

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK
GARCHING BEI MÜNCHEN

Spinaufgelöste
Inverse Photoemission an Nickel

Spin-Resolved
Inverse Photoemission of Nickel

Markus Donath

IPP 9/71

März 1989

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Max-Planck-Institut für Plasmaphysik und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften der Ni(110)-Oberfläche mit spin- und winkelaufgelöster Inverser Photoemission untersucht. Die Spin-Asymmetrie eines direkten Übergangs in ein unbesetztes d-Band diene als Magnetisierungs-Detektor, um das Hystereseverhalten der Oberfläche kennenzulernen. Die Messungen zur elektronischen Struktur zeigen neben dem Minoritäts-Charakter der leeren d-Bänder auch Spinaufspaltungen für Übergänge zwischen sp-artigen Bändern. Aufgrund der Austauschspaltung eines kristall-induzierten Oberflächenzustands können magnetisch tote Schichten an der sauberen Ni(110)-Oberfläche ausgeschlossen werden. Das unbesetzte d-Band der Symmetrie Z_2 wurde als Funktion der Temperatur untersucht. Dieses Band, in dem für $T = 0$ nur die Majoritäts-Spin-Zustände besetzt sind, trägt zum Ferromagnetismus in Nickel bei. Die Messungen lassen — im Gegensatz zu den Voraussagen der Lokalen-Band-Theorie — auf eine verschwindende Austauschspaltung bei Erreichen der Curie-Temperatur schließen. Die Ergebnisse für die Chemisorptions-Systeme Ni(110)-(2x1)-O und Ni(110)-c(2x2)-S zeigen eine starke ferromagnetische Kopplung des Adsorbats an das Substrat. Als Beweis dienen die Spinaufspaltungen von Bändern, die dem Adsorbat zugeordnet werden können. Bei den untersuchten Systemen werden demnach durch das Adsorbat keine magnetisch toten Schichten hervorgerufen.

¶ Diese Arbeit ist identisch mit einer Dissertation gleichen Titels, die im September 1988 bei der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität in Würzburg eingereicht wurde.

Abstract

In this work the magnetic properties of the Ni(110) surface have been studied by spin- and angle-resolved inverse photoemission. Using the spin asymmetry of a direct transition into an unoccupied d-band as a magnetization detector the hysteresis behavior of the surface has been investigated. The measurements of the electronic structure prove the minority character of the empty d-bands as well as spin splittings for transitions between sp-like bands. Magnetically dead layers at the clean Ni(110) surface can be abandoned because of the exchange splitting of a crystal-induced surface state. The unoccupied d-band of symmetry Z_2 has been studied as a function of temperature. This band has only the majority spin states occupied at $T = 0$ and contributes therefore to the ferromagnetism in nickel. The data indicate a vanishing exchange splitting upon approaching the Curie temperature in contrast to the predictions of local band theory. The results obtained for the chemisorption systems Ni(110)-(2x1)-O and Ni(110)-c(2x2)-S show a strong ferromagnetic coupling of the adsorbate to the substrate. This coupling manifests itself in the spin splittings of adsorbate-induced bands. It is concluded that surface magnetization remains largely unaffected by the two adsorbates.

¶ This report is identical with a dissertation under the same title which was submitted to the Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg in September 1988.

Groß sind die Werke des HERRN;
wer sie erforscht, der hat Freude daran.

Psalm 111, 2

*“Wenn also beide, Religion und Naturwissenschaft,
zu ihrer Betätigung des Glaubens an Gott bedürfen,
so steht Gott für die eine am Anfang,
für die andere am Ende alles Denkens.”*

Max Planck

1. Ein-

2. Met-

2.1. In-

2.2. von **SABINE** *

2.3. A-

3. Me-

3.1. D-

3.2. H-

3.3. E-

A-

4. Un-

4.1. V-

4.2. O-

4.3. S-

5. Te-

5.1. M-

5.2. T-

6. O-

6.1. B-

6.2. O-

6.3. A-

6.4. A-

7. Z-

Lit-

* **S**pin-**A**ufgelöstes **B**remsstrahlungs-**I**sochromaten-**N**achweis-**E**xperiment

für Sabine

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 1. | Einleitung: Magnetismus und Oberflächenphysik | 1 |
| 2. | Meßmethode und Experiment | 4 |
| 2.1. | INVERSE PHOTOEMISSION | 4 |
| 2.2. | QUELLE FÜR SPINPOLARISIERTE ELEKTRONEN | 9 |
| 2.3. | APPARATUR, MESSVORGANG UND EXPERIMENTELLE AUFLÖSUNG | 11 |
| 3. | Magnetische Domänen und Ummagnetisierungsverhalten | 20 |
| 3.1. | DOMÄNENSTRUKTUR DER Ni(110)-OBERFLÄCHE | 20 |
| 3.2. | HYSTERESEVERHALTEN DER SAUBEREN OBERFLÄCHE | 23 |
| 3.3. | EINFLUSS VON ATOMARER ORDNUNG AUF OBERFLÄCHENHYSTERESEN | 27 |
| 4. | Unbesetzte elektronische Zustände in Ni(110) | 30 |
| 4.1. | VOLUMENZUSTÄNDE | 30 |
| 4.2. | OBERFLÄCHENZUSTÄNDE | 41 |
| 4.3. | STRAHLUNGSSCHARAKTERISTIK DIREKTER ÜBERGÄNGE | 44 |
| 5. | Temperaturverhalten | 48 |
| 5.1. | MODELLE DES FERROMAGNETISMUS | 48 |
| 5.2. | TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNGEN | 52 |
| 6. | Oberflächenmagnetismus und Chemisorption | 61 |
| 6.1. | REDUKTION MAGNETISCHER MOMENTE | 61 |
| 6.2. | OBERFLÄCHEN-UMKLAPP-PROZESSE | 63 |
| 6.3. | ADSORPTION VON SAUERSTOFF | 64 |
| 6.4. | ADSORPTION VON SCHWEFEL | 70 |
| 7. | Zusammenfassung | 77 |
| | Literaturverzeichnis | 79 |

1. Einleitung: Magnetismus und Oberflächenphysik

Seit etwa 2800 Jahren sind Phänomene des Magnetismus bekannt. Makroskopisch lassen sich magnetische Eigenschaften beschreiben; technologisch sind sie von großer Bedeutung sowohl in der Elektrotechnik als auch in der Datenspeichertechnologie mit ihrem weltweit steigenden Umsatz. Jedoch auf der Ebene mikroskopischer Theorien zum Verständnis des Magnetismus gibt es bis heute nur eine Fülle von Modellen mit jeweils beschränkten Gültigkeitsbereichen. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen besagt das streng beweisbare Bohr-van-Leeuwen-Theorem: *“Magnetismus ist ein quantenmechanischer Effekt. Streng klassisch gibt es keinen Dia-, Para- oder kollektiven Magnetismus.”* [Nolting (1986)]. Kein klassisches Modell kann also Magnetismus beschreiben. Zum anderen stößt beim kollektiven Magnetismus in Festkörpern mit seinen Erscheinungsformen des Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus das Einteilchenbild an seine Grenzen, da es sich hierbei um einen kollektiven Ordnungszustand handelt, der sich spontan einstellt, ohne von außen erzwungen zu sein. Hier werden zur Beschreibung Vielteilchentheorien benötigt. Die Ursache des kollektiven Magnetismus sind nicht magnetische Felder, sondern die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen im Festkörper als quantenmechanische Teilchen; Elektronen sind ununterscheidbar und tragen einen Spin, sie unterliegen dem Pauli-Prinzip. Dies führt zur sogenannten Austauschwechselwirkung [Nolting (1986)].

Der kollektive Magnetismus zeichnet sich durch eine spontane Magnetisierung unterhalb einer bestimmten Temperatur aus, die im Falle des Ferromagnetismus Curie-Temperatur genannt wird. Die spontane Magnetisierung wird von permanenten magnetischen Momente getragen, die lokalisiert (bei Gd, EuO,...) oder itinerant (bei Fe, Co, Ni,...) sein können. Beim Bandmagnetismus werden die magnetischen Eigenschaften von denselben Elektronen getragen, die auch für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Das magnetische Moment wird durch die unterschiedliche Anzahl von Elektronen mit Spinnmoment parallel und antiparallel zu einer Vorzugsrichtung hervorgerufen. Man unterscheidet daher zwei Untersysteme von Elektronen, die Majoritäts- und die Minoritäts-Elektronen, deren Energiezustände sich unterscheiden (Austauschspaltung). Im Falle des starken Ferromagneten Nickel, mit dem sich diese Arbeit beschäftigt, sind bei $T=0$ K die Majoritäts-d-Bänder vollständig besetzt, die Minoritäts-d-Bänder nur teilweise. Deshalb gilt ein besonderes Interesse den unvollständig besetzten Bändern im Bereich der Fermienergie, die für den Magnetismus verantwortlich sind.

Nicht einfacher wird die Situation, wenn zum Problem des Magnetismus eines dreidimensional unendlich ausgedehnten Festkörpers, den es in der Natur nicht gibt, noch der Einfluß der Oberfläche mit ihrer gebrochenen Symmetrie hinzukommt. Es ergeben

sich Fragen nach den magnetischen Eigenschaften der ersten Atomlagen eines Ferromagneten und ihrer Beeinflussung durch Fremdatome.

Für den Experimentator stellt sich die Aufgabe, neben Energie und Impuls der Elektronen auch ihren Spin zu charakterisieren. Spinpolarisierte Elektronen gewinnen seit wenigen Jahren in der Oberflächenphysik zunehmend an Bedeutung, um Informationen über magnetische Eigenschaften von Festkörpern und ihrer Oberflächen zu erhalten [Kessler (1985), Kirschner (1985), Feder (1985), Landolt (1986)]. Hierbei gibt es verschiedene Experimente. Die einen verwenden spinpolarisierte Elektronen zur Anregung, die anderen weisen den Spinpolarisationsgrad emittierter Elektronen nach, wieder andere kombinieren beides. Die Oberflächenempfindlichkeit von Meßverfahren mit niederenergetischen Elektronen ist auf wenige Atomlagen beschränkt [Ertl und Küppers (1985)]. Die Messungen geben Informationen über Volumen- und Oberflächen-Eigenschaften.

Photoemission (PES) und Inverse Photoemission (IPE) im Ultraviolett-Bereich sind komplementäre Meßmethoden, die es erlauben, die Energie-Impuls-Relation $E(\vec{k})$ der elektronischen Zustände von Festkörpern und ihrer Oberflächen zu vermessen (Fig. 1.1). Bei der Photoemission werden die Elektronen analysiert, die durch Bestrahlung der Probe mit Licht über die Vakuumenergie angeregt und emittiert werden. Man erhält Informationen über die besetzten elektronischen Zustände unterhalb der Fermienergie E_F und die unbesetzten Zustände oberhalb des Vakuumniveaus E_V [Feuerbacher et al. (1978), Cardona und Ley (1978), Plummer und Eberhardt (1982), Himpsel (1983), Courths und Hüfner (1984)]. Unbesetzte Zustände können mit der Inversen Photoemission vermessen werden, bei der Elektronen mit definierter En-

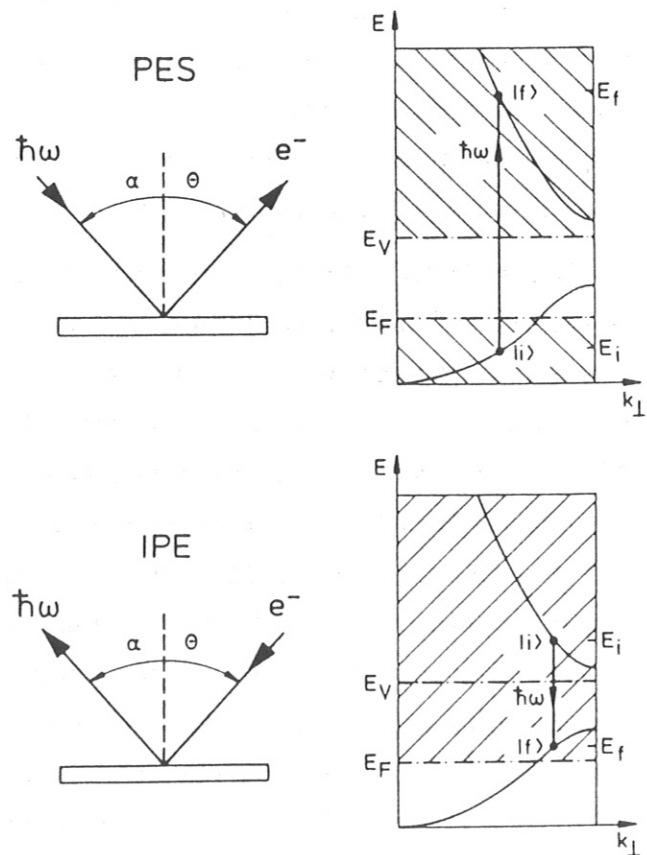


Fig. 1.1: Prinzip von Photoemission (PES) und Inverser Photoemission (IPE). α (θ) ist der Einfallsbzw. Nachweiswinkel des Lichts (der Elektronen); i und f kennzeichnen Anfangs- und Endzustand.

ergie und definiertem Impuls auf den Festkörper treffen; die bei Strahlungsübergängen emittierten Photonen werden energieselektiv nachgewiesen. Insbesondere der Bereich zwischen Fermienergie und Vakuumenergie, der der Photoemission unzugänglich ist, kann mit Inverser Photoemission untersucht werden [Dose (1983, 1984, 1985), Himpfel und Fauster (1984), Smith (1985), Reihl (1985), Himpfel (1986), Fauster und Dose (1986), Borstel und Thörner (1988)]. Betreibt man diese Techniken spinaufgelöst, können die Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen in Ferromagneten getrennt spektroskopiert werden [Feder (1985)].

Ziel dieser Arbeit war es, eine Apparatur für spinaufgelöste Inverse Photoemission aufzubauen [vgl. auch Kolac (1988)], und mit dieser die magnetischen Eigenschaften von Nickel, einem 3d-Ferromagneten, zu untersuchen. Die Messungen wurden an einer (110)-Oberfläche durchgeführt. Kap. 2 beschäftigt sich mit der Meßmethode und dem Experiment. Zur Auswertung spinaufgelöster Messungen der elektronischen Struktur muß das Magnetisierungsverhalten der Probe und die Struktur ihrer magnetischen Domänen bekannt sein; diesem Thema ist Kap. 3 gewidmet. Außerdem wird in diesem Kapitel der Einfluß der Probenpräparation auf Oberflächenhysteresen untersucht. Kap. 4 zeigt spinaufgelöste IPE-Messungen der unbesetzten elektronischen Zustände von Ni(110) bei Raumtemperatur. Das Temperaturverhalten der für den Magnetismus verantwortlichen d-Bänder wird in Kap. 5 diskutiert. In den Kapiteln 4 und 5 werden somit die unbesetzten elektronischen Zustände der reinen Oberfläche charakterisiert. Kap. 6 beschäftigt sich mit dem Einfluß adsorbierter Fremdatome auf die magnetischen Eigenschaften der Oberfläche. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden in Kap. 7 zusammengefaßt.

2. Meßmethode und Experiment

2.1. INVERSE PHOTOEMISSION

Das zugrundeliegende Phänomen, die Strahlungsemission von Festkörpern bei Elektronenbeschuß, ist seit über 90 Jahren als Röntgen-Strahlung bekannt [Röntgen (1895)]. Seit etwa 10 Jahren wird mit Inverser Photoemission, die auch Bremsstrahlungsspektroskopie genannt wird, die Energie-Impuls-Relation $E(\vec{k})$ unbesetzter elektronischer Zustände von Festkörpern und ihrer Oberflächen gemessen. Werden einkristalline Proben mit niederenergetischen Elektronen beschossen, deren Impuls nach Betrag und Richtung definiert ist, so können die Elektronen leere Zustände oberhalb des Vakuumniveaus besetzen. Diese angeregten Zustände können unter Strahlungsemission in andere, energetisch tiefer liegende, vorher unbesetzte Zustände zerfallen. Die emittierten Photonen werden entweder bei konstanter Energie nachgewiesen (Isochromaten-Modus) oder von einem Gitterspektrometer energieselektiv detektiert. Beim Isochromaten-Modus, der in dieser Arbeit verwendet wurde, dient die kinetische Energie der Elektronen als Variable; Elektronenspin, Elektronen-Einfallswinkel θ und Photonen-Nachweiswinkel α stehen als Parameter zur Verfügung (vgl. Fig. 1.1).

Die Kinematik von Prozessen im Kristall wird im reziproken Raum (\vec{k} -Raum, \vec{k} : Wellenzahlvektor) beschrieben. Die Periodizität des Kristallgitters kommt hier in den reziproken Gittervektoren \vec{G}_{hkl} zum Ausdruck. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters wird als 1. Brillouinzone des Kristalls bezeichnet. Für die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc), die bei Nickel vorliegt, ist die Volumen-Brillouinzone in Fig. 2.1 dargestellt. Zusätzlich zeigt Fig. 2.1 die zweidimensionale Oberflächen-Brillouinzone für die (110)-Oberfläche. Die Punkte hoher Symmetrie sind mit den üblichen Bezeichnungen versehen. Senkrecht zur (110)-Oberfläche gibt es zwei nichtäquivalente Spiegelebenen, die Γ XWK- und die Γ XULK-Ebene, die einen Winkel von 90° einschließen. In der Projektion auf die Oberflächen-Brillouinzone entsprechen sie den Linien $\bar{\Gamma}\bar{X}$ und $\bar{\Gamma}\bar{Y}$. Messungen auf Hochsymmetrielinien und in Spiegelebenen haben u.a. den Vorteil schärferer Auswahlregeln für die Übergänge; dies erleichtert den Vergleich mit theoretischen Arbeiten. Die Messungen dieser Arbeit wurden im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut durchgeführt.

Beim IPE-Prozeß müssen Energie- und Impulssatz erfüllt sein:

$$E_f = E_i - \hbar\omega \quad (2.1)$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q} + \vec{G}_{hkl}, \quad (2.2)$$

wobei die Indizes i und f den Anfangs- und Endzustand kennzeichnen; \vec{q} und \vec{k} sind die Wellenvektoren von Photon und Elektron.

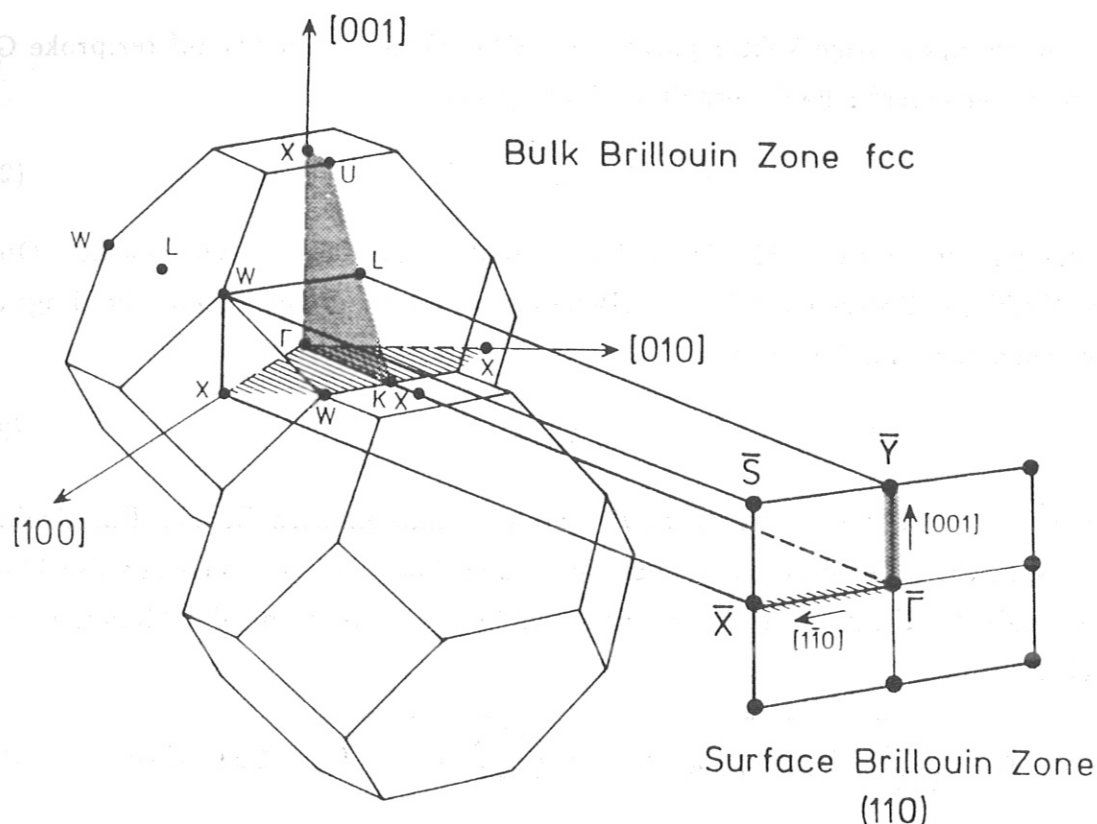


Fig. 2.1: Volumen-Brillouinzone eines fcc-Kristalls und Oberflächen-Brillouinzone der (110)-Oberfläche. Die Spiegelebenen des Kristalls sind gerastert und schraffiert hervorgehoben.

Zur Erfüllung des Impulssatzes muß das Kristallgitter Impuls in Form eines reziproken Gittervektors \vec{G}_{hkl} aufnehmen. Der Photonenimpuls ist klein gegenüber der Ausdehnung der Brillouinzone ($\hbar\omega \approx 10 \text{ eV}$, $q \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \ll 2\pi/a \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$, a : Gitterkonstante) und kann daher vernachlässigt werden. Im reduzierten Zonenschema, das den Austausch möglicher \vec{G}_{hkl} bereits enthält, können die Übergänge daher als senkrechte direkte Übergänge behandelt werden:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \quad (2.3)$$

Die Tatsache, daß \vec{q} in der Impulsbilanz vernachlässigt werden darf, erleichtert die Messung und Interpretation der IPE-Spektren, da der Raumwinkel für den Photonenachweis beliebig gewählt werden kann.

Bei der Bestimmung von $E(\vec{k})$ ist der Einfluß der Kristalloberfläche zu berücksichtigen. Der \vec{k} -Vektor der Elektronen ist im Vakuum nach Betrag und Richtung definiert. Die Komponente senkrecht zur Oberfläche k_{\perp} nimmt beim Eintritt in den Kristall durch den Einfluß des Kristallpotentials zu.

$$k_{\perp} > k_{\perp, \text{vacuum}} \quad (2.4)$$

\vec{k}_{\parallel} , der zweikomponentige Vektor parallel zur Oberfläche, bleibt bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche \vec{G}_{\parallel} erhalten [Kane (1964)].

$$\vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel, vacuum} \pm \vec{G}_{\parallel} \quad (2.5)$$

Dies folgt aus der Periodizität des Kristallpotentials parallel zur Oberfläche. Oberflächen-Umklapp-Prozesse für $\vec{G}_{\parallel} \neq 0$ (Beugung an der Oberfläche) sind allerdings aus energetischen Gründen beschränkt:

$$|\vec{k}_{\parallel, vacuum} \pm \vec{G}_{\parallel}| \leq |\vec{k}| \quad (2.6)$$

Für $\vec{G}_{\parallel} = 0$ bleibt \vec{k} in der durch \vec{k}_{\parallel} und \vec{k}_{\perp} aufgespannten Ebene. Das Problem der \vec{k} -Lokalisierung ist damit nur noch zweidimensional. k_{\parallel} läßt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen im Vakuum berechnen und ist somit der Messung direkt zugänglich.

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_{kin, vacuum} \cdot \sin \theta} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (\hbar\omega + E_f - \Phi_P) \cdot \sin \theta}, \quad (2.7)$$

wobei Φ_P die Austrittsarbeit der Probe ist; alle Energiewerte sind auf die Fermienergie bezogen. Die Auswertung der Meßergebnisse wird deshalb meist in einem $E(k_{\parallel})$ -Diagramm vorgenommen. Für einen Vergleich mit einer Bandstrukturrechnung werden die theoretischen $E(\vec{k})$ -Werte als projizierte Bandstruktur dargestellt; die Energiewerte für alle nichtäquivalenten k_{\perp} zu einem k_{\parallel} werden auf diesen k_{\parallel} -Wert projiziert. In Fig. 2.2 ist dies für den Fall der Γ XWK-Ebene und der (110)-Oberfläche durch die Linien in k_{\perp} -Richtung veranschaulicht. Der $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (110)-Oberflächen-Brillouinzone entspricht z.B. der Linie Γ -K-X.

Aussagen über die k_{\perp} -Komponente kann man über eine Näherung erhalten. Nimmt man für den Anfangszustand Freie-Elektronen-Dispersion an und beschreibt man das Potential des Kristalls durch einen strukturlosen Topf der Tiefe $|V_0| + \Phi_P$, kann die kinetische Energie der Elektronen im Kristall und damit k_{\perp} berechnet werden.

$$E_{kin, crystal} = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2) = \hbar\omega + E_f + |V_0| \quad (2.8)$$

Der geometrische Ort aller \vec{k} -Vektoren, die zu einer festen Endzustandsenergie E_f gehören, ist ein Kreis in der k_{\parallel}, k_{\perp} -Ebene mit Radius

$$R(E_f) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (\hbar\omega + E_f + |V_0|)}. \quad (2.9)$$

Für die Γ XWK-Ebene sind in Fig. 2.3 zwei Kreise ($E_f = 0, 10$ eV) eingezeichnet. Für das mittlere innere Potential V_0 wurde ein Wert von -5.4 eV eingesetzt [Himpsel et

Fig. 2.2: Die Projektion aller nichtäquivalenten k_{\perp} -Werte in der Γ XWK-Ebene auf die k_{\parallel} -Linie $\bar{\Gamma}\bar{X}$ der (110)-Oberfläche ist durch Linien in k_{\perp} -Richtung veranschaulicht.

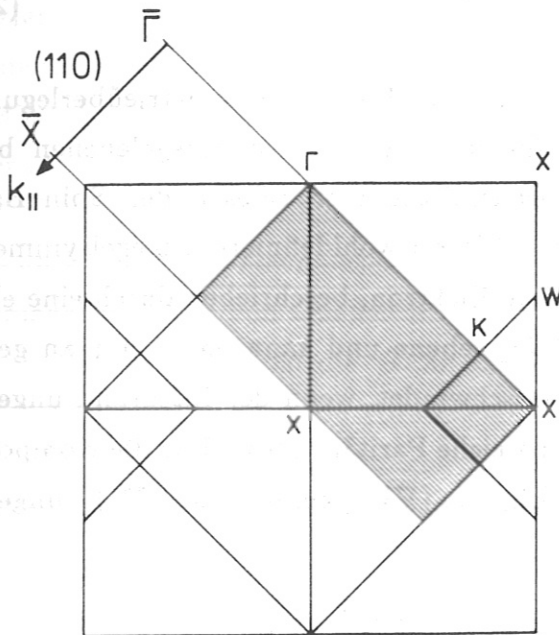
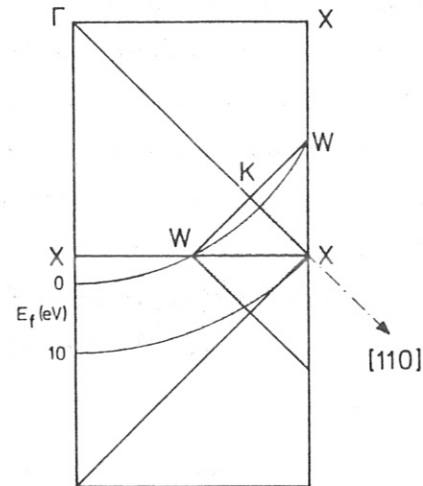


Fig. 2.3: \vec{k} -Lokalisierung in der Γ XWK-Ebene mit Hilfe der Nearly-Free-Electron-Näherung für den Anfangszustand. Der geometrische Ort aller \vec{k} -Vektoren, die zu einer festen Endzustandsenergie E_f gehören, ist ein Kreis in der k_{\perp}, k_{\parallel} -Ebene. Die Kreise für $E_f = 0$ eV und 10 eV sind eingezeichnet.



al. (1979)]. Der Schnittpunkt einer k_{\parallel} -Linie mit dem Kreis des entsprechenden E_f legt dann k_{\perp} fest. (Ausführlich ist dies bei Donath (1984) beschrieben.) — Experimentell kann der gesamte \vec{k} -Vektor für einen Übergang nur dann bestimmt werden, wenn derselbe Übergang von zwei verschiedenen Oberflächen aus bei derselben Energie beobachtet wird (Energiekoinzidenz- oder Triangulations-Methode). Der Schnittpunkt der beiden \vec{k}_{\parallel} -Linien lokalisiert den Übergang im \vec{k} -Raum [Kolac et al. (1985), Goldmann et al. (1985a)].

Die Kinematik legt somit die energetische Lage eines direkten Übergangs im IPE-Spektrum fest; die Intensität jedoch wird von der Ankopplungswahrscheinlichkeit an den Zustand $|i\rangle$ im Kristall und dem Matrixelement M_{fi} für den optischen Übergang bestimmt. Die Ankopplungswahrscheinlichkeit ist umso größer, je größer der Überlapp der Wellenfunktion des freien Elektrons mit der Wellenfunktion des Zustandes im Kristall ist. Elektronen koppeln daher bevorzugt an frei-elektron-artige Bänder an. Im Matrixelement

$$M_{fi} = \langle f | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V | i \rangle \quad (2.10)$$

sind Anfangs- und Endzustand durch den Operator $\vec{A} \cdot \vec{\nabla} V$ verknüpft [Plummer und Eberhardt (1982)]. \vec{A} ist das Vektorpotential der emittierten Strahlung, V ist das Potential des Festkörpers. Da die Wellenlänge des Lichts ($\lambda = 1290 \text{ \AA}$ bei $\hbar\omega = 9.6 \text{ eV}$)

sehr groß ist gegenüber der Gitterkonstante der Probe ($a = 3.52 \text{ \AA}$), kann \vec{A} in guter Näherung als räumlich konstant im Integrationsbereich, der Einheitszelle des Kristalls, betrachtet werden (Dipolnäherung) und vor das Integral gezogen werden.

$$M_{fi} = \vec{A} \cdot \langle f | \vec{\nabla} V | i \rangle \quad (2.11)$$

Auch ohne explizite Berechnung von M_{fi} können mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen Aussagen über M_{fi} gemacht werden [Goldmann (1982)]. In Spiegelebenen besitzen die Energiezustände im Grenzfall vernachlässigbarer Effekte der Spin-Bahn-Wechselwirkung (gute Näherung im Fall von Nickel) wohldefinierte Spiegelsymmetrie, gerade (+) oder ungerade (-). Das einfallende Elektron, beschrieben durch eine ebene Welle, hat gerade Parität bezüglich der Spiegelebene und kann daher nur an gerade Zustände ankoppeln. Das Matrixelement verschwindet, wenn der Integrand ungerade ist; somit müssen Operator und Endzustand gleiche Parität haben. Für die Komponenten parallel und senkrecht zur Spiegelebene folgt, da $(\nabla V)_{\parallel}$ gerade und $(\nabla V)_{\perp}$ ungerade Parität besitzt:

$$\begin{aligned} M_{fi} &= A_{\parallel} \cdot \langle f | (\nabla V)_{\parallel} | i \rangle + A_{\perp} \cdot \langle f | (\nabla V)_{\perp} | i \rangle \\ &= A_{\parallel} \cdot \langle + | + | + \rangle + A_{\perp} \cdot \langle - | - | + \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

Bei Strahlung, die parallel (senkrecht) zur Spiegelebene polarisiert ist, sind die Endzustände des Übergangs gerade (ungerade). Da es keine effizienten Polarisatoren für Licht mit $\hbar\omega \approx 10 \text{ eV}$ gibt, können nur aus der Winkelverteilung der emittierten Strahlung Informationen über die Symmetrie der am Übergang beteiligten Energiebänder gewonnen werden (\rightarrow Kap. 4.3).

Die künstliche Trennung von Ankopplung, Transport im Kristall und Strahlungsübergang wird im Einstufenmodell aufgehoben. Mit Hilfe dieses Modells können IPE-Spektren berechnet werden [Borstel und Thörner (1988)].

