmaterial mehrere Tage durch Erhitzen bei einer kleinen Sublimationsrate von flüchtigen Verunreinigungen befreit. (Gubanka 1996). Durch die hier beschriebenen Reinigungsprozeduren blieb der Druck während des Aufdampfvorgangs unter  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Die Verunreinigungskonzentrationen der aufgedampften Schichten sowie der durch Ionenbeschuß oder  $O_2$ -Behandlung gereinigten Oberflächen wurden mit Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) überprüft. C-Verunreinigungen wurden zusätzlich mit APS nachgewiesen, da bei dem hier gewählten experimentellen Aufbau APS gegenüber C-Verunreinigungen empfindlicher war als AES mit einem 4-Gitter-LEED-System.



Das verdampfende Material wird durch ein Kollimatorröhrchen auf die Probe gerichtet. Ein Teil der verdampften Atome ist ionisiert. Deshalb kann die Aufdampfrate über den Ionenstrom, der am Kollimatorröhrchen gemessen wird, bestimmt werden. Damit werden relative Genauigkeiten der Aufdampfrate von ca. 5 % erreicht (Passek 1993). Zusätzlich kann die Aufdampfrate durch ein Schichtdickenmeßgerät auf der Basis eines Schwingquarzes vor oder nach einem Aufdampfvorgang kalibriert werden. Der Schwingquarz erlaubt die relative Ratenbestimmung mit einem Fehler kleiner als 2 % (Gubanka 1996).

Eine absolute Bestimmung der Aufdampfrate ist mit einem Schwingquarz möglich. Die dabei erhaltenen Werte können mit durch AES bestimmten Schichtdicken verglichen werden. Aus dem Verhältnis von Auger-Linienintensitäten des Substrats und des aufgedampften Materials kann bei Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Auger-Elektronen in den verschiedenen Materialien die Dicke einer aufgedampften Schicht abgeschätzt werden. Aus dem Verlauf der beiden Intensitäten während des Aufdampfvorgangs kann zudem auf die Wachstumsart der abgeschiedenen Schicht zurückgeschlossen werden. Wünschenswert ist hier ein Lage-für-Lage-Wachstum, da in diesem Fall sehr glatte Filme abgeschieden werden. Bei einem Lage-für-Lage-Wachstum wird ein linearer Anstieg des Auger-Signals beobachtet. Beim Aufwachsen jeder weiteren Lage ändert sich die Steigung, und anhand der Knicke, die aufgrund der geänderten Steigung im Auger-Signal zu sehen sind, kann eine Dickenbestimmung vorgenommen werden.

Alle drei hier vorgestellten Methoden zur absoluten Dickenbestimmung liefern mit einem Fehler von kleiner als 10 % dieselben Werte. Die hier vorgestellten Überlegungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß der Haftfaktor des aufgedampften Materials konstant bleibt, also unabhängig von der Schichtdicke ist.

#### **Die Struktur der Oberfläche**

Die Struktur der hier vorgestellten Proben wurde im wesentlichen durch die Temperaturbehandlung der Proben beziehungsweise durch geeignete Temperaturwahl während des Aufdampfprozesses beeinflusst. Überprüft wurde die Struktur der Oberfläche durch die Beobachtung des Beugungsmusters von niederenergetischen Elektronen an der Oberfläche (LEED) mit einem 4-Gitter-LEED-System. Um eine Orientierung der Kristalle auch außerhalb der Vakuumkammer vornehmen zu können, wurden zusätzlich Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlung an den Kristallen vorgenommen.

#### **Die Magnetisierung der Probe**

Um magnetische Eigenschaften untersuchen zu können, muß der jeweiligen Probe eine magnetische Vorzugsrichtung aufgeprägt werden. Idealerweise sollte eine

Probe eindomänig vorliegen, dann kann eine Mittlung über Bereiche verschiedener Magnetisierungen während der Messung ausgeschlossen werden. Durch externe Magnetfelder kann immer eine eindomänige Magnetisierung erreicht werden. Oft können aber Kristalle und Schichtsysteme in Remanenz in Sättigung magnetisiert werden. Da man in diesen Fällen während einer Messung auf externe Magnetfelder verzichten kann, eignen sich solche Systeme besonders gut für APS.

Das Magnetisierungsverhalten der verschiedenen Proben wurde mit Hilfe des magneto-optischen Kerreffekts (MOKE) untersucht. Licht ändert bei Reflexion an einer magnetischen Oberfläche in Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens seine Polarisation (Gubanka 1993). Es wurde linear polarisiertes Licht an der Oberfläche reflektiert, und die Drehung der Polarisation des Lichts als Maß für die Magnetisierung der Oberfläche gemessen. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie sehr einfach bei einem in einer UHV-Kammer eingebauten Kristall anwendbar ist. Daneben wurde mit dem sogenannten Kerrmikroskop extra situm die räumliche Verteilung der Domänen in einer der untersuchten Proben, dem  $\text{FeNi}_3$ -Kristall, sichtbar gemacht.

# Kapitel 5

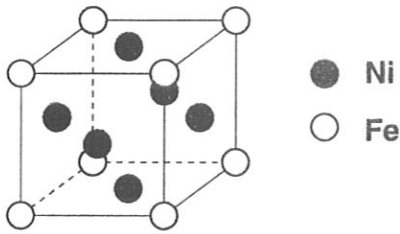
## FeNi<sub>3</sub>

### Die Legierung FeNi<sub>3</sub>

Die binären Fe–Ni–Legierungen sind sehr gut und umfangreich hinsichtlich ihrer Volumeneigenschaften untersucht worden. Schon sehr früh hat Charles Guillaume systematisch die verschiedenen mechanischen Eigenschaften der binären Fe–Ni–Legierungen bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und Herstellungen analysiert. Sein Ziel war, ein Material mit geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu finden. Mit Fe<sub>3</sub>Ni, dem sogenannten Invar, ist es ihm gelungen, eine Verbindung mit einem Ausdehnungskoeffizienten, der gegen Null geht, zu entdecken. Dafür erhielt er 1920 den Nobelpreis, gleichzeitig fand diese Legierung vielfache Anwendung in jeder Art von Präzisionsmechanik. Sie war sicher auch eine unverzichtbare Voraussetzung für den Aufschwung der Schweizer Uhrenindustrie jener Jahre. (Meyer 1978)

Eine weitere Legierung, FeNi<sub>3</sub>, das sogenannte Permalloy, hat sich ebenfalls als technologisch interessant erwiesen. Diese Legierung zeichnet sich durch eine geringe Koerzitivfeldstärke bei gleichzeitig hoher Permeabilität aus. Daher ist dieses Material gut geeignet für magnetische Abschirmungen oder für die Verwendung in induktiven Bauelementen. Die hohe Permeabilität läßt sich mit der sehr geringen magnetokristallinen Anisotropie dieser Legierung erklären. Reines Fe hat eine andere Anisotropie als reines Ni. Die Anisotropiekonstante  $K_1$ , die in erster Ordnung die Anisotropieenergie beschreibt, hat für Fe und Ni entgegengesetzte Vorzeichen und geht in der FeNi<sub>3</sub>–Legierung gerade gegen Null.

Wie sich herausgestellt hat, kann durch eine geeignete Temperaturbehandlung die Permeabilität der FeNi<sub>3</sub>–Legierung stark beeinflußt werden. Durch schnelles Abkühlen nach einer Wärmebehandlung wird eine sehr hohe Permeabilität der FeNi<sub>3</sub>–Legierung erreicht, wohingegen langsames Abkühlen zu einer geringen Permeabilität führt. Über eine Temperaturbehandlung können in diesem System gezielt Ordnung beziehungsweise Unordnung induziert werden. FeNi<sub>3</sub> kann in zwei verschiedenen Ordnungszuständen bezüglich seiner beiden Komponenten Fe und Ni vorliegen. Im geordneten Zustand sind die Fe–Atome auf den Eckpunkten des fcc–Gitters und die Ni–Atome an den Flächenmittelpunkten zu



**Abbildung 5.1:** Die Verteilung der Fe- und Ni-Atome auf die verschiedenen fcc-Gitterplätze in der FeNi<sub>3</sub>-Legierung im geordneten Zustand.

finden (Abb. 5.1). Im ungeordneten Zustand liegt weiter eine fcc-Gitterstruktur vor, aber die Fe- und Ni-Atome sind gleichmäßig über alle Gitterplätze verteilt. Der Phasenübergang zwischen geordneter und ungeordneter Phase findet zwischen 785 K und 770 K statt (Drijver et al. 1975). Der Phasenübergang von der ungeordneten in die geordnete Phase geht sehr langsam vonstatten, weshalb es möglich ist, durch schnelles Abkühlen die ungeordnete Phase auch bei tiefen Temperaturen zu beobachten.

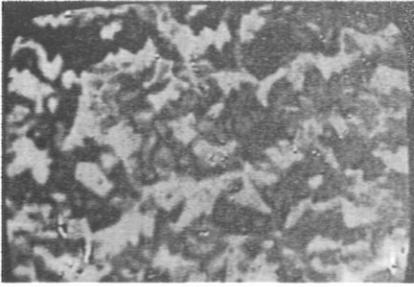
Der ferromagnetische Phasenübergang findet im FeNi<sub>3</sub>-Volumenkristall bei einer Temperatur von 863 K (Hansen und Anderko 1958) statt. Mamaev et al. (1987) berichten zusätzlich von einem ferromagnetischen Verhalten der FeNi<sub>3</sub>-(111)-Oberfläche mit einer erhöhten Curie-Temperatur von  $1050 \pm 20$  K.

### Die Kristallpräparation

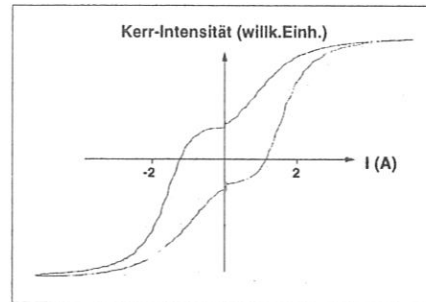
Um APS an einem FeNi<sub>3</sub>-Kristall zu machen, wurde wie bei Mamaev et al. (1987) die (111)-Oberfläche des Kristalls gewählt, um so unter anderem das von ihnen gefundene magnetische Verhalten dieser Oberfläche untersuchen zu können. Die Domänenstruktur der polierten (111)-Oberfläche wurde extra situm mit einem Kerrmikroskop untersucht. In Remanenz zeigt der Kristall eine komplizierte Domänenstruktur (siehe Abb. 5.2).

Um den Kristall auch während der Messungen in Sättigung magnetisieren zu können, wurde er auf einem Weicheisenjoch befestigt und mit einer Spule magnetisiert. Dazu wurde der Kristall in einen 5 mm breiten und 12 mm langen Streifen geschnitten und mit einem Tantalblech federnd auf das Weicheisenjoch gepreßt. Damit konnte ein guter thermischer und mechanischer Kontakt zwischen Kristall und Joch auch bei sehr stark variierenden Temperaturen bewerkstelligt werden. Die Magnetisierung des Kristalls erfolgt in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Durch die geschlossene Geometrie bei der Magnetisierung des Kristalls mit einem Weicheisenjoch gibt es nur kleine Streufelder vor der Probe, welche die Messungen beeinflussen können. Die Magnetfelder vor dem Kristall wurden ausgemessen, und es wurde abgeschätzt, daß die Spinrichtung der einfallenden Elektronen durch diese Streufelder um weniger als ein Grad gedreht wird. Die Magnetisierung des Kristalls wurde *in situ* mit MOKE-Untersuchungen bestimmt. Aus den gemessenen Hysteresekurven konnte auf eine Probenmagnetisierung in Sättigung bei angelegtem Feld geschlossen werden (Abb. 5.3).

Die Kristalloberfläche wurde durch Beschuß mit Ne-Ionen gereinigt. Die



**Abbildung 5.2:**  
Kermikroskopie-Aufnahme von  $\text{FeNi}_3$   
in Remanenz.



**Abbildung 5.3:**  
Magnetisierungskurve von  $\text{FeNi}_3$ .

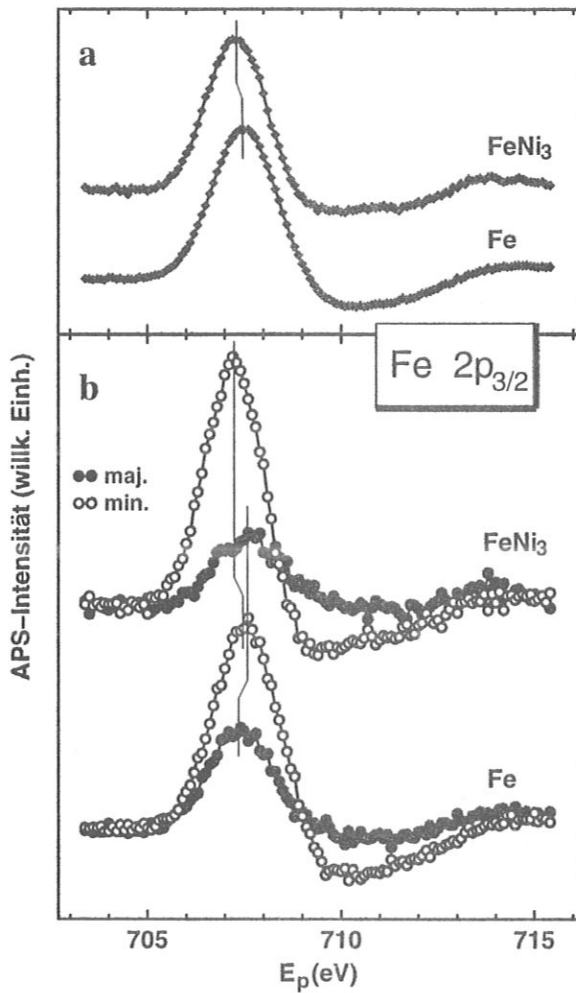
Ne-Ionen mit einer Energie von 900 eV wurden dabei nahezu senkrecht auf die Kristalloberfläche geschossen. Bei typischen Probenströmen von  $5 \mu\text{A}$  wurde die Probe jeweils 15 min gereinigt. Anschließend wurden die durch den Ne-Ionenbeschuss entstandenen Defekte durch Heizen der Probe auf eine Temperatur von 700 K über den Zeitraum von 1 min ausgeheilt. Ionenbeschuss und Heizen der Probe wurden abwechselnd so lange durchgeführt, bis mit AES und APS an der Oberfläche keine Verunreinigungen mehr nachweisbar waren. Anhand scharfer Reflexe in LEED-Untersuchungen konnte die gute kristalline Ordnung der gereinigten Oberfläche nachgewiesen werden.

## 5.1 Die Messung des APS-Signals von $\text{FeNi}_3$

### Das APS-Signal von $\text{FeNi}_3$ nahe dem magnetischen Grundzustand

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Fe und Ni in der Legierung  $\text{FeNi}_3$  wurde eine möglichst tiefe Temperatur gewählt, um so dem magnetischen Grundzustand nahe zu kommen. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff konnte die Probe während der Messung auf eine Temperatur von 100 K gebracht werden. Der Probenstrom und die Magnetisierungsspule wirkten dabei noch als merkliche Wärmequellen. Eine Temperatur von 100 K entspricht einer reduzierten Temperatur  $T/T_C = 0,116$ , woraus abgeschätzt werden kann, daß bei dieser Temperatur mehr als 95 % der Sättigungsmagnetisierung für  $T = 0$  erreicht ist.

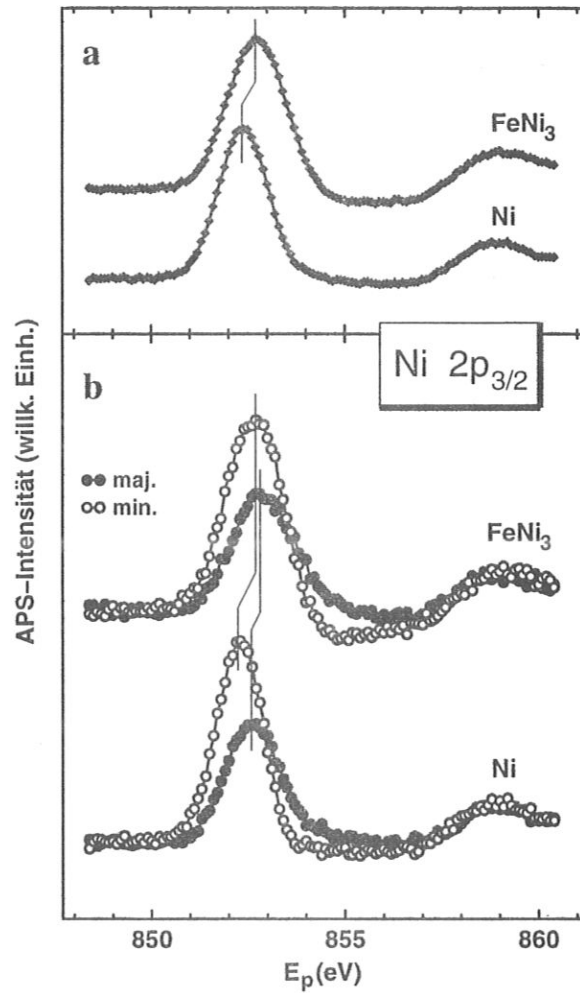
APS wurde bei Probenströmen zwischen 30 und  $60 \mu\text{A}$  durchgeführt. Die Energie wurde mit einer Amplitude von 2 eV Peak-zu-Peak moduliert. Bei dieser Amplitude kommt es bei dem hier gewählten experimentellen Aufbau gerade zu keiner durch eine Modulation verursachten Verbreiterung der Fe und Ni  $2p_{3/2}$ -Linie ( $L_{III}$ ). Da Vonbank (1992) für spinaufgelöste APS der Fe und Ni  $2p_{3/2}$ -Linie an einem reinen Fe- und Ni-Einkristall denselben experimentellen



**Abbildung 5.4:** Vergleich der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie mit APS in Fe und FeNi<sub>3</sub>: a) spinintegrierte APS-Spektren, b) spinaufgelöste APS-Spektren.

Aufbau benutzt hat, ist sichergestellt, daß die hier gemachten Messungen an der Legierung mit den Messungen an den reinen Materialien direkt vergleichbar sind.

Die gewonnenen Ergebnisse für die Anregung des 2p<sub>3/2</sub>-Niveaus sind für Fe in Abb. 5.4 und für Ni in Abb. 5.5 dargestellt. In Teil a ist jeweils das Spektrum spingemittelt und in Teil b spinaufgelöst dargestellt. Um einen Vergleich zwischen Legierung und reinem Metall zu erleichtern, wurde das jeweils entsprechende, von Vonbank (1992) an reinem Metall gemessene APS-Spektrum mit eingezeichnet.

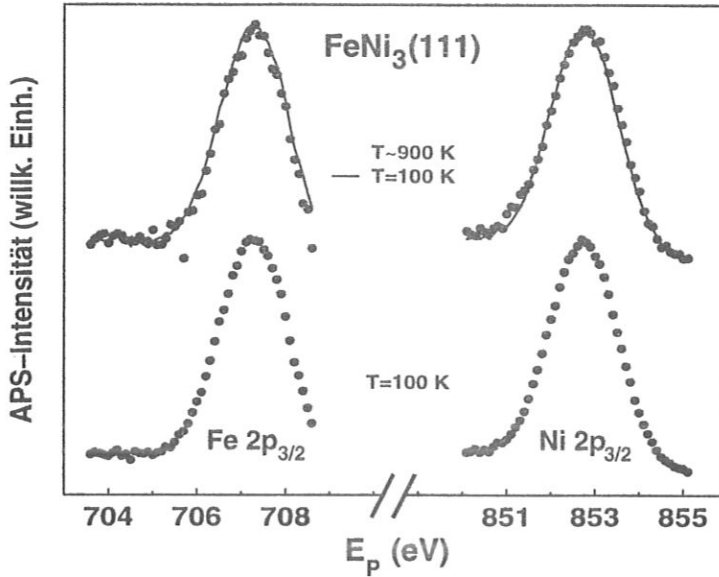


**Abbildung 5.5:** Vergleich der Ni 2p<sub>3/2</sub>-Linie mit APS in Ni und FeNi<sub>3</sub>: a) spinintegrierte APS-Spektren, b) spinaufgelöste APS-Spektren.

### Die Messung des temperaturabhängigen APS-Signals von FeNi<sub>3</sub>

Im Experiment war es möglich, die Temperatur der Probe kontinuierlich zwischen 100 K und 1100 K ( $0,116 \leq T/T_C \leq 1,275$ ) zu variieren. Damit konnte einerseits das System nahe dem magnetischen Grundzustand spektroskopiert werden, andererseits erreichte man Temperaturen, die deutlich höher sind als die Curie-Temperatur des Volumens. Eine Erhöhung der Curie-Temperatur der Oberfläche könnte damit zuverlässig nachgewiesen werden.