Der Energieverlust durch Strahlungsemission ist natürlich nicht der einzig auftretende Prozeß beim Beschuß eines Festkörpers mit Elektronen. Der dominierende Sekundärprozeß ist die Elektron-Loch-Paarbildung. Ein Strahlungsübergang nach Elektron-Loch-Paarbildung trägt ebenfalls zum IPE-Spektrum bei. Dose und Reusing (1980) erklären damit den energieabhängigen, jedoch strukturlosen Untergrund der IPE-Spektren.

2.2. QUELLE FÜR SPINPOLARISIERTE ELEKTRONEN

Da infolge von Phasenraumfaktoren der IPE-Prozeß gegenüber dem der Photoemission durch einen Faktor $\alpha^2/2 \approx 10^{-4}$ (α : Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante) benachteiligt ist [Pendry (1980,1981)], werden für IPE Elektronenquellen mit Elektronen-Transfer-Optiken benötigt, die Probenströme von mehreren μA liefern. Stellt dies für thermische Emittoren für unpolarisierte Elektronen kein Problem dar, so schränkt es doch die Möglichkeiten für eine Quelle spinpolarisierter Elektronen ein. Ein Stern-Gerlach-Experiment mit freien Elektronen scheitert, da die Wirkung der Lorentzkraft auf die geladenen Elektronen in Kombination mit der Unschärferelation eine Trennung von 'spin-up'- und 'spin-down'-Elektronen unmöglich macht [Kessler (1985)]. Unter den verschiedenen Arten von Quellen für spinpolarisierte Elektronen [eine Übersicht findet sich bei Kessler (1985)] ist die 'GaAs-Quelle' für spinaufgelöste Inverse Photoemission die geeignetste. Sie erfüllt die Voraussetzungen: hohe Ströme niederenergetischer Elektronen, schmale Energieverteilungen (zumindest im Prinzip!), Ultra-Hoch-Vakuum-(UHV)-Bedingungen, Vermeidung von Magnetfeldern.

Das Prinzip dieser Quelle für spinpolarisierte Elektronen ist Photoemission aus GaAs. Die Anregung erfolgt mit zirkular-polarisiertem Licht einer Energie, die wenig größer ist als die direkte Bandlücke in diesem Halbleiter [Pierce und Meier (1976), Pierce et al. (1980)]. Fig. 2.4 zeigt einen Ausschnitt der Bandstruktur von GaAs in der Umgebung des Γ -Punktes. Die direkte Bandlücke beträgt bei $T = 0 \text{ K}$ $E_g = 1.52 \text{ eV}$. Die Wellenfunktionen am Valenzbandmaximum haben p-Symmetrie, die am Leitungsbandminimum s-Symmetrie. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet das 6-fach entartete p-Band am Γ -Punkt in ein 4-fach entartetes $p_{3/2}$ -Niveau und ein zweifach entartetes $p_{1/2}$ -Niveau auf, das um $\Delta = 0.34 \text{ eV}$ tiefer liegt. Die Auswahlregeln für zirkular-polarisiertes Licht σ^\pm lauten $\Delta m_j = \pm 1$. Die entarteten Niveaus und ihre relativen Übergangswahrscheinlichkeiten (in Kreisen) sind im rechten Teil von Fig. 2.4 dargestellt. Erfüllt nun die Anregungsenergie die Bedingung $E_g \leq \hbar\omega \leq E_g + \Delta$, wird eine Art optisches Pumpen erreicht, d.h. die beiden entarteten $s_{1/2}$ -Niveaus werden ungleich besetzt. Direkt am Γ -Punkt ergibt sich für $\hbar\omega = E_g$ bei Anregung mit σ^+ -Licht ein Polarisationsgrad für die Elektronen im angeregten $s_{1/2}$ -Niveau von

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} = \frac{3 - 1}{3 + 1} = 50 \% . \quad (2.13)$$

N_\uparrow (N_\downarrow) bezeichnet die Zahl der Elektronen mit Spin parallel (antiparallel) zur Quantisierungsachse, die durch den Drehimpuls des zirkular-polarisierten Lichts gegeben ist. Für σ^- -Licht beträgt $P = -50 \%$.

Die Austrittsarbeit von GaAs beträgt etwa 4 eV. Die angeregten Elektronen können

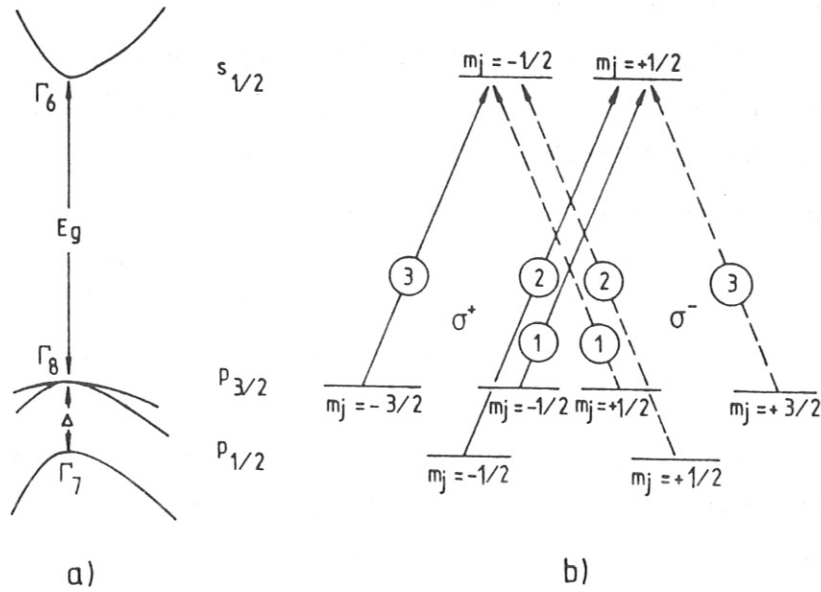


Fig. 2.4: Teil (a) zeigt einen Ausschnitt der Bandstruktur von GaAs in der Umgebung des Γ -Punktes mit der Energielücke E_g und der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder Δ . Teil (b) zeigt die entarteten Niveaus für $\vec{k} = 0$ mit ihren Quantenzahlen m_j . Die erlaubten Übergänge für zirkularpolarisiertes Licht (σ^\pm) sind mit durchgezogenen (σ^+) und gestrichelten (σ^-) Linien eingezeichnet. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Kreisen angegeben. [aus: Pierce und Meier (1976)].

den Kristall daher nicht verlassen, ohne daß die Austrittsarbeit abgesenkt wird. Durch Adsorption von Cäsium und Sauerstoff kann das Vakuumniveau des Kristalls bis unter das Leitungsbandminimum abgesenkt werden, man erreicht negative Elektronenaffinität (NEA).

Die Elektronen, die den Kristall verlassen, sind gemäß der Quantisierungsachse des zirkular-polarisierten Lichts longitudinal polarisiert. In der Praxis wird der theoretische Wert von $|P| = 50\%$ nicht erreicht aufgrund von Austausch-Streuprozessen im GaAs, an der Oberfläche und in der Cäsium-Sauerstoff-Schicht. Ist $\hbar\omega > E_g + \Delta$, kann eine Spinpolarisation der emittierten Elektronen nur dann erreicht werden, wenn die Austrittsarbeit nur bis zu einer positiven Elektronenaffinität (PEA) erniedrigt wird [Reihl *et al.* (1979)]. Der Polarisationsgrad hängt dabei sehr empfindlich von der präparierten Austrittsarbeit ab.

Soll die Wellenlänge des anregenden Lichts im Sichtbaren liegen, ist dies durch Verwendung des ternären Halbleiters $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ mit seiner von x abhängigen Bandlücke zu erreichen [Kirschner *et al.* (1983)]. Allerdings ergeben sich experimentelle Probleme mit der stöchiometrischen Oberflächenszusammensetzung der Kristalle sowohl bei der Beschaffung als auch bei der Reinigung im UHV, was zu einem schlecht reproduzierbaren Polarisationsgrad führt.

2.3. APPARATUR, MESSVORGANG UND EXPERIMENTELLE AUFLÖSUNG

Schematisch ist die Apparatur in Fig. 2.5 dargestellt: Zirkular polarisiertes Laserlicht regt in GaAs spinpolarisierte Photoelektronen an. Diese werden um 90° umgelenkt und über eine Elektronenoptik der Probe zugeführt. Das von der Probe emittierte Licht wird von zwei Zählrohren unter verschiedenen Winkeln nachgewiesen.

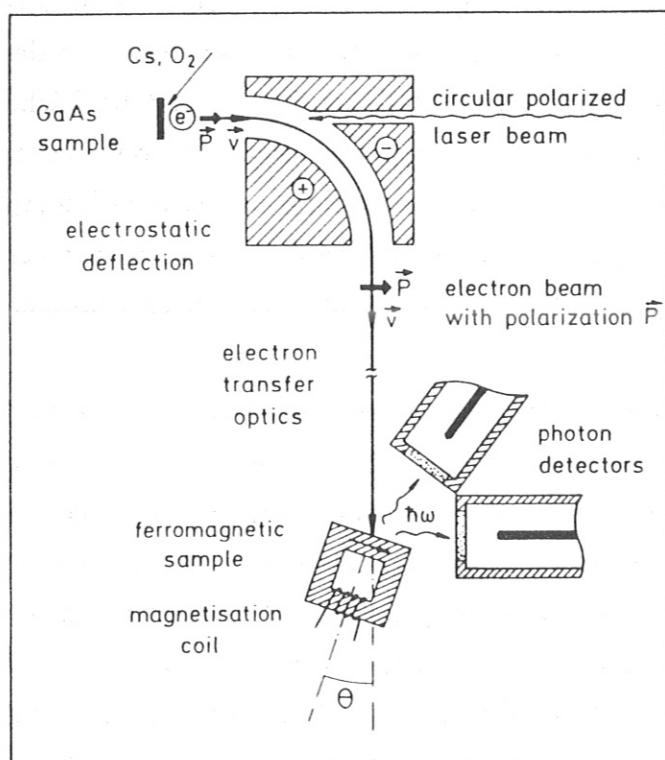


Fig. 2.5: Schematische Darstellung der Apparatur für spinaufgelöste Inverse Photoemission.

Die Apparatur, die in Zusammenarbeit mit U. Kolac aufgebaut wurde, besteht aus zwei Ultra-Hoch-Vakuum-Kammern aus Edelstahl, eine für die Quelle spinpolarisierter Elektronen, die andere als Präparations- und Meßkammer. Die Kammern sind über eine Elektronen-Transfer-Optik miteinander verbunden, können jedoch durch ein Balgzugschieber-Ventil vakuummäßig getrennt werden. Dies ermöglicht die getrennte Präparation von Elektronenquelle und Probe. Beide Kammern sind mit Ionengetter- und Titansublimations-Pumpen ausgestattet, die Quellenkammer zusätzlich mit einer Kühlfalle (LN_2). Der Basisdruck beträgt in der Quellenkammer $3 \cdot 10^{-9}$ Pa und in der Meßkammer $1 \cdot 10^{-8}$ Pa. Die Vertikal-komponente des Erdmagnetfeldes wird durch ein Paar von Helmholtzspulen mit einem Durchmesser von etwa 3 m kompensiert. Zur Abschirmung des Restmagnetfeldes und von magnetischen Streufeldern sind beide Kammern mit dem hochpermeablen Material CONETIC ausgekleidet. Am Probenort, wo die kinetische Energie der Elektronen klein ist, und daher Magnetfelder besonders unerwünscht sind, beträgt das Restfeld nur noch wenige Prozent des Erdmagnetfeldes. Für alle Einbauten, die dem Elektronenstrahl nahekommen, wurden nur unmagnetische Materialien wie Aluminium, Titan, Tantal oder Molybdän anstelle von Edelstahl verwendet, das meist noch eine Restmagnetisierung aufweist, besonders nach der mechanischen Bearbeitung.

Die Quellenkammer enthält neben dem GaAs-Kristall auch einen thermischen Elektronen-Emitter (BaO -Kathode). Dies ermöglicht zum einen ohne Präparationsauf-

wand unpolarisierte IPE-Messungen, zum anderen können die Eigenschaften der Elektronenoptik mit einem Emitter bekannter Energieverteilung getestet werden. GaAs-Kristall und BaO-Kathode sind auf einer Dreh-Schiebe-Durchführung montiert und können wahlweise vor die Eintrittsöffnung der Elektronenoptik gefahren werden. In die Abzugsblende integriert sind zwei Cs-Dispenser zum Cäsieren des GaAs-Kristalls; O₂ kann über ein Gaseinlaßventil angeboten werden. Mit Hilfe eines elektrostatischen Kugelkondensators werden die Elektronen um 90° abgelenkt und der Meßkammer zugeführt. Dadurch ändert sich die longitudinale Spinpolarisation in eine transversale, was maximalen Spineffekt bei senkrechtem Elektroneneinfall auf eine in der Oberfläche magnetisierte Probe bewirkt. Durch ein Fenster in der Apparatur und eine Bohrung im Kugelkondensator (Durchmesser 2.5 mm) kann das Laser-Licht auf den GaAs-Kristall fallen. Zuvor passiert das Licht einen Kristall-Linear-Polarisator und wird in einer Pockelszelle zirkular polarisiert ($\approx 98\%$). Die Helizität des Lichts kann durch Umpolen der Spannung an der Pockelszelle umgekehrt werden.

Mit verschiedenen GaAs_{0.6}P_{0.4}-Kristallen ($E_g = 1.91$ eV bei Raumtemperatur) und HeNe-Lasern konnten keine reproduzierbaren Polarisationsgrade erreicht werden. Die Kristalle waren uns freundlicherweise von *R. K. Schreiner* (Siemens AG, Regensburg) zur Verfügung gestellt worden. Sie entstammten der laufenden Leuchtdioden-Produktion und wiesen nicht die für unsere Zwecke geforderte Genauigkeit in E_g auf; dies zeigten Photoluminizens-Messungen von *R. Höger und A. Miklis* (Siemens AG, München-Perlach). Ein reiner GaAs(001)-Kristall, durchgehend p-dotiert mit $3.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Zn mit einer Bandlücke von 1.43 eV bei Raumtemperatur, brachte reproduzierbare Ergebnisse. Als Laser dienten HeNe-Laser in Verbindung mit PEA-Präparation und GaAlAs-Laserdioden ($\hbar\omega = 1.49$ eV) in Verbindung mit NEA-Präparation. Gereinigt wurde der Kristall durch Heizen bei 650°C knapp unterhalb der Schmelztemperatur für mindestens 1 h. Nach Abkühlen wurde die Austrittsarbeit durch Cs bis zu dem für Alkalimetalle typischen Minimum erniedrigt; dann wurde durch wechselweise Zugabe von O₂ und Cs (Yo-Yo-Technik) erst PEA, schließlich NEA erreicht. Die Aktivierung wurde über den Photoelektronenstrom kontrolliert. Die Photonausbeute betrug typisch 10 bis 20 $\mu\text{A}/\text{mW}$. Die Lebensdauer der Quelle ist durch die Vakuumbedingungen bestimmt, d.h. durch den Basisdruck und den Druckanstieg beim Heizen des GaAs-Kristalls (bei uns $< 1 \cdot 10^{-7}$ Pa). Nach vielen Präparationszyklen betrug die Halbwerts-Lebensdauer der Quelle etwa 20 h. Die Laser-Intensität und damit der Emissionsstrom wurde über Graufilter geregelt. IPE-Messungen mit Probenströmen von 5–10 μA waren somit über einen Zeitraum von bis zu 150 h möglich — ohne jegliches Aktivieren oder Auffrischen der Kathode. Als Polarisationsdetektor dienten die Messungen mit IPE selbst (siehe unten).

Eine Elektronenoptik für IPE-Messungen muß einen parallelen Elektronenstrahl von kleinem Durchmesser mit einer kinetischen Energie zwischen 7 und 20 eV mit einer Energiebreite unter 0.4 bis 0.7 eV liefern. Der Raum zwischen letztem Linsenelement und Probe muß feldfrei sein, um definierte Strahlbedingungen für winkelaufgelöste Messungen zu bekommen. Die Transmission soll hoch sein und nur schwach von der Strahlenergie abhängen. Kleine Blenden müssen vermieden werden, damit kein elektroneninduzierter Photonen-Untergrund die IPE-Messung stört. Aus diesem Grund wurden auch alle Linsenelemente mit einem Sägezahngrinde versehen, das Photonen entgegengesetzt der Richtung zur Probe reflektiert. Die unter Anleitung von *H. Liebl* konstruierte Elektronenoptik, die bei *Kolac et al.* (1988) beschrieben ist, erfüllt alle Anforderungen in hervorragender Weise: Mehr als 80 % der emittierten Elektronen erreichen die Probe im gewünschten Energiebereich bei Probenströmen von typisch $10 \mu\text{A}$, die Winkeldivergenz des Strahls ist unter 2° , der Strahl hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 2.5 mm in vertikaler und 3.5 mm in horizontaler Richtung. Der Strahldurchmesser ist damit kleiner als der Durchmesser der letzten Blende (5 mm). Der nicht kreisrunde Querschnitt des Elektronenstrahls wird durch den Strahlquerschnitt des von der Laserdiode emittierten Lichts bestimmt.

Ein Problem sind die Energieverteilungen der vom GaAs-Kristall emittierten Photoelektronen, die in einem Faradaybecher mit der Gegenfeldmethode gemessen wurden. Energieverteilungen von mehreren eV Halbwertsbreite bei Emissionsströmen von $10\text{--}20 \mu\text{A}$ waren eine unerwünschte Überraschung. Von "Very-high-resolution energy distribution curves" bis hinunter zu 20 meV FWHM berichten *Drouhin et al.* (1985), allerdings bei Emissionsströmen unter 0.5 nA. Die Energieverteilungen von *Feigerle et al.* (1984) mit Werten von 40 meV bei $T = 77 \text{ K}$ und 100 meV bei $T = 300 \text{ K}$ wurden lediglich dann erhalten, wenn nur ein Anteil von 10^{-3} bis 10^{-4} des emittierten Stroms energieanalysiert wurde. In beiden Fällen hatte die Beschränkung auf so kleine Ströme — so die Autoren — elektronenoptische Gründe. "We further believe that these currents ... could be increased with a more intense light source. Further work is necessary to test the feasibility of obtaining higher currents while still maintaining the narrow width of the energy distribution during transport by the electron optics." [*Feigerle et al.* (1984)]. Daß unsere Elektronenoptik nicht der Grund war für die anomal breiten Energieverteilungen bei hohen Emissionsströmen, bewiesen Vergleichsmessungen mit der BaO-Kathode. Sie zeigten die für einen thermischen Emitter erwarteten Energiebreiten; selbst bei Emissionsströmen von $100 \mu\text{A}$ waren sie nur um wenige Zehntel eV verbreitert. Durch Vergleichsmessungen mit verschiedenen Lasern unterschiedlicher Baulänge und damit unterschiedlicher Anzahl longitudinaler Moden konnte der Verbreiterungsmechanismus der Laseranregung zugeschrieben werden. Interferen-

zen longitudinaler Moden führen zu zeitlichen Intensitätsschwankungen im GHz-Bereich bis zu einem hohen Vielfachen der cw-(continuous wave)-Ausgangsleistung. Die Intensitätsspitzen können lokale Potentialfluktuationen verursachen, die eine Energieverbreiterung zur Folge haben. Elektronenpakete hoher Dichte können durch Raumladungseffekte oder durch Boersch-Effekt in der Elektronenoptik zur Verbreiterung beitragen. Auch Multiphotonen-Anregungen und Auger-Übergänge können nicht ausgeschlossen werden. Deshalb ist es unbedingt notwendig, einen Monomodens-Laser zu verwenden. Mit einer GaAlAs-Laserdiode (Ausgangsleistung 25 mW) blieb bei Probenströmen von typisch $10 \mu\text{A}$ die Halbwertsbreite der Energieverteilung unter 0.4 eV [Kolar *et al.* (1988)].

Die Präparations- und Meßkammer enthält ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Restgasanalyse, eine Ionenkanone zur Probenreinigung durch Sputtern, eine 4-Gitter-LEED-Optik (*low energy electron diffraction*) zur Überprüfung der kristallographischen Ordnung an der Probenoberfläche und eine Elektronenkanone für Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zur chemischen Analyse der Oberfläche, wobei die LEED-Optik als Retarding-Field-Analyser verwendet wird.

Die Messungen wurden an der (110)-Oberfläche eines Nickel-Bilderrahmen-Einkristalls durchgeführt. Die Schenkel des Rahmens zeigen in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Um den rückwärtigen Schenkel ist eine freitragende Magnetisierungsspule aus 10 Windungen gewickelt. Ein Strompuls von typisch 10–20 A wurde zur Magnetisierung benutzt; bereits bei 0.5 A kehrt sich die Magnetisierungsrichtung um (\rightarrow Kap. 3.1). Die Rahmenkristall-Geometrie ist besonders streufeldarm. Bis auf die Hysterese-Messungen wurden alle Messungen in Remanenz durchgeführt. Der Einfallswinkel der Elektronen θ wurde durch Drehen der Probe variiert. Geheizt wurde die Probe mit einer Wendel aus Wolframdraht über dem Meßschenkel (Strahlungsheizung oder Elektronenbeschuß). Die Probentemperatur wurde mit einem Fe/CuNi-Thermoelement gemessen. Durch Beschuß mit 1 keV-Argonionen unter streifendem Einfall bei 100–200°C Probentemperatur wurde der Kristall gereinigt. Anschließend wurde die Probenoberfläche durch Heizen auf 400°C ausgeheilt. Wenn die Probe im AES-Spektrum keinerlei Verunreinigungen mehr zeigte und ein scharfes LEED-Bild ohne Überstruktur mit wenig Untergrundintensität aufwies, war die Intensität des kristall-induzierten Oberflächenzustands im IPE-Spektrum (\rightarrow Kap. 4.2) ein noch empfindlicheres Maß für die Oberflächengüte bei der weiteren Reinigung. Da in dieser Apparatur die Elektronenquelle etwa 60 cm vom Probenort entfernt und außerdem nicht in direkter 'Sichtweite' ist, bleibt die Probenoberfläche während der Messungen länger sauber. Im Vergleich zu üblichen Apparaturen mit thermischen Emittlern in Probennähe kann

hier etwa 10 mal so lange bei gleicher Oberflächengüte gemessen werden. — Für Adsorptions-Experimente konnten über Feindosierventile die gewünschten Gase eingelassen werden. Die Menge des Gasangebots wird in der üblichen Einheit Langmuir ($1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{s} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) angegeben.

Die von der Probe emittierten Photonen werden in energieselektiven Geiger-Müller-Zählrohren nachgewiesen. Das Zählrohrfenster besteht aus CaF_2 [Dose (1977), Denninger et al. (1979)] oder SrF_2 [Goldmann et al. (1985a)], die Füllung aus Jod mit etwas Edelgas (Ar) als Puffergas. Die Bandpaßwirkung kommt durch die Schwellenenergie für die molekulare Photoionisation von I_2 als Hochpaß und die Transmissionskante von CaF_2 bzw. SrF_2 als Tiefpaß zustande. Der Schwerpunkt des Nachweises liegt bei 9.57 eV (CaF_2) bzw. 9.43 eV (SrF_2) mit einer Varianz von $(240 \pm 18 \text{ meV})^2$ bzw. $(118 \pm 8 \text{ meV})^2$ [Dose et al. (1986)]. In dieser Apparatur sind die Zählrohre mit 2 mm dicken CaF_2 -Fenstern ausgestattet, vor die 0.7 mm dicke SrF_2 -Fenster geschwenkt werden können. So kann die experimentelle Auflösung, die die Intensität entscheidend bestimmt (Verlustfaktor von 4–5 zwischen CaF_2 und SrF_2), dem jeweiligen physikalischen Problem angepaßt werden. Zur gesamten Apparatefunktion trägt noch die Energieverteilung der Elektronen bei. Im Fall der BaO-Kathode ergibt sich $\sigma^2 = (272 \pm 9 \text{ meV})^2$ bzw. $(187 \pm 6 \text{ meV})^2$. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals zwei Zählrohre verwendet, die unter verschiedenen Winkeln, 37° (Zählrohr 1) und 90° (Zählrohr 2) relativ zur Richtung des Elektronenstrahls, die Probe sehen [Donath et al. (1986)]. Intensitätsunterschiede in beiden Zählern können Aussagen über die Polarisation der emittierten Strahlung liefern (\rightarrow Kap. 4.3). Da Photonen, die in der Entladungswolke des einen Zählers entstehen, mit hoher Wahrscheinlichkeit über Reflexion an Probe oder Vakuumkammer einen Folgepuls im andern Zähler erzeugen, benötigt man für die gleichzeitige Messung mit beiden Zählern eine elektronische Prioritätsschaltung, die den Folgepuls unterdrückt. Die Folgepulse kommen mit wenigen Mikrosekunden Verzögerung und konnten dadurch über eine TTL-Schaltung leicht eliminiert werden. — Die Photonen-Intensitäten pro Energie-Intervall sind bei allen in dieser Arbeit gezeigten IPE-Spektren auf gleiche Ladung normiert. Bei den in Frage kommenden kinetischen Energien der einfallenden Elektronen von etwa 7 bis 20 eV wurde keine Spinabhängigkeit für den von der Probe absorbierten Strom festgestellt.

Der Einsatz des IPE-Spektrums und damit die Lage der Fermienergie hängt von der Austrittsarbeit der Kathode Φ_C ab. Die Bedingung für die Potentialdifferenz U zwischen Probe und Kathode lautet

$$eU \geq \hbar\omega - \Phi_C . \quad (2.14)$$

Im Fall eines thermischen Emitters ist die mittlere thermische Energie der Elektronen

zusätzlich zu berücksichtigen. Ändert sich im Lauf der Zeit Φ_C , so verschieben sich die IPE-Spektren auf der U -Skala. Die Messungen zeigen, daß Φ_C sich zwischen der frisch präparierten und der gealterten, aber gerade noch brauchbaren GaAs-Kathode um etwa 100 meV ändert. Um vorgetäuschte Peakverschiebungen zu vermeiden, wurde eine Multiple-Sweep-Technik angewandt. Es wurden viele Einzelspektren aufgenommen, von denen nur die aufaddiert wurden, die keine sichtbare Verschiebung zeigten. Außerdem konnte so jede Änderung im Probenzustand direkt an der Änderung der Einzelspektren bemerkt werden. Die Meßzeit pro Einzelspektrum lag zwischen 15 und 30 Minuten. Beide Spinrichtungen wurden quasigleichzeitig gemessen; bei jedem Energieintervall wurde die Spinpolarisation nach wenigen Sekunden gewechselt. Die Umkehrung des Spineffekts bei Umkehrung der Magnetisierung wurde überprüft. Dies zeigt den magnetischen Ursprung der spinabhängigen Unterschiede. Es wurden keine apparativen Asymmetrien beobachtet, auch nicht für $\theta \neq 0$; mögliche geringe Streufelder der remanent magnetisierten Probe sind demnach vernachlässigbar klein.

Bei den temperaturabhängigen Messungen wurde im periodischen Wechsel geheizt und gemessen. Die Periodendauer betrug 8 Sekunden. Nach jeder Heizphase (Elektronenbeschuß, 400 V, 9 mA) wurde die Probe neu magnetisiert. Die Temperatur wurde über das Verhältnis von Heiz- und Meßzeit geregelt. Die Konstanz der Temperatur betrug $\Delta T < 5$ K während der Meßzeit. Geeicht wurde das Thermoelement durch die Abkühlkurve des Nickel-Kristalls, die bei der Volumen-Curie-Temperatur T_C infolge der Änderung der Wärmekapazität einen Knick zeigt.

Die Polarisationsgrade von 'GaAs-Quellen' schwanken in der Literatur zwischen 24 und 43 %. Da wir über keinen der üblichen Polarisations-Detektoren verfügen, benutzten wir die IPE-Spektren selbst zur Polarisations-Eichung. Im Fall von Nickel mit seinen besetzten Majoritäts-d-Bänder und nur teilweise besetzten Minoritäts-d-Bändern ist diese Eichung sehr genau. Schon *Unguris et al.* (1982) zeigten in den ersten spinaufgelösten IPE-Messungen, daß die in IPE beobachteten d-Bänder in Ni(110) reinen Minoritäts-Charakter besitzen. Im Majoritätskanal ist lediglich ein strukturloser Untergrund zu sehen. Wir benutzten einen direkten Übergang (\rightarrow Kap. 4.1) in ein unbesetztes Minoritäts-d-Band bei $\theta = 25^\circ$ zur Polarisations-Eichung. \uparrow (\downarrow) sei definiert als parallel (antiparallel) zur Majoritäts-Spinrichtung in der Probe, d.h. antiparallel (parallel) zur Magnetisierungsrichtung. Durch die negative Elektronenladung ist das magnetische Moment des Elektrons antiparallel zum Spin gerichtet. Da die gemessenen Zählraten $n_{\uparrow, \downarrow}$ mit einem Elektronenstrahl unvollständiger Polarisation $P \neq 1$ erzielt werden, ist es für eine physikalische Auswertung notwendig, sie auf die Zählraten $N_{\uparrow, \downarrow}$ für den hypothetischen Fall eines 100 %-spinpolarisierten Elektronenstrahls hochzurechnen.

Außerdem geht für den effektiven Polarisationsgrad noch der Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung der Probe und Spinpolarisations-Richtung der Elektronen, d.h. also der Elektroneneinfallswinkel θ ein. Für die Asymmetrie gilt:

$$A = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}} \cdot \frac{1}{P \cdot \cos\theta} \quad (2.15)$$

Mit $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ folgt:

$$N_{\uparrow,\downarrow} = \frac{N}{2} \cdot (1 \pm A) \quad (2.16)$$

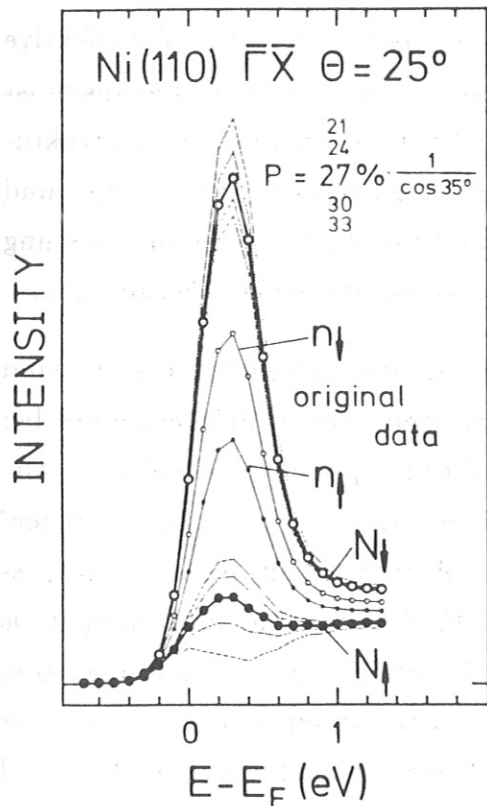


Fig. 2.6: Spinaufgelöste Inverse Photoemission ($\hbar\omega = 9.4 \text{ eV}$) von $\text{Ni}(110)\text{-}\bar{1}\bar{1}\bar{X}_2$, $\theta = 25^\circ$ als Spinpolarisations-Detektor für die vom GaAs-Kristall emittierten Photoelektronen. (Erläuterungen im Text.)

Fig. 2.6 zeigt sowohl die Originaldaten n_{\uparrow} und n_{\downarrow} als auch die hochgerechneten Daten als Funktion der Endzustandsenergie über E_F , P ist dabei der Parameter. Entgegen der Erwartung, daß für einen bestimmten Wert von P im Majoritätskanal eine strukturlose Stufe zu erreichen ist, ergibt sich bei diesem hochaufgelösten Spektrum für $P < 27\%$ eine Art Unterschwinger. Dies bedeutet, Majoritäts- und Minoritäts-Peak sind nicht bei derselben Energie. In Kap. 4.1 und 5.2 wird deutlich, daß das Auftreten des Majoritäts-Peaks ein Temperatureffekt ist, da Raumtemperatur bereits $T/T_C = 0.48$ entspricht. Das Majoritätsband knapp unterhalb E_F 'schaut' bereits etwas über E_F . Das Auftreten des unphysikalischen Unterschwingers ist ein empfindliches Maß für den minimal anzunehmenden Polarisationsgrad der Quelle von 27%. Unter Berücksichtigung der Domänenstruktur (\rightarrow Kap. 3.1) muß dieser Wert noch durch $\cos 35.3^\circ$ dividiert werden, da die Magnetisierungsrichtung der Domänen einen Winkel von 35.3° mit der Spinpolarisations-Richtung der Elektronen einschließt.