Bei den Hochtemperaturmessungen wurde der Kristall durch eine Elektronenstoßheizung auf der entsprechenden Temperatur gehalten. Aus einem W-Filament wurden Elektronen emittiert und auf Weicheisenjoch, Halterung und Kristall beschleunigt, um diese Teile homogen zu erwärmen. Für die Erzeugung der hohen Temperaturen sind Emissionsströme von einigen mA nötig. Die Hei-



**Abbildung 5.6:** Temperaturabhängige spinintegrierte APS-Spektren der Fe und Ni  $2p_{3/2}$ -Linie von FeNi<sub>3</sub>.

zung stellt deshalb eine erhebliche Quelle für weiche Röntgenstrahlung dar. Sie muß daher sorgfältig abgeschirmt werden, um das eigentliche APS-Signal, das mit dem nur einige  $\mu\text{A}$  starken Strahl der polarisierten Elektronen erzeugt wird, nicht völlig zu verdecken.

Die Temperatur des Kristalls wurde durch ein Ni-CrNi-Thermoelement gemessen, das direkt am Kristall befestigt wurde. Damit ließ sich die Temperatur der Probe auf fünf Grad genau ermitteln.

Vor temperaturabhängigen Messungen wurde die Kristalloberfläche wie üblich gereinigt, bis im AES-Signal keine Verunreinigungen mehr beobachtet wurden. Nach APS bei Raumtemperatur oder bei tieferen Temperaturen wurden auch nach längerer Meßzeit nur geringe Mengen an C und O an der Oberfläche nachgewiesen. Bei Temperaturen über der Curie-Temperatur wurde eine starke Diffusion von S an die Oberfläche beobachtet. Um die S-Konzentration gering zu halten, wurde deshalb jeweils nur kurz bei hohen Temperaturen gemessen.

Zunächst wurde untersucht, ob die APS-Linienform bei Änderung der Temperatur variiert. Wie aus Abb. 5.6 ersichtlich wird, ist die Form des Fe- und des Ni-Spektrums der  $2p_{3/2}$ -Linie bei APS ohne Spinauflösung temperaturunabhängig. Das heißt, daß sich bei Erhöhung der Temperatur nur die APS-Spinasymmetrie verändert, die bei der Curie-Temperatur des Volumens oder der Oberfläche auf Null zurückgeht.

Um die Meßzeit gering zu halten, wurde das spinabhängige APS-Signal nur direkt im Peakmaximum bestimmt. Mit einer weiteren Messung wurde die Lage des Untergrunds überprüft und daraus die Asymmetrie bestimmt. Zusätzlich



wurde bei diesen Messungen auch die Modulationsamplitude auf 3,7 eV erhöht, um eine bessere Meßstatistik zu erhalten. Die Erhöhung der Modulationsamplitude bewirkt wegen der damit einhergehenden Linienverbreiterung eine systematische Reduktion der gemessenen APS-Asymmetrie um ca. 5 %, die entsprechend korrigiert wurde.

Die Asymmetrie wurde während einer stufenweisen Erhöhung der Temperatur in kurz gewählten Zyklen gemessen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde die Temperatur wieder stufenweise erniedrigt und dabei ebenfalls die Spinasymmetrie ermittelt. Ein Vergleich der Daten zwischen dem Meßzyklus bei steigender und bei fallender Temperatur erlaubte Rückschlüsse darauf, inwieweit Verunreinigungen, die während der Hochtemperaturphase auf die Oberfläche gelangt sind, die APS-Spinasymmetrie beeinflussen. Um aussagekräftige Daten zu erhalten, mußte der hier beschriebene Zyklus mehrfach gemessen werden. Im Rahmen der Fehler konnte keine Veränderung der Spinasymmetrie zwischen Messungen bei steigender und bei fallender Temperatur weder in der Fe noch in der Ni APS-Linie beobachtet werden. Es wurde also kein Einfluß von Verunreinigungen auf die Spinasymmetrie festgestellt. AES nach einem hier beschriebenen Temperaturzyklus ergab eine Verunreinigungskonzentration von weniger als 7 % S an der Oberfläche.

## 5.2 Die DOS und das APS-Signal von FeNi<sub>3</sub>

In diesem Abschnitt wird es zum einen darum gehen, die APS-Linienform zu verstehen. Zum anderen soll der Zusammenhang zwischen APS-Linienposition und Core-Niveau-Bindungsenergie diskutiert werden. Bisher wurde eine systematische Abweichung zwischen mit APS und mit XPS bestimmten Core-Niveau-Bindungsenergien beobachtet (Webb und Willams 1974; Fukuda et al. 1977; Jach und Powell 1981; Anderson et al. 1982). Es wird zu klären sein, ob mit spinaufgelösten Messungen der APS-Linien ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden elektronischen Struktur des Festkörpers zu erlangen ist und ob damit auch der Unterschied zwischen XPS- und APS-Ergebnissen erklärt werden kann.

Zunächst sollen die Unterschiede, die APS an verschiedenen zusammengesetzten Metallen liefert, diskutiert werden. Es wird dazu die spinintegrierte APS-Linie für die Anregung des  $2p_{3/2}$ -Niveaus von Fe und Ni betrachtet. Verglichen werden die Spektren gemessen an den reinen Elementen mit Ergebnissen, die bei der Messung der jeweiligen APS-Linie in der FeNi<sub>3</sub>-Legierung entstanden sind. Der direkte Vergleich ist in Abb. 5.4 a und Abb. 5.5 a zu sehen. Es zeigt sich, daß die Ni-Linie in der Legierung im Vergleich zu Messungen an reinem Ni um 0,35 eV zu höheren Energien verschoben wird. Dagegen wird die Fe-Linie in der Legierung im Vergleich zur Linie in reinem Fe um nur 0,15 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Daneben ändert sich die Linienform der

APS-Spektren geringfügig. Die Fe-Linie ist in der Legierung schmaler als im reinen Material, wohingegen die Ni-Linie in der Legierung breiter ist.

Dieses Verhalten stimmt mit den von Wandelt und Ertl (1976) berichteten Beobachtungen für APS ohne Spinauflösung an Fe, Ni und FeNi<sub>3</sub> überein. Chourasia und Chopra (1988) berichten von APS-Ergebnissen, die mit den hier vorgestellten Daten nicht in Einklang sind. Auch bei Messungen an Tb beobachteten Chopra et al. (1981) APS-Spektren, die mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten (siehe Kap. 6.2) oder bei Harte und Szczepanek (1978) beschriebenen APS-Untersuchungen weder in der Linienform noch in der Linienposition übereinstimmen.

Wandelt und Ertl (1976) haben aus den APS-Spektren die Core-Niveau-Bindungsenergien der  $2p_{3/2}$ -Niveaus bestimmt. Sie haben dazu, ausgehend von der ersten Anstiegsflanke im APS-Spektrum, auf die Schwellenenergie extrapoliert. Diese Vorgehensweise ist bei der Annahme einer hohen und im Bereich der Fermi-Energie konstanten DOS bei gleichzeitiger geringer Änderung der Übergangsmatrixelemente gerechtfertigt. Die aus der Extrapolation gewonnene, als Core-Niveau-Änderung interpretierte Verschiebung zwischen reinem Metall und Legierung stimmt mit den Werten überein, die man aus einer Bestimmung der Lage der Peakmaxima erhält.

Die Erklärung dieser Ergebnisse ist schwierig. Eine einfache Interpretation der Verschiebungen basierend auf einem Ladungstransfer zwischen Fe- und Ni-Atomen in der Legierung und einer damit verbundenen Verschiebung der Core-Niveaus scheidet aus. Denn ein Ladungstransfer sollte die Ladung der Fe-Atome in der Legierung drei mal mehr ändern als die der Ni-Atome. Damit müßten auch die Verschiebungen der Fe Core-Niveaus deutlich größer sein als die der Ni Core-Niveaus. Die Verschiebungen wurden deshalb auf eine Reorientierung der elektronischen Struktur zurückgeführt, die aufgrund der gefundenen Meßwerte vor allem die Ni-Atome in der Legierung betreffen sollte. (Wandelt und Ertl 1976)

Im Gegensatz zu den nur kleinen Veränderungen der Linienform und der Linienposition beim Vergleich der spinintegrierten APS-Linien zeigt der Vergleich von spinaufgelöster APS (Abb. 5.4 b und Abb. 5.5 b) ausgeprägte Unterschiede zwischen den Ergebnissen am reinen Metall und den Ergebnissen an der Legierung. Die Fe APS-Linie hat in der Legierung im Vergleich zum reinen Element eine etwa doppelt so große Spinasymmetrie. Sie beträgt in FeNi<sub>3</sub> -55 %, wohingegen sie im reinen Fe nur -33 % hat.

Auch in der Spinasymmetrie der Ni-Linie wird eine allerdings etwas kleinere Änderung, eine Reduktion der Asymmetrie von -26 % auf -24 %, zwischen reinem Metall und Legierung beobachtet.

Nicht nur die Asymmetrie, sondern auch die spinaufgelösten Peakformen zeigen Unterschiede bei einem Vergleich zwischen Ergebnissen am reinen Metall und an der Legierung. So kommt es zum Beispiel zu einer Verschiebung zwischen

Majoritäts- und Minoritätspeakposition in reinem Fe, die in der Legierung gerade die umgekehrte Signatur aufweist.

Insgesamt beobachtet man in den spinaufgelösten Messungen deutlich stärkere Unterschiede als bei Messungen ohne Spinauflösung. Insbesondere zeigt sich, daß die Unterschiede zwischen reinem Metall und Legierung für die in der Legierung eine stärkere Änderung ihrer Umgebung erfahrenden Fe-Atome ausgeprägter sind als für die Ni-Atome.

### Die Beschreibung des APS-Signals im Selbstfaltungsmodell

Die einfachste Beschreibung eines APS-Prozesses basiert auf einem Selbstfaltungsmodell. Es wird dabei angenommen, daß es keine Korrelationseffekte zwischen den beiden angeregten Elektronen gibt. In einem solchen Modell ist die Anregungswahrscheinlichkeit  $P(E)_\sigma$  gegeben durch die unbesetzte DOS  $n_{l\sigma}(E)$ , die das angeregte Elektron sieht, durch die unbesetzte DOS  $n_{l'\sigma'}(E')$ , die das einfallende Elektron verspürt, und durch ein Übergangsmatrixelement  $W_{l\sigma,l'\sigma'}(E, E')$  für eine derartige Anregung. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung kann die Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  geschrieben werden als:

$$P(E)_\sigma = \int_0^E dE' \sum_{l,l'\sigma'} n_{l\sigma}(E') \cdot n_{l'\sigma'}(E - E') \cdot W_{l\sigma,l'\sigma'}(E', E - E') \quad (5.1)$$

Im wesentlichen wird der APS-Prozeß also durch eine Selbstfaltung der lokalen spinabhängigen DOS beschrieben. Um einen Vergleich mit dem Experiment vornehmen zu können, muß noch die aus Gleichung 5.1 gegebene Übergangswahrscheinlichkeit differenziert werden. Die Ableitung entspricht gerade dem im Experiment vorgenommenen Lock-In-Meßprozeß. Zusätzlich müssen auch Verbreiterungsmechanismen, die durch die endliche Lebensdauer der Core-Niveau-Zustände und der angeregten Bandzustände entstehen, sowie die durch die Messung verursachten Verbreiterungen berücksichtigt werden.

Zunächst wurde unter der vereinfachenden Annahme konstanter und energieunabhängiger Übergangsmatrixelemente eine Beschreibung des APS-Prozesses vorgenommen (Park und Houston 1973; Dose et al. 1984). Es wurde auch versucht, spinaufgelöste Messungen an reinem Fe damit zu beschreiben (Kirschner 1984). Das Verfahren wurde schließlich zur Beschreibung des spinaufgelösten APS-Signals von Ni herangezogen. Dabei hat sich herausgestellt, daß diese Beschreibung des APS-Signals zwar gut die Form der Linie wiedergibt, aber das Intensitätsverhältnis zwischen Minoritäts- und Majoritätskanal, also die Spinasymmetrie, sehr überhöht dargestellt wird. (Ertl et al. 1993)

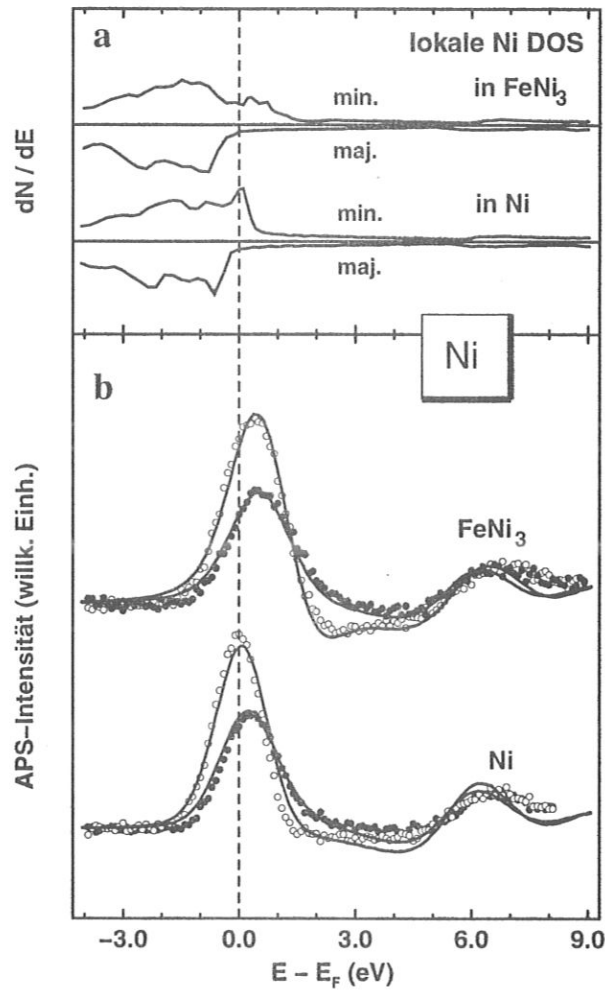
Das heißt, mit konstanten Matrixelementen erhält man im allgemeinen deutlich zu große Asymmetriewerte. Ein Vergleich derart berechneter APS-Spektren von Fe und Ni mit FeNi<sub>3</sub> zeigt aber, daß zumindest das tendenzielle Verhalten richtig wiedergegeben wird. So erhält man bei konstanten Matrixelementen für

die Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie in FeNi<sub>3</sub> eine etwa doppelt so große Asymmetrie wie für die Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie in reinem Fe.

Um eine bessere Beschreibung der experimentellen Daten zu erreichen, wurden die Matrixelemente in einem nächsten Schritt als zwar energieunabhängig, aber drehimpulsabhängig angenommen und durch eine Anpassung an die experimentellen Werte durch eine Minimierung des mittleren Fehlerquadrats bestimmt. Mit den daraus erhaltenen Matrixelementen läßt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen. Darüberhinaus stimmen die derart bestimmten Matrixelemente im Rahmen des Fehlers mit Werten überein, die mit einem vergleichbaren Verfahren aus AES gewonnen wurden (Ertl et al. 1993; Vonbank 1992). Überträgt man die in den reinen Elementen gewonnenen Matrixelemente auf die FeNi<sub>3</sub>-Legierung, so werden die experimentell gefundenen Spektren, und die damit verbundenen Spinasymmetrien sowohl von Fe als auch von Ni in FeNi<sub>3</sub>, gut beschrieben.

Bei dieser Vorgehensweise werden die Matrixelemente als Fitparameter verwendet. Unter Berücksichtigung der möglichen Drehimpulse und Spinkombinationen ergeben sich 21 freie Parameter, die aber wegen der zum Teil kleinen DOS keinen wesentlichen Beitrag zum Ergebnis liefern (Ertl et al. 1993). Durch die Übertragung der Matrixelemente von reinem Fe und Ni auf die Legierung konnten auch die gemessenen Veränderungen in der Spinasymmetrie gut vorhergesagt werden. Dies bedeutet, daß sich einerseits die hier bestimmten Matrixelemente in der Legierung kaum geändert haben und daß andererseits das Verfahren in diesem Fall eine gewisse Vorhersagekraft besitzt. Aufgrund der großen Anzahl von freien Parametern ist die Aussagekraft eines solchen Modells aber beschränkt. Es wird mit der Änderung der Energie eine Änderung der Wellenfunktion, und damit einhergehend eine Abhängigkeit der Übergangsmatrixelemente von der Energie erwartet. Es muß deshalb untersucht werden, ob in dem hier betrachteten Energiebereich die Matrixelemente als konstant angenommen werden dürfen.

Ebert und Popescu (1997) haben einen Formalismus zur Berechnung der energieabhängigen Matrixelemente vorgestellt. Dabei handelt es sich um eine Erweiterung des von Hörmandinger et al. (1988) entwickelten Verfahrens zur Berechnung von Auger-Prozessen. Der Auger-Prozeß ist dem APS-Prozeß nahe verwandt. Die Zeitumkehrung eines Auger-Prozesses entspricht gerade einer APS-Anregung, mit dem einzigen Unterschied, daß die beiden Elektronen im Anfangszustand der Auger-Anregung aus besetzten Bändern, also aus Bändern unterhalb der Fermi-Energie stammen, während die entsprechenden Endzustände im APS-Prozeß über der Fermi-Energie zu finden sind. Im Rahmen dieser Theorie wurden die zu erwartenden Spektren für Fe und Ni (Ebert und Popescu 1997) und für FeNi<sub>3</sub> (Reinmuth et al. 1997) berechnet. Die Matrixelemente variieren in den hier relevanten Energiebereichen bis zu einem Faktor fünf. Die große Energieabhängigkeit der Matrixelemente zeigt, daß die Annahme von energie-

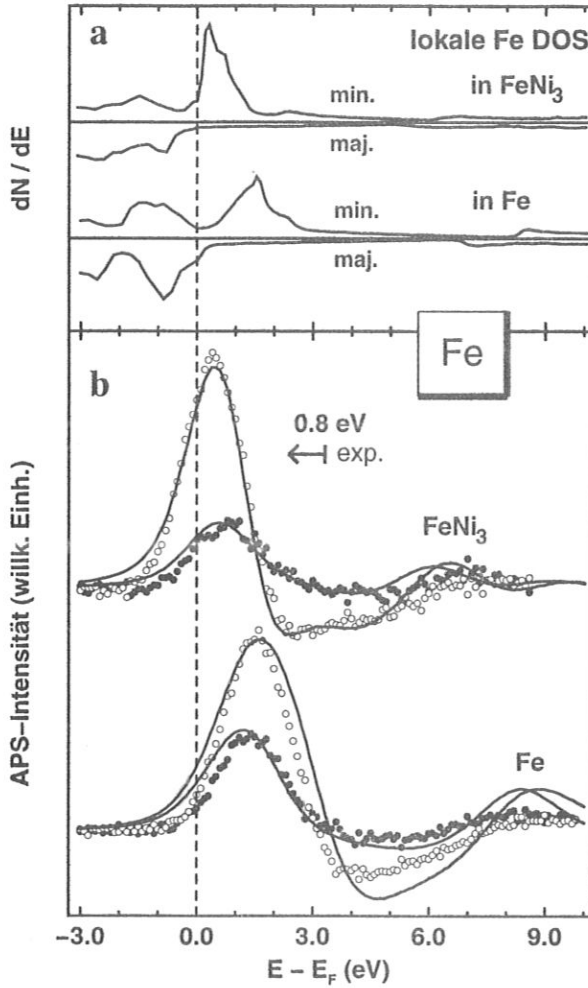


**Abbildung 5.7:** Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Ni  $2p_{3/2}$ -Linie in Ni und  $\text{FeNi}_3$ : a) gerechnete lokale Ni-DOS in  $\text{FeNi}_3$  und Ni, b) Vergleich zwischen Ergebnissen eines Selbstfaltungsmodells und experimentellen Daten.

unabhängigen Matrixelementen für diese Experimente nicht gerechtfertigt ist.

Die mit dieser Methode berechneten APS-Spektren sind in Abb. 5.7 b und Abb. 5.8 b dargestellt. Die endliche Lebensdauer der verschiedenen Zustände und eine begrenzte experimentelle Energieauflösung wurden wie bei Ertl et al. (1993) durch eine Verbreiterung der gerechneten Spektren berücksichtigt.

Dem Selbstfaltungsmodell wurden DOS zugrundegelegt, die mit der Korringa-Kohn-Rostoker-Methode und LSDFT-Rechnungen bestimmt wurden (Reinmuth et al. 1997). Die so erhaltenen DOS sind in Abb. 5.7 a und Abb. 5.8 a zu sehen. Die Selbstfaltung der DOS ist bezüglich der Fermi-Energie berechnet. Es wäre auch eine direkte Darstellung bezüglich der Bindungsenergie der Core-Niveaus möglich. Allerdings wird die Core-Niveau-Lage bei den hier verwend-



**Abbildung 5.8:** Vergleich zwischen Theorie und Experiment der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie in Fe und FeNi<sub>3</sub>: a) gerechnete lokale Fe-DOS in FeNi<sub>3</sub> und Fe, b) Vergleich zwischen Ergebnissen eines Selbstfaltungsmodells und experimentellen Daten.

ten Rechnungen nicht korrekt wiedergegeben. Systematische Fehler von 3 bis 5 % sind die üblichen Abweichungen. Ein direkter Vergleich mit dem Experiment wäre so nicht sehr aussagekräftig. Deshalb wurden die Selbstfaltungsspektren bezüglich der Fermi-Energie berechnet und die experimentellen Daten in ihrer Energieskala so verschoben, bis sie optimal mit den gerechneten Spektren übereinstimmen.

Ein Vergleich zwischen gerechneten und gemessenen APS-Spektren ist in Abb. 5.7 b und Abb. 5.8 b zu sehen. Wie aus den Abbildungen hervorgeht, erreicht man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Es wird sowohl die Form als auch die Asymmetrie der gemessenen Spektren korrekt wiedergegeben. Selbst feinere Merkmale, wie Unterschiede in der Peak-

position zwischen Majoritäts- und Minoritätskanal, sind zu erkennen.

Aus den gerechneten DOS geht hervor, wie reines Metall und Legierung sich unterscheiden und wie sich dadurch die APS-Spektren ändern. In Ni ändert sich die Majoritäts-DOS kaum, wohingegen die Minoritäts-DOS aufgrund der Hybridisierung mit den d-Zuständen der Fe-Atome in der Legierung eine Verbreiterung und eine Verschiebung der Minoritätszustände zu höheren Energien bewirkt. Diese Verschiebung und Verbreiterung überträgt sich auf das APS-Spektrum.

Die unbesetzten DOS von reinem Fe und Fe in der Legierung zeigen ebenfalls große Unterschiede. Die Hybridisierung zwischen den Fe- und Ni-Atomen bewirkt, daß ein nennenswerter Teil der Majoritätszustände, die in reinem Fe noch über der Fermi-Energie liegen, unter die Fermi-Energie geschoben werden. Dieses erklärt, warum die Fe-Linie in der Legierung eine wesentlich größere Spinasymmetrie als im reinen Metall aufweist. Die Intensität des APS-Majoritätspeaks muß mit einer Verringerung der Zustände, in die gestreut werden kann, ebenfalls verringert sein.

Neben dieser Veränderung der Spinasymmetrie bewirkt die Hybridisierung in der Legierung auch eine starke Verschiebung der Minoritätszustände zur Fermi-Energie. Außerdem wird die Verteilung der Minoritäts-d-Zustände, die in diesem Energiebereich den wesentlichen Beitrag zur DOS liefern, schmaler. Eine Verringerung der Breite der APS-Linie wird sowohl im Experiment beobachtet als auch in der Rechnung vorhergesagt. Dagegen kann eine so starke Verschiebung der Lage des APS-Peaks der Fe-Linie, wie sie aus der Rechnung erwartet wird, nicht beobachtet werden.

### Bestimmung der Core-Niveau-Bindungsenergien

Die Diskrepanz zwischen Verschiebungen, die in der Berechnung der APS-Spektren auftauchen, im Experiment aber nicht beobachtet werden, liegt in den Energieskalen begründet, bezüglich derer die Spektren betrachtet werden. Die gerechneten Spektren sind bezüglich der Fermi-Energie dargestellt, während die experimentellen Spektren bezüglich der Anregungsenergie gemessen wurden. Die Differenz zwischen den beiden Energieskalen entspricht gerade der Core-Niveau-Bindungsenergie des jeweils spektrokopierten Niveaus. Das heißt aber, daß eine Verschiebung, die in der Rechnung bezüglich der Fermi-Energie gefunden wird, im Experiment aber nicht zu sehen ist, auf eine Core-Niveau-Verschiebung zurückgeführt werden kann. Bei einer Core-Niveau-Verschiebung von 0,8 eV des Fe 2p<sub>3/2</sub>-Niveaus zwischen reinem Fe und FeNi<sub>3</sub> erreicht man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Ni 2p<sub>3/2</sub>-Linie zeigt im Experiment und in der Rechnung die gleiche Verschiebung zwischen reinem Ni und Legierung. Hier kann also keine Core-Niveau-Verschiebung festgestellt werden.

Es sei daran erinnert, daß bei der Bestimmung von Core-Niveau-Verschie-

bungen rein aus den experimentellen Spektren, sei es über die Lage der Peakmaxima oder aus der Anstiegsflanke, eine Verschiebung der Ni Core-Niveaus beobachtet wird. Bei solchen Auswertungen wird angenommen, daß die DOS an der Fermi-Energie hoch ist und sich nicht ändert. Wie sich in diesem Beispiel gezeigt hat, ist das eine zu starke Vereinfachung der Verhältnisse. Will man Core-Niveau-Verschiebungen untersuchen, so ist eine genaue Analyse der APS-Linienform über DOS-Rechnungen und Selbstfaltungsmodell nötig. Erst wenn man die APS-Linienform korrekt beschreiben kann, ist es möglich, sauber zwischen Core-Niveau-Verschiebungen und Linienverschiebungen aufgrund von Veränderungen in der DOS zu trennen. Mit einer solchen Linienformanalyse ist es nicht nur möglich, Core-Niveau-Verschiebungen zu spektroskopieren, sondern auch Core-Niveau-Bindungsenergien absolute zu bestimmen. Die Genauigkeit einer solchen Bestimmung hängt im wesentlichen von der Qualität der berechneten APS-Spektren ab. Wird, wie in den hier vorgestellten Beispielen, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht, so kann von einer hohen Zuverlässigkeit der gefundenen Werte ausgegangen werden. Insbesondere die gute Übereinstimmung der spinaufgelösten Messungen in beiden Spinkanälen mit den aus einer parameterfreien Theorie bestimmten Spektren untermauert diese Zuverlässigkeit.

Die mit der hier beschriebenen Analyse bestimmten  $2p_{3/2}$ -Core-Niveau-Bindungsenergien liegen mit  $706,1 \pm 0,2$  eV für reines Fe und  $852,3 \pm 0,2$  eV für reines Ni sehr nahe an den mit XPS bestimmten Werten von 706,6 eV für Fe und 852,6 eV für Ni (Fuggle und Martensson 1980). Ein kleiner Trend zu niedrigeren Energien bleibt bestehen. Die großen Unterschiede früherer Untersuchungen zwischen APS und XPS können auf die unzureichende Linienformanalyse und damit auf eine unsichere Schwellenenergiebestimmung zurückgeführt werden.

Zuletzt sei hier noch erwähnt, daß die Bandstrukturrechnungen zwar die absoluten Core-Niveau-Bindungsenergien nur mit großen Fehlern bestimmen, aber relative Core-Niveau-Verschiebungen auch aus Rechnungen zuverlässig vorhergesagt werden können. So sagt die Rechnung eine Verschiebung der Core-Niveaus von +0,08 eV für Ni und von +0,65 eV für Fe zwischen reinem Metall und Legierung vorher. Im Rahmen des experimentellen Fehlers stimmen die gefundenen Verschiebungen in Rechnung und Experiment überein.

### 5.3 Das temperaturabhängige Verhalten der FeNi<sub>3</sub>-Oberfläche

In Abschn. 5.1 wurde gezeigt, daß das spinintegrierte APS-Signal von FeNi<sub>3</sub> temperaturunabhängig ist. Einzig die Spin-Asymmetrie des APS-Signals der  $2p_{3/2}$ -Linie sowohl von Fe als auch von Ni nimmt mit der Temperatur ab. Die Asymmetrie des APS-Signals gibt in erster Linie die magnetischen Eigenschaften der Probe wieder.



Aus Mößbauer-Experimenten (Drijver et al. 1975) ist aber bekannt, daß auch die Änderung der Ordnung im Kristall Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften hat. Deshalb soll untersucht werden, ob aus der Messung der Spinasymmetrie Informationen über den Ordnungszustand der Oberfläche des FeNi<sub>3</sub>-Kristalls gewonnen werden können.

Des weiteren wird das Temperaturverhalten der (111)-Oberfläche von FeNi<sub>3</sub> hinsichtlich einer erhöhten Curie-Temperatur untersucht, wie sie Mamaev et al. (1987) beobachtet haben. Dabei wird als erstes der Zusammenhang zwischen dem APS-Asymmetriesignal von Fe und Ni und der Magnetisierung der Probe bestimmt.

### 5.3.1 Die Ordnung der FeNi<sub>3</sub>(111)-Oberfläche

Wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, kann FeNi<sub>3</sub> in dem hier betrachteten Temperaturintervall in zwei verschiedenen Ordnungszuständen vorliegen. Der Phasenübergang zwischen geordneter und ungeordneter Phase findet zwischen 785 K und 770 K statt. Der Phasenübergang in die geordnete Phase geht im Volumenkristall sehr langsam vonstatten. Selbst bei Abkühlraten von nur 2 K/Tag wird noch ein Hystereseverhalten beobachtet (Drijver et al. 1975). Deshalb kann durch schnelles Abkühlen die Unordnung im Kristall bei niedrigen Temperaturen erhalten werden. Eine gute Ordnung im Kristall erhält man, wenn der Kristall entweder sehr langsam abgekühlt wird oder wenn er 100 Stunden oder mehr knapp unterhalb der Phasenübergangstemperatur gehalten wird.

Der Phasenübergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand in der FeNi<sub>3</sub>-Legierung ist experimentell schwer zu beobachten. Seine Existenz wurde zwar schon früh vermutet (Dahl 1936), aber erst Leench und Sykes (1939) konnten ihn durch Beobachtung der spezifischen Wärme und der Beugung von Röntgenstrahlung sowie mit magnetischen Messungen nachweisen. Jede Art von Streuexperimenten hat wegen der großen Ähnlichkeit der beiden Elemente mit den nur wenig unterschiedlichen Streuwahrscheinlichkeiten zu kämpfen. Methoden wie Mößbauer-Spektroskopie, also Methoden, die auf die Nahordnung empfindlich sind, eignen sich deshalb besser für solche Untersuchungen.

Da der APS-Prozeß ebenfalls empfindlich auf die Nahordnung in einem Kristall ist, soll überprüft werden, ob APS Informationen über den Ordnungszustand der FeNi<sub>3</sub>(111)-Oberfläche liefert. Aus dem Vergleich zwischen APS am reinen Metall und APS an der FeNi<sub>3</sub>-Legierung geht hervor, daß starke Änderungen der chemischen Umgebung sehr großen und vielfältigen Einfluß auf das APS-Signal haben. Die stärkste Änderung wurde in der Asymmetrie des Fe-Signals beobachtet, weshalb man auch beim Phasenübergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand am ehesten eine Veränderung in diesem Signal erwartet. Während ein Fe-Atom im geordneten Zustand in der FeNi<sub>3</sub>-Legierung nur Ni-Atome als nächste Nachbarn besitzt, sind im ungeordneten Zustand auch einige nächste Nachbarn Fe-Atome. Dadurch sollte die Fe-DOS

im ungeordneten Zustand nicht ganz so stark durch das Ni geprägt sein, und das APS-Signal von Fe sollte sich dem APS-Signal von reinem Fe annähern. Man erwartet also eine leichte Verringerung der Spinasymmetrie der Fe APS-Linie in ungeordnetem FeNi<sub>3</sub>.

Auch Rechnungen der DOS zeigen diesen Effekt (Popecsu 1996). Die Fe-DOS ändert sich, sie wird reinem Fe ähnlicher, und ein über ein Selbstfaltungsmodell bestimmtes APS-Spektrum zeigt einen leichten Rückgang der Asymmetrie. Da aber zur Berechnung der DOS im geordneten und im ungeordneten Zustand unterschiedliche Formalismen verwendet wurden, ist es schwierig, verlässliche Werte für das Verhalten der Spinasymmetrie anzugeben.

Die Bestimmung des genauen Ordnungsgrades der Oberfläche und des für APS relevanten oberflächennahen Bereichs ist schwierig. Es gibt bisher keine Untersuchung, die den Ordnungs- oder Unordnungszustand oder den Übergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand der FeNi<sub>3</sub>-Oberfläche nachweisen konnte. Es wurden deshalb die für die Ordnung des Volumens bekannten Präparationsmethoden auch für die Präparation des geordneten beziehungsweise des ungeordneten Zustands der Oberfläche angewandt. In den APS-Spektren gab es keinen Unterschied zwischen Messungen, die vom geordneten und vom ungeordneten Kristall stammten. Weder die Asymmetrie der Fe-Linie noch die der Ni-Linie der FeNi<sub>3</sub>-Oberfläche hat sich verändert.

Ein vergleichbares Ergebnis erhalten auch Hague et al. (1976). Sie haben mit XPS das Verhalten eines FeNi<sub>3</sub>-Kristalls untersucht, der im geordneten und im ungeordneten Volumenzustand präpariert wurde. Die Informationstiefe ihrer Messungen liegt in der gleichen Größenordnung wie die von APS. Sie haben mit XPS ebenfalls keinen Unterschied zwischen geordneter und ungeordneter Phase feststellen können.

Es gibt eine ganze Reihe von Gründen, die erklären können, warum an der Oberfläche keine Unterschiede zwischen geordnetem und ungeordnetem Zuständen gefunden werden.

- APS und XPS sind unempfindlich gegenüber Ordnungsphänomenen.
- Die Ordnung der Oberfläche findet zwar statt, sie wird aber durch die Reinigungsprozeduren vor APS und XPS zerstört.
- Eine Ordnung der Oberfläche findet gar nicht statt oder hat ganz andere Zeitkonstanten als im Volumen.

Der erste Punkt ist schwer zu beurteilen. Bisher wurde noch kein System mit einem Phasenübergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand an der Oberfläche entdeckt, das nicht gleichzeitig auch einem strukturellen Phasenübergang an der Oberfläche unterliegt. Wie die weitere Diskussion ergeben wird, gibt es sehr eng eingegrenzte Voraussetzungen, unter denen ein solcher

Phasenübergang beobachtbar ist. Die Zeitkonstante, mit der sich die Ordnung an der Oberfläche einstellt, spielt dabei die entscheidende Rolle.

Hat die Oberfläche ein mit dem Volumen vergleichbares, langsames Ordnungsverhalten, so wird sie während des Ordnungsprozesses verunreinigt. Durch das anschließende notwendige Reinigen der Oberfläche durch Ionenbeschuss wird die Ordnung wieder zerstört. Deswegen kann sie mit oberflächenempfindlichen Methoden nicht nachgewiesen werden. Es kann für Sputterraten, wie sie üblicherweise verwendet werden, abgeschätzt werden, daß mindestens jedes zweite Atom aus seiner ursprünglichen Lage versetzt wird (Eckstein 1983). Die Tiefe, in der die Versetzungen erzeugt werden, entspricht bei Beschuss mit Ne- oder Ar-Ionen mit einigen 100 eV Energie in etwa den typischen Informationstiefen von XPS und APS.

Vollzieht sich der Phasenübergang an der Oberfläche mit einer Zeitkonstante, die wesentlich schneller ist als die im Volumen, so kann der ungeordnete Zustand durch schnelles Abkühlen nicht mehr eingefroren werden. Allerdings sollte man dann noch Unterschiede direkt am Phasenübergang beobachten können. In den temperaturabhängigen Messungen wurde aber beim Phasenübergang zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand kein außergewöhnliches Verhalten festgestellt (siehe Abb. 5.9 und Abb. 5.10).

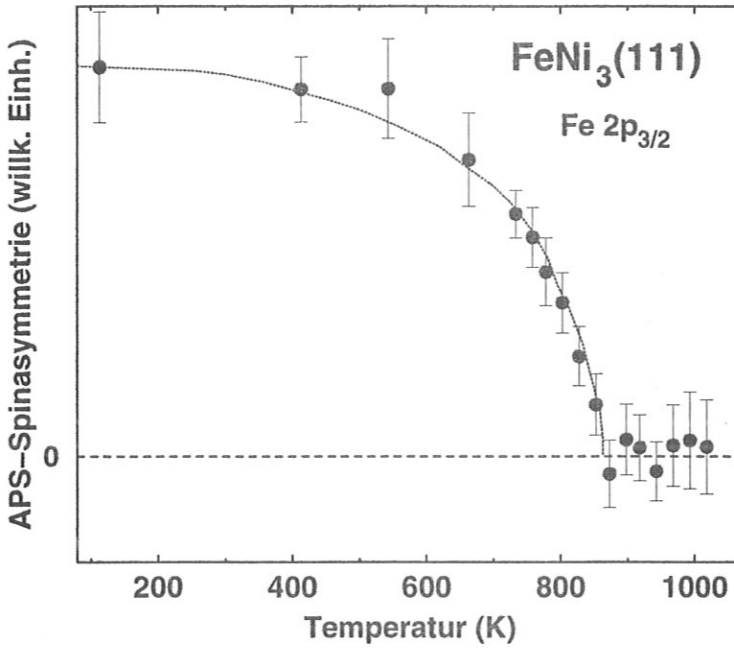
Wurde gezielt durch Beschuss der Oberfläche mit Ionen Unordnung im System erzeugt, so konnte eine Reduktion der Spinasymmetrie in der Fe-Linie von 5 % gefunden werden. Da aber gleichzeitig mit dem Ionenbeschuss auch eine starke Aufräuhung der Oberfläche und eine Störung der Kristallstruktur stattfindet, wie die Reduktion der Linie bei 714 eV gezeigt hat (siehe Abschn. 6.1.2), kann auch aus diesem Verhalten keine Aussage über den Ordnungszustand der Oberfläche gewonnen werden.

### 5.3.2 Der magnetische Phasenübergang der FeNi<sub>3</sub>-Oberfläche

Wie in Abschn. 5.1 beschrieben, wurde die Asymmetrie der APS-Linien temperaturabhängig gemessen. Das genaue Verhalten der Asymmetrie ist in Abb. 5.10 für die Ni 2p<sub>3/2</sub>-Linie und in Abb. 5.9 für die Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie zu sehen.

Gleichzeitig ist in den beiden Abbildungen die aus der Literatur (Wakelin und Yates 1953) entnommene Magnetisierungskurve eines FeNi<sub>3</sub>-Kristalls eingezeichnet. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung sowohl der Ni- als auch der Fe-Asymmetrie mit der Magnetisierungskurve. Das bedeutet aber auch ein gleiches Verhalten zwischen den magnetischen Unterkomponenten der Ni- und der Fe-Atome. Die aus den Asymmetriemessungen bestimmte Curie-Temperatur stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 863 K (Hansen und Anderko 1958) überein.

Die Beobachtung, daß Spinasymmetrie und Magnetisierung das gleiche Verhalten haben, also zueinander proportional sind, ist eine keineswegs triviale Tatsache. Die Asymmetrie kann, wie in Abschn. 5.2 gezeigt wurde, als Ableitung

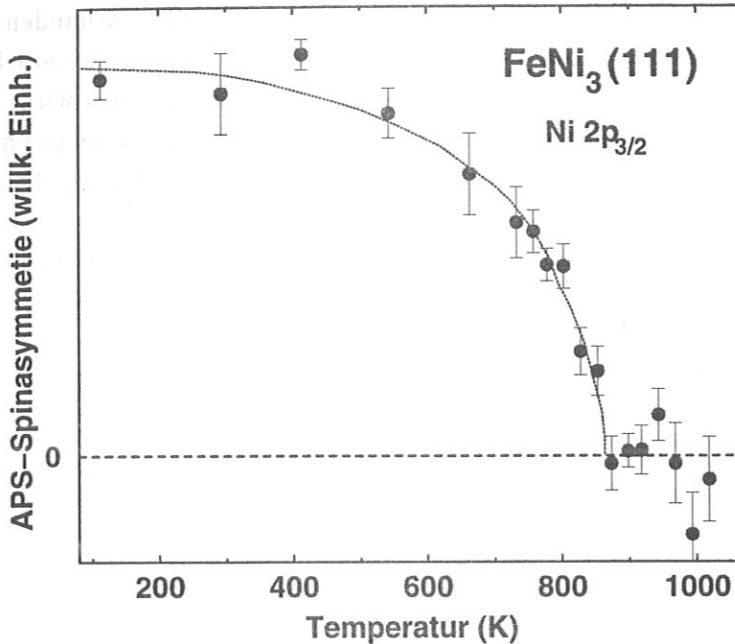


**Abbildung 5.9:** Temperaturabhängigkeit der Fe Spinasymmetrie in FeNi<sub>3</sub>. Durchgezogen ist die Magnetisierungskurve von FeNi<sub>3</sub> eingezeichnet (Wakelin und Yates 1953).

einer Selbstfaltung der DOS mit energie- und dreimpulsabhängigen Matrixelementen beschrieben werden. Aufgrund dieses nichtlinearen Zusammenhangs zwischen DOS und APS-Signal ist der lineare Zusammenhang zwischen dem Magnetisierungsverhalten und der Asymmetrie sowohl der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie als auch der Ni 2p<sub>3/2</sub>-Linie erstaunlich. Bisher konnte bei den Systemen Fe und Ni (Vonbank 1992) ebenfalls ein näherungsweise proportionaler Verlauf beider Größen gefunden werden.