Der Polarisationsgrad der Quelle kann somit zu $(33 \pm 3)\%$ bestimmt werden. Messungen an einem anderen d-Band, bei dem das dazugehörige Majoritäts-Band deutlich unterhalb E_F liegt, ergeben unter Annahme dieser Polarisation eine strukturlose Stufe im Majoritätskanal (\rightarrow Kap. 4.1, $\theta = 0^\circ$). Dies bestätigt die Polarisations-Eichung. Spinaufgelöste IPE als Spindetektor ist damit nicht ungenauer als der übliche Mott-Detektor [Schönhense (1987)]. Im Falle dieses direkten Übergangs in $\text{Ni}(110)$ verfügt er sogar über eine weit größere Asymmetrie ($A \approx 70\%$) als dieser.

Der Polarisationsgrad von 33 % wurde mit der Kombination GaAlAs-Laserdiode / GaAs(001)-Kristall (NEA-Präparation) reproduzierbar erreicht und war unabhängig von der beschriebenen Φ_C -Änderung von 100 meV. Bei Versuchen mit PEA-Präparation in Verbindung mit HeNe-Lasern schwankte P zwischen 0 und 35 %, steigend beim Altern der Kathode, d.h. bei Erhöhung von Φ_C .

Die energetische Auflösung in 'normaler' IPE ist durch die Breite der beobachteten Strukturen begrenzt, die wiederum durch die intrinsische Breite und die apparative Auflösung gegeben ist. Bei Messung mit zwei Zählrohren kann bei starken Intensitätsunterschieden zwischen beiden Zählern für dicht benachbarte Strukturen die effektive Auflösung gesteigert werden [Donath et al. (1986)]. Bei spinaufgelösten Messungen ist die Nachweisgrenze für Spinaufspaltungen nicht durch die Halbwertsbreiten der Strukturen, insbesondere auch nicht durch die apparative Auflösung gegeben, da 'spin-up'- und 'spin-down'-Spektren *getrennt* gemessen werden [Schönhense (1986)]. Die Bestimmung von Peaklagen ist nur begrenzt durch die Statistik in jedem der beiden Teilspektren.

Dies soll anhand eines Beispiels erläutert werden. Im oberen Teil von Fig. 2.7 sind Paare von Gaußfunktionen (FWHM = 0.6 eV) dargestellt, deren Schwerpunkte bei $E = E_0 \pm \Delta E/2$ liegen. Der Parameter ist die simulierte 'Spinaufspaltung' ΔE . Die auf das Maximum der Gaußfunktion normierten Differenzen der 'spinaufgespaltenen' Linien sind im unteren Teil der Figur zu sehen. Bei einer Aufspaltung von beispielsweise 40 meV beträgt die maximale Differenz knapp 10 % vom Linienmaximum. Dies stellt Anforderungen an die Statistik, die zur Identifizierung einer Aufspaltung nötig ist. Nun werden die Strukturen in IPE jedoch auf einem Untergrund gemessen, der selbst spinabhängig ist. In Fig. 2.8 (oberer Teil) wurde eine spinaufgespaltene Linie auf einem spinabhängigen Untergrund simuliert. Die bei spinaufgelösten Techniken übliche Asymmetriefunktion (Gl. 2.15) ist im unteren Teil von Fig. 2.8 dargestellt, Parameter ist wiederum ΔE . Hierbei sind — wie auch in folgenden Darstellungen — die negativen Werte nach oben aufgetragen, da die Asymmetrie in IPE meist negative Werte aufweist wegen der unbesetzten Minoritäts-Bänder. Es fällt auf, daß die Asymmetriekurve für $\Delta E = 0$ — bei der hier gewählten Darstellungsart — ein Minimum etwa bei E_0 besitzt. Eine spinunabhängige Zusatzemission führt zu einem Minimum in der Asymmetriekurve etwa bei der energetischen Position der Zusatzemission. Für steigende Werte von ΔE verschiebt sich das Minimum zu Werten, die deutlich unter E_0 liegen. Oberhalb E_0 entsteht ein Maximum, das jedoch weniger stark ausgeprägt ist als das Minimum unterhalb E_0 . Das Auftreten eines starken Minimums unterhalb E_0 in Verbindung mit einem weniger starken Maximum über E_0 werden wir in den Asymmetriekurven noch mehrfach sehen (\rightarrow Kap. 4 und 6). Es kennzeichnet eine spinaufgespaltene Struktur

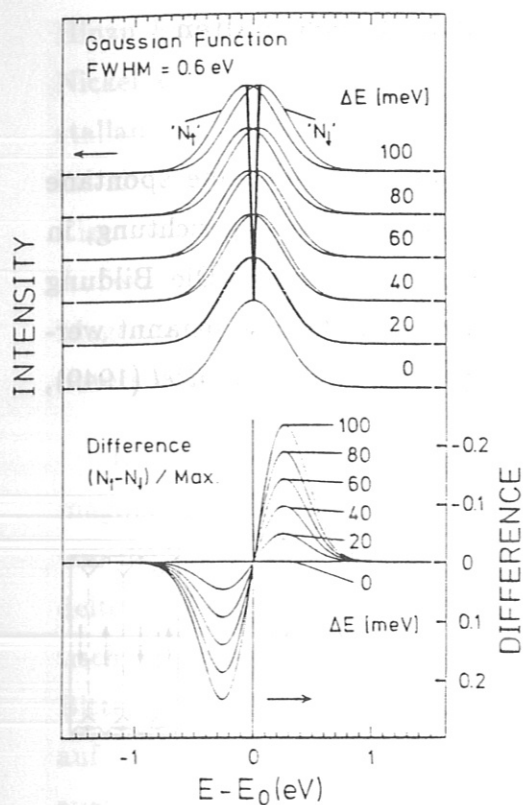


Fig. 2.7 Simulation 'spinaufgespalte-
tener' Gaußfunktionen und ihrer auf
Linienmaximum normierten Differenz.

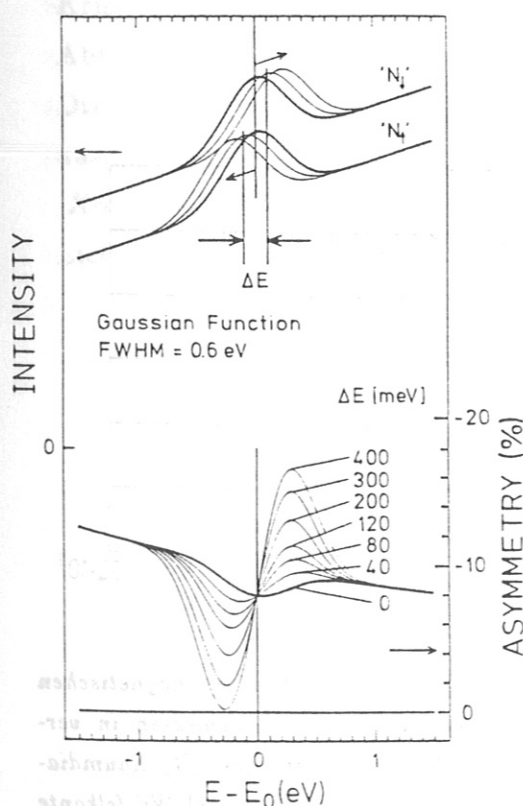


Fig. 2.8 Simulation 'spinaufgespalte-
ner' Gaußfunktionen und ihrer Asym-
metrie. (Erläuterungen im Text.)

in den IPE-Spektren. Gleichzeitig macht Fig. 2.8 deutlich, daß Asymmetriekurven zur quantitativen Auswertung von Spinaufspaltungen wertlos sind.

Wieviel Zählimpulse zur Identifizierung einer Spinaufspaltung notwendig sind, hängt vom Peak- zu-Untergrund-Verhältnis, dem effektiven Polarisationsgrad der Elektronen (Elektronen-Einfallswinkel) und der Anzahl der Meßwerte im betrachteten Energiebereich ab. Erschwerend kommt hinzu, daß die energetischen Breiten der Strukturen in beiden Spinkanälen i.a. nicht gleich sind, und die Steigung des Untergrunds spinabhängig ist. Die Kurvenform selbst ist eine Faltung aus intrinsischer Linienform und experimenteller Verbreiterung. Bei den Messungen dieser Arbeit konnten die spinaufgespaltenen Strukturen mit Gaußfunktionen auf einem linearen Untergrund meist zufriedenstellend gefittet werden. Die Fitprozedur zerlegt das Spektrum in Untergrund- und Peakanteil und stellt für den Peakanteil gewissermaßen die Situation von Fig. 2.7 her. Die Peaklagen konnten auf etwa 10 meV genau festgelegt werden. Die Nachweisgrenze für Spinaufspaltungen lag daher bei etwa 20 meV. Die jeweils angegebenen Fehler berücksichtigen sowohl die statistischen Fehler als auch die Abhängigkeit der Fitparameter voneinander. Um die dafür notwendige Statistik in den hochgerechneten Spektren zu erreichen, waren pro Energieintervall und Spinrichtung $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^5$ Zählimpulse erforderlich. Dies entspricht reinen Meßzeiten von 5 bis 30 h pro Spektrum je nach Energiebereich — ohne Präparationszeiten.

Das beschriebene IPE-Experiment ist spinaufgelöst, winkelaufgelöst und verfügt über die Möglichkeit des winkelselektiven Photonennachweises. Es ist damit wohl zur Zeit das am höchsten differenzierte IPE-Experiment.

3. Magnetische Domänen und Ummagnetisierungsverhalten

3.1. DOMÄNENSTRUKTUR DER NI(110)-OBERFLÄCHE

In Ferromagneten findet man einen kollektiven Ordnungszustand, eine spontane Magnetisierung. Es entstehen Bereiche mit einheitlicher Magnetisierungsrichtung, in denen alle magnetischen Momente in gleicher Weise ausgerichtet sind. Die Bildung und Gestalt dieser magnetischen Domänen, die auch Weiss'sche Bezirke genannt werden, wird bestimmt durch Minimierung der Gesamtenergie des Systems [Kittel (1949), Bergmann-Schaefer (1981, 1987)].

Die kurzreichweitige Austauschwechselwirkung strebt eine parallele Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente an. Das Ergebnis wäre eine einzige Domäne, die jedoch freie Pole hätte und damit eine große magnetische Dipolenergie (Feldenergie) aufwiese. Die Dipol-Wechselwirkung ist langreichweitig. Als Folge bilden sich mehrere Domänen mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung und zusätzlich Abschlußdomänen, um freie Pole und damit ein nach außen wirkendes magnetisches Dipolfeld zu vermeiden (Fig. 3.1). Die Wände, die verschieden gerichtete Domänen trennen, sind nicht beliebig dünn; das verhindert die Austauschwechselwirkung, die benachbarte magnetische Momente parallel stellen will. Der Übergang von einer Magnetisierungsrichtung zur anderen findet allmählich ($\approx 1000 \text{ \AA}$) statt, um die Wandenergie klein zu halten. Die Anzahl der sich bildenden Domänen ist bestimmt durch das Wechselspiel zwischen Feld- und Wandenergie.

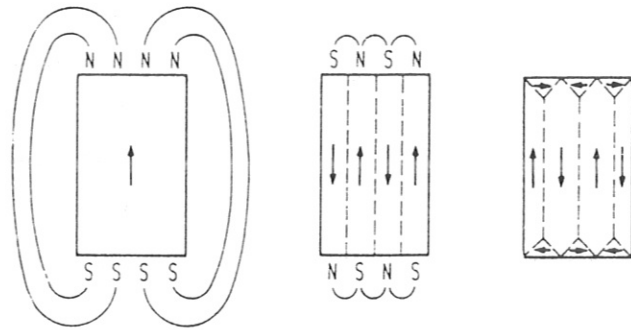


Fig. 3.1: Aufteilung eines ferromagnetischen Körpers in unterschiedlich magnetisierte Bereiche [nach: Kittel (1949)].

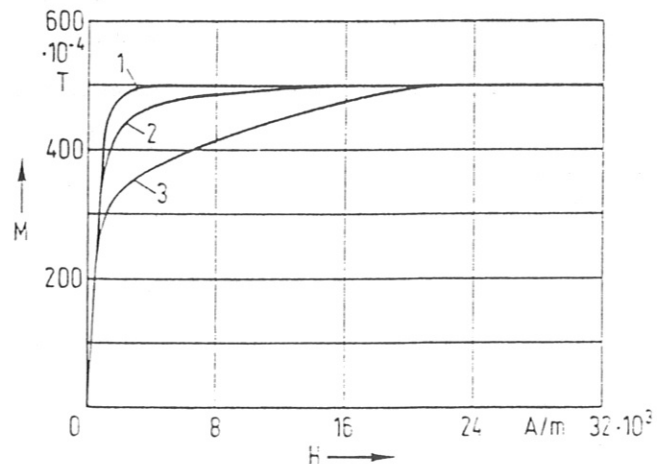


Fig. 3.2: Magnetisierung M als Funktion des magnetischen Feldes H für einen Nickel-Einkristall, gemessen in verschiedenen kristallographischen Richtungen; (1) Raumdiagonale $\langle 111 \rangle$, (2) Flächendiagonale $\langle 110 \rangle$, (3) Würfelkante $\langle 100 \rangle$ [nach Honda und Kaya (1926) aus: Bergmann-Schaefer (1987)].

Hinzu kommt noch, daß durch die Kristallstruktur des Ferromagneten, im Fall von Nickel kubisch-flächenzentriert, nicht alle Richtungen gleichberechtigt sind. Die Kristallanisotropie bedingt Richtungen leichter und schwerer Magnetisierbarkeit. In Nickel sind die Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$ die magnetisch leichten Richtungen (Fig. 3.2), in Eisen mit seinem kubisch-raumzentrierten Kristallgitter die Achsenrichtungen $\langle 100 \rangle$. Außerdem wird die Domänenbildung noch von der Magnetostraktion beeinflusst; die Magnetisierung ist mit einer Längenänderung verknüpft, die beim Aufeinandertreffen unterschiedlich magnetisierter Bereiche zu Spannungen im Kristall führt.

Um eine möglichst einfache Domänenstruktur und gleichzeitig einen geschlossenen magnetischen Fluß zu erreichen, der Streufelder weitgehend vermeidet, wurde bereits von *Williams und Shockley* (1949) ein Bilderrahmen-Einkristall untersucht. Es handelte sich um einen mit Silizium stabilisierten Eisenkristall mit Schenkeln in magnetisch leichten Richtungen $\langle 100 \rangle$. Zur Abbildung magnetischer Strukturen wurde die Bitterstreifentechnik verwendet. Ein Kolloid mit kleinen magnetischen Teilchen wird auf die Oberfläche aufgebracht. An den Stellen der Domänenwände, an denen Feld austritt, sammeln sich die Teilchen und bilden die sog. Bitterstreifen, die unter einem Lichtmikroskop betrachtet werden. *Williams und Shockley* sahen ein sehr einfaches Domänenbild: In Sättigung bestand jeder Schenkel des Rahmens aus einer Domäne. Kristalle dieser Art wurden eingehend von *Hellmiß* (1969, 1970) untersucht, wobei als Abbildungsmethode der magneto-optische Kerr-Effekt verwendet wurde. Hier wird die Drehung der Polarisationssebene des Lichts bei Reflexion an magnetischen Oberflächen ausgenutzt, um Kontrast zwischen unterschiedlich magnetisierten Bereichen zu erhalten [*Kranz und Hubert* (1963)]. Die Informationstiefe ist hierbei durch die Wellenlänge des Lichtes bestimmt.

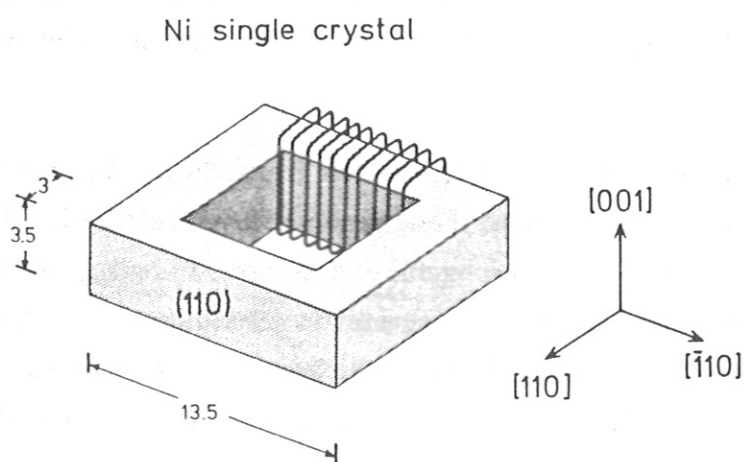


Fig. 3.3: Geometrie des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Nickel-Bilderrahmen-Einkristalls.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden an einem Nickel Rahmen-Einkristall gemacht, dessen Schenkel in $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen (Fig. 3.3). Magnetisiert wurde der Kristall durch einen Strompuls durch die Magnetisierungsspule, die in 10 freitragenden Windungen um den rückwärtigen Schenkel gewickelt ist. Die untersuchte

Oberfläche ist (110) . Die Magnetisierungsrichtung ist also keine leichte Richtung, jedoch liegen zwei leichte $\langle 111 \rangle$ -Richtungen in der Oberfläche. Deshalb war es wichtig zu wissen, wie die Domänenstruktur der Oberfläche aussieht.

Yamamoto und Iwata (1951) bildeten mit der Bittertechnik erstmals eine $\text{Ni}(110)$ -Einkristall-Oberfläche ab. Sie sahen Zickzack-Bänder von Bereichen, die jeweils in leichten $\langle 111 \rangle$ -Richtungen magnetisiert waren. Die Untersuchungen von *Williams und Walker* (1952) an einem Nickel Rahmen-Einkristall mit äquivalenter Schenkelgeometrie, wie sie der in dieser Arbeit benutzte Kristall hat, zeigen ebenfalls Zickzack-Bänder von in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen liegenden Domänen (Fig. 3.4). Beim Ummagnetisieren wandern Zickzack-Linien, vorwiegend bestehend aus 180° -Wänden, über die Oberfläche. Die Arbeiten von *Schwink und Spreen* (1965), *Frey et al.* (1965), *Schwink und Grüter* (1967) und *Spreen* (1967) haben sich ausführlich mit der Bereichsstruktur von Nickel-Einkristallen befaßt. Sie bestätigen für Kristalle mit Magnetisierungsrichtung $\langle 110 \rangle$ eine Plattenstruktur aus Bereichen in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, die durch parallele 71° -Wände getrennt sind. Die Plattenbreite ist geometrie- und temperaturabhängig, sie hängt aber nicht von der Art der Begrenzungsflächen senkrecht zur Magnetisierungsrichtung ab [*Frey et al.* (1965)]. An den (001) -Begrenzungsflächen sehen sie komplizierte Abschlußstrukturen zur Vermeidung von austretenden Feldern, die nach Deutung der Autoren aus antiparallel magnetisierten Bereichen und/oder Keilbereichen bestehen können [*Spreen* (1967)]. Dies muß bei Messungen an der (001) -Oberfläche berücksichtigt werden.

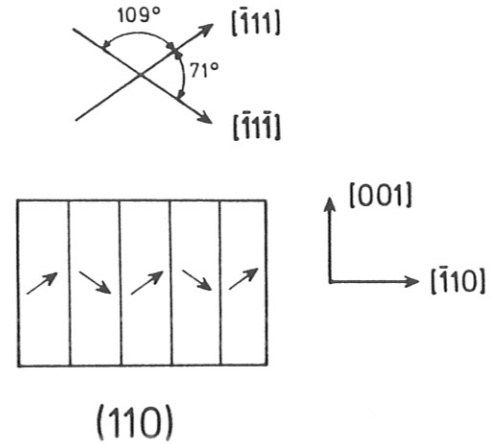


Fig. 3.4: Magnetische Domänen einer $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche nach Magnetisierung in $[110]$ -Richtung.

Zur Klärung der Domänenstruktur des hier verwendeten Kristalls wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen mit dem Kerr-Mikroskop von *A. Hubert und Mitarbeitern* Messungen durchgeführt. Dieses Mikroskop ist zur Kontraststeigerung mit digitaler Bildverarbeitung ausgestattet [*Schmidt et al.* (1985), *Rave et al.* (1987)]. Bei der kleinen Kerr-Drehung in Nickel von nur wenigen Bogenminuten ist dies besonders vorteilhaft. Die Kerr-Aufnahmen an der $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche in Remanenz und beim Ummagnetisieren wurden von *R. Schäfer* gemacht. In Remanenz zeigt der Kristall die erwartete Plattenstruktur von Domänen in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen, wobei die Plattenbreite größer als 0.5 mm ist, was auf die Güte des

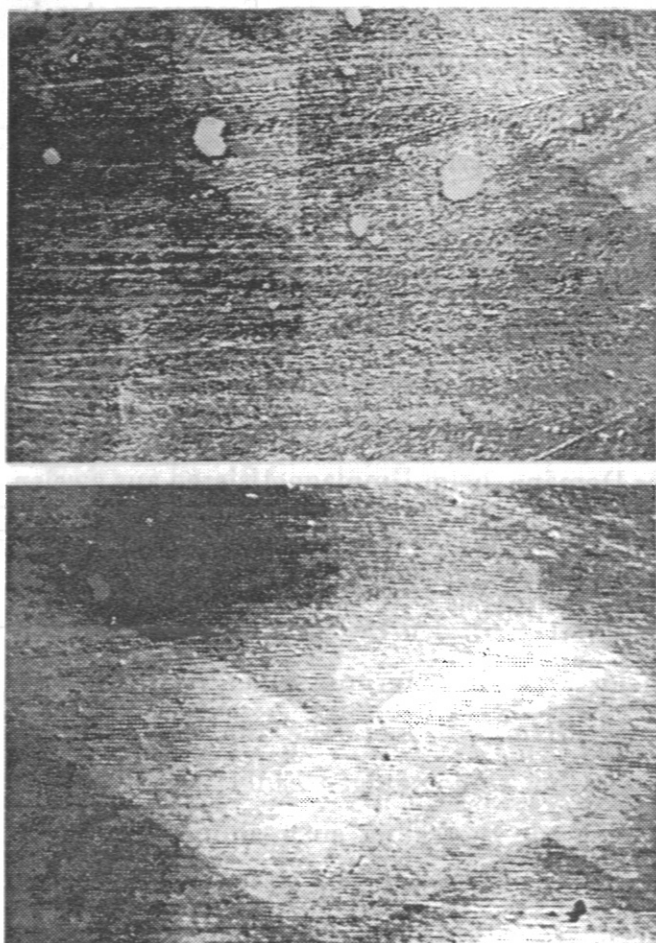


Fig. 3.5: Domänenstruktur der Ni(110)-Oberfläche, aufgenommen beim Ummagnetisieren des Kristalls mit dem Kerr-Mikroskop von A. Hubert und Mitarbeitern. Die abgebildete Fläche beträgt jeweils etwa $620 \times 440 \mu\text{m}^2$.

Kristalls schließen läßt. Beim Ummagnetisieren ist die Oberfläche vieldeutiger, wobei die Plattenstruktur beibehalten wird — jedoch mit Plattenbreiten zwischen 10 und $150 \mu\text{m}$ (Fig. 3.5). Es treten 71° -, 109° - und 180° -Wände auf. Für die (001)-Oberfläche wurde die Erwartung einer sehr komplizierten Domänenstruktur, die zudem stark vom Feld abhängt, bestätigt.

Das Wissen um die Domänenstruktur hat Auswirkungen auf die Bestimmung des Polarisationsgrades unserer Quelle für spinpolarisierte Elektronen, da dieser mit Hilfe der d-Band-Asymmetrie knapp oberhalb der Fermienergie festgelegt wurde (\rightarrow Kap. 2.3). Wird der Winkel von 35.3° zwischen Polarisationsrichtung der Elektronen und Magnetisierung der Domänen des Nickel-Kristalls berücksichtigt, ergibt sich ein Polarisationsgrad von 33 %. Dies erfolgt un-

ter der Annahme, daß die Domänenstruktur in den ersten Atomlagen, auf die die Inverse Photoemission empfindlich ist, sich nicht von der mit Kerr-Effekt beobachteten unterscheidet. Stützende Hinweise für diese Annahme finden sich im folgenden Kapitel.

3.2. HYSTERESEVERHALTEN DER SAUBEREN OBERFLÄCHE

Der Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Feldstärke bei Ferromagneten, der nicht eindeutig ist, sondern von der Vorgeschichte abhängt, wird Hysterese genannt. Die Form der Kurve enthält Informationen über das kollektive Verhalten der magnetischen Momente. Die Ausrichtung der Weiss'schen Bezirke erfolgt durch Wandverschiebungen und Drehprozesse. Bei kleinen Feldstärken vergrößern sich die in Richtung des angelegten Feldes günstigen Bereiche auf Kosten der ungünstigen durch Wandverschiebungen, jedoch bleiben die Domänen noch in magnetisch leichten Richtungen. Erst bei hohen Feldern drehen diese dann in Richtung des Feldes ein; diese Drehung ist jedoch

reversibel bei Abschalten des Feldes. Die Anisotropie ist es, die den Ferromagneten in einem Magnetisierungszustand hält, wenn von außen kein Feld mehr anliegt. Diese Magnetisierung wird Remanenz genannt. Erst wenn ein in Gegenrichtung wirkendes Feld einen bestimmten Wert, die Koerzitivfeldstärke H_c , erreicht, geht die Magnetisierung auf Null.

Hystereseeuntersuchungen an Einkristallen mit definierter Domänenstruktur können Aufschluß darüber geben, wodurch der Wert der Koerzitivfeldstärke bestimmt wird. Wandverschiebungsprozesse konnten von *Williams und Shockley* (1949) an einem FeSi-Einkristall-Rahmen mit Schenkeln in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen gut verfolgt werden. In Sättigung bestand jeder Schenkel aus einer Domäne, beim Ummagnetisieren aus zweien mit entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung, deren Wand leicht verschoben werden konnte. Diese Arbeiten wurden erweitert von *Hellmiß* (1969, 1970). Seine Untersuchungen mit magnetooptischem Kerr-Effekt verfeinern den Begriff Koerzitivfeldstärke: Er führte die Begriffe Start- und Grenzfeldstärke ein aufgrund seiner Hysteresemessungen mit konstanter Induktionsänderung $dB/dt = \text{const.}$ Die zur Bildung einer Domänenwand notwendige Startfeldstärke ist bei einkristallinen Einkristallen um ein Vielfaches größer als die Grenzfeldstärke, die zur Bewegung einer einmal gebildeten Wand durch den Kristall erforderlich ist. Sinnvoller erscheinen deshalb die Begriffe Keimbildungs-Feldstärke und Wandbewegungs-Feldstärke. Die Koerzitivfeldstärke wird also durch Keimbildungseffekte bestimmt. Je homogener der Kristall, desto höher ist der Wert für H_c .

Theoretische Werte für H_c liegen um Größenordnungen über experimentell bestimmten Werten, wenn Domänenbildung an Korngrenzen und Oberflächen nicht in Betracht gezogen wird. Die Wandenergie verhindert eine spontane Nukleation einer Domänenwand in einem idealen Kristall. Bei der heutigen Güte einkristalliner Proben scheidet die Keimbildung im Volumen wahrscheinlich aus. Schon häufig wurde vermutet, daß die Nukleation von Domänenwänden an der Oberfläche stattfindet, wo die Translationsinvarianz nicht mehr gegeben und die Anzahl der Nachbaratome reduziert ist. Hier nun sind oberflächenempfindliche Messungen im Ultra-Hoch-Vakuum an definierten Oberflächen gefragt.

Von *Celotta et al.* (1979) wurde eine Oberflächenhysterese von Ni(110) mit SPLEED (*spin polarized low energy electron diffraction*) gemessen. Der Kristall war auf einen Hufeisenmagneten montiert und in $[1\bar{1}1]$ -Richtung magnetisiert. Spinpolarisierte Elektronen von 125 eV kinetischer Energie wurden auf den Kristall geschossen, während die gebeugte Intensität im (00)-Reflex gemessen wurde, die eine Spinabhängigkeit von wenigen Prozent zeigt. Die Informationstiefe betrug hierbei $\simeq 5 \text{ \AA}$. Die Autoren beobach-

teten, daß die Koerzitivfeldstärke von der thermischen und magnetischen Vorgeschichte und von der Sauberkeit des Kristalls abhängt — offen blieb jedoch, wie. Die Frage, in welcher Weise H_c von dem Zustand der Probenoberfläche abhängt, wird in Kap. 3.3 behandelt.

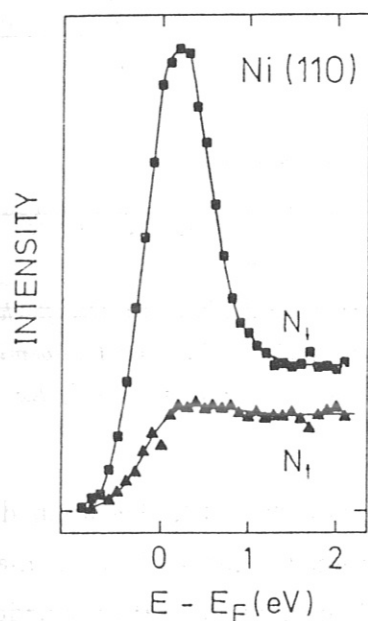


Fig. 3.6: Spinaufgelöste IPE-Messung eines direkten Übergangs in ein unbesetztes d-Band für Ni(110)- $\bar{1}\bar{1}\bar{X}$, $\theta = 25^\circ$ mit $\hbar\omega = 9.6$ eV.

Wir nun haben mit spinaufgelöster Inverser Photoemission, deren Informationstiefe sich auf wenige Atomlagen beschränkt, Oberflächenhysteresen an Ni(110) bei Raumtemperatur gemessen. Als Magnetisierungsdetektor wurde der direkte Übergang in das unbesetzte Minoritäts-d-Band bei einem Elektroneneinfallswinkel von $\theta = 25^\circ$ (\rightarrow Kap. 4.1) mit seiner hohen Asymmetrie von ca. -60% (ohne Untergrundabzug; $\hbar\omega = 9.6$ eV) benutzt (Fig. 3.6). Die Elektronenenergie wurde im Peakmaximum konstant gehalten, während der Strom durch die Magnetisierungsspule variiert wurde. Der Einfluß von magnetischen Streufeldern durch die Magnetisierungsspule mit ihren Zuleitungen war bei Strömen unter 1 A zu vernachlässigen. Bei größeren Strömen nahm die Asymmetrie ab, verursacht durch Ablenkung des Elektronenstrahls; bei $\theta = 25^\circ$ hat die Intensität des Übergangs ein Maximum. Die Halbwertsbreite des Elektronenstrahls be-

trug ca. 3 mm, d.h. er mittelte über viele Domänen. Die gemessene Asymmetrie ist als Funktion des Magnetisierungsstromes in Fig. 3.7 für die saubere Ni(110)-Oberfläche wiedergegeben. Wir sehen ein nahezu rechteckiges Hystereseverhalten. Bei Erreichen eines bestimmten Gegenfeldes fällt die Magnetisierung fast senkrecht auf Null ab, während die Kurve bei Magnetisierung in Gegenrichtung eine abgerundete Form aufweist.