Da die Asymmetriekurven so gut mit der Magnetisierungskurve, welche die magnetischen Eigenschaften des Volumens wiedergibt, übereinstimmen, scheint die Oberfläche des FeNi<sub>3</sub>-Kristalls keine außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften zu besitzen. Dies steht im Widerspruch zu der einzigen Studie, die bisher zum magnetischen Verhalten dieser Oberfläche gemacht wurde. Mamaev et al. (1987) haben mit LEED mit spinpolarisierten Elektronen (SPLEED) ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten der Oberfläche gefunden.

Es wurde knapp unter der Curie-Temperatur des Volumens ein magnetisches Signal mit entgegengesetztem Vorzeichen gesehen. Über der Curie-Temperatur des Volumens wurde ein magnetisches Signal gefunden, dem eine erhöhte Curie-Temperatur von  $1050 \pm 20$  K zugeordnet werden konnte. Da gleichzeitig mit diesen Verhaltensweisen eine leichte Segregation von Fe an die Oberfläche beobachtet wurde (Petrov 1995), können diese Ergebnisse mit dem Entstehen einer magnetischen Oberflächenphase erklärt werden. Nimmt man an, daß diese Pha-



**Abbildung 5.10:** Temperaturabhängigkeit der Ni Spinasymmetrie in FeNi<sub>3</sub>. Durchgezogen die Magnetisierungskurve von FeNi<sub>3</sub> eingezeichnet (Wakelin und Yates 1953).

se eine höhere Curie-Temperatur als das Volumen besitzt und dabei gleichzeitig antiferromagnetisch an das Volumen koppelt, so lassen sich die Ergebnisse aus der Existenz einer solchen Oberflächenphase erklären. Knapp unter der Curie-Temperatur des Volumens nimmt das magnetische Signal des Volumens stärker ab als das der antiferromagnetisch koppelnden Oberflächenphase, es kommt zu einem Vorzeichenwechsel des Meßsignals. Über der Curie-Temperatur des Volumens richtet sich die magnetisch noch aktive Oberfläche in Richtung des extern angelegten Feldes aus, und ein ferromagnetisches Signal kann über der Curie-Temperatur des Volumens beobachtet werden.

Die Hypothese einer eisenreichen, antiparallel an das Volumen koppelnden Oberfläche mit erhöhter Curie-Temperatur ist sehr einfach mit APS zu überprüfen. Die Fe-Asymmetrie sollte ein vergleichbares Verhalten wie die SPLEED-Ergebnisse zeigen, während das Ni-Asymmetriesignal unverändert bleiben sollte. Ein derartiges Verhalten konnte mit APS nicht beobachtet werden. Über der Curie-Temperatur des Volumens ist weder im Fe- noch im Ni-Signal ein ferromagnetisches Verhalten zu sehen.

SPLEED mit einer Energie von 58 eV der einfallenden Elektronen ist oberflächenempfindlicher als APS an den 2p<sub>3/2</sub>-Niveaus, aber auch unter Berücksichtigung der größeren Eindringtiefe der anregenden Elektronen bei APS wurde abgeschätzt, daß über der Curie-Temperatur des Volumens bei den in Abb. 5.9 und Abb. 5.10 vorgestellten Ergebnissen weniger als eine Monolage (ML) mag-

netisches Material an der Oberfläche des FeNi<sub>3</sub>-Kristalls vorhanden ist, falls das gleiche Magnetisierungsverhalten der Oberfläche wie bei den mit SPLEED erhaltenen Ergebnissen von Mamaev et al. (1987) angenommen wird.

Es konnte also an der sauberen Oberfläche keine magnetische Ordnung über der Curie-Temperatur des Volumens festgestellt werden. Auch ergaben sich keine Hinweise auf eine außergewöhnliche magnetische Kopplung zwischen Oberfläche und Volumen. Es wurde zusätzlich überprüft, ob die von Petrov (1995) bei der Erhöhung der Temperatur beobachtete Segregation von Fe-Atomen an die Oberfläche zu beobachten ist. Bei einem Vergleich der APS-Intensitäten zwischen Fe und Ni konnte keine Segregation bei hohen Temperaturen nachgewiesen werden. Auch bei AES vor und nach einem Heizzyklus der wesentlich oberflächenempfindlicheren Fe-Linie bei 47 eV und der Ni-Linie bei 61 eV konnte keine Veränderung des Verhältnisses zwischen den Fe- und den Ni-Auger-Linienintensitäten festgestellt werden. Das Linienverhältnis hat sich um weniger als  $\pm 6\%$  verändert. Bei Messungen an polykristallinen Oberflächen konnte von Wandelt und Ertl (1976) ebenfalls keine Segregation von Fe an die Oberfläche beobachtet werden.

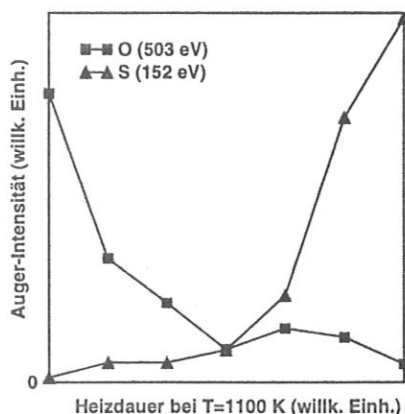
Wie sich gezeigt hat, konnte das mit den hier vorgestellten Messungen nicht nachvollziehbare Verhalten der Oberfläche im nachhinein auf ein ungeeignetes Reinigungsverfahren der FeNi<sub>3</sub>-Oberfläche bei Mamaev et al. (1987) zurückgeführt werden. Sie haben den Kristall zum Reinigen 20 min bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar und bei einer Temperatur von 1000 K gegläht und anschließend versucht, durch kurzes Heizen auf 1100 K den Sauerstoff von der Oberfläche zu entfernen (Petrov 1995). Wie im folgenden gezeigt werden soll, führt das zu einer Oxidation der Oberfläche, womit sich die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche grundlegend ändern.

### 5.3.3 Die Oxidation der (111)-Oberfläche von FeNi<sub>3</sub>

Zunächst wurde die Auswirkung kleiner Mengen O<sub>2</sub> auf die Oberfläche untersucht. Bietet man der Oberfläche 10 L O<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 100 K an, so wird O an der Oberfläche adsorbiert. O konnte an der Oberfläche mit AES nachgewiesen werden. Heizt man anschließend auf eine Temperatur von 700 K, so ist in LEED-Aufnahmen die für eine FeO-Schicht typische Überstruktur (Abb. 5.11) zu beobachten (Weiss und Gabor 1993). Kleine Mengen O können also schon die FeNi<sub>3</sub>(111)-Oberfläche verändern. Werden bei so hoher Temperatur wie bei Mamaev et al. (1987) große Mengen O<sub>2</sub> angeboten, so bilden sich an der Oberfläche mehrere Lagen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aus. Dies konnte mit den für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> charakteristischen LEED-Aufnahmen nachgewiesen werden. AES zeigte, daß die Oberfläche mit etwa 2–3 ML Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bedeckt war. Bei APS wurde eine starke Reduktion der Spinasymmetrie des Fe-Signals beobachtet. Die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht trägt also wenig oder gar nicht zum magnetischen Signal von Fe bei. Die Asymmetrie der Ni 2P<sub>3/2</sub>-Linie verändert sich nicht, einzig die APS-Linienintensität



**Abbildung 5.11:** LEED-Aufnahme der oxidierten  $\text{FeNi}_3(111)$ -Oberfläche mit  $(5 \times 5)$ -Überstruktur.



**Abbildung 5.12:** Auger-Intensitäten der O-Linie bei 503 eV und der S-Linie bei 152 eV bei einer Temperatur von 1100 K.

nimmt sehr stark ab. Dies wird genau erwartet, wenn eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Deckschicht vorhanden ist. Über der Volumen-Curie-Temperatur von  $\text{FeNi}_3$  konnte an der oxidierten Oberfläche keine magnetische Ordnung festgestellt werden.

Durch kurzes Heizen des Kristalls auf 1100 K konnte O nicht von der Oberfläche entfernt werden. Bei längerem Heizen des Kristalls bei einer Temperatur von 1100 K konnte mit AES (Abb. 5.12) gezeigt werden, daß der O-Gehalt der Oberfläche allmählich abnimmt. Erst als kaum noch O an der Oberfläche nachweisbar war, stieg der S-Gehalt der Oberfläche an. Parallel zu diesen beiden Prozessen stellte sich an der Oberfläche wieder das ursprüngliche Verhältnis zwischen Fe und Ni ein.

Das S, das an die Oberfläche diffundiert, scheint die Oxidation, und die damit verbundene Anreicherung von Fe an der Oberfläche, rückgängig zu machen. Erst wenn dies geschehen ist, kommt es zu einer merklichen Verschmutzung der Oberfläche mit S.

Eine  $\text{FeNi}_3(111)$ -Oberfläche kann also je nach Temperatur- und  $\text{O}_2$ -Behandlung und je nach Vorgeschichte die verschiedensten Zustände einnehmen. Von dünnen Fe-O-Schichten ist bekannt, daß sie je nach Oxidationsgrad, Dicke und Unterlage unterschiedlichstes magnetisches Verhalten zeigen (Scipioni und Sin-kovic 1996).

## Kapitel 6

# Dünne magnetische Schichten

Magnetische Materialien zeigen unterschiedliche magnetische und elektronische Eigenschaften, je nachdem, ob sie als dünne Schicht oder als Volumenmaterial vorliegen.

Diese Unterschiede sind zum einen durch den Einfluß der Grenzflächen in dünnen Schichten bedingt. Dünne Schichten haben relativ zu ihrem Volumen sehr große Grenzflächen. Effekte, die an diesen induziert werden, können gegenüber dem Volumen nicht mehr vernachlässigt werden. Beispielsweise kann die magnetokristalline Anisotropie, die durch eine Grenzfläche induziert wird, in dünnen Schichten eine vom Volumenkristall verschiedene magnetisch leichte Richtung bewirken.

Zum anderen kann durch dünne Schichten auch eine Reduktion der Freiheitsgrade eines Systems erreicht werden. Entspricht die Dicke einer Schicht der charakteristischen Länge eines Zustands oder ist geringer als dessen Länge, so wird dieser Zustand zweidimensionales Verhalten zeigen. Durch Variation der Dicke kann damit auch ein kontinuierlicher Übergang zwischen zwei- und dreidimensionalem Verhalten erreicht werden. Wird beispielsweise die Schichtdicke in einem kristallinen System verringert, so wird die Translationssymmetrie senkrecht zur Schicht gebrochen. Dies bewirkt eine Verschmälerung der Bänder. Dies kann zu einer Erhöhung der DOS an der Fermi-Energie und nach dem von Stoner und Wohlfarth (1948) angegebenen Kriterium zu einem erhöhten magnetischen Moment führen. Man erwartet sogar, daß Systeme, die als Volumenmaterial kein ferromagnetisches Verhalten haben, als dünne Schicht ferromagnetisches Verhalten zeigen. (Blügel et al. 1989; Blügel 1992; Rau et al. 1988; Drube und Himpsel 1987; Elmers 1995)

In dieser Arbeit wurde als Beispiel für ein Dünnschichtsystem Fe auf W(110) untersucht. Bei besonders dünnen Fe-Schichten werden nicht nur Verhaltensweisen erwartet, die auf eine Reduktion der Freiheitsgrade zurückzuführen sind. Auch Effekte, die durch die Grenzfläche zwischen Fe und W(110) verursacht werden, sollten beobachtet werden. Zwei Grenzflächeneffekte werden erwartet. Zum einen können starke Verspannungen in der aufwachsenden Fe-Schicht durch



die um 9,4 % unterschiedliche Gitterkonstante von W und Fe entstehen (Sander et al. 1996). Zum anderen wird eine Hybridisierung zwischen W und Fe erwartet (Hong et al. 1988).

## 6.1 Fe-Schichten auf W(110)

### Präparation der Fe-Schichten

Die Fe-Schichten wurden, wie in Abschn. 4.4 beschrieben, auf die gereinigte (110)-Oberfläche eines W-Kristalls aufgedampft. Dazu wurden Aufdampfpraten zwischen 0,2 und 0,5  $\text{Ml}/\text{min}$  verwendet. Das Wachstum von Fe auf W(110) ist sehr gut untersucht worden. Bei Raumtemperatur wird bis zu einer Dicke von 1,5  $\text{Ml}$  ein Lage-für-Lage-Wachstum beobachtet (Jensen et al. 1996). Ab dieser Schichtdicke kommt es zu einer teilweisen Relaxation der starken Gitterfehlانpassung von 9,4 % zwischen W und Fe, und damit einhergehend zu Insel-Wachstum (Sander et al. 1996; Jensen et al. 1996). Durch eine allmähliche Erhöhung der Temperatur auf 550 K während des Aufdampfprozesses kann aber auch bei dickeren Schichten ein Lage-für-Lage-Wachstum erreicht werden. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur kommt es zu einem Zusammenlaufen des Schicht zu Inseln (Passek 1993). Die Struktur der aufwachsenden Schicht wurde über LEED-Messungen bestimmt. Inselbildung wurde mit AES über eine Veränderung des Linienverhältnisses zwischen der Fe- und der W-Linie nachgewiesen.

Um die Fe-Schichten zu magnetisieren, wurde die Probe zwischen zwei Spulen gebracht und magnetisiert. Aufgrund der Grenzflächenanisotropie zwischen W(110) und Fe ist die leichte magnetische Richtung in dünnen Fe-Schichten die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In Volumen-Fe sind die  $\langle 001 \rangle$ -Richtungen die leichten magnetischen Richtungen. Ab einer Schichtdicke von ca. 30  $\text{Ml}$  übertrifft die Volumenanisotropie die Grenzflächenanisotropie, und die magnetisch leichte Richtung dreht sich im Schichtsystem in die  $[001]$ -Richtung (Kurzawa et al. 1986; Gradmann et al. 1986). Die hier betrachteten Schichten wurden in ihre entsprechend leichte Richtung, die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, magnetisiert. Mit den Spulen konnten Felder bis zu 100 G erreicht werden. Wie Kerrmessungen gezeigt haben, können damit Schichten bis zu 2  $\text{Ml}$  Fe in Remanenz magnetisiert werden. Für dünnere Schichten benötigt man höhere Felder. Die starke Gitterverspannung, die in dünneren Schichten noch nicht relaxiert ist, verursacht diese ungewöhnlich hohen Koerzitivfeldstärken (Sander et al. 1996).

### Messung des APS-Signals von Fe auf W(110)

Wie bei der Untersuchung der elektronischen Struktur der  $\text{FeNi}_3$ -Legierung wird auch hier versucht, bei möglichst geringen Temperaturen zu messen, um so dem magnetischen Grundzustand nahe zu kommen. Dabei muß beachtet werden, daß die Curie-Temperatur bei Schichtsystemen nicht nur vom Material abhängt,

sondern auch von der Schichtdicke, der Unterlage und der Orientierung der Unterlage. Ferromagnetismus ist ein Kollektivphänomen, deshalb nimmt im allgemeinen die Curie-Temperatur mit abnehmender Anzahl der benachbarten Fe-Atome in dünnen Schichten ab (Elmers 1995; Baberschke 1996). Für eine Schicht von 1 Ml wird in der Literatur eine Curie-Temperatur von 210 K angegeben (Przybylski und Gradmann 1988). Mit zunehmender Dicke geht die Curie-Temperatur gegen den Volumenwert von 1043 K (Elmers et al. 1995). Im Experiment konnten Temperaturen von 150 K erreicht werden. Ein experimenteller Aufbau mit einem so guten thermischen Kontakt, wie er im Fall der FeNi<sub>3</sub>-Legierung realisiert wurde, war hier nicht möglich, da neben der Kühlung des W-Kristalls gleichzeitig eine Erwärmung des Kristalls auf 2500 K zum Reinigen der Oberfläche möglich sein mußte.

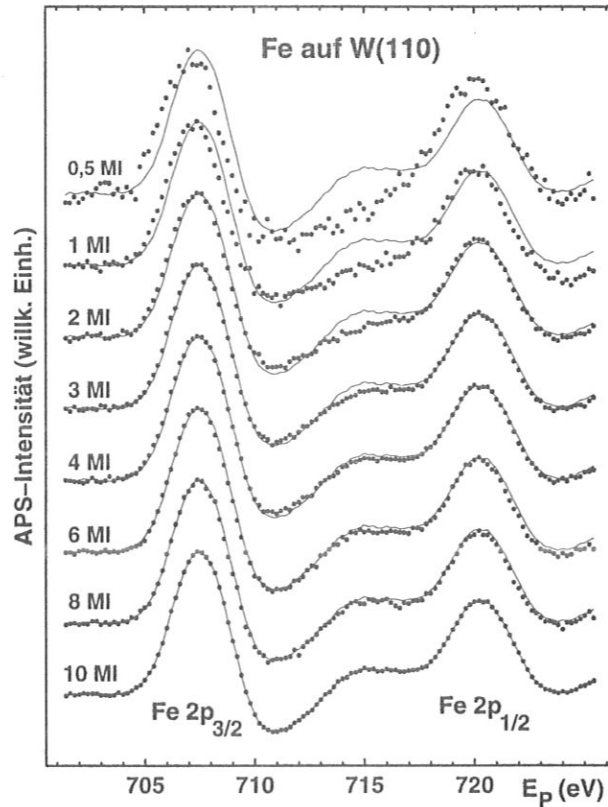
APS wurde an den verschieden dicken Fe-Schichten mit Strömen zwischen 20 und 30  $\mu\text{A}$  durchgeführt. Die Energie wurde dabei mit 2 eV moduliert, da bei diesem Wert wieder Verbreiterungen der Spektrumsform ausgeschlossen werden konnten. In Abb. 6.1 sind die dickenabhängigen spinintegrierten APS-Spektren der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Linie und der Fe 2p<sub>1/2</sub>-Linie zu sehen.

Deutlich sind in diesen APS-Spektren Änderungen in der Intensität der einzelnen Peakstrukturen und auch Peakverschiebungen zu erkennen. Die Änderungen sind bei den sehr dünnen Schichten besonders groß. Ab etwa 6 Ml kommt es zu keiner sichtbaren Veränderung in der APS-Linienform mehr. Ein Vergleich zwischen einer 10 Ml dicken Schicht, einer 25 Ml dicken Schicht und APS-Spektren, wie sie Vonbank (1992) an einem Fe-Volumenkristall aufgenommen hat, ergeben keinen Unterschied. Das heißt, ab einer 6 Ml dicken Schicht sind die Volumeneigenschaften voll ausgebildet.

Die Peakverschiebung und die Intensitätsveränderung des 2p<sub>3/2</sub>- und des 2p<sub>1/2</sub>-Hauptpeaks sind besonders stark für 0,5 und 1 Ml dicke Schichten zu sehen. Dagegen sind in der Intensität des Peaks bei ca. 715 eV noch Veränderungen bis zu einer Dicke von 4 Ml zu sehen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Veränderung der APS-Hauptpeaks auf eine Kopplung zwischen Schicht und Substrat zurückgeführt werden kann, wohingegen die Veränderung der Intensität des Peaks bei 715 eV sowie die gefundenen Änderungen in den spinaufgelösten APS-Spektren auf die Verringerung der Schichtdicke, also auf Effekte der Reduktion der Freiheitsgrade, zurückzuführen sind.

### 6.1.1 Grenzflächeneffekte zwischen Fe und W(110)

In Abb. 6.2 sind jeweils in Abhängigkeit der Schichtdicke eine genaue Auswertung der Peakverschiebung des 2p<sub>3/2</sub>-Peaks sowie das Intensitätsverhältnis zwischen dem 2p<sub>3/2</sub>-Peak und dem 2p<sub>1/2</sub>-Peak zu sehen. Es ist klar zu erkennen, daß beide Größen etwa die gleiche Dickenabhängigkeit besitzen. Bei einem 0,5 oder 1 Ml dicken Schicht sind die Unterschiede zu dicken Schichten sehr groß, während schon der 2 Ml dicke Schicht weniger als 20 % vom jeweiligen Sät-

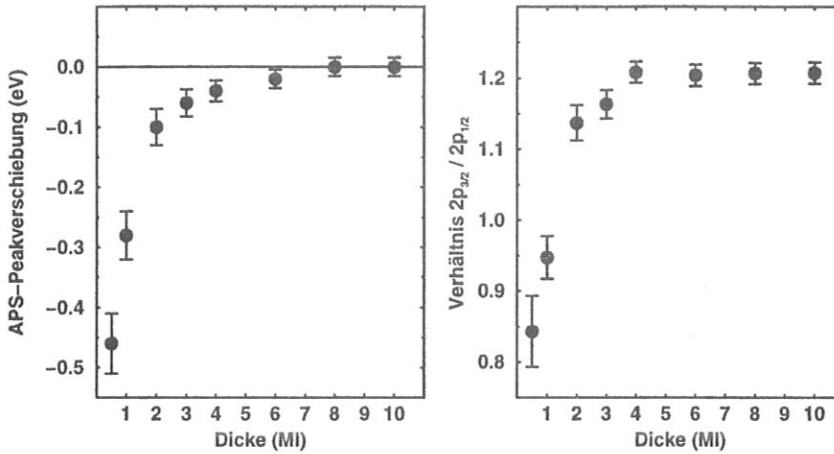


**Abbildung 6.1:** APS an verschiedenen dicken Fe-Schichten auf W(110). Zu sehen ist jeweils die Fe  $2p_{3/2}$ - und die  $2p_{1/2}$ -Linie. Die Schichtdicke nimmt von oben nach unten zu, und jedem Spektrum ist das APS-Spektrum der 10 ML Schicht als durchgezogene Linie unterlegt. Alle Spektren sind auf das Maximum normiert.

tigungswert für einen sehr dicken Schicht abweicht. Für weitere Überlegungen wird wichtig sein, daß das hier gefundene Verhalten beim Übergang von einer 1 ML dicken Schicht zu der 2 ML dicken Schicht nicht durch eine einfache Überlagerung von Schichten mit verschiedenen Eigenschaften erklärt werden kann. Da die Eindringtiefe der Elektronen deutlich mehr als 2 ML beträgt, kann der große Unterschied nur damit erklärt werden, daß die erste Monolage Fe auf W(110) sich verändert, sobald die zweite Monolage aufgebracht wird.

Die Verschiebung des  $2p_{3/2}$ -Peaks und des  $2p_{1/2}$ -Peaks kann auf eine Kopplung zwischen den Fe-Atomen mit den W-Atomen der Unterlage zurückgeführt werden. FLAPW-Rechnungen von Hong et al. (1988) für eine Lage Fe auf drei Lagen W zeigen, daß es zu einer starken Hybridisierung zwischen den 3d-Zuständen von Fe und den 5d-Zuständen von W kommt.

In Abb. 6.3 sind die von Hong et al. (1988) berechneten DOS für eine Lage Fe auf W, eine einzige Lage Fe bei relaxierter Gitterkonstante und Volumen-Fe zu sehen. Es zeigt sich dabei, daß durch die Hybridisierung die Minoritätszustände näher an die Fermi-Energie geschoben werden. Dagegen ändert sich der Schwer-



**Abbildung 6.2:** Links ist die Verschiebung des Fe  $2p_{3/2}$ -Peaks mit Veränderung der Schichtdicke zu sehen. Rechts ist das Intensitätsverhältnis zwischen dem  $2p_{3/2}$ -Peak und dem  $2p_{1/2}$ -Peak in Abhängigkeit der Schichtdicke zu sehen.

punkt beim Vergleich zwischen einer freien Lage Fe und Volumen-Fe nicht, und auch die Form der DOS wird kaum verändert. Die Verschiebung der APS-Linien ist also auf die Hybridisierung zwischen Fe und W und auf die Gitterverspannung, die in der Fe-Schicht durch den W-Kristall induziert wird, zu erklären. Nach diesen Rechnungen würde man bei dünnen freitragenden Fe-Schichten, sofern sie herstellbar wären, keine Verschiebung der APS-Linien erwarten.

Hier kann ebenso wie bei  $\text{FeNi}_3$  eine Analyse der APS-Peakform mit einem Selbstfaltungsmodell vorgenommen werden. Dies kann nur für den Fall von 1 ML Fe auf W(110) gemacht werden, da nur für diese Konfiguration eine gerechnete DOS vorliegt. Das Selbstfaltungsmodell ergibt eine Linienverschiebung von 0,8 eV. Wie in Abschn. 5.2 beschrieben, kann daraus bei einer experimentell beobachteten Verschiebung der Linien um 0,3 eV auf eine Core-Niveau-Verschiebung von 0,5 eV aufgrund der Hybridisierung geschlossen werden. Es wird hier also ein ähnliches Verhalten wie bei der Hybridisierung von Fe und Ni in  $\text{FeNi}_3$  gefunden. Ebenfalls heben sich hier die Wirkung von Core-Niveau-Verschiebung und DOS-Änderung auf die Lage des APS-Peaks zum Teil gegenseitig auf.

Für andere Schichtdicken gibt es keine Rechnungen der DOS. Da aber ab 2 ML Fe auf W(110) fast keine Peakverschiebung mehr beobachtet wird, kann daraus geschlossen werden, daß zum einen schon eine teilweise Relaxation der Gitterverspannung in der Fe-Schicht stattgefunden hat, wie es auch von Sander et al. (1996) beobachtet wurde. Zum anderen erwartet man, daß die Hybridisierung zwischen Fe und W verringert wird, sobald die Fe-Atome vollständig mit weiteren Fe-Atomen bedeckt sind.

Bei einer nominellen Schichtdicke von 0,5 ML wird in der Messung eine noch stärkere Verschiebung der APS-Linie beobachtet als bei einer Bedeckung von

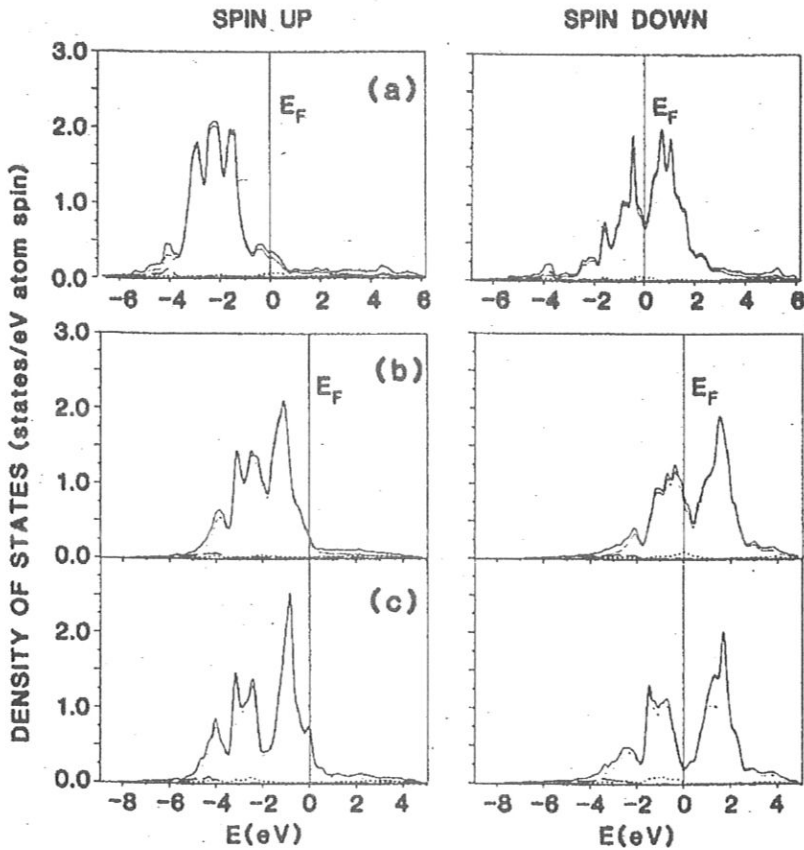


Abbildung 6.3: Hier sind nach Hong et al. (1988) berechnete Fe-DOS gezeigt: a) eine Lage Fe auf drei Lagen W(110); b) eine relaxierte Lage Fe; c) Volumen Fe.

1 Ml. Hier scheinen also Randeﬀekte eine Rolle zu spielen. Die Atome am Rand einer Fe-Insel können, da sie weniger nächste Nachbarn haben als Atome in der Inselmitte, stärker mit den W-Atomen der Unterlage hybridisieren. Eine solche Erklärung setzt voraus, daß viele kleine Inseln existieren. STM-Messungen bestätigen genau diese Vermutung. Bei Raumtemperatur wachsen viele kleine Inseln auf, die jeweils sauber voneinander getrennt sind. Sie haben keine Tendenz, zu größeren Inseln zusammenzulaufen, da mit kleineren Inseln die starke Gitterfehlpassung von 9,4 % besser ausgeglichen werden kann (Elmers 1995).

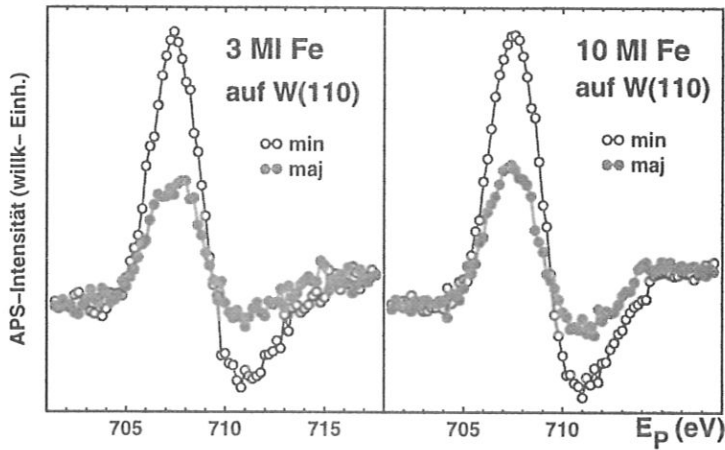
Die Veränderung des Linienverhältnisses zwischen dem  $2p_{3/2}$ -Peak und dem  $2p_{1/2}$ -Peak hat, wie aus Abb. 6.2 hervorgeht, das gleiche Schichtdickenverhalten wie die Peakverschiebung des  $2p_{3/2}$ -Peaks. Das Linienverhältnis zwischen diesen beiden Linien des APS-Signals ändert sich also mit der Hybridisierung oder, allgemeiner gesprochen, mit der Änderung in der elektronischen Struktur der Probe. Eine theoretische Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten, die zur Emission von weicher Röntgenstrahlung führen, ist schwierig, da nicht nur die Anregung, sondern auch sämtliche möglichen Abregungskanäle mit be-

rechnet werden müssen. Für die Abregung sind vor allem die Auger-Prozesse von Bedeutung, da diese wahrscheinlicher sind als die Emission von weicher Röntgenstrahlung (Houston und Park 1972).

Die Tatsache, daß die SXAPS-Intensität nicht immer mit der Anzahl der Zustände im Anfangszustand skaliert, ist schon lange bekannt. Beispielsweise haben Houston und Park (1972) bei APS an der  $2p_{3/2}$ -Linie und der  $2p_{1/2}$ -Linie von Cr ein Linienverhältnis von nahezu eins gefunden. Nach der Anzahl der Elektronen im Anfangszustand sollte das Linienverhältnis aber zwei zu eins betragen. Sie haben diese Messungen mit APS-Daten verglichen, bei denen die APS-Anregung über den Nachweis der Auger-Elektronen detektiert wurde. In diesem Fall konnten sie ein Linienverhältnis von genau zwei zu eins zwischen der  $2p_{3/2}$ -Linie und der  $2p_{1/2}$ -Linie beobachten. Die Auger-Prozesse sind im Vergleich zur Emission weicher Röntgenstrahlung mit einem Faktor von etwa  $10^4$  die dominanten Zerfallskanäle nach einer APS-Anregung. Houston und Park (1972) haben daraus geschlossen, daß der Anregungsprozeß bei Cr im richtigen Verhältnis von zwei zu eins stattfindet, und sie haben vermutet, daß der Übergang unter der Emission weicher Röntgenstrahlung drehimpulsabhängig ist. Die erste Schlußfolgerung ist sicher richtig: der Anregungsprozeß bei Cr findet im richtigen Verhältnis von zwei zu eins statt, solange die Abregungskanäle durch die Auger-Prozesse dominiert werden. Ihre zweite Vermutung, daß der Übergang unter der Emission weicher Röntgenstrahlung drehimpulsabhängig ist, ist nicht zwingend. Beispielsweise würde eine Verringerung der Auger-Übergangswahrscheinlichkeiten in einem der beiden  $2p$ -Niveaus direkt eine Erhöhung der Zerfälle mit Emission weicher Röntgenstrahlung nach sich ziehen. Das Linienverhältnis der Auger-Kanäle wird aber im wesentlichen unverändert bleiben, da weiterhin fast alle Anregungen in diese Kanäle zerfallen. Eine Veränderung der Linienverhältnisse bei Emission weicher Röntgenstrahlung muß also unter Berücksichtigung der Zerfallswahrscheinlichkeit aller möglichen Übergänge beschrieben werden. Für den APS-Prozeß, der ja im wesentlichen ein zeitumgekehrter Auger-Prozeß ist, wurde von Ebert und Popescu (1997) für die hier betrachteten Übergänge gezeigt, daß die Matrixelemente stark energie- und drehimpulsabhängig sind. Deshalb erwartet man zumindest für die Auger-Übergänge vergleichbare Abhängigkeiten.

Mit der Veränderung der Übergangswahrscheinlichkeit ist eine Änderung der Lebensdauer der verschiedenen Zustände verbunden, was zu veränderten Linienbreiten führen sollte. Im Einklang mit dieser Forderung kann im Experiment eine Verbreiterung der  $2p_{1/2}$ -Linie bei sehr dünnen Fe-Schicht gefunden werden.

Da das Linienverhältnis der  $2p_{3/2}$ - zur  $2p_{1/2}$ -SXAPS-Linie das gleiche Dickenverhalten hat wie die Linienverschiebung aufgrund der Hybridisierung zwischen Fe und W, konnte gezeigt werden, daß dieses Linienverhältnis nicht nur vom jeweiligen Element abhängt (Houston und Park 1972), sondern auch von der elektronischen Struktur.



**Abbildung 6.4:** Vergleich der spinaufgelösten APS-Spektren der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie zwischen einer 3 MI dicken Fe-Schicht auf W(110) und einer 10 MI dicken Fe-Schicht auf W(110).

### 6.1.2 Einfluß der Schichtdicke auf die spinabhängige elektronische Struktur

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen der Verringerung der Translationsymmetrie bei abnehmender Schichtdicke, auf die elektronische Struktur und das spinaufgelöste APS-Signal diskutiert werden.

In dünnen Schichten erwartet man einerseits schmalere Bänder, die zu einer Erhöhung des magnetischen Moments führen sollten. Andererseits wird wegen der Hybridisierung zwischen Fe und W eine Reduktion des magnetischen Moments erwartet. Hong et al. (1988) haben für 1 MI Fe auf W(110) ein magnetisches Moment von  $2,18 \mu_B$  berechnet. Für eine freie Atomlage Fe erhalten sie dagegen ein magnetisches Moment von  $2,98 \mu_B$ . In einer 2 MI dicken Fe-Schicht konnte eine Erhöhung der Spinasymmetrie bei Photoemissionsmessungen gefunden werden (Kurzawa et al. 1987). Messungen mit inverser Photoemission mit spinpolarisierten Elektronen und auch Probenstromspektroskopie mit spinpolarisierten Elektronen zeigen bis 3 MI Fe auf W(110) ein verändertes Verhalten gegenüber dickeren Schichten in der spinabhängigen Bandstruktur. Ab 4 MI wird nahezu Volumenverhalten beobachtet (Passek 1993). Hier wird zu prüfen sein, ob sich auch mit spinaufgelöster APS ein außergewöhnliches Verhalten dünner Schichten beobachten läßt, das auf die Reduktion der Schichtdicke zurückgeführt werden kann.

Dazu wurden spinabhängige Messungen der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie an verschiedenen dicken Fe-Schichten auf W(110) gemacht. Fe-Schichten bis 1 MI Dicke konnten nicht magnetisiert werden, und eine 2 MI dicke Fe-Schicht zeigte eine Reduktion der Spinasymmetrie, da die Kristalltemperatur während der Messung noch nahe an der Curie-Temperatur der Schicht lag. In Abb. 6.4 ist das spinauf-

gelöste APS-Spektrum einer 3 Ml dicken Fe-Schicht und einer 10 Ml dicken Fe-Schicht gezeigt. Spinaufgelöste APS-Spektren von Fe-Schichten einer Dicke zwischen 4 Ml und 10 Ml zeigen, wie die APS-Spektren ohne Spinauflösung, keine signifikanten Änderungen mehr.

Bei einem Vergleich der spinaufgelösten Spektren der 3 Ml und der 10 Ml dicken Fe-Schicht wird beobachtet, daß das Spektrum der 3 Ml dicken Schicht eine erhöhte Spinasymmetrie zeigt. Ebenso wird eine Veränderung der spinabhängigen APS-Linienform beobachtet, die bei den spinintegrierten Spektren nicht beobachtet werden konnte. Der Minoritätspeak des Spektrums der dünnen Fe-Schicht ist signifikant schmaler, während der Majoritätspeak breiter ist als bei Spektren der dickeren Schichten.

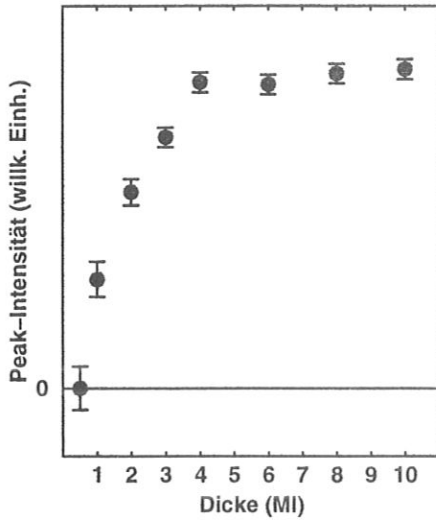
Beim Vergleich der Asymmetrie, die aus den Werten des Peakmaximums der Spektren bestimmt wird, mit der Asymmetrie, die durch das Mitteln um einen bestimmten Bereich um das Maximum erhalten wird, zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit der Integrationsbreite (Abb. 6.6). Bei einer 10 Ml dicken Fe-Schicht auf W(110) wurde fast keine Abhängigkeit bezüglich der Integrationsbreite festgestellt. Dagegen zeigt das Spektrum einer 3 Ml dicken Fe-Schicht eine solche Abhängigkeit. Wird die Asymmetrie nur im Maximum bestimmt, erhält man charakteristisch höhere Werte. Dieser Vergleich zeigt, daß es im Spektrum der 3 Ml dicken Fe-Schicht zu einer signifikanten Veränderung der spinaufgelösten APS-Linienform kommt. Während der Minoritätspeak etwas schmaler wird, verbreitert sich der Majoritätspeak.

Es kann also ein Einfluß der Schichtdicke auf die elektronische Struktur im APS-Spektrum beobachtet werden. In der Verringerung der Breite des APS-Minoritätspeaks deutet sich an, daß die Minoritäts-d-Bänder schmaler werden. Sie tragen im wesentlichen zur Intensität des Minoritäts-APS-Peaks bei. Da die Majoritäts-d-Zustände größtenteils unterhalb der Fermi-Energie liegen, ist es schwierig, aus der Verbreiterung des APS-Majoritätspeaks Rückschlüsse auf die Minoritäts-d-Zustände zu ziehen.

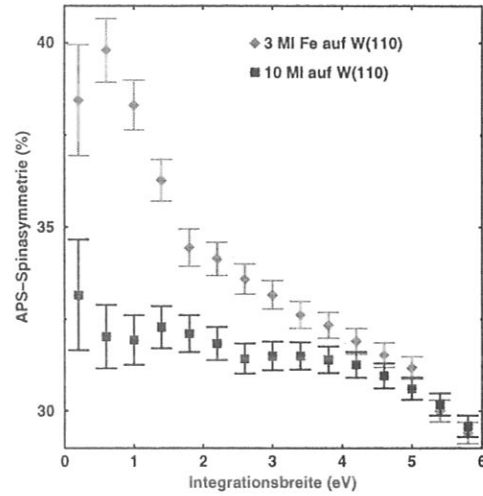
Anhand einer Analyse der Peakstruktur der spinintegrierten APS-Spektren bei 714 eV soll hier des weiteren gezeigt werden, daß auch die Effekte einer Verringerung der Translationssymmetrie auf die sp-Zustände beobachtet werden können.

Dose et al. (1984) haben gezeigt, daß die Strukturen bei etwa 714 eV unbesetzte sp-Zustände repräsentieren. Die sp-Zustände haben flache Bänder an den Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone, den sogenannten kritischen Punkten. Flache Bänder bedeuten hohe DOS, so daß die sp-Zustände bei einer Anregungsenergie von 714 eV ein APS-Signal liefern. Die sp-Zustände sind aufgrund ihrer geringeren Lokalisierung im Realraum empfindlicher auf Änderungen der kristallographischen Ordnung als die stärker am Atom lokalisierten d-Zustände. Wird mit abnehmender Schichtdicke die Translationssymmetrie senkrecht zur Ebene allmählich verringert, so wird auch die an den kritischen Punkten erhöh-





**Abbildung 6.5:** Analyse der Peakintensität der Struktur bei 714 eV im Fe  $2p_{3/2}$ -Spektrum.



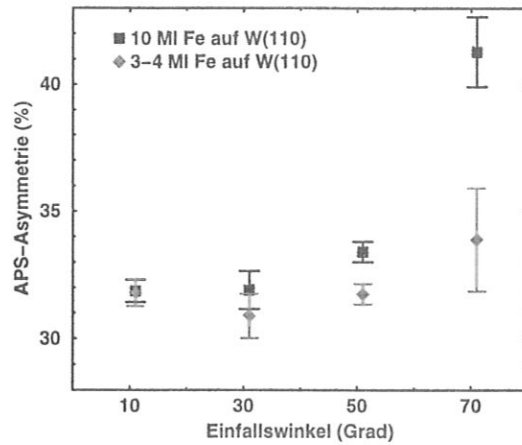
**Abbildung 6.6:** Spinasymmetrie in Abhängigkeit der Integrationsbreite an verschieden dicken Fe-Schichten.

te DOS kleiner, und die Peakstruktur bei 714 eV verschwindet. Der Peak bei 714 eV ist also ein Sensor für die Struktur in den hier untersuchten Schichtsystemen. Andere strukturelle Ursachen, wie eine Amorphisierung bei dünner werdenden Schichten, die durch den Verlust der Fernordnung im System ebenfalls eine Verminderung der Struktur bei 714 eV erklären könnte, können ausgeschlossen werden. Denn über LEED-Messungen konnte jederzeit das für die bcc-Struktur charakteristische Beugungsmuster nachgewiesen werden. Abb. 6.5 zeigt eine Auswertung der entsprechenden Peakintensitäten in Abhängigkeit der Schichtdicke. Es zeigt sich, daß der Peak bei 714 eV bei sehr dünnen Schichten vollständig verschwindet und durch die gestörte Kristallsymmetrie noch starke Effekte bei einer 3 MI dicken Fe-Schicht auf W(110) in den sp-Zuständen zu beobachten sind.