Zum Verständnis dieser Kurvenform waren die Kerr-Mikroskop-Messungen (\rightarrow Kap. 3.1) wertvoll, auch wenn die Informationstiefe sehr unterschiedlich ist. Wir sahen dort, daß — ausgehend von der Plattenstruktur mit großen Plattenbreiten — bei Erreichen eines bestimmten Gegenfeldes schlagartig der Ummagnetisierungsprozeß einsetzte; deshalb der steile Abfall der Hysteresekurve. Es bildete sich jedoch nicht eine Domänenwand an einem Kristallrand, die dann über den Kristall lief, sondern an vielen Stellen begann der Ummagnetisierungsvorgang unter Bildung vieler kleiner Domänen. Bei Erhöhung des Gegenfeldes blieben Inseln mit entgegengesetzter Magnetisierung übrig, die erst nach und nach verschwanden; deshalb die abgerundete

Fortsetzung der Kurve. Hier macht sich bemerkbar, daß der Kristall nicht in einer leichten Richtung magnetisiert wird. Die Remanenz ist gleich der Sättigung, wobei Sättigung im strengen Sinn bei den anliegenden Feldern nicht erreicht wurde. Sie liegt erst dann vor, wenn die Domänen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung eingedreht haben. Dies ist jedoch erst bei viel größeren Feldstärken möglich (Fig. 3.2). Das nahezu rechtwinklige Abknicken der Kurve, das durch Keimbildungseffekte bestimmt sein sollte, ist nun Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen im folgenden Kapitel.

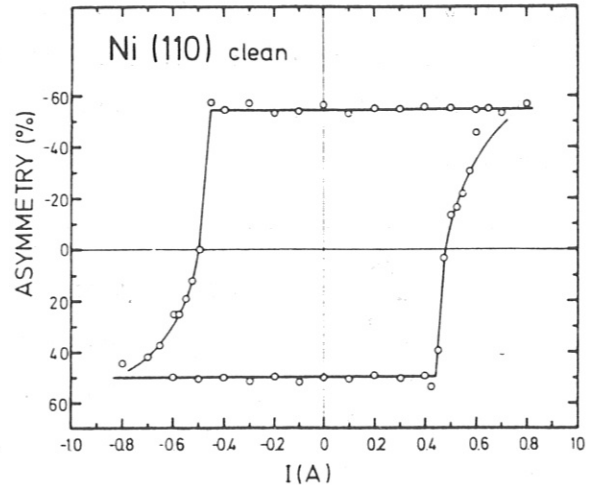


Fig. 3.7: Hysteresekurve der Ni(110)-Oberfläche, gemessen mit spinaufgelöster Inverser Photoemission ($\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 25^\circ$, $E - E_F = 0.3$ eV, $\hbar\omega = 9.6$ eV).

Das rechtwinklige Abknicken der Oberflächenhysterese von Ni(110), das auch die Messungen von *Celotta et al.* (1979) zeigen, wirft jedoch noch Fragen auf, wenn man die Messungen von *Allenspach et al.* (1986) zum Vergleich heranzieht. Hier wurden Oberflächenhysteresen mit variabler Informationstiefe an Fe(001) gemessen. Der Kristall wurde mit unpolarisierten Elektronen der Energie $E_{kin} = 100$ eV beschossen; die von der Probe emittierten Sekundärelektronen wurden energie- und spinanalysiert. Durch Wahl der Nachweisenergie konnte mit variabler Informationstiefe λ gemessen werden. Für $\lambda < 10$ Å fanden die Autoren eine abgerundete Hysterese, für $\lambda > 10$ Å eine eckige Form, wie sie auch die Kerr-Messungen zeigten. H_c änderte sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Erklärt wurde der Effekt durch einen Vorläufer-Zustand für die Domänenwandbildung an der Oberfläche. *Siegmann et al.* (1988) zeigten, daß magnetische Oberflächenstrukturen (SMS = *surface magnetic structures*), hervorgerufen durch eine vom Volumen unterschiedliche Oberflächenanisotropie, im Fall von Fe(001) der Grund hierfür sein können. Bei einer dünnen Fe(001)-Schicht zeigt die leichte Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Schicht [*Gay und Richter* (1986)]. Für Nickel hingegen sagen *Gay und Richter* voraus, daß — zumindest für den Fall einer dünnen Ni(001)-Schicht — die Magnetisierungsrichtung in der Oberfläche liegt. Dies mag der Grund für die unterschiedlichen Kurvenformen für Oberflächenhysteresen an Nickel und Eisen sein. Zumindest fanden wir in unseren Messungen keinen Hinweis auf *surface magnetic structures* auf der Ni(110)-Oberfläche.

3.3. EINFLUSS VON ATOMARER ORDNUNG AUF OBERFLÄCHENHYSTERESEN

Wenn die Koerzitivfeldstärke H_c durch Keimbildungseffekte an der Oberfläche bestimmt ist, sollte sie durch Änderung des Zustands der Probenoberfläche beeinflussbar sein. Im folgenden wird deshalb untersucht, wie sich eine Störung der atomaren Ordnung und ungeordnete sowie geordnete Adsorption von Fremdatomen auf H_c auswirkt.

Hysteresemessungen mit SPLEED an einem metallischen Glas $\text{Fe}_{81.5}\text{B}_{14.5}\text{Si}_4$ [Unguris et al. (1984)] während der Probenreinigung zeigen eine steigende Magnetisierung mit zunehmender Sauberkeit der Probe, jedoch ließ sich über eine definierte Änderung von H_c keine Aussage machen. In welcher Weise die Magnetisierung durch eine Störung der Oberfläche beeinflusst wird, kann wiederum mit unserem Magnetisierungsdetektor nicht direkt festgestellt werden. (Diesem Thema ist Kap. 6 gewidmet.) Denn die gemessene Asymmetrie des d-Band-Übergangs (ohne Untergrundabzug) nimmt ganz sicher bei Störung der Oberfläche ab, da die Ankopplung der Wellenfunktion des freien Elektrons an den Bloch-Zustand im Kristall gestört wird. Die gezeigten Hysteresekurven sind deshalb in der Asymmetrie-Skala auf gleiche Sättigung normiert, die Faktoren sind jeweils angegeben.

Die Messung an der bei Raumtemperatur gesputterten Oberfläche, die nicht durch anschließendes Heizen ausgeheilt war, zeigt eine Abnahme von H_c um etwa 10 % (Fig. 3.8). Die Kurve für die saubere, ausgeheilte Oberfläche ist mit offenen Kreisen unterlegt. Das LEED-Bild der so präparierten Oberfläche hatte unscharfe Reflexe mit erhöhtem Untergrund. Diese Hysteresemessung ist ein erster Hinweis darauf, daß eine auf atomarer Skala gestörte Ordnung Keimbildungseffekte erleichtert.

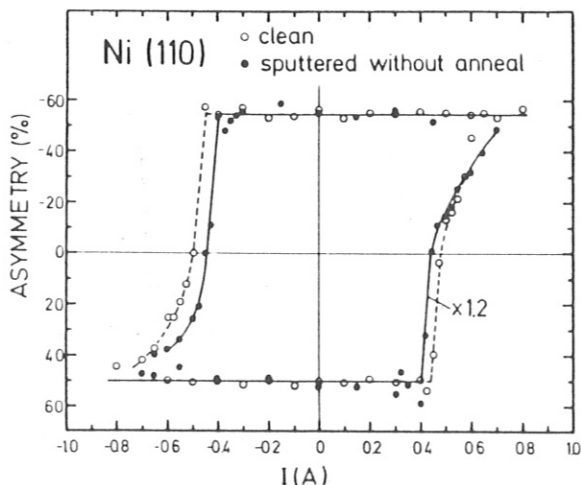


Fig. 3.8: Oberflächenhysterese der kalt gesputterten, nicht ausgeheilten Ni(110)-Oberfläche im Vergleich zur Hysteresekurve der sauberen, geordneten Oberfläche.

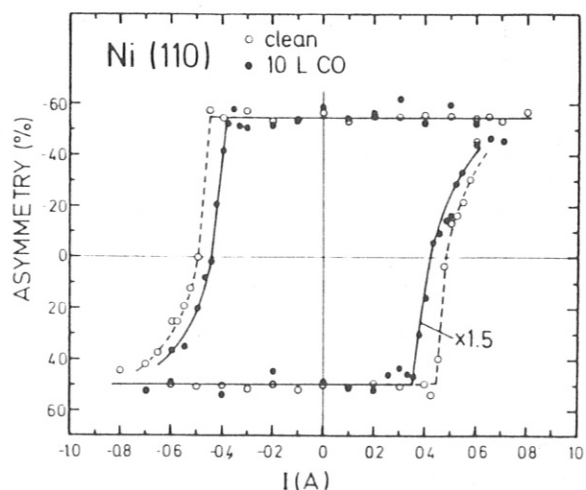


Fig. 3.9: Oberflächenhysterese nach ungeordneter Adsorption von CO (10 L CO) im Vergleich zur Hysteresekurve der sauberen, geordneten Ni(110)-Oberfläche.

Kohlenmonoxid adsorbiert auf Ni(110) bei Raumtemperatur nur ungeordnet [Taylor und Estrup (1973)]. Fig. 3.9 zeigt eine Messung nach einem Gasangebot von 10 L CO. Die ungeordnete Adsorption von CO bewirkt ebenfalls eine signifikante Abnahme von H_c . Bei Adsorption von Sauerstoff wurde die (2x1)-Rekonstruktionsphase (1.5 L O₂) und die (9x4)-Pseudooxidphase (40 L O₂) untersucht (→ Kap. 6.3). In beiden Fällen ist für H_c nur eine kleine Abnahme von $\leq 5\%$ zu beobachten. Wir haben es hier mit Strukturen zu tun, die zwar eine Überstruktur im LEED-Bild ergeben, aber keine gut geordneten Phasen sind. Die (2x1)-Phase kommt durch eine Rekonstruktion des Substrats zustande, die jedoch nur in Inseln vollständig ist. Dies ergaben Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen von Baró *et al.* (1984). Die (9x4)-Phase wird sichtbar, wenn sich eine Monolage NiO auf der Ni(110)-Oberfläche befindet. Die Gitterkonstanten passen allerdings nicht zusammen, was zu einer starken Rauigkeit der Oberfläche führt. Es handelt sich also um Phasen, die weder ungeordnet noch gut geordnet sind.

Um einen möglichen Einfluß des Adsorbats auszuschließen, wurde mit *einem* Adsorbat, dem Schwefel, eine ungeordnete Phase (Gasangebot 1.5 L H₂S) und die wohlgeordnete c(2x2)-Überstruktur mit scharfen LEED-Reflexen (Gasangebot 4 L H₂S) gemessen (Fig. 3.10). Während bei der ungeordneten Phase, für die keine LEED-Zusatzreflexe und auch keine adsorbat-induzierten Emissionen in IPE beobachtet wurden, H_c um etwa 10 % abnimmt, kommt die Hysteresekurve der c(2x2)-Phase der sauberen wieder sehr nahe.

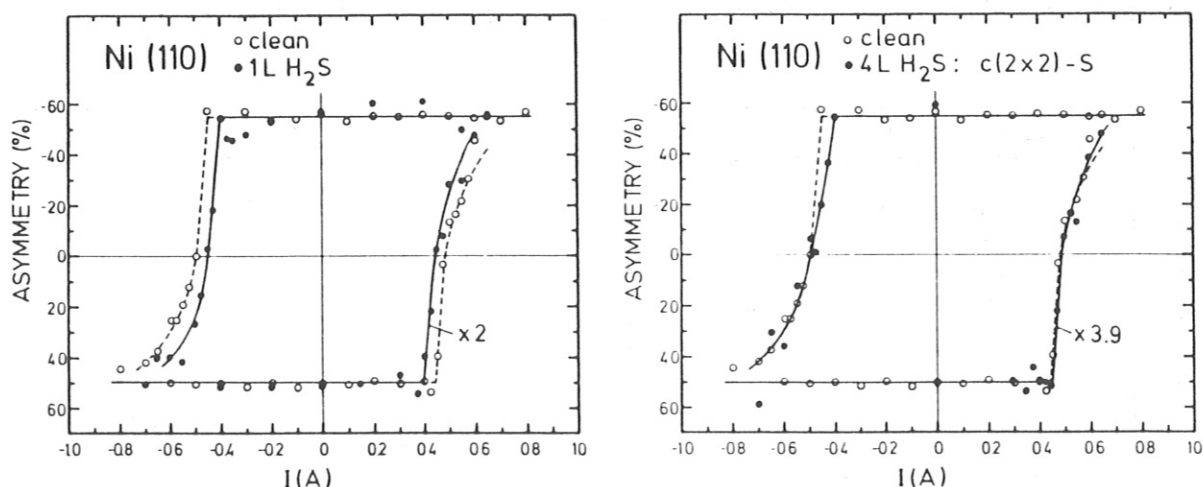


Fig. 3.10: Oberflächenhysterese nach ungeordneter (links) und geordneter Schwefeladsorption (rechts) im Vergleich zur Hysteresekurve der sauberen, geordneten Ni(110)-Oberfläche.

Im Rahmen der Fehlergrenzen ist in keinem Fall eine Abweichung von der nahezu rechteckigen Kurvenform festzustellen. Lediglich im abgerundeten Teil der Kurven zeigt sich, wie die zurückbleibenden Inseln (→ Kap. 3.2) unterschiedlich stark

'hängen'. Man mag die Aussagekraft der Messungen anzweifeln, wird die Keimbildung doch möglicherweise viel stärker von den (001)-Oberflächen mit ihren komplizierten Abschlußstrukturen bestimmt. Es wurde jedoch beobachtet (\rightarrow Kap. 3.2), daß das Ummagnetisieren an vielen Stellen auf der (110)-Oberfläche begann und nicht von den (001)-Flächen startete.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Hysterese-messungen mit spinaufgelöster Inverser Photoemission zeigen, daß die Koerzitivfeldstärke durch Keimbildungseffekte an der Oberfläche beeinflußt wird. Unabhängig von der Art der Störung erleichtern atomar ungeordnete Phasen die Keimbildung (10 %-Effekt) im Vergleich zur sauberen Oberfläche oder der mit geordneter Überstruktur. Als Grund hierfür kann eine reduzierte Oberflächen-Anisotropie in Frage kommen, die z.B. von *Elmers und Gradmann* (1988) für Ni(111)+O gemessen wurde. Die Energiebarrieren werden kleiner, und somit wird die Keimbildung für eine Domänenwand erleichtert. Zudem können lokal auftretende Streufelder, hervorgerufen durch die gestörte Ordnung, den Domänenumklapp erleichtern. Elektronenoptische Messungen magnetischer Streufelder an ebenen, sehr genau orientierten Ni(110)-Einkristall-Oberflächen zeigen oberflächennahe Streufelder, hervorgerufen bereits durch eine Fehlorientierung der Kristall-Oberfläche von $\phi = 0.5^\circ$ [*Keyser et al.* (1975), *Keyser* (1977)]. Hier beträgt die mittlere Terrassenbreite zwischen monoatomaren Stufen 115 Atomabstände. Bei $\phi = (0.00 \pm 0.01)^\circ$ verschwinden die Streufelder. Wie nun in einem UHV-Experiment eine Störung der Ordnung an der Oberfläche lokale Streufelder hervorruft und beeinflußt, wurde bisher noch nicht untersucht.— Es wäre wünschenswert, weitere Messungen zum Hystereseverhalten an anderen Oberflächen und Materialien durchzuführen.

4. Unbesetzte elektronische Zustände in Ni(110)

4.1. VOLUMENZUSTÄNDE

Das magnetische Moment pro Nickelatom beträgt $0.6 \mu_B$ (μ_B : Bohrsches Magneton) [Tebble und Craik (1969)]. Dieser ungeradzahlige Wert zeigt, daß Nickel keine lokalen magnetischen Momente aufweist, sondern ein Bandferromagnet ist. Bei $T = 0$ K sind die Majoritäts-3d-Zustände vollständig besetzt, während die dazugehörigen Minoritäts-Zustände teilweise leer sind, d.h. über der Fermienergie E_F liegen.

Mit Photoemission sind die besetzten Zustände untersucht worden. Für das d-Band der Symmetrie Λ_3 wird eine Austauschspaltung von $\Delta E_{ex} = 0.31$ eV gemessen [Himpfel et al. (1979), Eastman et al. (1980)]. Für das $S_4 - X_2$ -Band entlang [110] beträgt $\Delta E_{ex} = 0.17$ eV, für das $S_3 - X_5$ -Band $\Delta E_{ex} = 0.33$ eV [Heimann et al. (1981)]. Vergleicht man gemessene Werte für die d-Band-Breite und die Austauschspaltungen im d-Band-Bereich mit gerechneten, so sind die berechneten Werte meist um einen Faktor 2 bis 3 zu groß. Während s- und p-Elektronen in Metallen gut in einem Bandmodell freier, unabhängiger Elektronen beschrieben werden können, zeigen d-Elektronen einen Charakter zwischen frei beweglich und lokalisiert [Eberhardt und Plummer (1980)]. Berücksichtigt man Korrelationseffekte zwischen den Ni-3d-Elektronen, erhält man realistische Werte für ΔE_{ex} von 0.21 eV und 0.37 eV, abhängig von der Symmetrie des Bandes [Liebsch (1979)]. Für die sp-artigen Bänder müssen solche Korrekturen nicht angebracht werden, dies zeigen PES-Messungen von Eberhardt und Plummer (1980).

Während bei den erwähnten Arbeiten die Austauschspaltung der d-Bänder nur über eine Linienform-Analyse bestimmt werden konnte, ermöglichen spinaufgelöste Messungen die getrennte Messung von Majoritäts- und Minoritäts-Zuständen. Erste Messungen von Raue et al. (1983) geben für das S_4 -Band am X-Punkt einen Wert von $\Delta E_{ex} = 0.18$ eV an. Der X_5^\dagger -Punkt wird bei 0.1 eV unter E_F beobachtet. Diese Ergebnisse konnten von Clauberg (1983) im Rahmen des Einstufenmodells unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten gut beschrieben werden. Spinaufgelöste PES-Messungen an sp-artigen Bändern gibt es bislang nicht.

Unbesetzte Zustände in Ni(001) und Ni(110) (hier nur $\theta = 0^\circ$) wurden von Smith und Woodruff (1982) und Woodruff et al. (1982) erstmals winkelaufgelöst mit IPE untersucht. Unter verbesserten experimentellen Bedingungen für die Winkelauflösung konnte von Desinger et al. (1984) eine Volumenband-Dispersion in Ni(001) gemessen werden. Umfangreiche Arbeiten an den drei niedrig-indizierten Nickel-Oberflächen (001), (110) und (111) in den verschiedenen Spiegelebenen zeigen d-Bänder knapp oberhalb E_F , sp-Band-Dispersionen und Oberflächenzustände verschiedenen Typs [Donath (1984),

Altmann et al. (1985a), Goldmann et al. (1985a), Borstel et al. (1985)].

Das erste spinaufgelöste IPE-Experiment [Unguris et al. (1982)] widmete sich dem Minoritäts-Charakter der d-Bänder knapp oberhalb E_F in Ni(110). Die d-Löcher zeigen zu etwa 100 % Minoritäts-Charakter auf einem ebenfalls leicht spinabhängigen Untergrund ($\approx 5\%$). Die Messungen beschränken sich auf $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 20^\circ$ ($\bar{\Gamma}\bar{S}$). Neuere Messungen derselben Gruppe sehen unter dem Minoritäts-Peak einen kleinen Majoritäts-Peak, der — wie sich im folgenden zeigen wird — wohl fälschlich als Übergang in ein sp-Band interpretiert wird [Seiler et al. (1985)]. Messungen von Klebanoff et al. (1987) an Ni(001) zeigen weder für ein sp-Band noch für den bildkraft-induzierten Oberflächenzustand eine Spinasymmetrie.

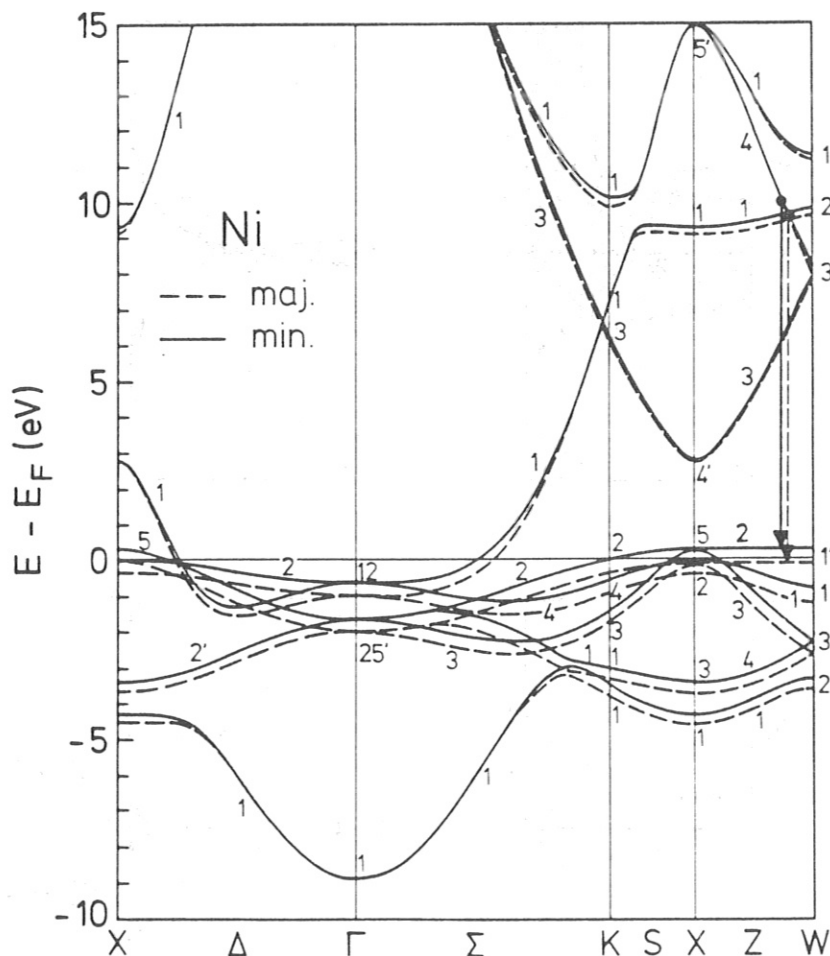


Fig. 4.1: Spinabhängige Bandstruktur $E(\vec{k})$ für Nickel entlang einiger Hauptsymmetrielinien [nach: Eckardt und Fritsche (1987)]. Die eingezeichneten Pfeile markieren einen direkten Übergang mit $\hbar\omega = 9.4\text{ eV}$ auf der Z-Linie.

In Fig. 4.1 ist die Bandstruktur $E(\vec{k})$ für Nickel entlang einiger Hauptsymmetrielinien mit den üblichen Symmetriebezeichnungen dargestellt [nach Eckardt und Fritsche (1987)]; die Einteilchen-Gleichungen dieser Rechnung enthalten ein 'nicht lokales' Austausch-Korrelations-Potential, das jedoch durch einen lokalen Ausdruck genähert

wird. Mit einer Austauschspaltung von 0.39 eV im d-Band-Bereich kommt diese Rechnung den experimentellen Werten nahe. Alle Bandstrukturen sind Grundzustandsrechnungen für $T = 0$ K und können damit die Meßsituation prinzipiell nicht korrekt beschreiben, da bei einer Messung immer angeregte Zustände involviert sind. Dennoch können, besonders im Fall delokalierter Elektronen, Messungen mit PES und IPE im Modell direkter Übergänge zwischen Energiezuständen einer Bandstruktur erfolgreich interpretiert werden [Plummer und Eberhardt (1982), Dose (1985)].

Eine Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung von Th. Fauster [nach Smith und Mattheiss (1974)], die an die Hauptsymmetrie-Punkte Γ , X, L, K und W der Bandstruktur von Eckardt und Fritsche (1987) angefügt ist, erleichterte die Interpretation

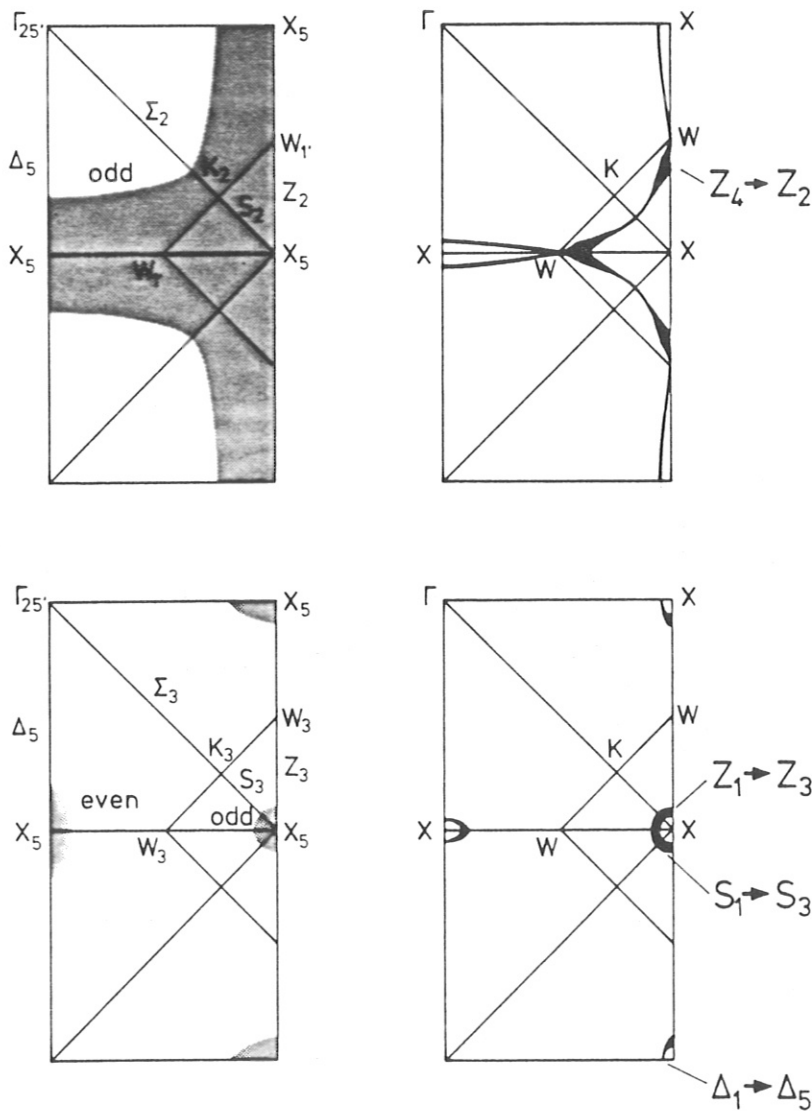


Fig. 4.2: Die gerasterten Flächen in den beiden Bildern links zeigen, für welche \vec{k} -Werte in der Γ XW K -Ebene die Minoritäts-d-Bänder oberhalb E_F liegen, oben und unten für verschiedene d-Bänder. Rechts sind die Orte in der Spiegelebene markiert, an denen Übergänge mit $\hbar\omega = 9.4$ eV in die entsprechenden d-Bänder möglich sind. Die Strichstärke ist ein Maß für die Größe des Matrizelements.

der Daten erheblich. So konnten neben beliebigen $E(\vec{k})$ -Werten auch die Matrixelemente für direkte Übergänge und die Richtung der Dipolachse im Raum für die mit einem Übergang verbundene Strahlungsemission berechnet werden.

Wenden wir uns den d-Bändern in Nickel zu. Mit IPE ist es nicht möglich, Austauschspaltungen für d-Bänder zu messen, da nur Minoritätsbänder über E_F liegen. Es kann jedoch jede Änderung im Majoritätskanal leicht detektiert werden (vgl. Temperaturverhalten, Adsorbateinflüsse).

Für senkrechte Elektroneninzidenz auf Ni(110) — dies entspricht der Linie $\Gamma - K - X$ — liegen nur die Bänder der Symmetrie S_2 und S_3 teilweise oberhalb E_F , sie enden beide im Punkt X_5 (Fig. 4.1). Wie dies in der Spiegelebene ΓXWK aussieht, ist in Fig. 4.2 dargestellt. Die gerasterten Flächen in den beiden Bildern links zeigen, für welche \vec{k} -Werte die Minoritäts-d-Bänder oberhalb E_F liegen und somit für IPE erreichbar sind. Das obere und untere Bild zeigt dies für verschiedene d-Bänder. Die eingetragenen Bezeichnungen ermöglichen einen Vergleich mit Fig. 4.1 für die Hauptsymmetrielinien. Die Parität der Bänder bezüglich der Spiegelebene ist ebenfalls vermerkt. Im rechten Teil von Fig. 4.2 sind die Orte in der Spiegelebene markiert, an denen Übergänge mit $\hbar\omega = 9.4 \text{ eV}$ möglich sind, d.h. für die 9.4 eV oberhalb der d-Bänder ein Energiezustand existiert. Die Strichstärke ist ein Maß für die Größe des Matrixelements. Deutlich ist, daß auf der Z-Linie der direkte Übergang $Z_4 \rightarrow Z_2$ (vgl. Fig. 4.1) mit starker Intensität und um den X-Punkt Übergänge ($Z_1 \rightarrow Z_3, S_1 \rightarrow S_3$) mit weniger starker Intensität zu erwarten sind. Sonst sind keine \vec{k} -erhaltenden Übergänge möglich. Ein Vergleich mit Fig. 2.3 zeigt, daß für den Übergang $Z_4 \rightarrow Z_2$ zusätzlich der Wert für k_\perp gut paßt; für die Übergänge in Umgebung des X-Punktes sind die Ankopplungsbedingungen weniger gut.

Wie zeigt sich dies in den Messungen? In Fig. 4.3 ist eine Winkelserie dargestellt (links spingemittelt, rechts spinaufgelöst), die den Energiebereich nahe E_F umfaßt. Die Breite der beobachteten Strukturen ist durch die Apparatefunktion bestimmt. Die Intensität im Minoritätskanal zeigt für $\theta = 25^\circ$ ein Maximum. Die Berechnung von k_\parallel belegt, daß hier der Übergang $Z_4 \rightarrow Z_2$ mit der erwarteten hohen Intensität getroffen wird. Im Majoritätskanal erscheint für $\theta = 0^\circ$ eine strukturlose Stufe, die für einen Übergang in ein reines Minoritäts-Band erwartet wird. Allerdings ist für größere θ ein kleiner Majoritäts-Peak zu sehen, der bei $\theta = 25^\circ$ am stärksten ausgeprägt ist. Er wird nicht durch eine unvollständige Magnetisierung (\rightarrow Kap. 3.1) oder eine zu hoch angesetzte Quellenpolarisation (\rightarrow Kap. 2.3) hervorgerufen, noch sind Übergänge in sp-artige Bänder in diesem Energiebereich möglich. Aus Fig. 4.1 wird klar, daß auf der Z_2 -Linie das d-Band seinen maximalen Energiewert erreicht. Das Minoritäts-Band liegt

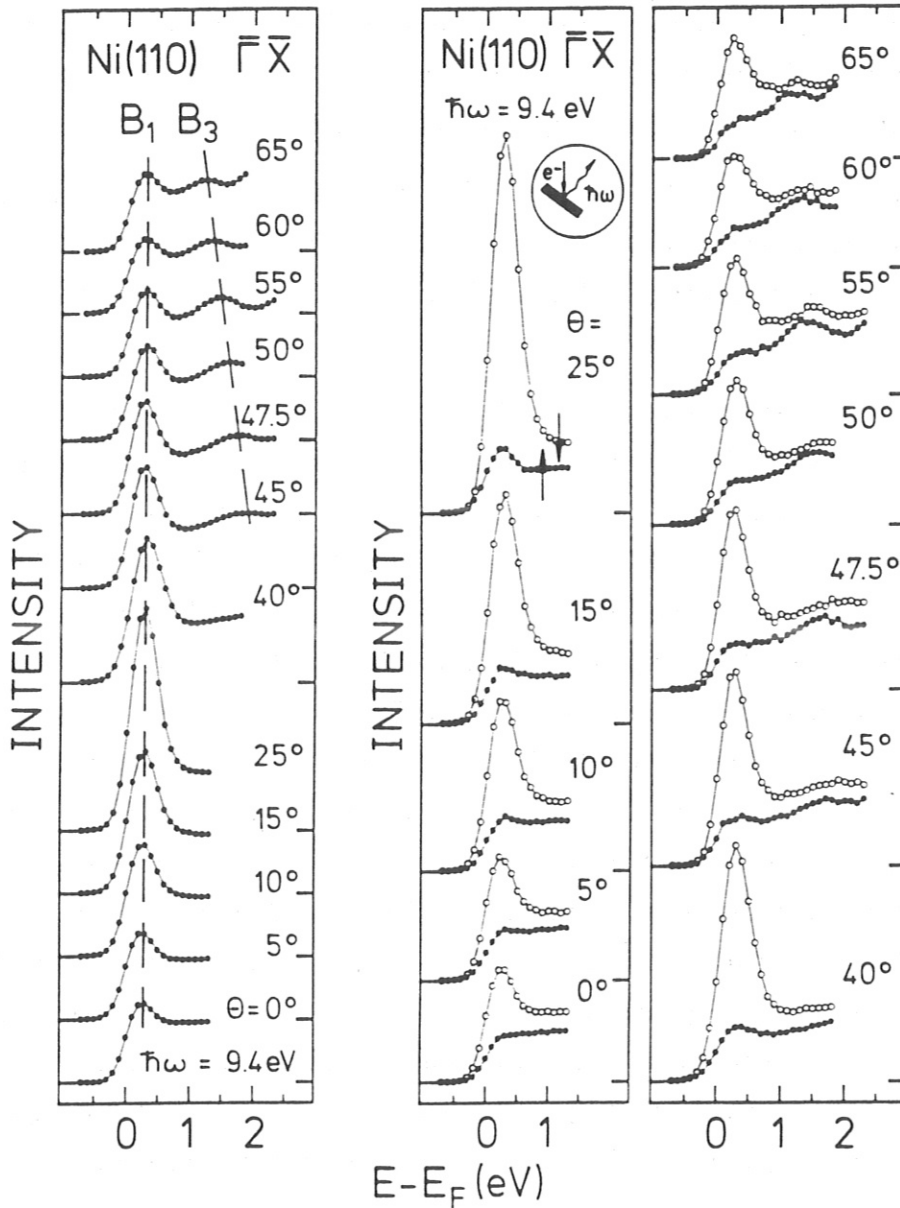


Fig. 4.3: Winkelaufgelöste IPE-Messungen (links spingemittelt, rechts spinaufgelöst) von Ni(110) im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut im Bereich der d-Bänder ($\hbar\omega = 9.4$ eV).

nach Rechnung 0.33 eV über, das Majoritäts-Band 0.05 eV unter E_F . Da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, werden durch den Einfluß der Fermifunktion Übergänge in Zustände knapp unterhalb E_F möglich. Diese erscheinen in den IPE-Spektren durch den Einfluß der Apparatefunktion in einem Peak knapp oberhalb E_F . (Das Temperaturverhalten wird ausführlich in Kap. 5.2 behandelt.) Die Majoritäts-Intensität ist direkt ein Zeichen dafür, daß bei Raumtemperatur ($T/T_C = 0.48$) die Sättigungsmagnetisierung nicht mehr vollständig ist.