### 6.1.3 Das magnetische Signal der Oberfläche

In einem letzten Abschnitt soll das Interface zwischen einer 10 MI dicken Schicht Fe und dem Vakuum betrachtet werden. Auch an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Schicht kommt es zu einer Änderung der Symmetrie und zu einer Änderung der Koordination der Fe-Atome. Hier wird ebenfalls erwartet, daß die Bänder schmaler werden, und FLAPW-Rechnungen zeigen, daß an dieser Grenzfläche einer Erhöhung des magnetischen Moments der Fe-Atome um 19 % erwartet wird (Freemann und Wu 1991).

Eine andere Methode, die Konversions-Elektronen-Mößbauer-Spektroskopie,



**Abbildung 6.7:** APS an verschieden dicken Fe-Schichten bei Variation des Einfallswinkels der Elektronen.

die tatsächlich lagenweise die magnetischen Eigenschaften abtastet, ist nicht in der Lage, die Grenzfläche zwischen Schicht und Vakuum zu beobachten. Denn diese Methode hat eine sehr schlechte Meßstatistik, ist also auf lange Meßzeiten angewiesen. Deshalb können nur Schichtsysteme, die durch eine Deckschicht vor Verunreinigungen geschützt sind, spektroskopiert werden, und es nicht möglich, die Grenzfläche zwischen Schicht und Vakuum zu beobachten. (Elmers et al. 1989)

Mit APS hingegen kann Information über die Verteilung des magnetischen Signals an der Grenzfläche gewonnen werden. Mit einem geänderten Einfallswinkel der Elektronen auf die Schicht wird die tatsächliche Eindringtiefe verringert. Das heißt, bei größeren Winkeln wird man oberflächenempfindlicher und kann so Rückschlüsse auf die Grenzfläche ziehen. In Abb. 6.7 sind die Ergebnisse von Messungen mit unterschiedlichen Winkeln an einer 3 ML und an einer 10 ML dicken Schicht zu sehen. Die 10 ML dicke Schicht zeigt einen signifikanten Anstieg der Spinasymmetrie mit größer werdenden Winkeln. Dies bedeutet, daß ein deutlich erhöhtes magnetisches Signal an der Oberfläche vorhanden ist. Um sicherzugehen, daß diese Erhöhung des Signals tatsächlich auf ein erhöhtes Signal an der Oberfläche zurückzuführen ist, wurde dieselbe Meßreihe auch an einer 3 ML dicken Schicht ausgeführt. Wegen der im Vergleich zur Schichtdicke großen Eindringtiefe der Elektronen sollte kein vergleichbarer Effekt auftreten. Im Rahmen des Fehlers wird bei dieser Schichtdicke keine Veränderung der Spinasymmetrie beobachtet.

Mit APS-Untersuchungen konnte also eine Erhöhung des magnetischen Signals an der Fe(110)-Oberfläche einer 10 ML dicken Fe-Schicht auf W(110) nachgewiesen werden.

## 6.2 Tb-Schichten auf W(110)

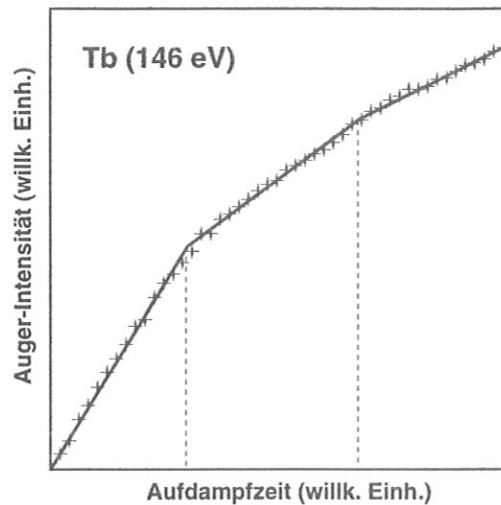
Als weiteres Schichtsystem wurde Tb auf W(110) untersucht. Tb ist ein Seltenmetall, das von den bisher betrachteten Systemen abweichende Eigenschaften aufweist. Die magnetischen Momente von Tb werden von den stark lokalisierten 4f-Orbitalen dominiert. Aufgrund der Lokalisierung werden bei APS starke Korrelationseffekte erwartet (Valasek et al. 1995). Da die Oberfläche eines Tb-Einkristalls nicht befriedigend gereinigt werden kann (Chopra et al. 1981), wurde Tb als Schicht auf W(110) aufgedampft. Damit können wesentlich reinere Oberflächen erzeugt werden. Die Curie-Temperatur von Tb beträgt 220 K. Allerdings ist nicht geklärt, ob Tb oberhalb der Curie-Temperatur in einen antiferromagnetischen Zustand oder in einen Zustand mit helikaler Spinstruktur übergeht. (Elliot 1972)

Tb wurde in Form eines Schichtsystems noch nicht mit APS mit spinpolarisierten Elektronen untersucht. Es wird berichtet, daß Tb auf W(110) interessante Oberflächeneigenschaften besitzt (Rau und Jin 1988), die hier untersucht werden sollen.

### Präparation und Wachstum von Tb-Schichten auf W(110)

Die Tb-Schichten wurden ebenso wie die Fe-Schichten aufgebracht. Gerade beim Aufdampfen von Tb ist es besonders wichtig, daß der Elektronenstrahlverdampfer erst längere Zeit bei geschlossenem Shutter betrieben wird, damit konstante Aufdampfraten erzielt werden können. Das Tb wird durch Elektronen geheizt, die aus der thermischen Emission eines W-Filaments stammen. Das verdampfende Tb wiederum senkt die Austrittsarbeit des W-Filaments und erhöht damit die Emission. Dieses gekoppelte System erreicht erst nach einiger Zeit eine konstante Emission. Dann kann durch die Messung des Tb-Ionenstroms am Kollimatorröhrchen eine konstante Aufdampfrate garantiert werden. Bei typischen Aufdampfraten von 0,2 Ml/min wurden 22 Ml dicke Tb-Schichten erzeugt. Bei dieser Schichtdicke sollten schon im wesentlichen die Volumeneigenschaften ausgeprägt sein, und bei Schichten dieser Dicke wurde von Rau und Jin (1988) gerade eine erhöhte Curie-Temperatur der Oberfläche festgestellt.

Das Wachstum der Tb-Schichten auf der W(110)-Oberfläche wurde durch Messung der Intensitäten der Auger-Linie von Tb bei 146 eV und von W bei 169 eV beobachtet. Wie aus Abb. 6.8 hervorgeht, kann ein lineares Anwachsen der Auger-Linie von Tb während des Aufdampfprozesses beobachtet werden, wobei sich mit dem Wachstum jeder weiteren Lage Tb aufgrund der geänderten Schichtdicke eine veränderte Steigung ergibt. Die Knicke in der Auger-Linienintensität von Tb während des Aufdampfprozesses sind ein direkter Hinweis für ein Lage-für-Lage-Wachstum der ersten drei Lagen Tb auf W(110). Bei einem simultanen Multi-Lagen-Wachstum wird ein exponentielles Verhalten der Auger-Linienintensität von Tb während des Aufdampfprozesses erwar-



**Abbildung 6.8:** Gezeigt sind die Auger-Intensitäten der Tb-Linie bei 146 eV während des Aufdampfens von Tb auf W(110) bei Raumtemperatur.

tet. Werden die experimentellen Daten im Rahmen einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtung mit denen der beiden Wachstumsmodelle verglichen (von der Linden et al. 1997), so ist ein Modell mit Lage-für-Lage-Wachstum von drei Schichten Tb auf W(110) um einen Faktor  $10^7$  wahrscheinlicher als ein Modell, dem ein Multi-Lagen-Wachstum zugrunde gelegt wird. Das Wachstum von Tb erfolgt also bei Raumtemperatur bis mindestens 3 Ml Tb auf W(110) in einem Lage-für-Lage-Wachstum. Daneben konnte bis zur Dicke von 22 Ml ein pseudomorphes Wachstum des abgeschiedenen Tb(0001)-Films nachgewiesen werden. In LEED-Messungen wurde bei jeder Dicke das charakteristische hexagonale Muster beobachtet. Der 22 Ml dicke Film konnte, wie APS gezeigt hat, in Remanenz in Sättigung magnetisiert werden.

### 6.2.1 Die elektronische Struktur von Tb

Tb hat im Vergleich zu Fe ein kleines APS-Signal. Zusätzlich gibt es einen großen Untergrund an weicher Röntgenstrahlung bei der Anregung des  $3d_{5/2}$ -Niveaus mit Elektronen einer Energie von 1240 eV, weshalb man ein schlechtes SRV bei Beobachtung dieser APS-Linie hat. Wird das Signal zusätzlich durch geringe Schichtdicken oder kleine Modulationsamplituden verringert, so ist es nicht mehr möglich, Spektren mit vernünftiger Statistik in akzeptabler Meßzeit zu erhalten.

Ein mit guter Statistik und einer Modulationsamplitude von 0,5 eV gemessenes Spektrum einer 22 Ml dicken Tb-Schicht ist in Abb. 6.9 zu sehen. Die APS-Linie ist im Vergleich zur Fe- oder Ni-Linie sehr stark strukturiert und hat sehr schmale Strukturen. Da dies die schmalsten Strukturen sind, die bisher mit diesem experimentellen Aufbau nachgewiesen wurden, kann hier nicht entschie-

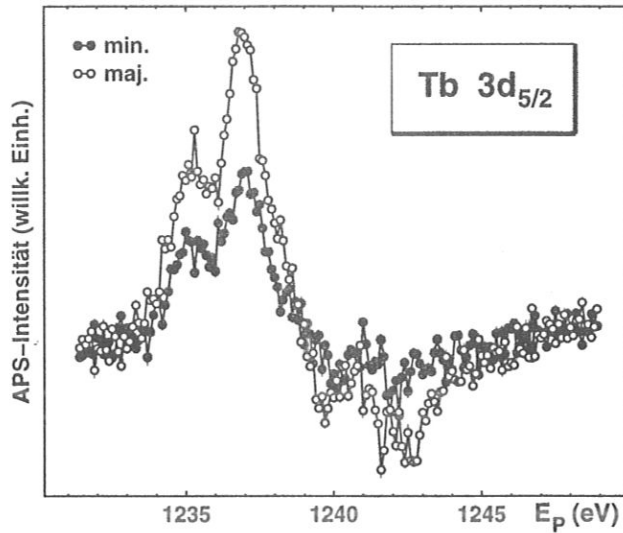


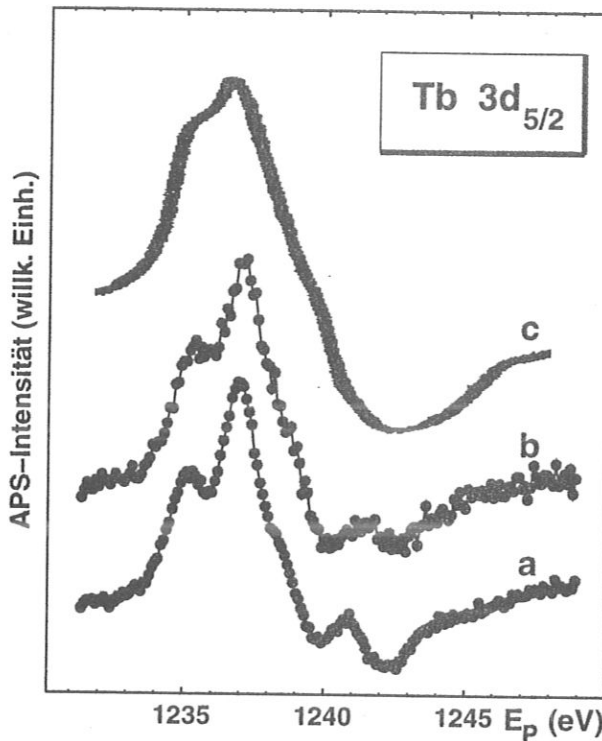
Abbildung 6.9: Spinaufgelöstes APS-Spektrum der Tb  $3d_{5/2}$ -Linie, gemessen an Tb(22 Ml) auf W(110).

den werden, ob die gemessene Linienbreite von der intrinsischen Linienbreite der Tb APS-Linie herrührt oder durch die apparative Auflösung bestimmt ist. Nach den Überlegungen von Abschn. 4.3 kann davon ausgegangen werden, daß das Spektrum eher von der intrinsischen Linienbreite der Tb-Linien bestimmt wird.

Die Beschreibung der APS-Linienform in einem Selbstfaltungsmodell mit konstanten Matrixelementen versagt hier. Rechnungen zeigen (Ebert 1997), daß die DOS an der Fermi-Energie durch die sehr hohe und gleichzeitig auch sehr schmale Verteilung der  $f$ -Zustände geprägt ist. Wie Cini (1976) und Sawatzky (1977) gezeigt haben, gilt die Näherung des Selbstfaltungsmodells, wonach die Anregung der beiden Elektronen voneinander unabhängig beschrieben werden kann, nur, wenn die Breite der Bänder wesentlich größer ist als die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen. Dies ist hier nicht der Fall, es werden also Korrelationseffekte erwartet.

Vergleicht man das Tb-Spektrum mit Ergebnissen eines Selbstfaltungsmodells der DOS, so zeigt sich keine Ähnlichkeit zwischen Theorie und Experiment. Die starke Doppelstruktur im Peakmaximum, aber auch die weiteren Strukturen können ohne Berücksichtigung der Korrelationseffekte nicht wiedergegeben werden. Werden diese einbezogen, sollte man, wie beim Seltenerdmetall Ce (Valasek et al. 1995), auch bei Tb zu einem besseren Verständnis der APS-Linienform gelangen.

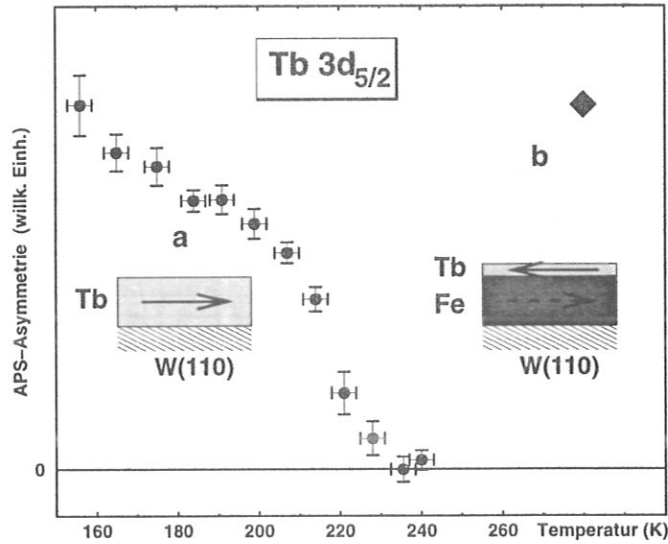
In Abb. 6.10 a ist das spinintegrierte APS-Spektrum der sauberen Tb-Schicht zu sehen. Dieses Spektrum kann mit den früher an Volumenkristallen erhaltenen APS-Daten ohne Spinauflösung verglichen werden. Um den Ein-



**Abbildung 6.10:** Vergleich von APS-Spektren der Tb  $3d_{5/2}$ -Linie bei unterschiedlicher Verunreinigung der Oberfläche: a) saubere Oberfläche des Systems Tb(22 M1) auf W(110); b) die gleiche Oberfläche nach 20 h; c) von Harte und Szczepanek (1978) gemessenes APS-Spektrum an verunreinigtem Tb (willk. skaliert).

fluß von Verunreinigungen auf die Oberfläche abschätzen zu können, wurde das APS-Signal der Tb-Schicht gemessen, nachdem die Schicht zwanzig Stunden lang dem Restgasdruck der Vakuumkammer ausgesetzt war. Das so erhaltene Spektrum ist in Abb. 6.10 b zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Doppelstruktur im Peakmaximum ausgewaschen wird. Auch die Struktur bei 1241 eV wird stark reduziert, und das Minimum in diesem Bereich liegt tiefer. Daneben ist eine leichte Peakverschiebung und -verbreiterung zu beobachten. Ein vergleichbares Spektrum ist von Harte und Szczepanek (1978) an leicht verunreinigtem Tb beobachtet worden (Abb. 6.10 c). Ihre Messungen zeigen ebenfalls ausgewaschene Strukturen mit einem noch stärker ausgeprägten Minimum. Insbesondere das tiefe Minimum ist wahrscheinlich auf eine Verunreinigung der Oberfläche zurückzuführen. Die weniger stark ausgeprägten Strukturen können dagegen auch mit einer geringeren experimentellen Auflösung erklärt werden.

Eine Verunreinigung der Oberfläche verändert also das Tb APS-Signal. Bei einer sehr guten Energieauflösung können daher solche Veränderungen des APS-Spektrums schon bei geringer Verunreinigung der Oberfläche beobachtet werden.



**Abbildung 6.11:** Temperaturverhalten der Asymmetrie der Tb  $3d_{5/2}$ -Linie in verschiedenen Tb-Schichtsystemen: a) Tb(22 ML) auf W(110); b) Tb(0,5 ML)/Fe(10 ML) auf W(110).

### 6.2.2 Die magnetischen Eigenschaften dünner Tb-Schichten

In einem letzten Abschnitt soll das magnetische Verhalten der Tb-Oberfläche behandelt werden. Rau und Jin (1988) haben mit Elektronen-Einfang-Spektroskopie (ECS) ein außergewöhnliches magnetisches Verhalten von Tb-Schichten auf W(110) beobachtet. Sie konnten über der Volumen-Curie-Temperatur von Tb noch ein ferromagnetisches Signal feststellen. ECS ist eine extrem oberflächenempfindliche Methode. Das Asymmetriesignal dieser Methode stammt ausschließlich von der obersten Atomlage. Durch die Grenzfläche zwischen Vakuum und Tb-Schicht werden Anisotropien induziert, die für dieses Verhalten verantwortlich sein können (Selzer und Majlis 1983). Die Messung des spinabhängigen APS-Signals soll zeigen, ob dieses Verhalten gesehen werden kann.

Auch bei Tb-Filmen wurde, wie bei der temperaturabhängigen Untersuchung der Spinasymmetrie von  $\text{FeNi}_3$ , zuerst sichergestellt, daß die Peakform der Tb-Linien sich nicht mit der Temperatur verändert. Da dies nicht der Fall war, konnte die Spinasymmetrie in gleicher Weise wie in Abschn. 5.1 beschrieben mit relativ großer Modulationsamplitude bestimmt werden.

Das Ergebnis der temperaturabhängigen Messung ist in Abb. 6.11 zu sehen. Die Messung wurde ebenfalls an einer 22 ML dicken Tb-Schicht vorgenommen. Dabei zeigt sich, daß die Spinasymmetrie monoton mit der Tempe-

ratur abnimmt. Eine Curie-Temperatur von 220 K ist mit den hier gemachten Messungen vereinbar. Über der Curie-Temperatur wird noch ein sehr kleines Asymmetrie-Signal gefunden. Dies kann durch das bisher ungeklärte antiferromagnetische Verhalten oder durch die helikale Spinstruktur, die Tb in diesem Temperaturbereich haben kann, verursacht sein. Über einer Temperatur von 230 K zeigt Tb paramagnetisches Verhalten. (Elliot 1972)

Rau und Jin (1988) haben mit ECS im Temperaturbereich zwischen 230 K und 250 K ein sehr großes magnetisches Signal beobachtet. Ein solches magnetisches Signal konnte mit den ebenfalls oberflächenempfindlichen APS-Untersuchungen der Tb  $3d_{5/2}$ -Linie in Remanenz nicht beobachtet werden.



## Kapitel 7

# Gekoppelte magnetische Schichtsysteme

Schichtsysteme gekoppelter magnetischer und nichtmagnetischer Materialien haben in den letzten zehn Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen. Die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme können durch die Wahl von Material, Schichtfolge, Schichtdicke und Unterlage sowie durch die Herstellungsbedingungen weit über die bisher bekannten Eigenschaften von Volumenmaterialien hinaus variiert werden.

Elementspezifische Methoden wie APS bieten bei der Untersuchung solcher Systeme große Vorteile, da hiermit die Eigenschaften einer ausgewählten Schicht abgetastet werden können. Im Rahmen der Eindringtiefe der Elektronen können auch verdeckte Schichten untersucht werden.

Mit APS sollen zunächst die schon mit anderen Methoden gut untersuchten Cr-Fe-Schichten betrachtet werden (Demokritov et al. 1991; Donath et al. 1991; Heinrich et al. 1987). In einem zweiten Abschnitt werden die Kopplungseigenschaften von Tb und Fe sowie die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften des Schichtsystems Tb auf Fe(110) untersucht.

### 7.1 Cr-Schichten auf Fe(110)

In diesem Abschnitt soll anhand des Systems Cr auf Fe(110) die Kopplung eines sich paramagnetisch verhaltenden Materials mit einer ferromagnetischen Unterlage betrachtet werden. Bevor diese Kopplung genauer diskutiert wird, soll zunächst das große technologische Interesse an solchen Systemen verdeutlicht werden.

Das System Fe-Cr-Fe war zusammen mit gekoppelten Systemen von Dy und Gd mit Yt als Zwischenschicht das erste System, an dem eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung zwischen den beiden magnetischen Schichten beobachtet wurde (Grünberg et al. 1986; Salamon et al. 1986; Majkrzak et al. 1986). Bald darauf wurde entdeckt, daß der Widerstand eines solchen Systems

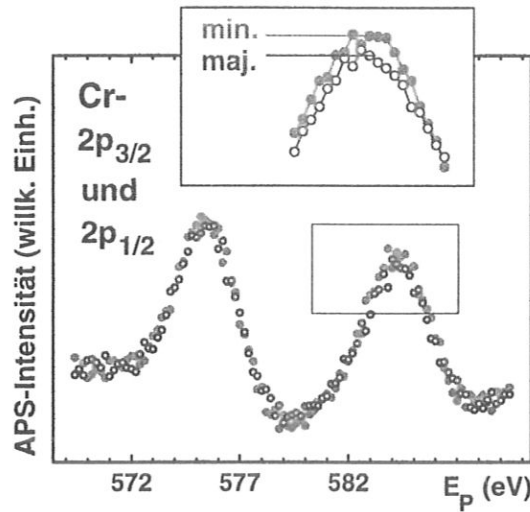
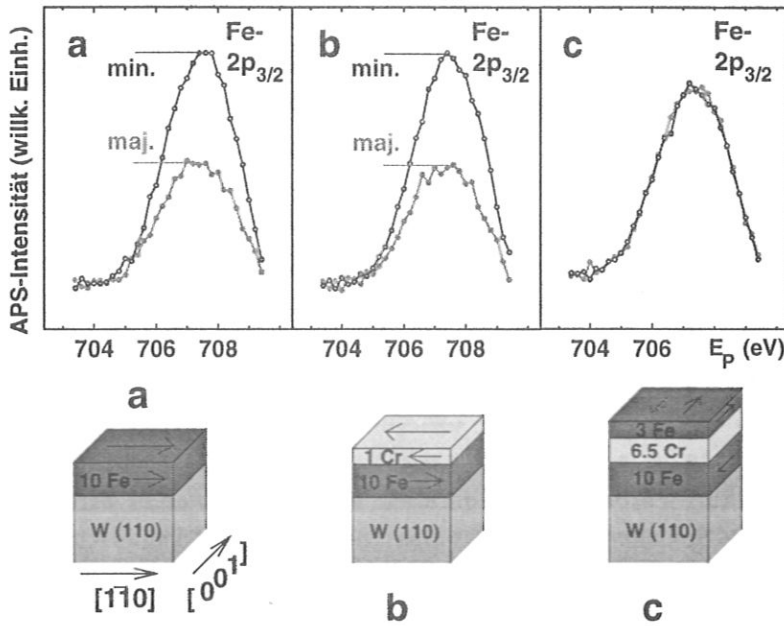


Abbildung 7.1: APS-Spektrum der Cr  $2p_{3/2}$ - und der  $2p_{1/2}$ -Linie am System Cr(1 ML)/Fe(10 ML) auf W(110). Die Fe-Schicht wurde in die [110]-Richtung magnetisiert. Das Asymmetrieverhalten der Cr-Schicht zeigt die Induktion von magnetischen Momenten in der Cr-Schicht, die antiparallel zu denen der Fe-Schicht ausgerichtet sind.

von der Richtung der Magnetisierung der beiden Fe-Schichten zueinander abhängt (Binasch et al. 1989; Baibich et al. 1988). Mit äußeren Magnetfeldern kann eine parallele Ausrichtung der beiden Schichten erzwungen werden, und der elektrische Widerstand nimmt bei gleichgerichteter Magnetisierung um ca. 10 % ab. Anwendungen dieses Effekts in der Sensorik bieten sich an. Die Änderung des Widerstands dieses Systems beruht auf einer Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Spinrichtung der Elektronen. In einem gleichgerichteten Schichtsystem spüren die Elektronen einer Spinrichtung einen niedrigen Widerstand in beiden Schichten, während die Elektronen der anderen Spinrichtung in jeder Schicht einen hohen Widerstand spüren. In den antiparallel ausgerichteten Schichten spüren die Elektronen jeweils in einer Schicht einen hohen Widerstand und in der anderen Schicht einen niedrigen Widerstand, der Gesamtwiderstand aller Elektronen ist in den antiparallel ausgerichteten Schichten also größer.

In der Folge wurden viele weitere Systeme entdeckt, die ebenfalls eine antiparallele Kopplung der magnetischen Schichten zeigen. Es konnte auch eine Oszillation zwischen paralleler und antiparalleler Kopplung in Abhängigkeit der Schichtdicke beobachtet werden. Beim System Fe-Cr-Fe wurden zusätzlich in Abhängigkeit von der Präparation zwei unterschiedliche Oszillationsperioden beobachtet (Unguris et al. 1991). Die antiparallele Kopplung und auch die verschiedenen Oszillationen konnten auf die RKKY-Wechselwirkung zurückgeführt werden (Bruno und Chappert 1992).

Diese Wechselwirkung kann auch bewirken, daß eine Cr-Schicht, die auf eine Fe-Schicht aufgebracht ist, durch diese polarisiert wird. Für die unterschiedlich-



**Abbildung 7.2:** Die Asymmetrie der Fe  $2p_{3/2}$ -Linie in verschiedenen Schichtsystemen. Die Beobachtung erfolgt in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in Remanenz, nachdem in diese Richtung magnetisiert wurde. a) Fe(10 ML) auf W(110), b) Cr(1 ML)/Fe(10 ML) auf W(110), c) Fe(3 ML)/Cr(6,5 ML)/Fe(10 ML) auf W(110).

sten Grenzflächenorientierungen wurde die Verteilung der magnetischen Momente am Interface zwischen Fe und Cr berechnet, und es wurde versucht, diese Verteilung experimentell nachzuweisen (Victoria und Falicov 1985; Fuchs et al. 1996). Bei vielen Methoden, wie zum Beispiel spinpolarisierter Sekundärelektronen-Emission (SPSEE), müssen zur Vermessung der Cr-Momente Annahmen über die Fe-Schicht gemacht werden, da zwischen Cr-Signal und Fe-Signal nicht unterschieden werden kann. Mit APS kann direkt entweder das Fe-Signal oder das Cr-Signal betrachtet werden. Es wurden die Signale einer 10 ML dicken Fe-Schicht auf W(110) und darauf abgeschiedener Cr-Schichten verschiedener Dicke beobachtet. Die Cr-Schichten wurden ebenso wie die Tb-Schichten aufgebracht (siehe Abschn. 4.4).

Das APS-Cr-Signal einer 1 ML dicken Cr-Schicht auf Fe ist in Abb. 7.1 zu sehen. Im Vergleich zu einer 10 ML dicke Cr-Schicht auf W(110) zeigen sich kaum Veränderungen in der APS-Linienform. Allerdings wird im Cr, wenn es auf eine magnetisierte Fe-Schicht aufgebracht wird, eine Asymmetrie des APS-Signals beobachtet. Die Asymmetrie ist relativ gering, aber noch deutlich zu erkennen.

Die Asymmetrie von 1 ML Cr auf Fe(110) hat im Vergleich zur Fe-Schicht ein umgekehrtes Vorzeichen. In der ersten Schicht Cr auf Fe werden also auf jeden

Fall antiparallele magnetische Momente durch die zugrundeliegende Fe-Schicht induziert.

Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer ist als die Dicke der Cr-Schichten, kann auch das Fe-APS-Signal unter der Cr-Schicht beobachtet werden. Wie Abb. 7.2 zeigt, ändert sich die Asymmetrie des Fe-Signals nicht. Das heißt, daß die Fe-Atome keinem im APS-Signal sichtbaren Einfluß unterliegen, obwohl sie die benachbarten Cr-Atome polarisieren. Hier zeigen sich die großen Vorteile von APS. Das Verhalten der Atome an der Grenzfläche zwischen der Cr- und der Fe-Schicht kann wegen der Elementspezifität eindeutig nachgewiesen werden.

Prinzipiell ist es auch möglich, mit APS die antiparallele Kopplung zwischen Fe-Schichten, die durch Cr-Zwischenlagen getrennt sind, zu beobachten. Ein Versuch dazu ist in Abb. 7.2 c zu sehen. Auf eine Cr-Zwischenlage, die in der Dicke so gewählt wurde, daß antiparallele Kopplung erwartet wird, wurde eine 3 Ml dicke Fe-Schicht aufgebracht. Das Fe-Signal zeigt keine Asymmetrie, da sich die magnetisch leichte Richtung des Gesamtsystems durch die zusätzliche Fe-Schicht von der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in die  $[001]$ -Richtung gedreht hat (Schwabenhausen et al. 1997). Durch die Kopplung zwischen den beiden Fe-Schichten dreht sich nicht nur die magnetisch leichte Richtung der Deckschicht in die  $[001]$ -Richtung, sondern auch die magnetisch leichte Richtung der darunterliegenden Fe-Schicht. Damit wird in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung kein magnetisches Signal mehr beobachtet.

## 7.2 Tb-Schichten auf Fe(110)

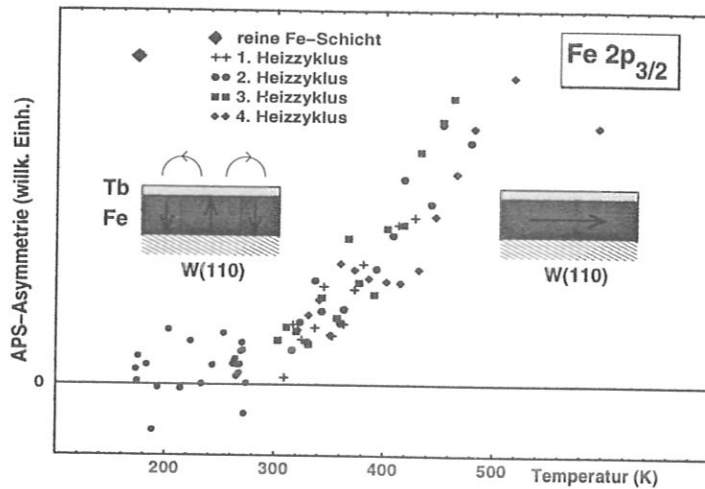
Tb-Fe-Schichten zeigen einige interessante Verhaltensweisen. So koppeln die magnetischen Momente benachbarter Fe- und Tb-Atome antiparallel zueinander (Attenkofer et al. 1993). Diese antiparallele Kopplung sollte im APS-Signal wegen der großen Asymmetrie des Fe- und Tb-Signals besonders gut sichtbar sein. Daneben kann auch eine starke senkrechte Anisotropie, die durch das Interface zwischen Fe und Tb induziert wird, beobachtet werden. Die senkrechte Anisotropie ist temperaturabhängig, und mit Änderung der Temperatur kann in manchen Fe-Tb-Systemen ein Reorientierungsphasenübergang der leichten magnetischen Richtung beobachtet werden.

### 7.2.1 Kopplung zwischen Fe und Tb

Um die Kopplung zwischen Fe und Tb zu beobachten, wurden auf eine wie üblich präparierte, 10 Ml dicke Fe-Schicht 0,5 Ml Tb aufgebracht (siehe Abschn. 4.4). Die Asymmetrie des Fe- und Tb-APS-Signals wurde gemessen. Vor dem Aufdampfen des Tb auf die Fe-Schicht wurde diese in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung magnetisiert. Die Asymmetrie der Fe-Linien hat sich durch das Aufdampfen von 0,5 Ml Tb nicht verändert. Das Tb-Signal der 0,5 Ml dicken Schicht zeigt eine sehr große Asymmetrie (Abb. 6.11 b). Gleichzeitig wurde eine antiparallele Ausrichtung zur Fe-Unterlage beobachtet. Aufgrund der Austauschwechselwirkung der 3d-Bänder von Fe mit den 4f-Bändern von Tb wird diese antiferromagnetische Kopplung zwischen Fe- und Tb-Atomen erwartet, die bereits in einem Experiment nachgewiesen werden konnte (Attenkofer et al. 1993).

Die gemessene APS-Asymmetrie von Tb auf Fe entspricht Werten, die an einer reinen Tb-Schicht bei sehr tiefen Temperaturen gemessen wurden (Abb. 6.11 b). Messungen bei 170 K und Raumtemperatur zeigen, daß die Asymmetrie der Tb-Linie in diesem Bereich nicht von der Temperatur abhängt. Das magnetische Verhalten der dünnen Tb-Schicht auf Fe wird über der Curie-Temperatur von Tb durch die Fe-Schicht mit seiner viel höheren Curie-Temperatur bestimmt.

Wird auf eine 10 Ml dicke, magnetisierte Fe-Schicht 1 Ml Tb oder mehr aufgedampft, verschwindet die Spinasymmetrie sowohl der Fe- als auch der Tb-Linie. Man erwartet aufgrund der starken senkrechten Anisotropie, die das Tb-Fe-Interface in dem Schichtsystem induziert, daß sich die magnetisch leichte Richtung senkrecht zur Schicht dreht. Deshalb wurde versucht, die Schicht in einem Magnetfeld von 100 G senkrecht auszurichten. Nach einer solchen Magnetisierung senkrecht zur Schicht konnte allerdings in Remanenz kein APS-Asymmetriesignal in dieser Richtung beobachtet werden. Da vermutet wurde, daß die angelegten Magnetfelder für eine Ausrichtung der Schicht ausreichen, wurde die Temperatur des Systems erhöht, um eine Ausrichtung im Feld zu erreichen.



**Abbildung 7.3:** Das Temperaturverhalten der Fe  $2p_{3/2}$ -Linien am System Tb(1 Ml)/Fe(10 Ml) auf W(110). Das Schichtsystem wurde in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung magnetisiert und die APS-Asymmetrie in dieser Richtung beobachtet. Senkrecht zur Schicht konnte keine APS-Asymmetrie festgestellt werden.

### 7.2.2 Temperaturverhalten gekoppelter Fe-Tb-Schichten

Eine 10 Ml dicke Fe-Schicht auf W(110), die mit 1 Ml Tb bedeckt war, sollte bei Temperaturen zwischen 170 und 700 K mit Magnetfeldern von etwa 100 G in die zur Oberfläche senkrechten Richtung ausgerichtet werden. Mit spinaufgelöster APS konnte immer noch kein magnetisches Signal in dieser Richtung festgestellt werden.

Allerdings konnte das Schichtsystem bei Temperaturen über 500 K in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung magnetisiert werden, und ein magnetisches Signal in dieser Richtung konnte mit APS nachgewiesen werden. Die beobachtete Fe-Spinasymmetrie bei Temperaturen über 500 K entspricht Werten, wie sie eine unbedeckte Fe-Schicht gleicher Dicke auf W(110) zeigt. Bei Temperaturen zwischen 480 K und 320 K wurde ein allmähliches Verschwinden des Spinasymmetrie-Signals beobachtet. Auch nachdem das Schichtsystem einmal auf über 500 K erhitzt worden war, konnte bei tiefen Temperaturen nach einer Magnetisierung senkrecht zur Schicht kein magnetisches Signal in dieser Richtung gefunden werden. Wurde das Schichtsystem wieder erhitzt, so konnte erneut ein magnetisches Signal in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung beobachtet werden. Dieser Vorgang konnte im Experiment viermal wiederholt werden. (vgl. Abb. 7.3)

Im Temperaturbereich zwischen 320 und 480 K kommt es also zu einem reversiblen Phasenübergang. Bei hohen Temperaturen ist die leichte magnetische Richtung der Tb-Fe-Systems die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Bei tiefen Temperaturen

verschwindet das magnetische Signal dieser Richtung.

Um die Ursache dieses Phasenübergangs zu ergründen, wurde untersucht, ob sich die Struktur der Tb- und Fe-Schichten am Phasenübergang verändert. LEED-Messungen zeigten, daß sich die Struktur der Oberfläche beim Phasenübergang nicht ändert. Aus einer Beobachtung des auf die Struktur empfindlichen Fe-Peaks bei 714 eV konnte auch eine Veränderung der Struktur der unter dem Tb liegenden Fe-Schicht ausgeschlossen werden.

Mößbauer-Messungen an verschiedenen Tb-Fe-Schichten zeigen, daß es bei diesen Systemen bei tiefen Temperaturen zu einer senkrechten Magnetisierung des Systems kommt. Bei Erhöhung der Temperatur wurde ein reversibler Phasenübergang zu einer Magnetisierung in der Ebene beobachtet. Scholz et al. (1994) haben dabei Hinweise dafür gefunden, daß die Übergangstemperatur des Reorientierungsphasenübergangs zwischen senkrechter und paralleler Orientierung der Magnetisierung in der Schicht von der Qualität der Grenzfläche zwischen Tb und Fe abhängt. An einem System mit gut definierter Grenzfläche, in dem die Fe-Schicht aber noch bis zu 8 % amorphes Fe enthalten kann, wurde eine Übergangstemperatur von 200 K beobachtet. Bei schlechter definierten Grenzflächen wurden Übergangstemperaturen von ca. 30 K festgestellt. In den hier vorgestellten Experimenten wurde die Tb-Schicht auf eine in ihrer kristallinen Struktur und ihrer Orientierung eindeutig definierte Fe-Oberfläche aufgebracht. Die bessere Qualität der Tb-Fe-Grenzfläche kann mit einer daraus resultierenden höheren senkrechten Anisotropie die höhere Phasenübergangstemperatur von ca. 400 K, die in diesem Experiment beobachtet wurde, erklären.

Die Tatsache, daß kein magnetisches Signal unterhalb des Phasenübergangs mit APS gefunden werden konnte, kann auf den Zerfall der Schicht in magnetische Domänen zurückgeführt werden. Da Mößbauer-Untersuchungen lokale Informationen liefern, kann in solchen Messungen der Zerfall in Domänen nicht beobachtet werden. Bei einem vergleichbaren Reorientierungsphasenübergang zwischen senkrechter und paralleler Ausrichtung von Fe auf Ag(001) wurde beobachtet, daß unterhalb der Phasenübergangstemperatur die Schicht ohne angelegtes Magnetfeld in Domänen zerfällt (Berger und Hopster 1996). Erst bei sehr tiefen Temperaturen kann die Schicht auch in Remanenz ausgerichtet werden. Auch beim System Co auf Au(111), das bei einer Schichtdicke von 4,5 ML eine senkrechte Anisotropie zeigt, wurde bei Raumtemperatur die Bildung von Domänen beobachtet (Allenspach et al. 1990).

Das System Fe(1 ML)/Fe(10 ML) auf W(110) zeigt also aller Wahrscheinlichkeit nach einen Phasenübergang zwischen senkrechter und paralleler Ausrichtung seiner Magnetisierung, wie er schon in dickeren Tb-Fe-Schichten beobachtet wurde. Die wesentlich höhere Phasenübergangstemperatur kann auf die bessere strukturelle Qualität der Grenzfläche zwischen Tb und Fe zurückgeführt werden.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung magnetischer Mehrkomponentensysteme. Erstmals wurden mit APS mit spinpolarisierten Elektronen derartige Systeme charakterisiert. Da APS mit spinpolarisierten Elektronen elementspezifisch ist, ergeben sich große Vorteile bei der Spektroskopie von Mehrkomponentensystemen. Denn es können die einzelnen Lagen in einem Schichtsystem beziehungsweise die verschiedenen Komponenten einer Legierung getrennt beobachtet werden.

Die einfachste Anwendung, die diese Methode bietet, ist die magnetische Charakterisierung eines Systems. Magnetische Information in Kombination mit elementspezifischer Information wird beispielsweise bei der Untersuchung von gekoppelten magnetischen Schichtsystemen benötigt.

An dünnen Cr-Schichten auf Fe(110) konnte eine Kopplung zwischen ferromagnetischen und nicht ferromagnetischen Materialien nachgewiesen werden. Durch die ferromagnetische Unterlage werden magnetische Momente im Cr induziert, die antiparallel zur Magnetisierungsrichtung der darunterliegenden Fe-Schicht ausgerichtet sind. Die Cr-Schicht hat keinen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften der Fe-Schicht.