Übergänge in d-Bänder direkt am X-Punkt sind nach Dipolauswahlregeln verboten [Eberhardt und Himpsel (1980, 1981)]. Deshalb können nur Übergänge aus der Umgebung des X-Punktes zur Messung beitragen (Fig. 4.1), wo das d-Band sein Maximum

bereits verlassen hat und daher das Majoritätsband weiter unter E_F liegt, als dies beim S_2 -Band der Fall ist. Für $\theta = 0^\circ$ wird deshalb keine Majoritäts-Intensität beobachtet. Die d-Band-Intensitäten werden also für kleine θ durch die Übergänge um den X-Punkt bestimmt, bei größeren Winkeln durch den intensitätsstarken Übergang $Z_4 \rightarrow Z_2$; bei großen Winkeln ($\theta > 60^\circ$) können wieder Übergänge in der Nähe des X-Punktes beitragen, jetzt aber in gerade Endzustände. Es ist nämlich folgendes zu beachten: Die Umgebung der beiden X-Punkte und der Z-Achsen innerhalb und außerhalb der 1. Brillouinzone sind von ihrer Symmetrie her nicht äquivalent. — Zudem können immer auch nicht \vec{k} -erhaltende Übergänge in Minoritäts-d-Bänder mit ihrer hohen Zustandsdichte nahe E_F zu den IPE-Spektren beitragen.

Fig. 4.4 zeigt winkelaufgelöste Messungen im Energiebereich von E_F bis etwa 10 eV darüber. Die verschiedenen Photonen-Nachweisgeometrien sind eingezeichnet. Die ersten beiden Serien sind gleichzeitig mit Zählrohr 1 und 2 gemessen; bei der dritten Serie wurde die Probe in Gegenrichtung gekippt, wobei sich bei Messung mit Zählrohr 1 ein dritter Photonen-Nachweiswinkel ergibt. Der Winkelbereich ist im Vergleich zu

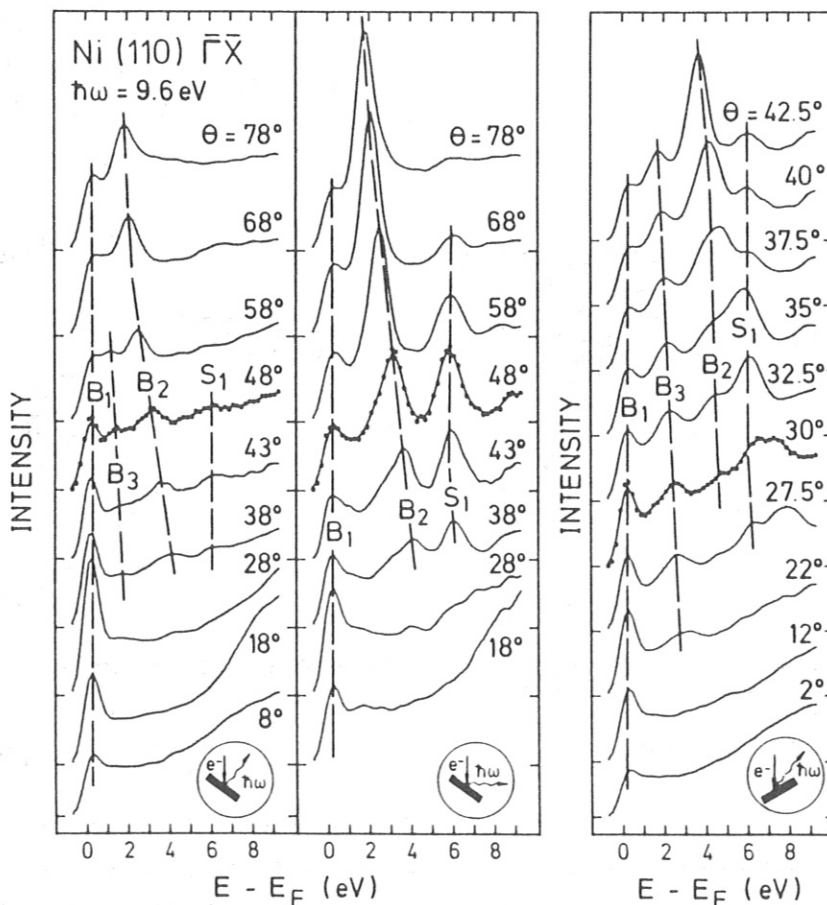


Fig. 4.4: Winkelaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110)- $\bar{\Gamma}\bar{X}$ für verschiedene Photonen-Nachweisgeometrien ($\hbar\omega = 9.6$ eV).

früheren Arbeiten erheblich erweitert. Außerdem wurden die Photonen bei den früheren Untersuchungen winkelintegriert nachgewiesen, wodurch manche Strukturen regelrecht 'verschluckt' wurden. Neben den diskutierten Übergängen in unbesetzte d-Bänder (B_1) sind drei Strukturen B_2 , B_3 und S_1 zu erkennen. Die Peaklagen dieser und weiterer Messungen sind in einem $E(k_{\parallel})$ -Diagramm zusammengefaßt (Fig. 4.5, rechter Teil). Der linke Teil enthält das Ergebnis der Combined-Interpolation-Scheme-Rechnung. Gerastert bzw. schraffiert sind die Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur gekennzeichnet. Mit durchgezogenen (unterbrochenen) Linien sind die kinematisch möglichen direkten Übergänge mit geradem Anfangszustand für Minoritäts- (Majoritäts-)Bänder eingetragen. Vom Matrixelement her sind mit nicht verschwindender Intensität nur die Übergänge a und c in ihrem steilen Verlauf zu erwarten (dickere Strichstärke). B_2 und B_3 werden als Übergänge in sp-artige Bänder identifiziert. Für $\theta = 38^\circ$ und 43° ist die Linienform von B_2 asymmetrisch. In der niederenergetischen Flanke tragen Übergänge aus dem energetisch flachen Teil von c bei. S_1 und S_2 liegen im Bereich der Energielücke und sind Oberflächenzustände (\rightarrow Kap. 4.2).

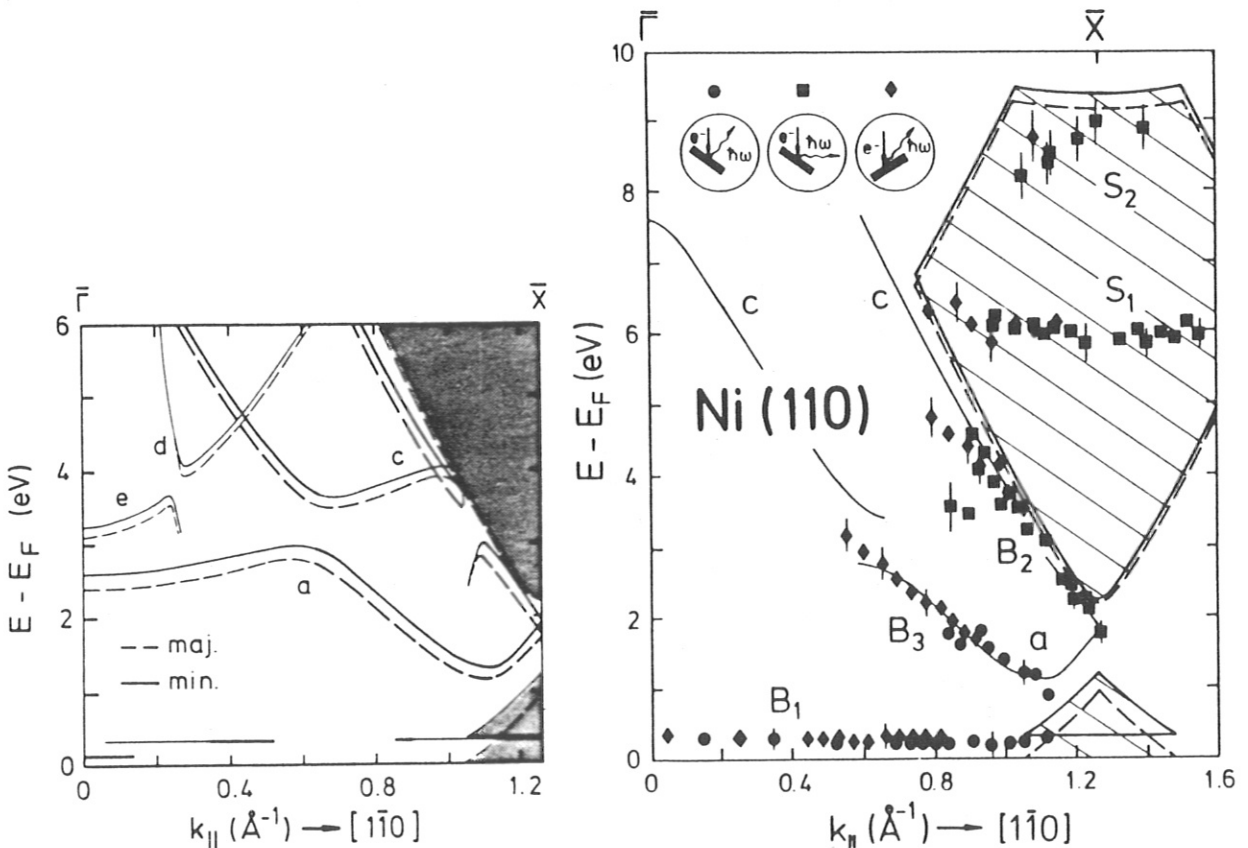


Fig. 4.5: Theorie und Experiment für Ni(110)- $\bar{\Gamma}\bar{X}$ in der $E(k_{\parallel})$ -Darstellung. Die Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur sind gerastert bzw. schraffiert hervorgehoben. Mit unterbrochenen (für 'spin-up') und durchgezogenen Linien (für 'spin-down') sind im linken Teilbild die möglichen Übergänge mit geradem Anfangszustand mit $\hbar\omega = 9.4$ eV eingetragen. Die Übergänge mit großem Matrixelement (dickere Strichstärke bei a und c im linken Teilbild) sind im rechten Teilbild spingemittelt für $\hbar\omega = 9.6$ eV zum Vergleich mit den Meßergebnissen eingezeichnet.

Im Spektrum für $\theta = 18^\circ$ fällt in zwei Nachweisgeometrien ein Intensitätsanstieg für $E_f > 6\text{ eV}$ auf. Dieser hat seinen Ursprung darin, daß an der Probe elastisch reflektierte Elektronen an Teilen der Elektronenoptik IPE-Übergänge verursachen, die nun ebenfalls zu den Spektren beitragen. Als experimenteller Beweis für diese Erklärung dienen folgende Ergebnisse: Der Probenstrom zeigt in diesem Energiebereich ein Minimum; durch Ändern der Potentiale zwischen Probe und Elektronenoptik kann der IPE-Prozeß ausgeschlossen werden (vgl. Gl. 2.14), als Folge verschwindet die Zusatzintensität; auch im geometrischen Schatten der Probe wird die Zusatzintensität in Zählrohr 2 gemessen – sie verschwindet, wenn durch Änderung von θ der elastisch reflektierte Strahl die Elektronenoptik aus geometrischen Gründen nicht mehr treffen kann. — Die Spektrenserie im rechten Teil von Fig. 4.4 zeigt ebenfalls Einflüsse von LEED-Reflexen, die diesmal an der Zählrohrfenster-Einfassung IPE-Prozesse auslösen. Als relativ scharfe Struktur wandert ein Peak von 8 eV bei $\theta = 27.5^\circ$ zu kleineren Energien bei größeren Winkeln. Solch störende Einflüsse von Beugungsreflexen, die an Teilen der Apparatur Photonen erzeugen, wurden inzwischen in IPE-Messungen an verschiedenen Proben und in verschiedenen Apparaturen in unseren Labors beobachtet.

Die k_\perp -Information, die bei der k_\parallel -Auswertung unberücksichtigt bleibt, soll nun dazu verwendet werden, eine zusätzliche Information über B_2 und B_3 zu erhalten. Beide Übergänge werden durch a und c beschrieben, beide haben dasselbe Matrixelement, werden aber in den Spektren mit stark unterschiedlicher Intensität beobachtet. In Fig. 4.6 sind a und c in der $\Gamma\bar{X}$ -Ebene eingezeichnet, allerdings nur dort, wo sie ein großes Matrixelement haben. Die gerasterte Fläche gibt den Ort in der Ebene an, der nach Freie-Elektronen-Näherung für den Anfangszustand bei einer Endzustandsenergie zwischen 0 und 10 eV erreicht wird (\rightarrow Kap. 2.1, Fig. 2.3). Bei einem k_\parallel von $2/3$ der Strecke $\bar{\Gamma}\bar{X}$ (0.84 \AA^{-1}) kann von k_\perp her ein Ast des Übergangs c bei $E_f \approx 5 \text{ eV}$ optimal erreicht werden. An den Übergang a ist die Ankopplung gering. Werden jedoch die Elektronen an der Oberfläche gebeugt unter der Energieerhaltungs-Bedingung (Gl. 2.6), ergibt sich ein \vec{k}'_\parallel äquivalent zu \vec{k}_\parallel , aber ein nichtäquivalentes \vec{k}'_\perp . Hier nun bestehen gute Ankopplungsbedingungen an den Übergang a mit $E_f < 5 \text{ eV}$. Die Intensität solcher Übergänge nach Oberflächen-Umklapp hängt im allgemeinen von der energieabhängigen Beugungsintensität ab; PES-Messungen sehen eine um einen Faktor 10 erniedrigte Intensität für solche Übergänge [Himpsel (1980)]. In dieser Weise kann die viel kleinere Intensität von B_3 gegenüber B_2 verstanden werden. B_3 ist somit ein Volumenübergang nach Oberflächen-Umklapp an der reinen Oberfläche. Dieses Beispiel macht deutlich, daß für eine genaue Analyse der Intensitäten neben der Berechnung der Matrixelemente auch die Ankopplung berücksichtigt werden muß. Oberflächen-Umklapp an einer reinen, nicht rekonstruierten Oberfläche führt zwar zu äquivalenten

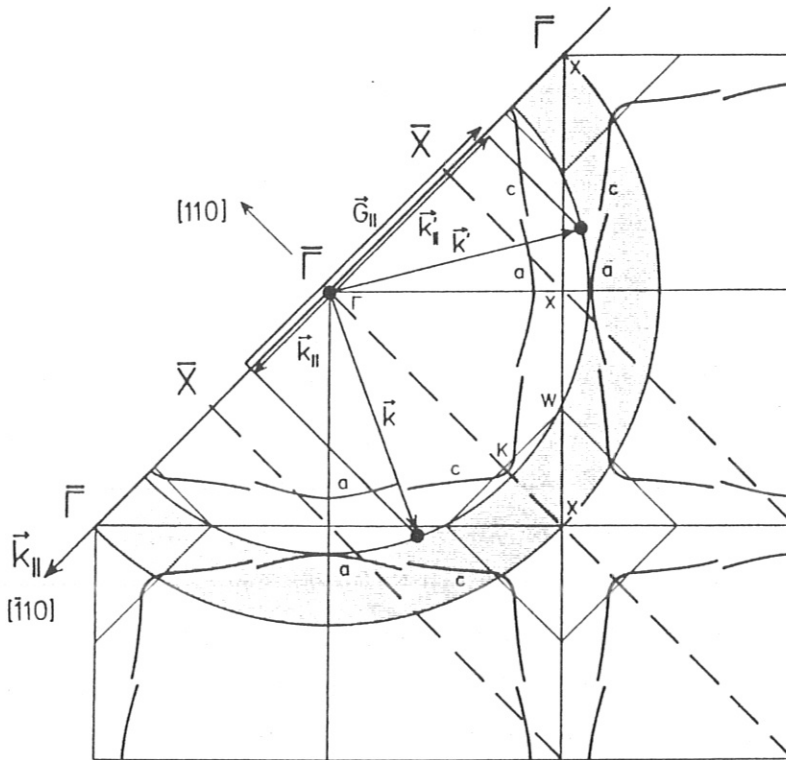


Fig. 4.6: Oberflächen-Umklapp an der reinen Ni(110)-Oberfläche. (Erläuterungen im Text.)

\vec{k}_{\parallel} (anders bei geordneten Adsorbatschichten, vgl. Kap. 6.2), aber zu neuen \vec{k}_{\perp} . Der \vec{k} -Vektor muß dabei nicht in der Einfallsebene bleiben, er kann auch in eine äquivalente Ebene parallel dazu geklappt werden.

Die Rechnung sagt für den Volumenübergang B_2 eine Spinaufspaltung voraus (Fig. 4.5), die durch die Wechselwirkung der sp-Elektronen mit den für den Magnetismus verantwortlichen d-Elektronen hervorgerufen wird. Für den Fall eines flachen Endbandes mit verschwindender Gruppengeschwindigkeit entspricht die gemessene Spinaufspaltung direkt der Austauschspaltung ΔE_{ex} des Endbandes. Bei steilen Endbändern wird die gemessene Spinaufspaltung nicht nur von der Austauschspaltung des Endbandes, sondern auch von seiner Steigung und einer möglichen Austauschspaltung des Anfangszustands beeinflusst, die jedoch wegen der höheren Energie $E_i = E_f + \hbar\omega$ i.a. kleiner ist als die des Endzustands. Bei nichtsenkrechtem Elektreneinfall kommt hinzu, daß spinaufgespaltene Zustände wegen ihrer unterschiedlichen Endzustandsenergie zu verschiedenen k_{\parallel} -Werten gehören. Es gilt:

$$E_f(\theta = \text{const.}) \propto k_{\parallel}^2 + \text{const.} \quad (4.1)$$

Durch die feste Nachweisenergie beim Isochromaten-Modus finden 'spin-up'- und 'spin-down'-Übergänge i.a. nicht am gleichen \vec{k} -Punkt statt.

Als Beispiel soll die Messung für $\theta = 65^\circ$ dienen, da B_2 hier große Intensität hat. Für den entsprechenden k_{\parallel} -Wert wird eine Aufspaltung von etwa 250 meV erwartet (Fig. 4.5). Hierbei sind Austauschspaltung von Anfangs- und Endband berücksichtigt. Die Messung findet jedoch bei konstantem Einfallswinkel θ statt. Auf gleiches θ bezogen beträgt die erwartete Aufspaltung etwa 150 meV. Fig. 4.7 zeigt neben den spingemittelten IPE-Messungen und den Asymmetriekurven die spinaufgelösten Daten für $\theta = 65^\circ$, gemessen mit Zählrohr 1 und 2. Die Intensität für B_2 ist in beiden Zählrohren unterschiedlich (\rightarrow Kap. 4.3), die Spinaufspaltung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich, sie beträgt $\Delta E_{ex,B_2,\theta=65^\circ} = (140 \pm 20)$ meV. Die etwas größere energetische Breite von B_2 im Minoritäts-Spektrum kommt durch die geringere Lebensdauer von 'spin-down'-Zustände [Feder und Rodriguez (1984)]. Auch B_3 zeigt Aufspaltungen der gleichen Größenordnung (Fig. 4.3), jedoch ist eine genaue Bestimmung aufgrund der geringen Intensität schwierig. B_2 bzw. B_3 sind dieselben Übergänge, die auf der (001)-Oberfläche als dominante Struktur beobachtet wurden [Goldmann et al. (1985a)]. Daß die Versuche von Klebanoff et al. (1987), an diesem Übergang eine Spinaufspaltung nachzuweisen, scheiterten, liegt wohl an der undefinierten und un-

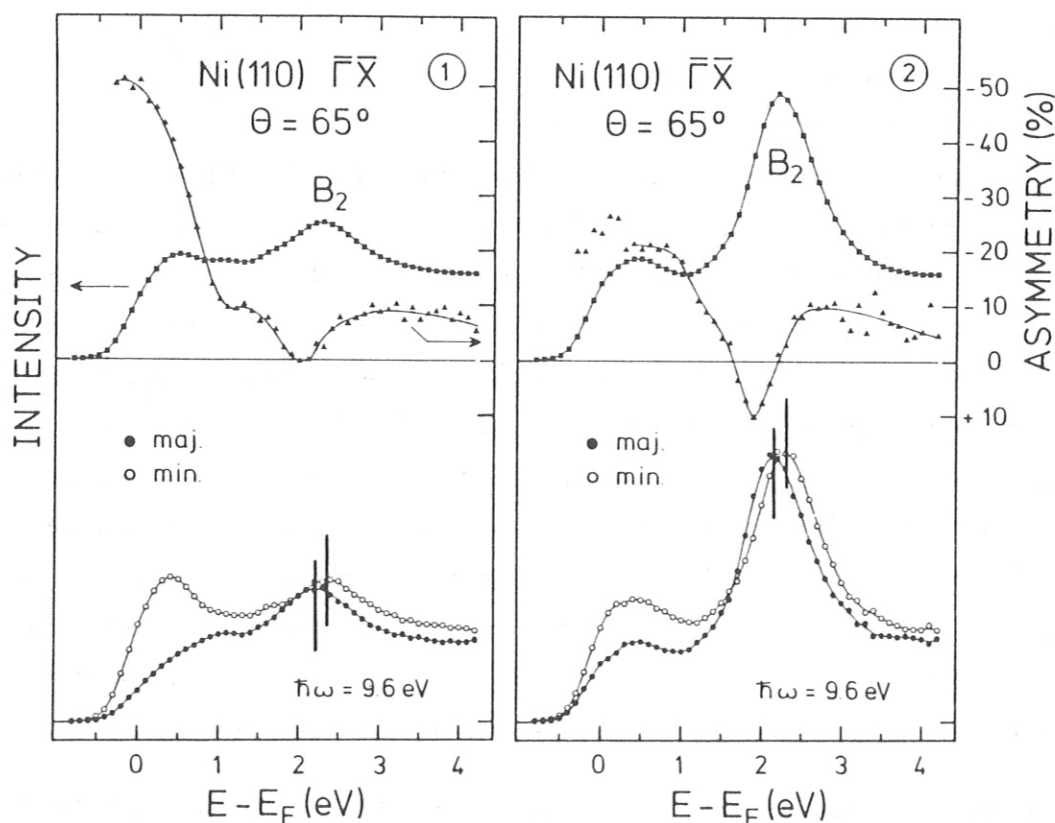


Fig. 4.7: Spinaufgelöste IPE-Messungen für den Volumenübergang B_2 in verschiedenen Photonen-Nachweisgeometrien. Im oberen Teil sind jeweils die spingemittelten Daten und die Asymmetriekurve, im unteren Teil die spinaufgelösten Daten dargestellt.

genügenden Magnetisierung der Probe. Die Magnetisierung der (001)-Oberfläche von Nickel ist schwierig, da keine leichte Magnetisierungsrichtung in der Oberfläche liegt (\rightarrow Kap. 3.1).

In Fig. 4.8 ist eine spinaufgelöste Messung ($\theta = 5^\circ$) für einen erweiterten Energiebereich dargestellt. Als dominante Struktur ist hier der direkte Übergang B_4 zu sehen, der bereits Gegenstand nicht spinaufgelöster IPE-Untersuchungen war [Goldmann *et al.* (1985a)]. Die Asymmetriekurve zeigt im Energiebereich von B_4 zwar eine Struktur; ist B_4 deshalb aber spinaufgespalten? Nehmen wir zum Vergleich die breite Struktur zwischen 6 und 12 eV über E_F , die durch Photonen hervorgerufen wird, die — wie bereits diskutiert — nicht an der Probe, sondern an Teilen der Elektronenoptik ausgelöst werden. Von dort kann keine Spinabhängigkeit erwartet werden, da die Teile der Elektronenoptik unmagnetisch sind. Die von der Nickel-Probe reflektierte Intensität könnte jedoch eine Spinabhängigkeit zeigen (vgl. spinabhängige LEED-Untersuchungen). Die Asymmetrie zeigt aber in genau dem Energiebereich eine Struktur, in dem die Zusatzemission auftritt. Dieses Verhalten wird für eine nicht-spinabhängige Zusatzemission auf einem spinabhängigen Untergrund erwartet (\rightarrow Kap. 2.3). Hat man es hingegen mit einer Spinaufspaltung zu tun wie in Fig. 4.7, so ist die Struktur in der Asymmetriekurve energetisch verschoben zu der im IPE-Spektrum. Asymmetriekurven sind daher mit Vorsicht auszuwerten. Bei B_4 liegt die Struktur in der Asymmetriekurve sehr wenig energetisch verschoben zu B_4 . Mit Hilfe von Fitprozeduren wurde eine Spinaufspaltung von (80 ± 40) meV für B_4 abgeschätzt. Für genau senkrechte Elektroneninzidenz entspricht B_4 dem Übergang $S_1 \rightarrow S_4$ [Goldmann *et al.* (1985a)].

In allen spinaufgelösten IPE-Spektren zeigt der Untergrund selbst bei hohen Energien noch eine nicht verschwindende Asymmetrie. Der Wert ist energieabhängig, er fällt von etwa 10 % bei $E_f = 3$ eV auf etwa 2 % bei $E_f = 20$ eV (Fig. 4.8). Die Ursache des Untergrunds sind Strahlungsübergänge nach Energieverlust-Prozessen anderer Art, vornehmlich Elektron-Loch-Paarbildung [Dose und Reusing (1980)]. Da bei diesen Pro-

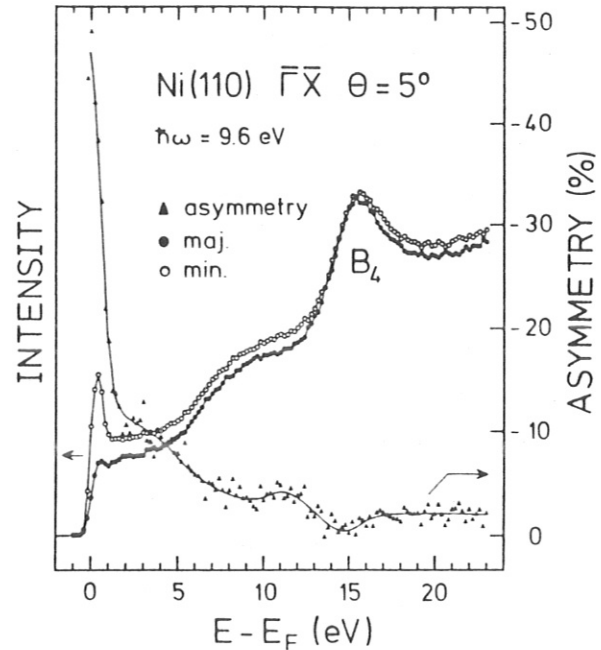


Fig. 4.8: Spinaufgelöste IPE-Messung von Ni(110)- $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 5^\circ$ mit Asymmetriekurve.

zessen die \vec{k} -Information nicht erhalten bleibt, geht die spinabhängige Zustandsdichte der unbesetzten Zustände bei der Entstehung des Untergrundes ein. Dabei kann das Elektron nach dem Verlustprozeß den Spin des anregenden oder den des angeregten Elektron tragen (Stoner-Anregungen) [Kirschner *et al.* (1984b)]. Die Spinabhängigkeit des Untergrunds spiegelt damit die viel größere Zustandsdichte der unbesetzten Minoritäts-Elektronen verglichen mit der der unbesetzten Majoritäts-Elektronen knapp oberhalb E_F wider. Betrachtet man die Untergrund-Asymmetrie genauer, so stellt man eine Winkelabhängigkeit fest. Die Untergrund-Asymmetrie wird von starken oder schwachen Minoritäts-Übergängen nahe E_F beeinflußt (vgl. Spektren für $\theta = 0^\circ$ und 25° in Fig. 4.3). Dies ist ein Hinweis darauf, daß das ' \vec{k} -Gedächtnis' beim Prozeß der Elektron-Loch-Paarbildung nicht gänzlich verloren geht.

4.2. OBERFLÄCHENZUSTÄNDE

Bisher wurden bei der Diskussion der elektronischen Zustände nur Volumenbeiträge behandelt. Das Vorhandensein einer Oberfläche und die damit verbundene Symmetriebrechung hat Auswirkungen auf die elektronischen Zustände im Bereich der Oberfläche. Die auftretenden Oberflächenzustände liegen vornehmlich in Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur, dort also, wo keine Volumenzustände existieren. Es werden zwei Klassen von Oberflächenzuständen unterschieden. Die kristall-induzierten Oberflächenzustände werden hervorgerufen durch Modifikation der elektronischen Struktur an der Oberfläche. Sie hängen von der Bandstruktur des jeweiligen Materials ab. Die Wellenfunktion dieser Zustände ist vor allem in der ersten Atomlage konzentriert. Die bildkraft-induzierten Oberflächenzustände sind eine generelle Eigenschaft von Metalloberflächen, es muß nur eine Energielücke der projizierten Volumenbandstruktur vorliegen. Elektronen können im Coulombpotential ihrer eigenen Bildladung stationäre Zustände einnehmen. Ihre energetische Lage hängt von der Lage des Vakuum-Niveaus ab. Sie bilden eine Rydbergserie mit Bindungsenergie ϵ_n [Mc Rae (1979)], ihre Dispersion ist frei-elektron-artig mit einer effektiven Masse m^* :

$$E(k_{\parallel}) = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2 m^* - \epsilon_n + \Phi_P \quad (4.2)$$

Während kristall-induzierte Oberflächenzustände bei Adsorption von Fremdatomen verschwinden, können Bildkraft-Zustände durch eine adsorbat-induzierte Änderung der Austrittsarbeit energetisch verschoben werden, ohne zu verschwinden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in diesen Zuständen hat ihr Maximum einige Å vor der Oberfläche.

Mit IPE wurden auf vielen Oberflächen kristall-induzierte Oberflächen-Zustände nachgewiesen [Goldmann *et al.* (1985b)]; dies gilt für Messungen mit PES im Ener-

giebereich unter E_F gleichermaßen. Bildkraft-Zustände wurden mit IPE [Dose *et al.* (1984), Straub und Himpsel (1984, 1986)] und später mit Zwei-Photonen-Photoemission [Giesen *et al.* (1985, 1986)] ausführlich untersucht. Während mit IPE bisher nur der $n=1$ -Zustand aufgelöst werden konnte, gelang dies mit Zwei-Photonen-Photoemission für den $n=2$ - und $n=3$ -Zustand. Die Bildkraft-Zustände sind wegen ihrer Lage knapp unterhalb E_V der Photoemission unzugänglich. Die genaue Messung von Oberflächenzuständen ist wichtig für die Bestimmung einer realistischen Oberflächenbarriere. So ermöglichte die Messung verschiedener Oberflächenzustände an Cu(001) mit IPE [Donath *et al.* (1986)] in Verbindung mit Messungen der Photoemission und der Zwei-Photonen-Photoemission zum ersten Mal die Berechnung einer Oberflächenbarriere, die im Einstufenmodell alle gemessenen Oberflächenzustände in ihrer Dispersion richtig wiedergibt [Thörner und Borstel (1986)].

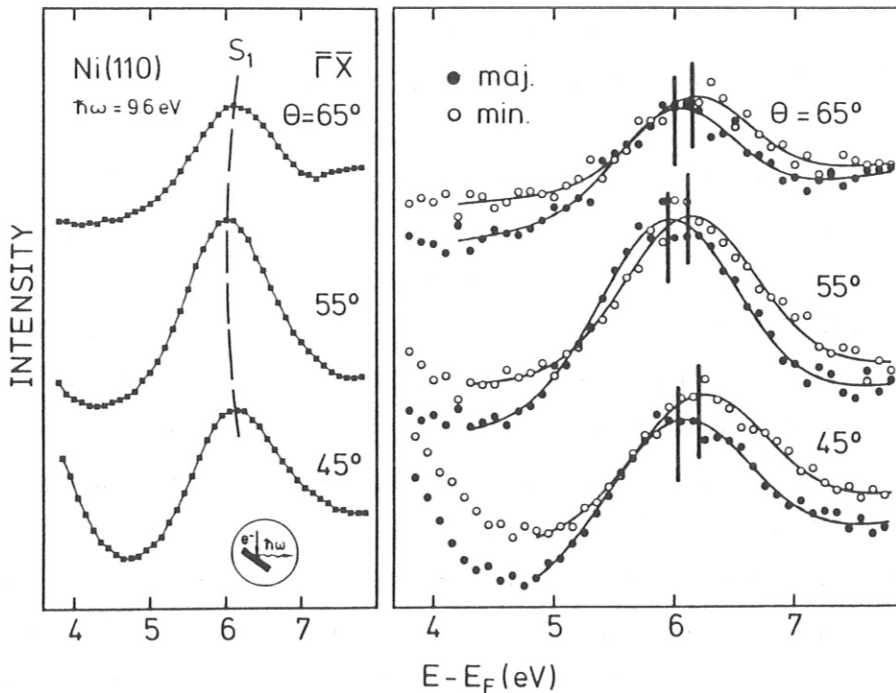


Fig. 4.9: IPE-Messungen des kristall-induzierten Oberflächenzustands S_1 in der Umgebung des \bar{X} -Punktes, links spingemittelt, rechts spinaufgelöst.

Da Oberflächenzustände die Oberfläche markieren, können spinaufgelöste Untersuchungen Antwort auf die Frage geben, ob die erste Atomlage eines Ferromagneten magnetisch aktiv oder tot ist. Mit nicht-spinaufgelöster Photoemission wurde ein kristall-induzierter Oberflächenzustand auf Ni(110) am \bar{S} -Punkt gemessen [Eberhardt *et al.* (1980)], der eine Spinaufspaltung von 0.3 eV bei 100 K zeigt (Linienform-Analyse). Spinaufgelöste Daten hierzu gibt es nicht. Erste Rechnungen mit dem Einstufenmodell von Borstel und Thörner (1988) für Oberflächenzustände in Ferromagneten bestätigen solche Spinaufspaltungen für den Fall Fe(110). Bei Bildkraft-Zuständen ist die erwar-

tete Aufspaltung deutlich kleiner als bei kristall-induzierten Oberflächenzuständen; dies erklärt sich aus dem Maximum der Wellenfunktion einige Å vor der Oberfläche.

Die Struktur S_1 in Fig. 4.4 und 4.5 in der Energielücke der projizierten Volumenbandstruktur ist als kristall-induzierter Oberflächenzustand identifiziert worden [Goldmann *et al.* (1985a)]. Fig. 4.9 zeigt Messungen von S_1 bei $\theta = 45^\circ, 55^\circ$ und 65° . S_1 durchläuft in diesem Winkelbereich sein Energieminimum, k_{\parallel} entspricht im Minimum dem \bar{X} -Punkt. Die spinaufgelösten Daten zeigen eine klare Spinaufspaltung von $\Delta E_{ex,S_1,\bar{X}} = (170 \pm 30)$ meV. Da S_1 am \bar{X} -Punkt flach verläuft, entspricht der angegebene Wert direkt der Austauschspaltung. Die Aufspaltung ist überraschend groß für die Energie von 6 eV oberhalb E_F . Sie zeigt, daß die erste Atomlage auf Ni(110) magnetisch aktiv ist. Das magnetische Moment an der Oberfläche könnte sogar erhöht sein, wie manche Rechnungen es erwarten [Weinert und Davenport (1985)].

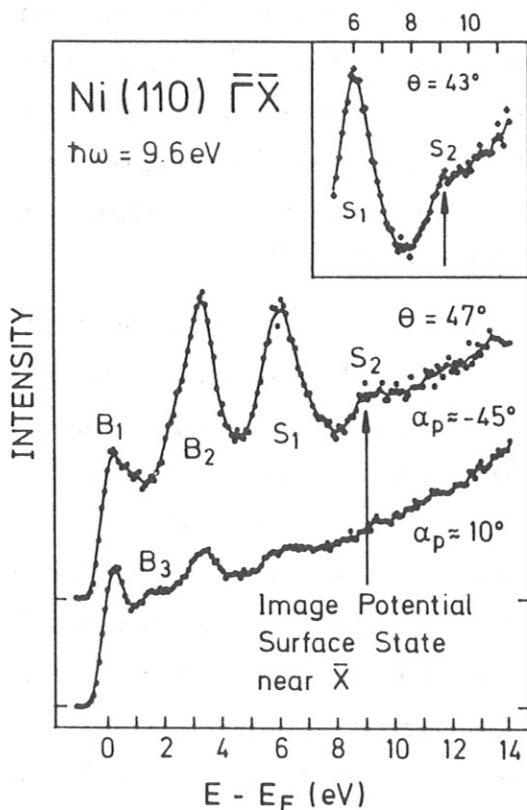


Fig. 4.10: IPE-Messungen des bildkraft-induzierten Oberflächenzustands S_2 mit verschiedenen Photonen-Nachweiswinkeln α_p .

Bei Ni(110) existiert am $\bar{\Gamma}$ -Punkt unterhalb E_V keine Energielücke. Daher wird der bildkraft-induzierte Oberflächenzustand bei kleinen Elektroneneinfallswinkeln nicht beobachtet. In den Energielücken der (001)- und (111)-Oberflächen ist er klar mit seinem Dispersionsverhalten zu sehen [Goldmann *et al.* (1985a)]. Rechnungen mit dem Phasenmodell für Oberflächenzustände erwarten jedoch den Bildkraftzustand auf Ni(110) bei etwa 10.2 eV über E_F in der Energielücke am \bar{X} -Punkt [Garett und Smith (1986)]. Unsere Messungen (Fig. 4.10) zeigen tatsächlich in der Umgebung des \bar{X} -Punktes eine stufenförmige Struktur (S_2) bei $E_f \approx 8.7$ eV. Die gemessene Dispersion von S_2 weicht von der nach Gl. 4.2 erwarteten ab; dies wird jedoch für einen Bildkraftzustand an Grenzen der Oberflächen-Brillouinzone vorhergesagt [Chen und Smith (1987)]. Bei Photonennachweis in

Probennormalen-Richtung wird S_2 nicht beobachtet, unter 45° ist er klar zu sehen (Fig. 4.10). Die Dipolachse für S_2 zeigt somit etwa in Richtung der Probennormalen. Spinaufgelöste Messungen ergaben im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keine Spinaufspaltung für S_2 . Allerdings erschwert die schwache Intensität von S_2 die Messung er-

heblich. Aus Intensitätsgründen sind Messungen am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (001)- oder (111)-Oberfläche eher geeignet, eine Spinaufspaltung des Bildkraftzustands auf Nickel nachzuweisen.

4.3. STRAHLUNGSSCHARAKTERISTIK DIREKTER ÜBERGÄNGE

Mißt man die Winkelverteilung der bei einem Übergang emittierten Strahlung und damit die Lage ihrer Dipolachse im Raum, kann zusätzlich Information über die Symmetrie der am Übergang beteiligten Bänder gewonnen werden (\rightarrow Kap. 2.1). Bisher wurde nur in sehr wenigen IPE-Experimenten die Polarisation der Strahlung untersucht. Aus dem Vergleich der Spektren, die mit unterschiedlichen Nachweisgeometrien aufgenommen wurden, konnte — allerdings nur für senkrechten Elektroneneinfall — die z-Polarisation des bildkraft-induzierten Oberflächenzustands [Desinger *et al.* (1984), Dose *et al.* (1984)] und der p_z -Charakter eines sauerstoff-induzierten Zustands auf Ni(111) [Altmann *et al.* (1985b)] bestimmt werden. Die Photonen wurden zum einen über einen Spiegel winkelintegriert nachgewiesen, wobei die Photonen, die senkrecht zur Oberfläche emittiert wurden, aus geometrischen Gründen (Elektronenkanone) ausgeblendet waren. In der anderen Nachweisgeometrie wurden vorwiegend die senkrecht zur Oberfläche emittierten Photonen detektiert, allerdings unter starken Einschränkungen bezüglich der Winkelverteilung der einfallenden Elektronen ($\theta < 15^\circ$).

Mit zwei Zählrohren, die unter verschiedenen Winkeln relativ zum Elektronenstrahl die Probe sehen, ist man nicht mehr auf den Fall senkrechter Elektronen-Inzidenz beschränkt [Donath *et al.* (1986)]. Außerdem ist es möglich, bei identischem Probenzustand zwei Spektren quasigleichzeitig (\rightarrow Kap. 2.3) zu messen. Unter einem dritten Photonen-Nachweiswinkel kann mit Zählrohr 1 gemessen werden, wenn die Probe in Gegenrichtung um denselben Wert von θ gedreht wird. Fig. 4.11 zeigt eine Messung an Ni(110) für $\theta = 43^\circ$. Parameter ist hier nicht der Elektronen-Einfallswinkel θ , sondern der Photonen-Nachweiswinkel α_p bezogen auf die Oberflächennormale. Das Vorzeichen von α_p sei positiv, wenn sich Elektronenstrahl und Zählrohr auf derselben Seite von der Oberflächennormalen befinden. Fig. 4.11 zeigt starke Intensitätsunterschiede in Abhängigkeit vom Photonen-Nachweiswinkel. Die Spektren sind auf gleiche Untergrund-Intensität bei etwa 8 eV normiert. Absolut wird in Normalenrichtung weit mehr emittiert als streifend zur Oberfläche. Die dafür verantwortlichen Effekte von Brechung und Reflexion an der Oberfläche können bei Emission aus den ersten Atomlagen mit der Kontinuumsphysik der Fresnel'schen Formeln wohl nicht korrekt beschrieben werden. Unter der Annahme, daß diese Effekte für Untergrund und Übergänge gleich sind, können nach Normierung der Spektren auf ihren Untergrund die Intensitäten I eines Übergangs direkt miteinander verglichen werden. Nimmt man für

die Emissions-Charakteristik eine $\sin^2\alpha_p$ -Dipolverteilung an, kann die Dipolachse für den Übergang aus den drei Meßpunkten $I(\alpha_p)$ bestimmt werden. In Fig. 4.12 ist dies für B_2 , B_3 und S_1 dargestellt. Für B_2 steht die Dipolachse etwa in Normalenrichtung, für B_3 unter -30° , für S_1 in Elektronen-Einfallrichtung. Eine Dipolachse in Elektronen-Einfallrichtung erwartet man, wenn Anfangs- und Endzustand frei-elektronartige Zustände sind. Berechnungen mit dem Combined-Interpolation-Scheme sagen Dipolachsen für B_2 bei etwa 30° , für B_3 bei etwa -55° voraus, jeweils für die entspre-

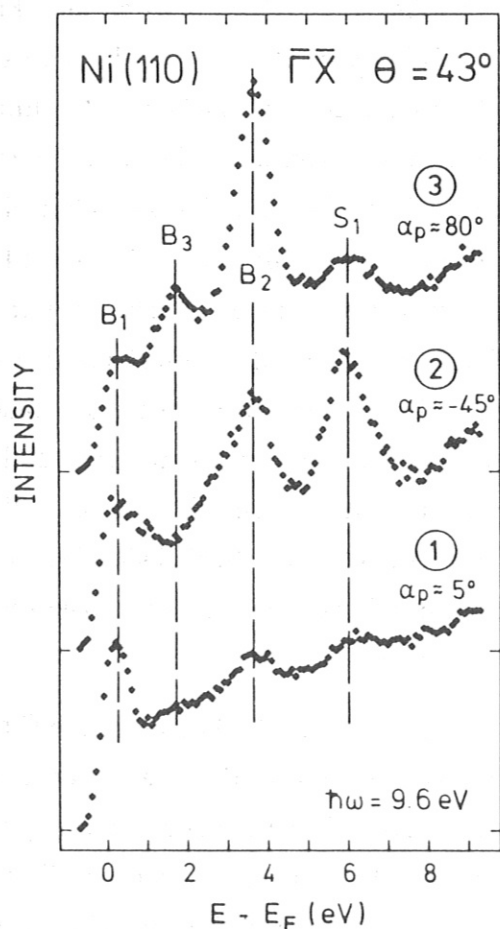


Fig. 4.11: IPE-Messungen von Ni(110)- $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 43^\circ$; Parameter ist der Photonen-Nachweiswinkel α_p .

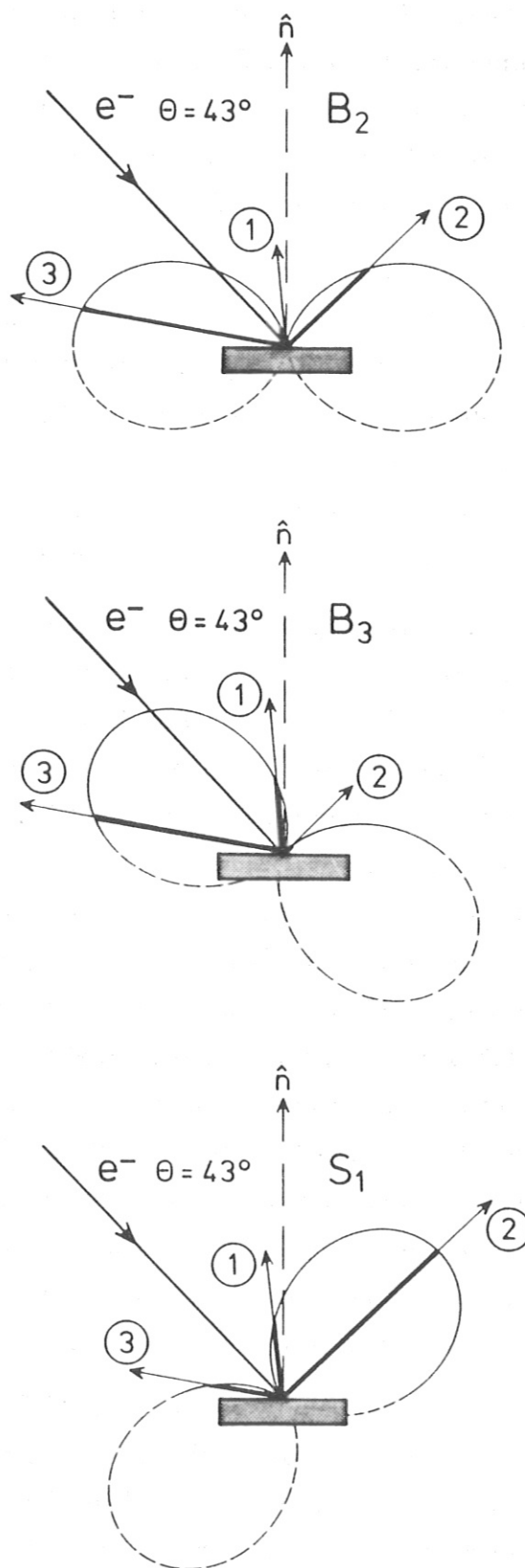


Fig. 4.12: Bestimmung der Dipolachsen für die Übergänge B_2 , B_3 und S_1 . (Erläuterungen im Text.)

chenden k_{\parallel} -Werte. Die experimentell bestimmten Winkel weichen von den berechneten um etwa $25\text{--}30^\circ$ ab. Es ist nicht auszuschließen, daß die Intensität von B_2 im Spektrum für $\alpha_p = 80^\circ$ durch Photonen beeinflusst wird, die durch einen LEED-Reflex ausgelöst wurden (Fig. 4.4). Dies würde zu einem Fehler bei der experimentellen Bestimmung der Dipolachse für B_2 führen.

Bei B_2 und B_3 handelt es sich um gerade Endzustände, das emittierte Licht ist parallel zur Einfallsebene polarisiert (p-Polarisation). In der Einfallsebene, in der sich auch die Zählrohre befinden, werden daher Intensitätsunterschiede erwartet und auch beobachtet. Doch wie ist es bei B_1 ? Die Endzustände sind ungerade (\rightarrow Kap. 4.1), das emittierte Licht daher senkrecht zur Einfallsebene polarisiert (s-Polarisation). In der Einfallsebene sollte B_1 isotrop strahlen. Die Messung zeigt jedoch klare Intensitätsunterschiede relativ zum Untergrund.

Die Diskrepanzen zwischen Messung und Rechnung sind ein Hinweis darauf, daß Brechungs- und Transmissionseffekte in Abhängigkeit der Lichtpolarisation die Messung beeinflussen. Zur Beschreibung solcher Effekte in PES wurden die Fresnel'schen Formeln herangezogen [*Feibelman* (1974), *Whitaker* (1978)]. Das Ergebnis ist zwar eine bessere, aber noch nicht befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment [*Goldmann et al.* (1983)]. Die Transmission von p- und s-polarisiertem Licht weicht — gemäß Fresnel'scher Formeln unter Berücksichtigung der optischen Konstanten für Nickel bei $\hbar\omega = 9.6$ eV [*Weaver et al.* (1981)] — für $\alpha_p = 45^\circ$ um 14 %, für $\alpha_p = 80^\circ$ um 40 % von den Werten für unpolarisiertes Licht ab. Nehmen wir an, daß der Untergrund im IPE-Spektrum unpolarisiert ist, so wird s-polarisiertes Licht mit $\alpha_p = 5^\circ$ etwa vergleichbar zu unpolarisiertem Licht transmittiert, unter 45° jedoch um 14 %, unter 80° sogar um 40 % schwächer als der unpolarisierte Untergrund. Dies erklärt, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ die Intensität von B_1 . Wird bei B_2 und B_3 die p-Polarisation des Lichts bei der Transmission berücksichtigt, so ergeben sich Dipolachsen unter Winkeln, die näher an den berechneten liegen. Bei diesen Überlegungen wurde die Brechung noch nicht einbezogen.

Natürlich bleibt ein unwohles Gefühl zurück, wenn Fresnel'sche Formeln, die für ein isotropes Kontinuum gelten, zur Beschreibung des Emissionsverhaltens aus den ersten Atomlagen, der ersten Atomlage (bei kristall-induzierten Oberflächenzuständen) oder sogar von vor der Oberfläche (bei Bildkraft-Zuständen) herangezogen werden. Es wäre zu wünschen, daß das Problem der Strahlungsemission aus oberflächennahen Bereichen kristalliner Festkörper in Bezug auf Brechung und Transmission eine theoretische Behandlung fände. Von experimenteller Seite werden zur Zeit IPE-Messungen mit einer schwenkbaren Elektronenkanone durchgeführt [*Fauster et al.* (1988)]. Die Messung

der Strahlungscharakteristik ist dabei nicht auf drei Punkte beschränkt. Erste Ergebnisse an Cu(001) zeigen ebenfalls Diskrepanzen zwischen gemessenen und berechneten räumlichen Emissions-Verteilungen, die mit den hier gezeigten vergleichbar sind.

Winkelselektiver Photonennachweis liefert Informationen über die Symmetrie der an Übergängen beteiligten Bänder, erleichtert in bestimmten Fällen die Trennung nah benachbarter Strukturen und gibt neue Einblicke in den Emissionsprozeß in IPE. Benötigt man möglichst starke Intensitäten, wie z.B. zur Bestimmung einer Spinaufspaltung, kann der Photonen-Nachweiswinkel α_p ausgewählt werden, bei dem der entsprechende Übergang die stärkste Intensität aufweist.

5. Temperaturverhalten

5.1. MODELLE DES FERROMAGNETISMUS

Eine Klassifikation der Materie nach ihren magnetischen Eigenschaften ist über die 'Response'-Funktion der magnetischen Suszeptibilität χ möglich.

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{T=\text{const.}} \quad (5.1)$$

Hierbei ist M die Magnetisierung, H das magnetische Feld und T die Temperatur.

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Stoffe; er ist eine Art Induktionseffekt. Das äußere Feld induziert magnetische Dipole, die nach der Lenz'schen Regel dem erregenden Feld entgegengerichtet sind. χ^{dia} ist von Feld und Temperatur unabhängig und hat negative Werte. Die diamagnetischen Eigenschaften werden überdeckt, wenn zusätzlich Paramagnetismus oder kollektiver Magnetismus vorliegt.

Voraussetzung für paramagnetisches Verhalten sind permanente magnetische Momente, die sich bei Anlegen eines äußeren Feldes ausrichten. Die thermische Bewegung wirkt dieser Ordnung entgegen. χ^{para} hängt von der Temperatur ab, ist aber in der Regel unabhängig vom Feld. χ^{para} hat positive Werte.

Voraussetzung für kollektiven Magnetismus sind ebenfalls permanente magnetische Momente, er tritt jedoch nur in Festkörpern auf. Er ist gekennzeichnet durch eine spontane Ordnung der magnetischen Momente ohne anliegendes Feld unterhalb einer kritischen Temperatur T^* . χ^{km} hängt in komplexer Weise von Temperatur, Feld und der Vorgeschichte ab. Man unterscheidet drei Formen des kollektiven Magnetismus. Während beim Ferromagnetismus ($T^* = T_C$: Curie-Temperatur) für $0 < T < T_C$ alle magnetischen Momente *eine* Vorzugsrichtung haben, zerfällt beim Ferrimagnetismus das Kristallgitter in zwei ferromagnetische Untergitter A und B mit unterschiedlichen Magnetisierungen. Für $T < T_C$ bleibt eine resultierende Magnetisierung $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B \neq 0$. Im Falle des Antiferromagnetismus ($T^* = T_N$: Néel-Temperatur), der ein Spezialfall des Ferrimagnetismus ist, gilt $\vec{M}_A = -\vec{M}_B$. Die Gesamtmagnetisierung ist stets Null. Oberhalb der kritischen Temperaturen geht der kollektive Magnetismus in Paramagnetismus über. Im folgenden wird nur der Ferromagnetismus diskutiert.

In ferromagnetischen Materialien sind bei $T = 0$ K alle magnetischen Momente ausgerichtet (Sättigungsmagnetisierung), für $0 < T < T_C$ ist die Ordnung unvollständig, es bleibt jedoch noch eine resultierende Magnetisierung. Für $T > T_C$ liegt ohne äußeres Feld paramagnetische Unordnung vor, die spontane Magnetisierung ist Null. Der kollektive Ordnungszustand für $T < T_C$ ist nur durch Wechselwirkung zu erklären. Man unterscheidet Ferromagnetismus lokaler magnetischer Momente (z.B. Gd, EuO,...) und

itineranten Ferromagnetismus, wenn die magnetischen Eigenschaften von denselben Elektronen getragen werden, die auch für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind (z.B. Fe, Co, Ni,...).

Welcher Art ist nun die Wechselwirkung, die zu kollektivem Magnetismus führt? Vermutet man ein inneres Magnetfeld mit Flußdichte \vec{B}_i , das die Ausrichtung der magnetischen Momente bewirkt, so kann man seine Größenordnung abschätzen. Für $T \geq T_C$ verschwindet die ferromagnetische Ordnung; demzufolge halten sich bei T_C thermische Energie und Feldenergie etwa die Waage:

$$\mu_B B_i \approx k_B T_C \quad (5.2)$$

Hierbei ist μ_B das Bohrsche Magneton und k_B die Boltzmannkonstante. Für eine Curie-Temperatur von 631 K im Fall von Nickel ergibt sich für B_i der riesige Wert von 940 T. Woher stammt dieses innere Feld? Nimmt man als Ursache die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung an, so ergibt eine Abschätzung für die Wechselwirkungsenergie einen Wert von 10^{-4} eV; dies entspricht einer Temperatur von 1.16 K oder einer Flußdichte von 1.73 T [Nolting (1986)]. Die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung scheidet somit als Ursache des Ferromagnetismus aus.

Die Molekularfeld-Theorie von *P. Weiß* aus dem Jahre 1908 war die erste phänomenologische Theorie des Ferromagnetismus. Sie postuliert, daß es ein inneres Molekularfeld gibt, das proportional zur Magnetisierung ist, in dem sich die permanenten magnetischen Momente paramagnetisch verhalten. *Weiß* war damit in der Lage, das Temperaturverhalten der spontanen Magnetisierung, den Phasenübergang Ferromagnetismus-Paramagnetismus und das Hochtemperaturverhalten der Suszeptibilität qualitativ zu erklären. Das Modell sagt jedoch nichts über die Ursache des Ferromagnetismus aus.

Die Ursache für eine spontane Magnetisierung liegt in der Austauschwechselwirkung. Sie ist eine Folge des Pauli-Prinzips und daher quantenmechanischen Ursprungs, jedoch rein elektrostatischer Natur. Die Matrixelemente der Coulomb-Wechselwirkung geladener Teilchen im Festkörper sind nach dem Pauli-Prinzip mit total antisymmetrischen Wellenfunktionen zu berechnen. Hiermit wird die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt. Bestimmte Matrixelemente entsprechen dabei gewissermaßen einem 'Austausch' von Teilchen; daher der Name Austauschwechselwirkung.

Im folgenden zunächst eine qualitative Erklärung. Das Pauli-Prinzip bewirkt, daß Elektronen mit parallelen Spins nie den gleichen Ort einnehmen können. Ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit weist für kleine Abstände viel geringere Werte auf als die von Elektronen antiparallelen Spins. Dieser Effekt wird als Austausch- oder Fermiloch bezeichnet. Für Elektronen mit parallelen Spins führt dies zu einer Reduktion

der Coulomb-Wechselwirkung und damit zu einer Abnahme der potentiellen Energie. Eine Gleichbesetzung eines Energiebandes mit 'spin-up'- und 'spin-down'-Elektronen ist daher energetisch ungünstig aus Sicht der potentiellen Energie. Eine Anregung von Elektronen des einen Spin-Subbandes in Energiezustände des anderen oberhalb der Fermienergie erniedrigt die potentielle Energie des Systems, ist jedoch mit einer Erhöhung der kinetischen Energie verbunden. Dies ist der Grund, warum nicht alle Metalle ferromagnetisch sind. Die Bandstruktur des jeweiligen Materials ist hier von entscheidender Bedeutung. Ist der Gewinn an potentieller Energie größer als die Zunahme an kinetischer Energie, so ist eine ungleiche Besetzung des Bandes mit 'spin-up'- und 'spin-down'-Elektronen energetisch günstiger. Dies spiegelt sich auch im Stoner-Kriterium für Ferromagnetismus wider:

$$U \cdot \rho(E_F) > 1 \quad (5.3)$$

Eine hohe Zustandsdichte ρ an der Fermienergie E_F ermöglicht ohne große Zunahme an kinetischer Energie eine Anregung von Elektronen der einen Spinrichtung in Energiezustände der anderen. Ebenfalls günstig für Ferromagnetismus ist eine große intraatomare Coulomb-Wechselwirkung U , da dann der Gewinn an potentieller Energie besonders groß ist. Hier wird deutlich, daß die elektrostatische Wechselwirkung in der Lage ist, zu einem Grundzustand mit bevorzugter Spinrichtung zu führen [Jelitto und Ziegler (1983)].

Der kollektive Magnetismus, der durch lokalisierte magnetische Momente hervorgerufen wird, kann durch das Heisenberg-Modell in der Regel realistisch beschrieben werden. Der Hamilton-Operator hat folgende Form:

$$\tilde{\mathcal{H}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5.4)$$

i und j kennzeichnen die Gitterplätze; \vec{S}_i sind die Spin-Operatoren; die Kopplungskonstanten J_{ij} sind Austauschintegrale, die durch den Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt sind. $\tilde{\mathcal{H}}$ ist ein 'effektiver' Operator. Der 'eigentliche' Operator \mathcal{H} des Systems ist spinunabhängig, er enthält die kinetische Energie, das Gitterpotential und die Coulomb-Wechselwirkung und wirkt damit nur auf den Ortsanteil der Gesamtwellenfunktion Ψ . $\tilde{\mathcal{H}}$ hingegen wirkt nur im Spinraum des Vielteilchensystems, jedoch so, daß gilt:

$$\tilde{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = \mathcal{H} |\Psi\rangle \quad (5.5)$$

Die Coulomb-Wechselwirkung ist auch hier die Ursache des Ferromagnetismus, nicht etwa eine Wechselwirkung der Spins benachbarter Gitterplätze, wie man es der Gestalt von $\tilde{\mathcal{H}}$ entnehmen könnte. Für positive J_{ij} kann ferromagnetische Ordnung

auftreten. Die magnetischen Momente sind an den Gitterplätzen lokalisiert. Das Heisenberg-Modell kann daher den Magnetismus von Isolatoren gut beschreiben. Ein Überlapp der Wellenfunktionen ist dennoch unbedingt nötig, damit überhaupt Wechselwirkung stattfinden kann. Das Heisenberg-Modell ist allgemein nicht exakt lösbar. Die Molekularfeld-Näherung, bei der die Wirkung auf ein Teilchen durch ein selbstkonsistent berechnetes mittleres Feld aller anderen Teilchen beschrieben wird, führt zum Modell des Weiß'schen Ferromagneten [Nolting (1986)].

Beim Bandmagnetismus führt die Austauschwechselwirkung zu einer spinabhängigen Bandverschiebung für $T < T_C$. Zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von stark korrelierten Elektronen in einem schmalen Energieband ist das Hubbard-Modell geeignet. Damit sollte es eine gute Beschreibung für die 3d-Ferromagneten sein. Es ist das einfachste Modell für das beschriebene System, dennoch aber nicht exakt lösbar. Im Formalismus der 2. Quantisierung hat der Hamilton-Operator die folgende Form:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij,\sigma} T_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (5.6)$$

$c_{i,\sigma}^+$ ($c_{j,\sigma}$) ist der Erzeugungsoperator (Vernichtungsoperator) eines Elektrons mit Spin σ am Gitterplatz i (j). T_{ij} ist eine Größe, die das Springen eines Elektrons von Gitterplatz i nach j beschreibt. Damit enthält der erste Summand von \mathcal{H} die kinetische Energie und den Einfluß des periodischen Gitterpotentials. Der zweite Term beschreibt die intraatomare Coulomb-Wechselwirkung. $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$ ist der Teilchenzahloperator, U das intraatomare Coulomb-Matrixelement. Unberücksichtigt bleiben langreichweitige Coulomb-Kräfte zwischen den Elektronen, die d-Band-Entartung und eine mögliche Hybridisierung mit sp-Bändern. Da das Hubbard-Modell nur unter Zuhilfenahme von Näherungen lösbar ist, sind die wahren Modelleigenschaften bis heute noch nicht vollständig ausgelotet worden [Geipel und Nolting (1988), Nolting und Borgiel (1988)].