Bei der Untersuchung der beiden ferromagnetischen Materialien Fe und Tb konnte ebenfalls eine antiparallele Kopplung gefunden werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß sich die magnetischen Momente einer dünnen Tb-Schicht auf einer Fe(110)-Oberfläche antiparallel zur Unterlage ausrichten. Außerdem hat sich gezeigt, daß das Temperaturverhalten sehr dünner Tb-Schichten durch die Unterlage der Fe-Atome bestimmt wird. Für dickere Tb-Schichten wurden Hinweise für eine leichte Magnetisierungsrichtung, die senkrecht zu Schicht liegt, gefunden. Bei einer Erhöhung der Temperatur konnte ein reversibler Reorientierungsphasenübergang beobachtet werden. Bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs konnte die Fe-Schicht in Sättigung in Remanenz parallel zur Schicht magnetisiert werden. Der Reorientierungsphasenübergang an gekoppelten Tb-Fe-Schichten konnte zuvor bereits beobachtet werden. Allerdings fand er immer bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt. Die hohe Phasenüber-



gangstemperatur wird auf die gute Qualität der Grenzfläche zwischen Tb und Fe zurückgeführt.

Mit APS wurde auch das temperaturabhängige Verhalten einer  $\text{FeNi}_3$ -Legierung betrachtet. Die Untersuchung ergab, daß die beiden Komponenten Fe und Ni das gleiche magnetische Temperaturverhalten zeigen. Ein Vergleich zwischen der APS-Spinasymmetrie und der Magnetisierung zeigt, daß in  $\text{FeNi}_3$  diese beiden Größen zueinander proportional sind.

Da mit APS die lokale unbesetzte spinabhängige DOS spektroskopiert wird, kann über ein System mit dieser Methode wesentlich mehr und tiefergehende Information gewonnen werden. Die DOS spiegelt sich in der APS-Linienform wider. Die Linienform und die Linienposition der APS-Spektren von reinem Fe, reinem Ni und von der Legierung  $\text{FeNi}_3$  konnten in einem Selbstfaltungsmodell der DOS mit energie- und drehimpulsabhängigen Matrixelementen sehr gut beschrieben werden. Die gute Übereinstimmung gerade der spinabhängigen Spektren mit der theoretischen Beschreibung erlaubte eine Trennung zwischen Core-Niveau-Verschiebungen und Änderung der APS-Linienform aufgrund der Hybridisierung zwischen Fe und Ni in der Legierung  $\text{FeNi}_3$ . Damit wurde eine zuverlässige Bestimmung von Core-Niveau-Bindungsenergien möglich. Frühere systematische Differenzen zwischen Bindungsenergien aus APS- und XPS-Untersuchungen konnten auf die in jener Zeit nicht ausreichend genaue Beschreibung der APS-Linienform zurückgeführt werden. APS-Linienverschiebungen, die auf eine Hybridisierung zurückzuführen sind, konnten auch bei sehr dünnen Fe-Schichten auf W(110) beobachtet werden.

Weiterhin ist APS strukturell empfindlich. Aus der Beobachtung des Fe APS-Spektrums konnte gezeigt werden, daß der Reorientierungsphasenübergang im Tb-Fe-Schichtsystem nicht von strukturellen Änderungen begleitet wird.

Es konnte auch die veränderte elektronische Struktur dünner Fe-Schichten auf W(110) aufgrund der reduzierten Dimension dieser Systeme beobachtet werden. Bis zu einer Dicke von 3 ML Fe auf W(110) wurde eine veränderte spinabhängige APS-Linienform beobachtet. Bis zu dieser Dicke konnte ein vom Volumen abweichendes Verhalten sowohl der d- als auch der sp-Zustände nachgewiesen werden.

Die letzte wichtige Eigenschaft von APS ist die Oberflächenempfindlichkeit. An der sauberen Tb-Oberfläche und an der sauberen  $\text{FeNi}_3$ -Oberfläche konnte kein magnetisches Signal oberhalb der Curie-Temperatur des Volumens beobachtet werden. Somit konnte weder die von Rau und Jin (1988) beobachtete Erhöhung der Curie-Temperatur an der Oberfläche von Tb noch die von Mamaev et al. (1987) beschriebene erhöhte Curie-Temperatur an der  $\text{FeNi}_3$ -Oberfläche mit APS bestätigt werden. Das Oxidationsverhalten der  $\text{FeNi}_3$ -Oberfläche wurde untersucht, und es konnte gezeigt werden, daß das von Mamaev et al. (1987) verwendete Verfahren zur Reinigung der Oberfläche zu einer unkontrollierten

Verunreinigung führt.

Erstmals konnte mit APS durch die Variation der Eindringtiefe über den Einfallswinkel der Elektronen eine Erhöhung des magnetischen Signals an der Oberfläche einer Fe(110)-Oberfläche nachgewiesen werden. Es konnte also gezeigt werden, daß APS hinsichtlich der Messung von Verteilungen an der Oberfläche ein großes Potential bietet. Denn nicht nur über die Spektroskopie energetisch unterschiedlicher Niveaus, sondern auch über die Variation des Einfallswinkels kann die effektive Eindringtiefe der Elektronen variiert werden. Damit ist man in der Lage, Aussagen über die Tiefenverteilung der elektronischen Eigenschaften, auf die APS sensitiv ist, zu treffen.

# Literatur

- Allenspach, R., M. Stampanoni und A. Bischof (1990). *Phys. Rev. Lett.* 65, 3344.
- Anderson, C. R., R. N. Lee, J. F. Morar und R. L. Park (1982). *J. Vac. Sci. Technol.* 20, 617.
- Attenkofer, K., S. Stahler, M. Knulle, P. Fischer, G. Schütz, G. Wiesinger und B. Scholz (1993). *J. Appl. Phys.* 73, 6910.
- Baberschke, K. (1996). *Appl. Phys. A* 62, 417.
- Baibich, M., J. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas (1988). *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472.
- Bassen, S. (1997). private Mitteilung.
- Bell, R. L. (1973). *Negative electron affinity devices*. Clarenton Press, Oxford.
- Berger, A. und H. Hopster (1996). *Phys. Rev. Lett.* 76, 519.
- Binasch, G., P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn (1989). *Phys. Rev. B* 39, 4828.
- Bitter, F. (1931). *Phys. Rev.* 38, 1903.
- Blügel, S. (1992). *Phys. Rev. Lett.* 68, 851.
- Blügel, S., B. Drittler, R. Zeller und P. H. Dederichs (1989). *Appl. Phys. A* 49, 547.
- Bruno, P. und C. Chappert (1992). *Phys. Rev. B* 46, 261.
- Chopra, D. R., G. Martin, H. Naraghi und L. Martinez (1981). *J. Vac. Sci. Technol.* 1, 43.
- Chourasia, A. R. und D. R. Chopra (1988). *Surf. Sci.* 206, 484.
- Cini, M. (1976). *Solid State Commun.* 20, 605.
- Dahl, O. (1936). *Z. Metallkde.* 28, 133.
- Demokritov, S. W., J. A. Wolf und P. Grünberg (1991). *Europhys. Lett.* 15, 881.

- Donath, M. (1994). *Surface Science Reports* 20, 251.
- Donath, M., V. Dose, K. Ertl und U. Kolac (1990). *Phys. Rev. B* 41, 5509.
- Donath, M., D. Scholl, D. Mauri und E. Kay (1991). *Phys. Rev. B* 43, 13164.
- Dose, V., A. Härtl, J. Rogozik und H. Warlimont (1984). *Solid State Commun.* 49, 509.
- Drijver, J. W., F. van der Woude und S. Radelaar (1975). *Phys. Rev. Lett.* 34, 1026.
- Drube, W. und F. J. Himpsel (1987). *Phys. Rev. B* 35, 4131.
- Ebert, H. (1997). private Mitteilung.
- Ebert, H. und V. Popescu (1997). *Phys. Rev. B*, im Druck.
- Eckstein, W. (1983). *Trajectories of Particles in a Solid and Moments of Depth Distributions*. Techn. Ber., Max-Planck-Institut für Plasma-physik.
- Elliot, R. J. (Hg.) (1972). *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*. Plenum Press, London.
- Elmers, H. J. (1995). *Int. J. Mod. Phys. B* 9, 3115.
- Elmers, H. J., J. Hauschild, H. Fritzsche, G. Liu, U. Gradmann und U. Köhler (1995). *Phys. Rev. Lett.* 75, 2031.
- Elmers, H. J., G. Liu und U. Gradmann (1989). *Phys. Rev. B* 63, 566.
- Ertl, K., M. Vonbank, V. Dose und J. Noffke (1993). *Solid State Commun.* 88, 557.
- Freemann, A. J. und R. Wu (1991). *J. Magn. Magn. Mater.* 100, 497.
- Fuchs, P., V. N. Petrov, K. Totland und M. Landolt (1996). *Phys. Rev. B* 54, 9304.
- Fuggle, J. C. und N. Martensson (1980). *J. Elec. Spec. rel. Phen.* 21, 275.
- Fukuda, Y., W. T. Elam und R. L. Park (1977). *Phys. Rev. B* 16, 3322.
- Gobrecht, H. (Hg.) (1981). *Bergmann-Schäfer, Aufbau der Materie*. Walter de Gruyter, Berlin.
- Gradmann, U., J. Korecki und G. Waller (1986). *Appl. Phys. A* 39, 101.
- Grünberg, P., R. Schreiber, Y. Pang, M. Brodsky und H. Sowers (1986). *Phys. Rev. Lett.* 57, 2442.
- Gubanka, B. (1993). *Aufbau eines Kerrmikroskops zur Untersuchung magnetischer Strukturen an Oberflächen*. Diplomarbeit, Technische Universität München.

- Gubanka, B. F. (1996). *Magnetische Oberflächeneffekte in Dünnschichtsystemen: Untersuchungen der spinabhängigen elektronischen Struktur*. Dissertation, Universität Bayreuth.
- Hague, C. F., E. Källe, J. M. Mariot, G. Dufour, R. C. Karnatak und C. Bonelle (1976). *J. Phys. F* 6, 899.
- Hansen, M. und K. Anderko (Hg.) (1958). *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Harte, W. E. und P. S. Szczepanek (1978). *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 17, 305.
- Heinrich, B., K. B. Urquhart, A. S. Arrott, J. F. Cochran, K. Myrtle und S. T. Purcell (1987). *Phys. Rev. Lett.* 59, 1756.
- Henke, B. L., J. L. Knauer und K. Premaratne (1981). *J. Appl. Phys.* 52, 97.
- Hong, S. C., A. J. Freeman und C. L. Fu (1988). *Phys. Rev. B* 38, 12156.
- Hörmandinger, G., P. Weinberger, P. Marksteiner und J. Redinger (1988). *Phys. Rev. B* 38, 1040.
- Houston, J. E. und R. L. Park (1971). *J. Chem. Phys.* 55, 1173.
- Houston, J. E. und R. L. Park (1972). *Phys. Rev. B* 10, 3808.
- Jach, T. und C. J. Powell (1981). *Phys. Rev. Lett.* 46, 953.
- Jensen, C., K. Reshoeft und U. Koehler (1996). *Appl. Phys. A* 3, 217.
- Kasuya, T. (1956). *Progr. Theor. Phys.* 16, 45.
- Kirschner, J. (1984). *Solid State Commun.* 49, 39.
- Kurzawa, R., K. P. Kämper, W. Schmitt und G. Güntherodt (1986). *Solid State Commun.* 60, 777.
- Kurzawa, R., K. P. Kämper, W. Schmitt und G. Güntherodt (1987). *J. Appl. Phys.* 61, 3367.
- Lee, R. N. (1977). *Rev. Sci. Instr.* 48, 1603.
- Leench, P. und C. Sykes (1939). *Phil. Mag.* 27, 742.
- von der Linden, W., M. Donath und V. Dose (1993). *Phys. Rev. Lett.* 71, 899.
- von der Linden, W., V. Dose, N. Memmel und R. Fischer (1997). *Surf. Sci.*, im Druck.
- Majkrzak, C., J. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. McWhan, Y. Yafet, J. Waszczak und C. Vettier (1986). *Phys. Rev. B* 56, 2700.
- Mamaev, Y. A., V. N. Petrov und S. A. Starovoitov (1987). *Sov. Tech. Phys. Lett.* 13, 642.

- Maruyama, T., E. L. Garwin, R. Prepost und G. H. Zapalac (1992). *Phys. Rev. B* 46, 4261.
- Meade, M.-L. (1982). *Lock-in amplifiers: principles and applications*. Peter Peregrinus Ltd, London.
- Meyer, J. (Hg.) (1978). *Meyers enzyklopädisches Lexikon*. Bibliographisches Institut, Mannheim.
- Musket, R. G., W. McLean, C. Colmenares, D. M. Makowiecki und W. J. Siekhaus (1982). *Appl. Surf. Sci.* 10, 143.
- Nolting, W. (1986). *Quantentheorie des Magnetismus 1 u. 2*. Teubner, Stuttgart.
- Omori, T., Y. Kurihara, T. Nakanishi, H. Aoyagi, T. Baba, K. Itoga, M. Mizuta, S. Nakamura, T. Y., M. Tsubata und M. Yoshioka (1991). *Phys. Rev. Lett.* 67, 3294.
- Palik, E. D. (Hg.) (1991). *Handbook of Optical Constants of Solids 2*. Academic Press, Boston.
- Park, R. L. und J. E. Houston (1973). *J. Vac. Sci. Technol.* 10, 176.
- Park, R. L., J. E. Houston und D. G. Schreiner (1970). *Rev. Sci. Instr.* 41, 1810.
- Passek, F. (1993). *Untersuchungen zur Spinabhängigkeit der elektronischen Struktur von Eisen- und Nickel-Systemen reduzierter Dimension*. Dissertation, Universität Bayreuth.
- Petrov, V. N. (1995). private Mitteilung.
- Pierce, D. T. und F. Meier (1976). *Phys. Rev. B* 13, 5484.
- Popescu, V. (1996). private Mitteilung.
- Przybylski, M. und U. Gradmann (1988). *J. Appl. Phys.* 63, 3652.
- Rangelov, G., K. Ertl, F. Passek, M. Vonbank, S. Bassen, J. Reinmuth, M. Donath und V. Dose (1997). *J. Vac. Sci. Technol.* eingereicht.
- Rau, C. und C. Jin (1988). *J. de Phys* 12, 1627.
- Rau, C., G. Xing und M. Robert (1988). *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 579.
- Reinmuth, J., F. Passek, V. N. Petrov, M. Donath, V. Popescu und H. Ebert (1997). *Phys. Rev. B*, im Druck.
- Ruderman, M. A. und C. Kittel (1954). *Phys. Rev.* 96, 99.
- Salamon, M., S. Sinha, J. Rhyne, J. Cunningham, R. Erwin, J. Borchers und C. Flynn (1986). *Phys. Rev. B* 56, 259.
- Sander, D., A. Enders, R. Skomski und J. Kirschner (1996). *IEEE Trans. Magn.* 32, 4570.

- Sawatzky, G. A. (1977). *Phys. Rev. Lett.* 39, 504.
- Scheidt, H., M. Glöbl und V. Dose (1981). *Surf. Sci.* 112, 97.
- Scholz, B., A. Brand und K. Keune (1994). *Phys. Rev. B* 50, 2537.
- Schwabenhausen, J., T. Durkop und H. J. Elmers (1997). *Phys. Rev. B* 55, 15119.
- Scipioni, L. und B. Sinkovic (1996). *J. Appl. Phys.* 79, 4976.
- Seah, M. P. und W. A. Dench (1979). *Surf. Interf. Anal.* 1, 2.
- Selzer, S. und N. Majlis (1983). *Phys. Rev. B* 27, 544.
- Skinner, H. W. B. (1932). *Proc. Roy. Soc. London A* 13, 84.
- Starke, K., K. Ertl und V. Dose (1992). *Phys. Rev. B* 45, 6154.
- Stoner, E. C. und E. P. Wohlfarth (1948). *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 240, 599.
- Unguris, J., J. Celotta und D. T. Pierce (1991). *Phys. Rev. Lett.* 67, 140.
- Valasek, P., W. von der Linden und V. Dose (1995). *J. Elec. Spec. rel. Phen.* 72, 229.
- Victora, R. und L. Falicov (1985). *Phys. Rev. B* 31, 7735.
- Vonbank, M. (1992). *Spinaufgelöste Appearance Potential Spektroskopie an 3d-Übergangsmetallen*. Dissertation, Technische Universität Wien.
- Wakelin, R. J. und E. L. Yates (1953). *Proc. Phys. Soc. London B* 66, 221.
- Wandelt, K. und G. Ertl (1976). *J. Phys. F* 6, 1607.
- Webb, C. und P. M. Williams (1974). *Phys. Rev. Lett.* 33, 824.
- Weiss, P. (1907). *J. Phys.* 6, 661.
- Weiss, W. und A. S. Gabor (1993). *J. Vac. Sci. A* 11, 2138.
- Yosida, K. (1957). *Phys. Rev.* 106, 893.

# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle all denjenigen Personen danken, die mich während der drei Jahre meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Nie stand ich allein, wenn wieder einmal das Experiment nicht lief oder Zweifel aufkamen. Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. V. Dose für die Ermöglichung der vorliegenden Arbeit in seiner Gruppe, der Abteilung Oberflächenphysik am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in Garching, sowie für seine guten Ideen, die mir immer eine große Hilfe und ein Ansporn waren.
- Herrn Dr. M. Donath für seine stete Betreuung und die Hilfestellung bei allen Fragen, die sich im Laufe der Zeit stellten. Die nachmittäglichen intensiven Diskussionen brachten so manche unerwartete Klärung wissenschaftlicher Fragestellungen.
- Herrn Dr. F. Passek für seine intensive Einführung in die Geheimnisse der Experimentalphysik und seine andauernde freundschaftliche Unterstützung in der ersten, langwierigen und mit vielen Schwierigkeiten behafteten Phase der Experimentierzeit. Außerdem danke ich ihm für seinen Optimismus und seine lebensfrohe Art, die mir über so manche Momente des Zweifels hinweggeholfen hat.
- Herrn Dr. B. Gubanka insbesondere für seine endlose Geduld, die fachkundigen Ratschläge und die tatkräftige Hilfe bei den unerläßlichen Problemen mit dem Computer. Die entstandene Freundschaft läßt hoffen, daß wir in Zukunft mehr als nur die Asdex-Ostwand bezwingen.
- Herrn Dr. G. Rangelov für die interessanten und fruchtbaren Diskussionen auf physikalischem Gebiet sowie die spannenden und erheiternden Anekdoten zur bulgarischen, osteuropäischen und deutschen Kultur, die sehr zur Erweiterung meines physikalischen Wissens aber auch zur Erweiterung meiner Allgemeinbildung beitrugen.
- Herrn Dr. K. Ertl für seine Unterstützung bei den Selbstfaltungsrechnungen und für die äußerst hilfreichen Tips bei Problemen mit der APS-Apparatur.
- Herrn Dr. V. Petrov für die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Anregungen zum Thema  $\text{FeNi}_3$ .
- Herrn V. Popescu und Herrn Dr. H. Ebert für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Erarbeitung der Selbstfaltungsmodelle.



- Herrn Dr. W. von der Linden für die theoretischen Ratschläge und die Berechnung der Auger-Knicke mit Maximum Entropie.
- Herrn A. Steltenpohl für seine stete Bereitschaft, bei einem Kaffee alle möglichen experimentellen Probleme auszudiskutieren.
- Frau S. Bassen für so manche außerplanmäßige und schnelle Hilfe bei diversen Defekten und für ihre ruhige, aufmunternde und heitere Art, mit der sie sehr zur guten Atmosphäre beitrug.
- Frau R. Kühnert für ihre Anwesenheit im richtigen Moment und die vielen gemeinsam verbrachten lustigen Stunden.
- Herrn C. Math für die intensive Korrekturarbeit in den letzten Wochen der Arbeit.
- allen Mitarbeitern der Werkstatt für die schnelle und zuverlässige Reparatur oder die prompte Anfertigung gewünschter Teile, insbesondere Herrn J. Schäftner für seine Hilfestellung bei der Planung von neuen machbaren Elementen und die Herstellung von unmachbaren Teilen und Herrn M. Nagy für seine fröhliche Art, mit der er zuverlässig Botendienste aller Art erledigt hat.
- allen Mitgliedern der Abteilung Oberflächenphysik für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.
- meiner Lebensgefährtin Carola Mink für Ihre Bereitschaft, sich immer mal wieder, auch noch tief in der Nacht, Referate anzuhören oder Texte mit eigenartiger Interpunktion zu verbessern, und die mir gerade in schwierigen Zeiten half, Probleme zu bewältigen und die Übersicht zu bewahren.
- meinen Eltern für alles, wodurch sie mir erst mein Studium und die anschließende Doktorarbeit ermöglicht haben, sowie für ihre Bereitschaft, mich immer und überall zu unterstützen.