Die Molekularfeld-Näherung des Hubbard-Modells ist das oft zur Beschreibung von Bandmagnetismus herangezogene Stoner-Modell. Es sagt eine starre Bandverschiebung der 'spin-up'- und 'spin-down'-Bänder voraus, die proportional zur Magnetisierung ist. Die Austauschaufspaltung ist damit temperaturabhängig und verschwindet für $T \geq T_C$. Das Stoner-Modell erklärt die ungeradzahligen Werte für das magnetische Moment pro Atom in Band-Ferromagneten, jedoch sind die vorhergesagten Curie-Temperaturen viel zu groß (z.B. $T_C^{\text{Stoner}} = 6000$ K für Nickel). Die Existenz von Spinwellen oberhalb T_C , die mit Neutronen-Experimenten nachgewiesen wurden, können mit dem Stoner-Modell nicht erklärt werden [Jelitto und Ziegler (1983)].

Die Spinfluktuations-Modelle zur Beschreibung von Bandmagnetismus modifizieren das Stoner-Modell. Sie führen eine Art lokaler Spinmomente ein, die von Gitterplatz zu Gitterplatz verschieden sein können. In den verschiedenen Spinfluktuations-Modellen, von denen man zeigen kann, daß sie alle auf derselben Idee beruhen, wird die vom Stoner-Modell postulierte Translationsinvarianz des Erwartungswertes für den spinabhängigen Teilchenzahloperator aufgehoben. Es gilt nun:

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle \neq \langle n_{\sigma} \rangle \quad (5.7)$$

Das Modell ungeordneter magnetischer Momente (*disordered local moments*: DLM) läßt für $T > 0$ K unkorrelierte longitudinale und transversale Spinfluktuationen zu. Mit diesem Modell können realistische Curie-Temperaturen berechnet werden [Hubbard (1981)]. Im Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung (*short range magnetic order*: SRMO) wird die Abnahme der Magnetisierung bei Temperaturerhöhung durch korrelierte transversale Fluktuationen beschrieben. Es bleibt auch oberhalb T_C eine magnetische Nahordnung erhalten, die sich für wachsende Temperatur abbaut. Die makroskopische Magnetisierung verschwindet bei ebenfalls realistischen Werten für T_C . Durch die magnetische Nahordnung wird eine lokale Bandstruktur definiert, daher auch der Name 'Lokale-Band-Theorie' [Capellmann (1979), Korenman und Prange (1980)].

Die Fülle und Unterschiedlichkeit der Modellvorstellungen zeigt, daß der Ferromagnetismus der 3d-Metalle bis heute keineswegs als verstanden angesehen werden kann. Die Ursache für kollektiven Magnetismus ist zwar geklärt, aber es gibt noch keine abgeschlossene Theorie, die die Gesamtheit der experimentell beobachteten magnetischen Phänomene beschreiben kann.

5.2. TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNGEN

Wie können nun experimentelle Ergebnisse zur Entscheidung beitragen, welches Modell für Ferromagnetismus die Wirklichkeit am besten beschreibt? An welchen Ergebnissen kann abgelesen werden, welches Modell zu favorisieren und welches auszuschließen ist? Die verschiedenen Modelle sagen ein unterschiedliches Temperaturverhalten für die elektronischen Zustände und ihre Austauschspaltung voraus. Temperaturabhängige Messungen mit Photoemission und Inverser Photoemission können direkt Änderungen in der elektronischen Struktur beobachten. Spinabhängige Messungen dieser Art trennen zusätzlich Majoritäts- und Minoritäts-Anteile.

Das Stoner-Modell sagt eine Verringerung der Austauschspaltung ΔE_{ex} bei Temperaturerhöhung voraus, für $T \geq T_C$ ist ΔE_{ex} gleich Null. Ein ähnliches Verhalten wird vom Modell der ungeordneten magnetischen Momente (DLM) vorhergesagt. Im Modell der kurzreichweitigen magnetischen Ordnung (SRMO) bleibt ΔE_{ex} im gesamten Tem-

peraturbereich, auch oberhalb T_C , lokal erhalten. Da die Ortsauflösung einer PES- oder IPE-Messung nicht so gut ist, daß die Messung auf wenige Atomabstände beschränkt werden kann, erwartet das SRMO-Modell eine Mittelung über unterschiedliche Bereiche kurzreichweitiger magnetischer Ordnung. In spinaufgelösten Messungen werden 'außerordentliche' Strukturen zu beobachten sein, d.h. es werden Intensitäten an den energetischen Positionen von Strukturen der jeweils anderen Spinrichtung auftauchen, wobei der ursprüngliche Peak an Intensität verliert. Für $T \geq T_C$ sind Majoritäts- und Minoritäts-Spektren identisch und enthalten beide jeweils zwei um ΔE_{ex} voneinander getrennte Strukturen. Dies gilt streng jedoch nur für flach verlaufende Bänder mit verschwindender Gruppengeschwindigkeit, z.B. am Rande der Brillouinzone. Für steil verlaufende Bänder wird von *Korenman und Prange* (1980) eine 3-Peak-Struktur erwartet, deren mittlerer Peak ein unmagnetischer Beitrag sein soll. Die Reduktion der zwei spinaufgespaltenen Strukturen bei gleichzeitigem Anwachsen des zentralen unmagnetischen Peaks könne dabei in der Messung wie ein Zusammenlaufen zweier Strukturen erscheinen. Rechnungen von *Haines et al.* (1985b) im Bild der Lokalen-Band-Theorie konnten die 3-Peak-Struktur nicht reproduzieren, sie wird von *Ziegler* (1988) sogar als 'inkorrekt' bezeichnet. Insgesamt wird das Temperaturverhalten steiler Bänder mit dem Begriff 'motional narrowing' charakterisiert [*Korenman und Prange* (1984), *Haines et al.* (1985b)]. Es wird von einer lokalen, aber räumlich variierenden Austauschaufspaltung ausgegangen. Elektronen in steilen Bändern mit großer Gruppengeschwindigkeit sehen ein Austauschfeld, das seine Richtung in einer Zeit ändert, die klein ist gegenüber der Zeit, die zur Spineinstellung entlang des Feldes nötig ist. Die Folge sind Strukturen in den Messungen, die zwischen den spinaufgespaltenen Strukturen für $T = 0$ K liegen. Langsame Elektronen folgen der lokalen Magnetisierung und bleiben daher mit ihrer Spinrichtung parallel oder antiparallel zu ihr. Die Folge sind zwei Strukturen an den ursprünglichen Energiepositionen für $T = 0$ K. Der kritische Parameter für das Temperaturverhalten ist proportional zur Gruppengeschwindigkeit und indirekt proportional zur Austauschaufspaltung bei $T = 0$ K. Das Temperaturverhalten der energie- und \vec{k} -abhängigen Austauschaufspaltung ΔE_{ex} ist daher von besonderem experimentellen Interesse.

Temperaturabhängige Veränderungen nichtmagnetischen Ursprungs in Peaklage und -breite sollen hier nicht berücksichtigt werden; diese Änderungen (verursacht durch Gitterausdehnung, Phononen-Anregung, ...) können im Vergleich zu den magnetisch verursachten Änderungen vernachlässigt werden, wie PES-Messungen für die d-Bänder von Kupfer zeigen [*Knapp et al.* (1979)].

Sollen Aussagen über reine Spinzustände, die experimentell nicht eindeutig getrennt

sind, mit nicht-spinaufgelösten Techniken gemacht werden, so sind diese immer mit der Unsicherheit durch eine Linienform-Analyse behaftet. Dieses Problem tritt besonders bei Nickel mit seiner kleinen Austauschspaltung von ≤ 0.3 eV auf. So wurde aus PES-Messungen mit Hilfe einer 2-Peak-Analyse die Austauschspaltung eines d-Bandes in Ni(111) zu 0.31 eV bei $T = 293$ K und zu 0.19 eV bei $T = 651$ K bestimmt [Eastman et al. (1978)]. Auch oberhalb T_C blieb noch eine Austauschspaltung. Maetz et al. (1982) untersuchten detailliert die Temperaturabhängigkeit eines d-Bandes in Ni(111) für $300 \text{ K} \leq T \leq 1.25 T_C$. Unter Annahme der von Korenman und Prange (1980) vorhergesagten konstanten Austauschspaltung und der 3-Peak-Struktur wurden die hochaufgelösten Messungen ausgewertet. Die Daten sind mit einer 3-Peak-Struktur verträglich und werden somit für die Gültigkeit des SRMO-Modells herangezogen. Usami und Moriya (1980) geben jedoch zu bedenken, daß das DLM-Modell in manchen Fällen ähnliche Meßergebnisse in PES erwarten läßt wie das SRMO-Modell, und daher eine Entscheidung vom Experiment her nicht unbedingt eindeutig ist. Von Ziegler (1982) wird Nickel aufgrund von Cluster-Rechnungen als ein Prototyp für eine Lokale-Band-Theorie bezeichnet. Detaillierte PES-Messungen an Ni(110) wurden von Würtenberg (1987) durchgeführt. Die Daten wurden im Bild der Lokalen-Band-Theorie analysiert mit einer Verteilungsfunktion für die in den Strukturen enthaltenen Einzellinien, die jeweils einem lokalen ΔE_{ex} entsprechen. Das Ergebnis ist eine \vec{k} -unabhängige Nahordnung von ≈ 10 Å für $T \geq T_C$.

Die ersten spinaufgelösten PES-Messungen zum Temperaturverhalten der d-Bänder in Nickel wurden von Hopster et al. (1983), Raue et al. (1984) an der (110)-Oberfläche durchgeführt. Die Austauschspaltung des S_4 -Bandes nahe dem X_2 -Punkt verringert sich bei Temperaturerhöhung und verschwindet bei T_C . Allerdings ist auch eine Verbreiterung der Linienformen bis zum Erreichen von T_C festzustellen. Diese Beobachtungen sind — so die Autoren — weder mit dem Stoner-Modell (wegen der Verbreiterungen) noch mit dem SRMO-Modell (wegen des Verschwindens von ΔE_{ex} und der konstant bleibenden Linienbreiten oberhalb T_C) zu vereinbaren. Eine 3-Peak-Analyse erweist sich nicht als guter Fit, wenn die Spinanalyse mitberücksichtigt wird. In einer Erwiderung von Korenman und Prange (1984) wird darauf hingewiesen, daß der zentrale Peak keineswegs unpolarisiert, sondern die Summe zweier spinpolarisierter Peaks sei. Im Gegenteil zeigt eine Rechnung der Autoren, daß die Messungen doch mit der Lokalen-Band-Theorie vereinbar seien. Leider fehlen Rechnungen dieser Art, die vom DLM-Modell ausgehen. Korenman und Prange (1984) treffen zusätzlich eine Vorhersage für die 'magnetischen' Bänder, bei denen nur die Majoritäts-Teilbänder besetzt sind. Diese Elektronen haben eine größere effektive Masse, sind stärker magnetisch gekoppelt und daher 'langsamer'. "The magnetic bands (at X) do not collapse in this way

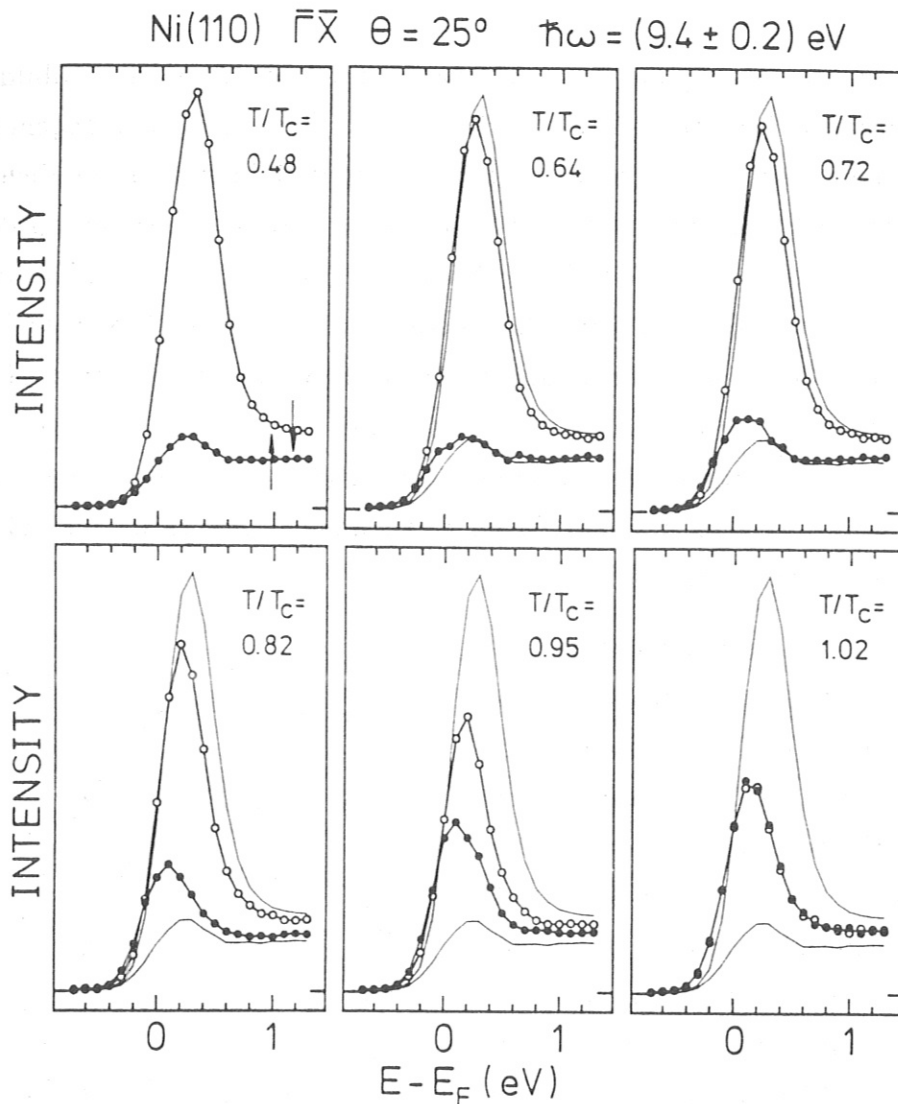


Fig. 5.1: Temperaturabhängige, spinaufgelöste IPE-Messungen für den direkten Übergang $Z_4 \rightarrow Z_2$ in Ni(110). Die Spektren für Raumtemperatur sind in allen Teilbildern zum Vergleich mit durchgezogenen Linien eingezeichnet.

however. ... The magnetic band stays split, allowing substantial local magnetization in the paramagnetic state." Diese Aussage ist mit IPE-Messungen überprüfbar.

Spinaufgelöste Messungen an Eisen mit Inverser Photoemission [Scheidt et al. (1983), Kirschner et al. (1984a), Glöbl (1985)] und mit Photoemission [Kisker et al. (1985a,b)] zeigen abhängig von \vec{k} entweder ein Zusammenlaufen der spinaufgespaltenen Peaks oder eine bleibende Austauschspaltung bis über T_C hinaus. Aus diesen Daten wurde für Eisen eine magnetische Nahordnung von mindestens 4 \AA berechnet [Haines et al. (1985a), Clauberg et al. (1985)].

Für Nickel gibt es bisher keine spinaufgelösten IPE-Messungen zum Temperaturverhalten der für den Magnetismus verantwortlichen d-Bänder. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Übergänge in unbesetzte d-Bänder in Ni(110) temperaturabhängig untersucht ($\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Richtung: $\theta = 0^\circ, 25^\circ$). Fig. 5.1 zeigt die Messun-

gen des Übergangs $Z_4 \rightarrow Z_2$ bei $\theta = 25^\circ$ (vgl. Kap. 4.1). In allen Teilbildern sind die Raumtemperatur-Spektren ($T/T_C = 0.48$) mit dünnen, durchgezogenen Linien zum Vergleich eingezeichnet. Die temperaturabhängige Zählrohrempfindlichkeit, die vom Jod-Dampfdruck bestimmt wird, verhindert eine absolute Normierung der Spektren. Die heiße Probe erwärmt durch Strahlung die 3 cm entfernten Zählrohre. Die Zählrohrempfindlichkeit sinkt bei einer Temperaturerhöhung von 5 K ausgehend von 294 K (21°C) um 30 %, bei einer Erhöhung um 10 K um 85 % [Brackmann et al. (1958)]. Daher wurden die Spektren auf gleiche Untergrund-Intensität der spingemittelten Spektren normiert. Dies ist sinnvoll, da bei schnellen Messungen am Untergrund, bei denen die Zählrohre kaum erwärmt wurden, keine signifikante Temperaturabhängigkeit des Untergrunds beobachtet wurde.

Betrachten wir zunächst die Minoritäts-Spektren. Die Intensität nimmt bei Temperaturerhöhung ab, die energetische Lage verschiebt sich von 0.3 eV bei Raumtemperatur zu 0.15 eV über E_F bei $T = T_C$. Im Majoritäts-Kanal wandert der kleine Peak zunächst auf die Fermienergie zu, dann wieder von ihr weg zu größeren Energien, wobei er an Intensität zunimmt. In den Messungen für $T/T_C = 0.72, 0.82, 0.95$ fällt ein Vorzeichenwechsel der Asymmetrie im Anstieg an der Fermienergie auf. Aus Fig. 5.2 wird deutlich, daß dieser Vorzeichenwechsel signifikant ist. Hier ist die Asymmetrie einschließlich ihrer Fehler als Funktion der Temperatur T/T_C dargestellt, die energetische Lage dient als Parameter.

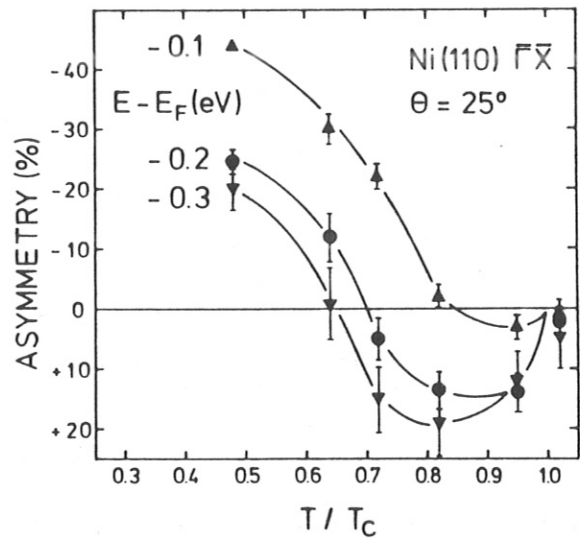


Fig. 5.2: Vorzeichenwechsel der Asymmetrie im Anstieg der IPE-Spektren im Bereich der Fermienergie für $\text{Ni}(110)\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 25^\circ$ als Funktion der Temperatur.

Diese und viele andere Messungen zeigen, daß die Asymmetrie im Rahmen der Fehlergrenzen ($\Delta T \leq 5\text{K}$) bei der Curie-Temperatur des Volumens $T_C = 631\text{K}$ [Tebble und Craik (1969)] verschwindet. In unseren Messungen wurde kein Hinweis darauf gefunden, daß sich die Curie-Temperatur der Oberfläche von der des Volumens unterscheidet.

Im linken Teil von Fig. 5.3 sind die Messungen aus Fig. 5.1 spingemittelt dargestellt, im rechten Teil spinaufgelöst, jedoch sind die Spektren im Unterschied zu Fig. 5.1 ineinander gezeichnet. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Änderung der Peaklagen bei Temperaturerhöhung. Die spingemittelten Daten zeigen lediglich einen Peak von

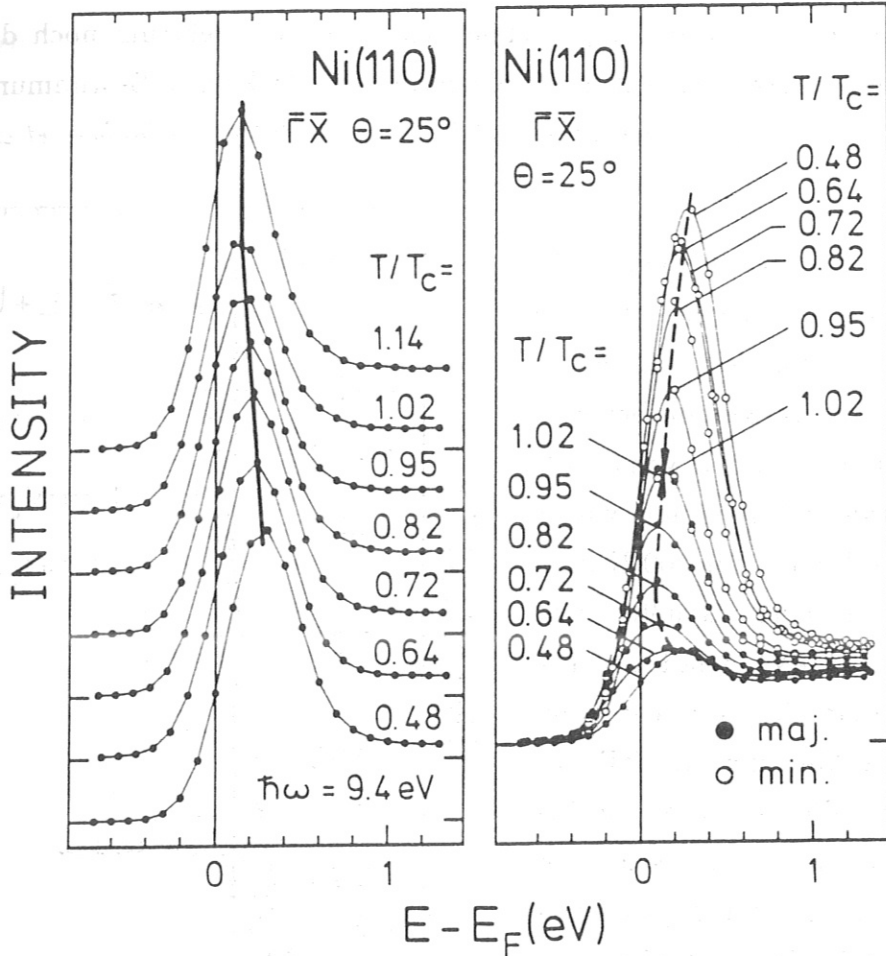


Fig. 5.3: Temperaturabhängige IPE-Messungen des direkten Übergangs $Z_4 \rightarrow Z_2$ in Ni(110), links spin-gemittelt, rechts spinaufgelöst.

nahezu gleicher Intensität und Breite, der für $T \rightarrow T_C$ um ≈ 100 meV näher an E_F rückt. Für $T > T_C$ ändert sich die energetische Lage nicht mehr, allerdings steigt die Intensität. Dieser Intensitäts-Zuwachs ist noch unverstanden. Ein Vergleich des rechten und linken Teils von Fig. 5.3 macht den Informationsgewinn durch die spinaufgelöste Technik erneut deutlich.

Wie kann das temperaturabhängige Verhalten der Peaklagen in den spinaufgelösten Messungen gedeutet werden? Die Interpretation der Spektren ist auf die genaue Bestimmung der energetischen Positionen der beobachteten Strukturen angewiesen. Werden jedoch Strukturen nahe der Fermienergie beobachtet, so können sich gemessene und 'wahre' Peaklagen unterscheiden. Die Breite und Lage einer Struktur wird durch mehrere Einflüsse bestimmt. Zum einen gibt es intrinsische Verbreiterungsmechanismen, verursacht durch die endliche Lebensdauer der Zustände, durch Vielteilchen-Effekte und durch indirekte Übergänge (\vec{k} -Verbreiterung) aufgrund der endlichen Eindringtiefe der Elektronen. Außerdem muß der Einfluß der temperaturabhängigen Fermifunktion berücksichtigt werden. Zudem werden direkte Übergänge auf einem energieabhängigen

Untergrund gemessen (\rightarrow Kap. 2.1). Schließlich wird das Spektrum noch durch die Apparatfunktion verbreitert. Auf die Problematik der Peaklagen-Bestimmung in der Umgebung der Fermienergie haben bereits *Reihl et al.* (1986) und *Clauberg et al.* (1987) hingewiesen.

Um den Verlauf der Peaklagen in Fig. 5.3 zu interpretieren, wurde deshalb eine Spektrenserie simuliert. Eine Lorentzfunktion L mit Maximum bei $E = E_L$ und einer Halbwertsbreite von 0.1 eV auf einem konstanten Untergrund wurde mit der Fermifunktion f für 300 K multipliziert und mit einer Gaußfunktion A (FWHM = 0.4 eV) gefaltet. Die Gaußfunktion A simuliert die Apparatfunktion für eine Messung mit SrF_2 als Zählrohrfenster. Fig. 5.4 zeigt die berechnete Kurvenschar als Funktion der Energie bezogen auf E_F mit E_L als Parameter. Die Höhe der Lorentzfunktion ist für alle Kurven gleich. Die Kurvenschar beschreibt das in Inverser Photoemission erwartete experimentelle Ergebnis für die Situation, daß eine lorentzförmige Linie die Fermienergie kreuzt. Wird E_L von -0.3 eV bis +0.3 eV variiert, so

taucht der Peak zunächst deutlich oberhalb E_F auf, kommt dann der Fermienergie bis auf 0.1 eV nahe, um daraufhin wieder zu größeren Energien zu wandern; die Peaklage entspricht erst allmählich dem Wert von E_L . Wird die Kurvenschar für eine höhere Temperatur berechnet, ergibt sich qualitativ das gleiche Bild, lediglich unter E_F trägt die eigentliche Lorentzfunktion mehr zum Spektrum bei.

Zurück zu Fig. 5.3. Die energetische Verschiebung der Minoritäts-Spektren um etwa 150 meV deutet auf eine Reduktion der Austauschspaltung hin. In Verbindung mit Fig. 5.4 kann nun auch der Verlauf der Strukturen im Majoritätskanal verstanden werden. Der Majoritätsanteil des Z_2 -Bandes kreuzt für $T \rightarrow T_C$ die Fermienergie und wird damit in Inverser Photoemission sichtbar. Auch der Vorzeichenwechsel in der Asymmetriekurve (Fig. 5.2) wird durch die simulierten Spektren in Fig. 5.4 wiedergegeben.

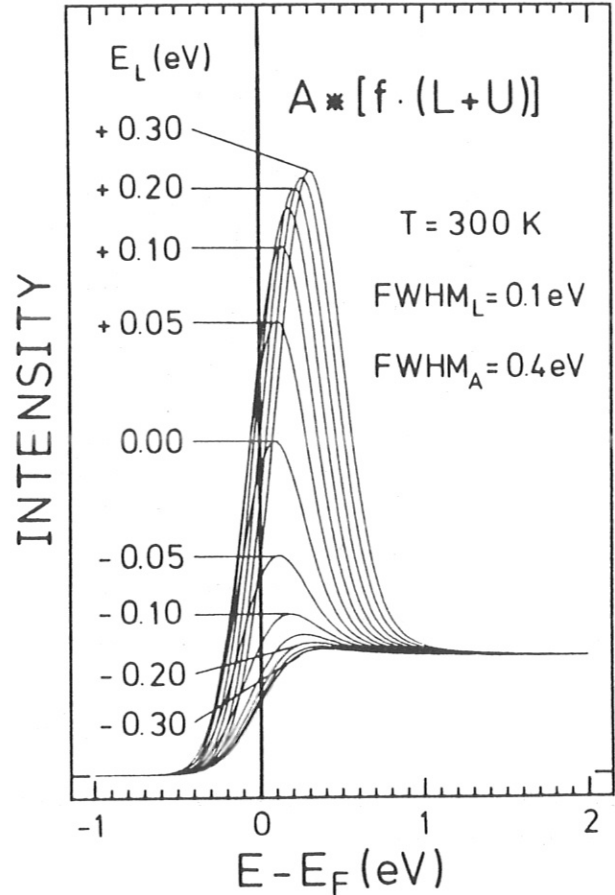


Fig. 5.4: Simulation von IPE-Spektren für einen Peak, der die Fermienergie kreuzt. (Erläuterungen im Text.)

Zudem ermöglicht der Einfluß der Fermifunktion Übergänge in Zustände knapp unterhalb E_F . In dieses Temperaturverhalten reiht sich auch der zunächst unverstandene Majoritäts-Peak der Raumtemperatur-Messung mühelos ein. Eine Verbreiterung der Strukturen bei Temperaturerhöhung wird nicht beobachtet. Die Messungen zeigen für das Z_2 -Band eine temperaturabhängige Austauschspaltung, die bei T_C verschwindet. Die genauen, von der Temperatur abhängigen Peaklagen können — besonders im Fall der Majoritäts-Spektren — leider nicht durch einen Fit festgelegt werden, da die Parameter Maximum, Energielage und -breite nicht eindeutig zu bestimmen sind. Tests zeigten, daß die gemessenen Spektren durch unterschiedliche Parametersätze beschrieben werden konnten. Dies gilt selbst unter der Annahme, daß die integrale Intensität für Minorität und Majorität gleich ist. Damit kann auch nicht der Verlauf von ΔE_{ex} als Funktion der Temperatur angegeben werden.

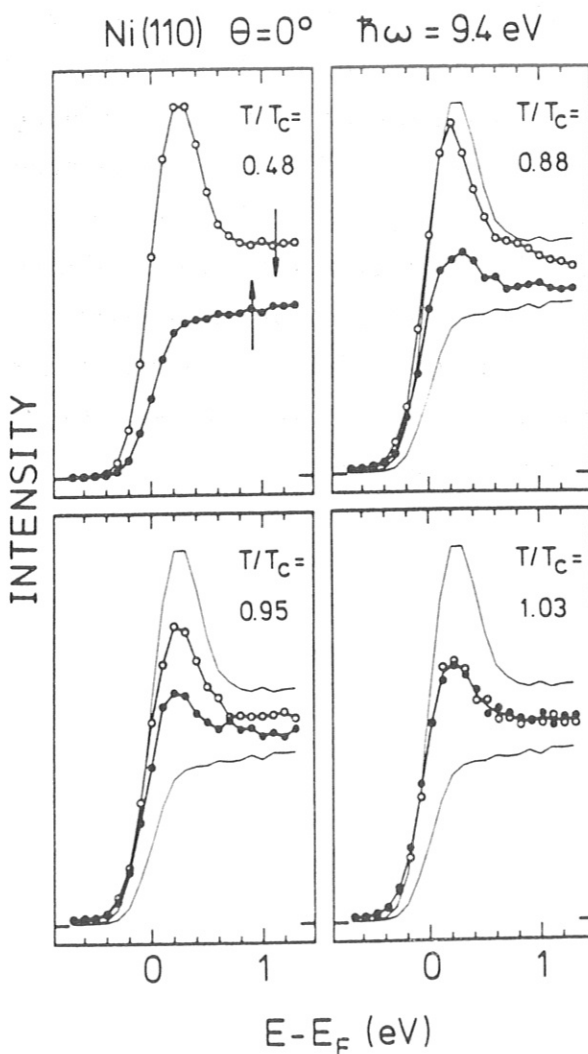


Fig. 5.5: Temperaturabhängige, spinaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110), $\theta = 0^\circ$. Die Raumtemperatur-Spektren sind in allen Teilbildern zum Vergleich mit durchgezogenen Linien eingezeichnet.

Die Messungen für $\theta = 0^\circ$ sind in Fig. 5.5 zu sehen. Die Darstellung entspricht der in Fig. 5.1. Es lassen sich jedoch keine detaillierten Aussagen treffen, da die Intensität des Übergangs $S_1 \rightarrow S_3$ im Vergleich zum Untergrund klein ist. Es wird kein Vorzeichenwechsel in der Asymmetrie beobachtet, die Peakpositionen für 'spin-up' und 'spin-down' unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Der Anstieg der Spektren verschiebt sich etwas zu kleineren Energien, wohl durch das 'Aufweichen' der Fermikante bedingt. Ob die bei Temperaturerhöhung auftauchende Majoritäts-Struktur ein 'außerordentlicher' Peak im Sinne des SRMO-Modells ist, oder ob ein Peak die Fermienergie schneidet und damit oberhalb E_F sichtbar wird, kann aufgrund der oben beschriebenen Problematik der Peaklagen-Bestimmung nicht entschieden werden.

Die Messungen für $\theta = 0^\circ$ sind in Fig. 5.5 zu sehen. Die Darstellung entspricht der in Fig. 5.1. Es lassen sich jedoch keine detaillierten Aussagen treffen, da die Intensität des Übergangs $S_1 \rightarrow S_3$ im Vergleich zum Untergrund klein ist. Es wird kein Vorzeichenwechsel in der Asymmetrie beobachtet, die Peakpositionen für 'spin-up' und 'spin-down' unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Der Anstieg der Spektren verschiebt sich etwas zu kleineren Energien, wohl durch das 'Aufweichen' der Fermikante bedingt. Ob die bei Temperaturerhöhung auftauchende Majoritäts-Struktur ein 'außerordentlicher' Peak im Sinne des SRMO-Modells ist, oder ob ein Peak die Fermienergie schneidet und damit oberhalb E_F sichtbar wird, kann aufgrund der oben beschriebenen Problematik der Peaklagen-Bestimmung nicht entschieden werden.

Wie sind die Messungen nun zu bewerten? Beim Band der Symmetrie Z_2 handelt es sich um ein Band mit verschwindender Gruppengeschwindigkeit. Von X nach W ändert sich die Energie für 'spin-up' lediglich von -0.06 eV zu -0.05 eV [Eckardt und Fritsche (1987)]. Senkrecht zur Richtung X-W in der Einfallsebene hat es aus Symmetriegründen die Steigung Null. Es weist somit die Eigenschaft eines von *Korenman und Prange* (1984) beschriebenen 'magnetischen' Bandes auf und sollte damit nach der Lokalen-Band-Theorie seine Austauschspaltung auch bei $T = T_C$ beibehalten. Unsere Messungen zeigen klar ein Verschwinden der Austauschspaltung, sie sind unvereinbar mit einem konstant bleibenden ΔE_{ex} . Die Messungen am Z_2 -Band zeigen vielmehr qualitativ ein stoner-artiges Temperaturverhalten und scheinen die Spinfluktuations-Modelle zur Erklärung nicht zu benötigen.

Neue Arbeiten zum Hubbard-Modell im Vielteilchen-Formalismus [Nolting und Borgiel (1988)] zeigen, daß in Ferromagneten alle Bänder durch die intraatomare Coulomb-Wechselwirkung in zwei Subbänder mit einem Abstand der Größenordnung U aufspalten, die ihrerseits jeweils spinaufgespalten sind. Für $T \rightarrow T_C$ verschwinden lediglich die Spinaufspaltungen der Subbänder, die damit qualitativ ein stoner-artiges Temperaturverhalten zeigen. Das Gap zwischen ihnen bleibt jedoch im wesentlichen von der Temperatur unbeeinflusst, auch für $T > T_C$. Es werden realistische Werte für T_C berechnet. Man darf gespannt sein, welches \vec{k} -abhängige Temperaturverhalten für den speziellen Fall des Nickels im Rahmen dieses Modells erwartet wird. Entsprechende Rechnungen werden bereits von *Nolting und Borgiel* durchgeführt.

6. Oberflächenmagnetismus und Chemisorption

6.1. REDUKTION MAGNETISCHER MOMENTE

Seit etwa 10 Jahren wird die Adsorption von unmagnetischen Fremdatomen auf magnetischen Oberflächen von experimenteller und theoretischer Seite intensiv untersucht. Die Änderung der magnetischen Eigenschaften der Oberfläche ist dabei von besonderem Interesse. Das allgemeine Ergebnis ist eine Reduktion der magnetischen Momente an der Oberfläche.

Die Spinpolarisation feldemittierter Elektronen aus einer Nickel-Einkristallspitze mit (001)-Oberfläche sinkt bei Wasserstoff-Adsorption von $(-3 \pm 1)\%$ auf $(0 \pm 1)\%$ [Landolt und Campagna (1977)]. Messungen mit Elektronen-Einfang-Spektroskopie an Ni(110) zeigen bei Adsorption einer Monolage Wasserstoffs eine Reduktion der Spinpolarisation der Elektronen von $(-96 \pm 3)\%$ auf $(-8 \pm 3)\%$ [Eichner et al. (1977)]. Göpel (1979) spricht von 'magnetic dead layers' bei Chemisorptions-Experimenten mit Ferromagnetischer Resonanz an dünnen Nickel- und Eisenschichten. Ein Wasserstoff-Atom 'tötet' das magnetische Moment eines Nickel-Atoms, ein Kohlenmonoxid-Molekül 'tötet' zwei Nickel-Momente. Die Adsorption von Sauerstoff auf Ni(110) wurde mit spinaufgelöster Sekundär-Elektronen-Spektroskopie untersucht [Abraham und Hopster (1987)]. Hier wird von zwei magnetisch toten Schichten für Ni(110)-(2x1)-O und drei bis vier toten Schichten für NiO berichtet. Experimente mit Torsions-Oszillations-Magnetometrie [Elmers und Gradmann (1988)] ergeben für Ni(111)+O — abhängig von der Bedeckung — eine Zerstörung von 3.8 bis 4.5 Nickel-Momenten je Sauerstoffatom. Diese Ergebnisse werden unterstützt durch theoretische Arbeiten. Kasai et al. (1983) erwarten eine Abnahme der magnetischen Momente an der Oberfläche durch Chemisorption. Für das System Ni(001)-p(1x1)-H berechnen Weinert und Davenport (1985) eine Reduzierung des Nickel-Oberflächen-Moments um etwa 90 % bei Raumtemperatur.

Erst in jüngster Zeit wurden Experimente unternommen, die die elektronische Struktur und ihre Änderung durch Chemisorption zum Gegenstand haben. Erste Messungen mit spinaufgelöster Photoemission an den Systemen Ni(110)+O, CO und Fe₈₂B₁₂Si₆+O zeigen einen starken Rückgang der d-Band-Intensität um 30 % für O und 50% für CO bei Ni(110) [Schmitt et al. (1985)]. Für das metallische Glas ist der Effekt deutlich kleiner. Bei Ni(110) wird zudem noch eine Reduzierung der Austauschspaltung ΔE_{ex} der d-Bänder gesehen. Rechnungen nach dem Einstufenmodell der Photoemission für Ni(110)-(2x1)-O von Feder und Hopster (1985) müssen eine dritte und vierte magnetisch tote Schicht annehmen, um die Reduktion von ΔE_{ex} zu erklären. Die bisher einzigen Messungen mit spinaufgelöster IPE wurden an einem direkten Übergang in

ein unbesetztes Minoritäts-d-Band unternommen. Sie zeigen für Ni(110)+O [Feigerle *et al.* (1985)] und Ni(110)+CO [Feigerle *et al.* (1986)] ebenfalls eine Abnahme der Intensität. Dieses wird als ein Auffüllen der Nickel-d-Löcher und damit wieder als eine Reduktion des magnetischen Moments der Nickel-Oberfläche interpretiert. Darüber mehr in Kap. 6.3.

Neue Untersuchungen mit spinaufgelöster Photoemission an den Systemen Ni(110)-(2x1)-O, Ni(110)-c(2x2)-S und Fe(001)-p(2x2)-O werfen ein neues Licht auf das Problem [Schmitt *et al.* (1987)]. Zum einen wird die oben erwähnte Abnahme von ΔE_{ex} für das d-Band der Symmetrie S_4 zurückgenommen; lediglich das Majoritäts- S_3 -Band zeigt eine geringfügige Verschiebung. Die genaueren Messungen mit polarisationsabhängiger Photoemission zeigen, daß unterschiedlich starke Intensitätsabnahmen verschiedener Übergänge im Spektrum eine Reduzierung von ΔE_{ex} vortäuschten. Die d-Band-Intensität wird bei Adsorption stark reduziert, jedoch treten Peakasymmetrien auf, die mit Depolarisationseffekten erklärt werden. Die unterschiedlich starke Depolarisation von Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen läßt auf eine bezüglich der Spins polarisierte Adsorbatschicht schließen, parallel zur Nickel-Spinpolarisation. Austausch-Streuprozesse, sog. Spinflip-Übergänge beim Durchgang durch die Adsorbatschicht, als Ursache der Depolarisation wurden bereits an verschiedenen Systemen beobachtet [Meier *et al.* (1982), Hüfner *et al.* (1984)]; sie hängen von der Polarisationsrichtung der streuenden Schicht ab [Helman und Siegmann (1973)]. Für die betrachteten Systeme werden daher magnetisch tote Oberflächenschichten ausgeschlossen. In ähnliche Richtung weisen auch Rechnungen von Huang und Hermanson (1985) für Sauerstoff auf Fe(001). Das magnetische Moment an der Oberfläche wird zwar etwas reduziert, jedoch vermittelt das magnetische Substrat dem unmagnetischen Adsorbat ein magnetisches Moment. Außerdem wird für die adsorbat-induzierten Bänder eine Austauschspaltung vorhergesagt, die durch die Hybridisierung der elektronischen Bänder bei der Bindung entsteht. Eine Mischung der Bänder und eine nicht verschwindende Spinpolarisation im Sauerstoffsignal wurde von Allenspach *et al.* (1985) an Fe(001)+O mit spinaufgelöster Auger-Elektronen-Spektroskopie gefunden.

Hieraus wird klar, daß der Problembereich 'Oberflächenmagnetismus und Chemisorption' mit dem Phänomen 'Reduktion der magnetischen Momente' nicht umfassend beschrieben wird. Bisher gab es allerdings keine Untersuchungen über die Austauschspaltung adsorbat-induzierter elektronischer Zustände, weder im besetzten noch im unbesetzten Bereich. Deshalb scheint es sehr wertvoll zu sein, mit spinaufgelöster IPE die unbesetzten adsorbat-induzierten Bänder zu vermessen.

6.2. OBERFLÄCHEN-UMKLAPP-PROZESSE

Was bedeutet 'adsorbat-induziert'? Stammen die untersuchten Emissionen des Adsorbats aus atomaren oder molekularen Orbitalen, und sind sie energetisch getrennt von denen des Substrats, so lassen sie sich leicht zuordnen. Änderungen der elektronischen Struktur im Valenz- und Leitungsbandbereich hingegen sind schwerer zu interpretieren. Die Schwächung eines Volumenübergangs des Substrats wird durch eine geänderte Ankopplungswahrscheinlichkeit hervorgerufen. Oberflächenzustände können verschwinden durch die geänderte elektronische Struktur an der Oberfläche. Adsorbat-induzierte Zusatzemissionen stammen jedoch nicht unbedingt von Energiezuständen oder -bändern, die das Adsorbat, die Wechselwirkung der Adsorbat-Atome untereinander oder die chemische Bindung des Adsorbats an das Substrat charakterisieren. Geordnete Adsorbatschichten können Volumenbeiträge des Substrats durch adsorbat-induzierte Oberflächen-Umklapp-Prozesse modifizieren. Dies wurde in Photoemission [Anderson und Lapeyre (1976), Westphal und Goldmann (1983)] und in jüngster Zeit auch in IPE nachgewiesen [Desinger et al. (1988)].

Beim Durchgang des Elektrons durch die Oberfläche bleibt \vec{k}_{\parallel} bis auf reziproke Gittervektoren der Oberfläche \vec{G}_{\parallel} erhalten (Gl. 2.5). Dieser Prozeß ist nichts anderes als Beugung. Für das resultierende \vec{k}'_{\parallel} gibt es jedoch aus Gründen der Energieerhaltung die folgende Einschränkung. Sein Betrag kann maximal so groß sein wie der Betrag des gesamten \vec{k} des Elektrons im Kristall. Für Freie-Elektronen-Näherung gilt:

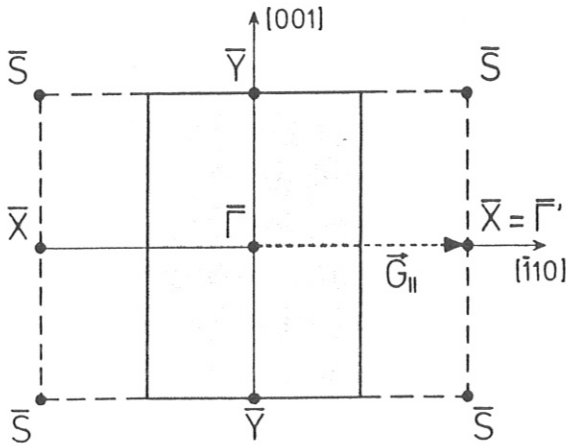
$$|\vec{k}_{\parallel, vacuum} \pm \vec{G}_{\parallel}| \leq \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot E_{kin, crystal}} \quad (6.1)$$

Werden in IPE Übergänge mit $\hbar\omega = 9.6$ eV untersucht in Endzustände zwischen $E_f = 0$ und 10 eV über E_F , so liegt die kinetische Energie der Elektronen im Kristall $E_{kin, crystal} = \hbar\omega + E_f + |V_0|$ (Gl. 2.8) etwa zwischen 15 und 25 eV. V_0 stellt das mittlere innere Potential dar, das im Fall von Nickel -5.4 eV beträgt [Himpsel et al. (1979)]. Der Betrag von \vec{k}'_{\parallel} muß somit kleiner als 2.0 bzw. 2.6 \AA^{-1} sein, was die Möglichkeit für Oberflächen-Umklapp-Prozesse einschränkt.

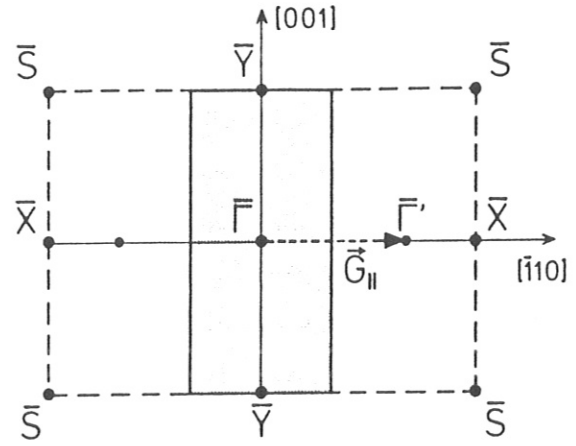
Für die im folgenden noch diskutierten Überstrukturen (2x1), (3x1) und c(2x2) auf einer fcc-(110)-Oberfläche zeigt Fig. 6.1 die jeweiligen Oberflächen-Brillouin-zonen. Durch die geänderte Oberflächenstruktur werden neue reziproke Gittervektoren der Oberfläche zur Verfügung gestellt. Bei der (2x1)-Struktur kann der reziproke Gittervektor $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{X}$ ($= \bar{\Gamma}'$) der Länge 1.26\AA^{-1} ausgetauscht werden; bei der (3x1)-Struktur hat der entsprechende Umklapp-Vektor die Länge 0.84\AA^{-1} . Die c(2x2)-Überstruktur stellt den Vektor $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{S}$ ($= \bar{\Gamma}'$) zur Verfügung mit einer Länge von 1.54\AA^{-1} .

Durch einen solchen adsorbat-induzierten Oberflächen-Umklapp-Prozeß können

Fig. 6.1: Oberflächen-Brillouin-zonen der (110)-Oberfläche eines fcc-Kristalls ohne (gestrichelt) und mit verschiedenen Überstrukturen: (2x1), (3x1), c(2x2). Die Brillouin-zonen der Überstrukturen sind schraffiert.

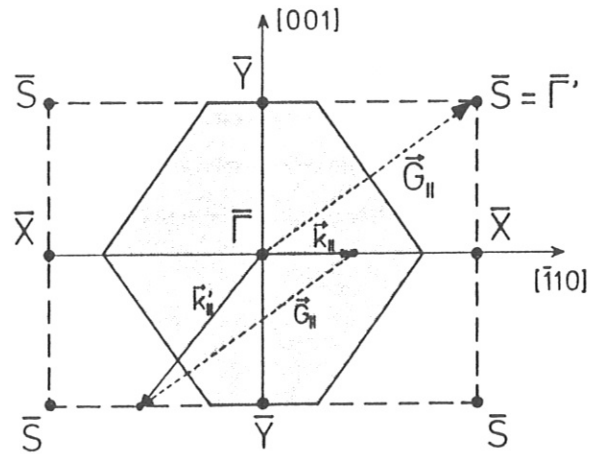


(110) - (2x1)



(110) - (3x1)

andere Volumen-Übergänge des Substrats erreicht und beobachtet werden. Bei Messung im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut müssen bei einer c(2x2)-Überstruktur beispielsweise Übergänge auf der Linie $\bar{S}\bar{Y}$ zusätzlich zu denen auf der Linie $\bar{\Gamma}\bar{X}$ berücksichtigt werden. Will man aufgrund von Zusatzemissionen Rückschlüsse auf ein Adsorbat ziehen, muß sichergestellt sein, daß es sich nicht um einen Volumenübergang nach Oberflächen-Umklapp handelt.



(110) - c(2x2)

6.3. ADSORPTION VON SAUERSTOFF

Über die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff auf Nickel und die Bildung von Nickeloxid liegen viele experimentelle Ergebnisse vor [Holloway (1981)]. Für Ni(110)+O (bei Raumtemperatur) beobachtet man im Beugungsbild verschiedene Überstrukturen. Mit steigendem Gasangebot bildet sich ein (3x1)-, (2x1)-, (3x1)- und eine (9x4)-Überstruktur, bis eine diffuse quadratische (1x1)-Struktur NiO anzeigt [May und Germer (1968)]. Die niederbelegte (3x1)-Phase wird nicht von allen Autoren bestätigt, sie wurde auch von uns nicht beobachtet. Die (2x1)-Überstruktur kommt durch eine Rekonstruktion des Substrats zustande, die bis heute nicht eindeutig geklärt ist. Im Missing-Row-Modell fehlt jede zweite Ni-Atomreihe in [001]-Richtung, die O-Atome

sitzen auf den Brückenplätzen über den übrigen [001]-Reihen. Ergebnisse der Ionenstreuung deuten auf die Richtigkeit dieses Modells hin [Niehus und Comsa (1985)]. Nachteil des Modells ist der große, energetisch ungünstige Materialtransport, der zur Bildung dieser Struktur nötig ist. Im Sägezahn-Modell wird jede zweite [001]-Reihe durch eine der nächst höheren (110)-Gitterebene ersetzt. Auch hier nehmen die O-Atome die Brückenplätze der obersten [001]-Reihe ein. Dieses Modell wird von Baró *et al.* (1984) aufgrund von Rastertunnelmikroskop-Aufnahmen favorisiert. Die Rekonstruktion ist jedoch nicht vollständig; rekonstruierte Domänen werden von unbedeckten Nickel-Atomreihen von 1.5 Oberflächen-Einheitszellen Breite getrennt. Daher ist die Sauerstoffbedeckung nicht 50% bezogen auf die oberste Nickellage, sondern nur $\approx 35\%$. Ein anderes Modell wird von Ritter (1987) beschrieben: Jede zweite Ni-[001]-Atomreihe ist um 0.3 bis 0.4 Å angehoben, die O-Atome sitzen unter den Ni-Atomen der ersten Lage. Über die (3x1)-Phase gibt es nur wenige Strukturuntersuchungen. Das Missing-Row-Modell und das Modell bei Ritter (1987) lassen sich jedoch erweitern; im ersten Fall fehlt nur jede dritte Atomreihe, im zweiten sind jetzt jeweils zwei Atomreihen angehoben, während eine Reihe ihre Lage beibehält. Die (9x4)-Phase wird als Oberflächenoxid oder Pseudooxid bezeichnet. Nach May und Germer (1968) handelt es sich um eine NiO(001)-Ebene, die sich — um 5% komprimiert — der Ni(110)-Oberfläche anpaßt. Bei starker Oxidation wird dann eine diffuse (1x1)-Struktur des NiO(001) sichtbar.

Messungen zur elektronischen Struktur mit IPE von Desinger *et al.* (1985) für die (2x1)- und (3x1)-Phase zeigen adsorbat-induzierte Strukturen. Eine Struktur bei (2x1)-O dispergiert in $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ -Richtung, was eine O-Reihen-Bildung in [001]-Richtung unterstützt. Mit spinaufgelöster IPE wurde am System Ni(110)+O ein direkter Übergang in ein unbesetztes Minoritäts-d-Band ($\bar{\Gamma}\bar{S}$, $\theta = 20^\circ$) untersucht. Ein kleiner Majoritäts-Peak unter dem Minoritäts-Peak wird als Übergang in ein sp-Band interpretiert [Feigerle *et al.* (1985), Seiler *et al.* (1985)]. Aus der Abnahme des Minoritäts-Signals bei Sauerstoff-Adsorption bei gleichzeitiger Konstanz des Majoritäts-Signals wird auf ein Auffüllen der d-Löcher, also auf eine Abnahme der Minoritäts-Zustände und damit auf eine Reduktion der magnetischen Momente geschlossen. Hierbei bleibt unberücksichtigt, daß die Intensität eines direkten Übergangs durch Ankopplungswahrscheinlichkeit und Matrixelement bestimmt ist. Durch Adatome wird die Ankopplung der Wellenfunktion eines freien Elektrons an den Bloch-Zustand im Kristall erschwert, und somit sinkt die Intensität. Außerdem zeigen Messungen mit PES und IPE, daß Übergänge in sp-Bänder noch stärker gedämpft werden als Übergänge in d-Bänder [Heimann *et al.* (1978), Altmann *et al.* (1985a)]. Von Feigerle *et al.* (1985) wurden zudem keine adsorbat-induzierten Zustände beobachtet. Daher ist die Aussage der Autoren über Änderungen der magnetischen Eigenschaften der Oberfläche fragwürdig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verschiedenen Phasen der Chemisorption von Ni(110)+O bis hin zur Oxidation mit spinaufgelöster IPE untersucht. O₂ wurde bei ca. 450 K angeboten, um den Ordnungsprozeß zu erleichtern. Bei höheren Temperaturen wandert der Sauerstoff ins Volumen. Die (2x1)-Überstruktur im LEED-Bild war bei 2 L am besten ausgeprägt, die (3x1)-Struktur bei 10 L. Bei höherem Gasangebot von ca. 40 bis 60 L wurde die (9x4)-Struktur sichtbar, schließlich eine diffuse NiO(1x1)-Struktur bei mehr als 100 L. Die benötigten Gasangebote sind etwa doppelt so groß wie die in der Literatur erwähnten, was auf die Güte, d.h. geringe Stufendichte des verwendeten Kristalls schließen läßt. IPE-Messungen bei senkrechtem Elektroneneinfall sind in Fig. 6.2 dargestellt. B₁ wird durch Übergänge in unbesetzte d-Bänder hervorgerufen (→ Kap. 4.1.). Für die (2x1)-Phase werden zwei adsorbat-induzierte Strukturen A₁ bei 3.3 eV und A₂ bei etwa 2 eV über E_F beobachtet. A₂ bleibt bei der (3x1)-Phase erhalten, während A₁ verschwindet. Die (9x4)-Phase (40 L O₂) weist in IPE keinerlei zusätzliche Strukturen auf, während NiO (400 L O₂) die schon aus früheren Arbeiten an Ni(001) und Ni(111) bekannte Struktur bei etwa 3 eV zeigt [Dose et al. (1983), Altmann et al. (1985b)]. Die dazugehörigen spinaufgelösten Daten zeigt Fig. 6.3. Leere und ausgefüllte Kreise kennzeichnen Minoritäts- und Majoritäts-Intensitäten, Dreiecke die Asymmetrie $(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$.

Die spinaufgelösten Messungen wenden sich nun insbesondere den adsorbat-induzierten Strukturen zu. A₁ bei (2x1)-O wurde als antibindendes O(2p)-abgeleitetes Band identifiziert [Desinger et al. (1985)]. Ein Oberflächen-Umklapp-Prozeß ist auszuschließen, da im entsprechenden Energiebereich bei \bar{X} keine Volumenzustände existieren. Ein entsprechendes Band bei etwa derselben Energie ist auch bei Cu(110)-(2x1)-O beobachtet [Jacob et al. (1986)] und in Zusammenhang mit Photoemissionsdaten für besetzte Zustände interpretiert worden [Courths et al. (1987)]. Fig. 6.4 zeigt

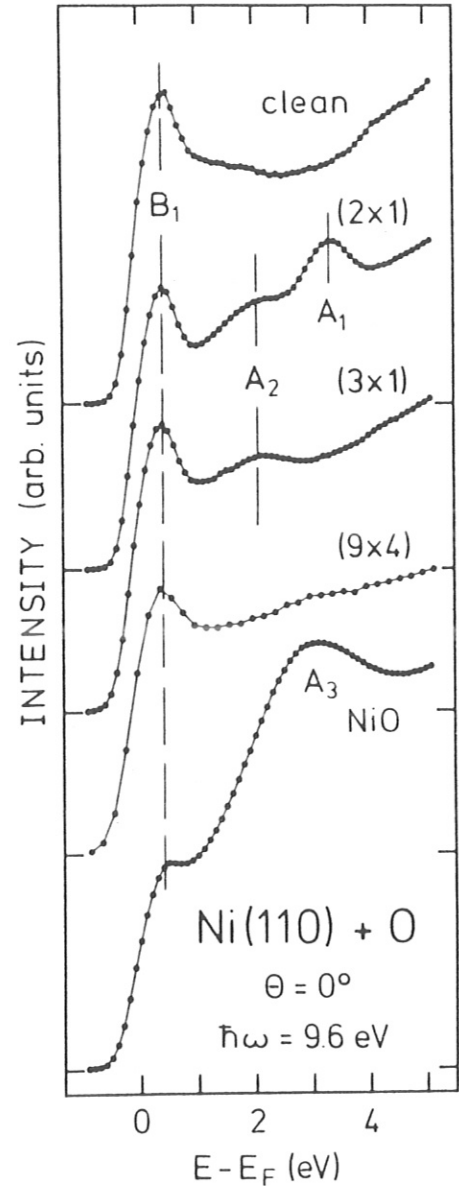


Fig. 6.2: IPE-Messungen von Ni(110), $\theta = 0^\circ$ mit verschiedenen Sauerstoff-Überstrukturen.

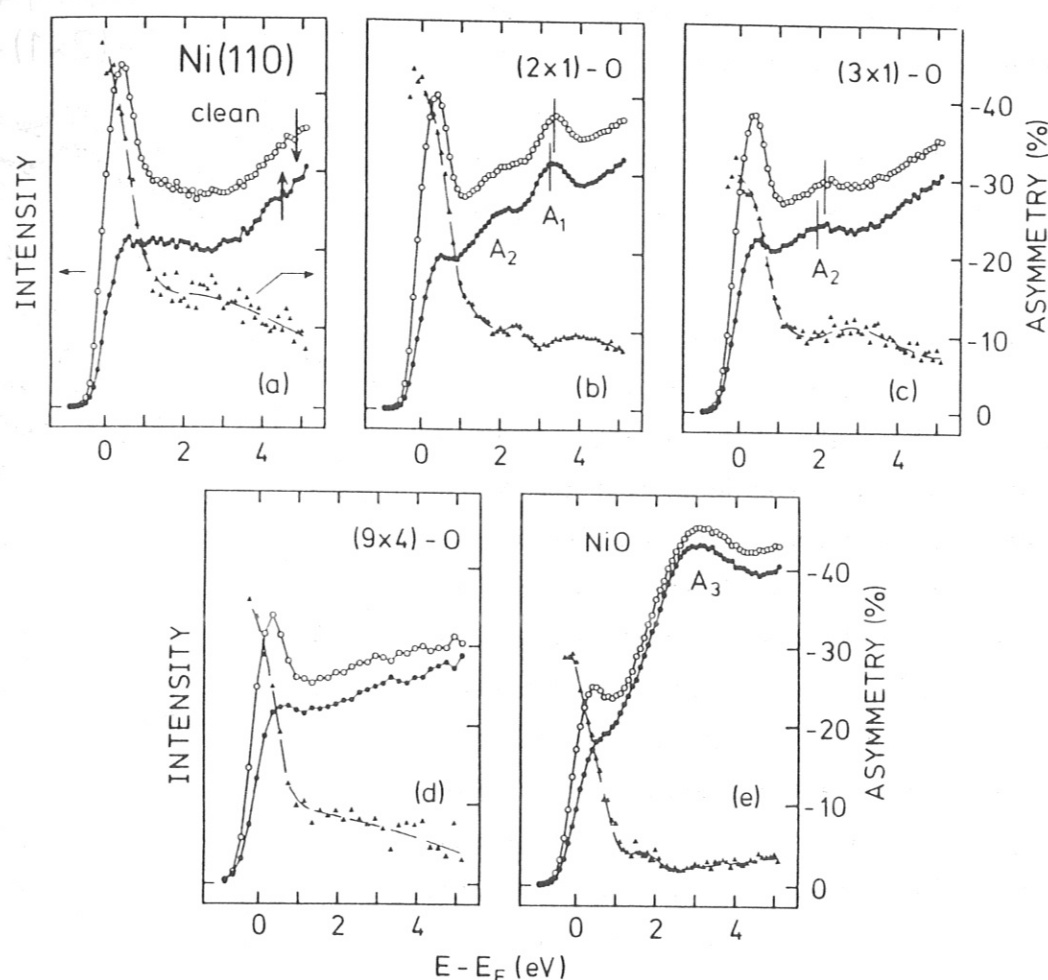


Fig. 6.3: Spinaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110), $\theta = 0^\circ$ mit verschiedenen Sauerstoff-Überstrukturen ($\hbar\omega = 9.6$ eV).

Messungen mit unterschiedlicher Energieauflösung; in (c) ist A_1 mit gestrecktem Energiemaßstab und unterdrückter Untergrund-Asymmetrie dargestellt (Reine Meßzeit für (c) ohne Präparationszyklen: 27 h, Zählimpulse: > 150.000 pro Energieintervall und Spinpolarisations-Richtung). A_1 erscheint im Minoritäts- und Majoritätsspektrum nicht bei derselben Energie. Dies läßt sich bereits auch aus der Asymmetriekurve in Fig. 6.3 (b) erkennen. Der Schwerpunkt der Strukturen ist jeweils durch eine vertikale Linie angezeigt. Da sich der Effekt vertauscht bei Umkehrung der Magnetisierung, handelt es sich hier um eine Austauschspaltung eines adsorbat-induzierten Bandes, hervorgerufen durch den Ferromagnetismus des Substrats. Viele unabhängige Messungen — weit mehr als hier gezeigt — stellen den Effekt sicher. Für jede Messung wurde ein Fit mit einer Gaußfunktion auf einem linearen Untergrund durchgeführt. Dabei wurde der lineare Untergrund an die Hochenergieseite von A_1 angepaßt, um einen Einfluß von A_2 zu vermeiden. In (c) ist solch ein Fit eingezeichnet. Die Peaklage kann hier auf 10 meV genau festgelegt werden, sie ist nur durch die Statistik der Meßwerte be-

grenzt. Im Fehler enthalten sind sowohl die statistischen Fehler der Zählraten als auch die Abhängigkeit der Fitparameter voneinander. Als Mittelwert aller Messungen ergibt sich für A_1 eine Austauschaufspaltung von $\Delta E_{ex,A_1} = (80 \pm 20)$ meV [Schönhense et al. (1988)].

Der Wert ist unerwartet groß im Vergleich zur Aufspaltung der sp-Bänder der reinen Oberfläche (\rightarrow Kap. 4.2.), denkt man an magnetisch tote Schichten. Das vorliegende System aus Ni-O-Atomreihen stellt ein geordnetes, quasi-eindimensionales magneto-chemisches Modellsystem dar, da A_1 in $[001]$ -Richtung ($\bar{\Gamma}\bar{Y}$) dispergiert, nicht aber in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ($\bar{\Gamma}\bar{X}$). Es herrscht also Wechselwirkung innerhalb der Reihen, nicht aber zwischen den Reihen. Die O-induzierten Zustände sind O(2p)-Ni(3d)-Hybride, deren Austauschaufspaltung magnetisch tote Oberflächenschichten für dieses System ausschließt. Ja, der Sauerstoff wird über das magnetische Substrat polarisiert und trägt ein magnetisches Moment, das dem des Substrats gleichgerichtet ist. Dies folgt aus der Beobachtung, daß der Minoritäts-Peak — in gleicher Weise wie bei Emissionen des reinen Nickel — energetisch höher liegt als der dazugehörige Majoritäts-Peak. Für dieses Chemisorptionssystem wären Modellrechnungen wünschenswert.

A_2 läßt sich bei beiden Phasen, (2×1) und (3×1) , als Volumenübergang des Substrats erklären, der durch einen Oberflächen-Umklapp-Prozeß zum Vorschein kommt. Sowohl bei $\bar{X} = \bar{\Gamma}'(2 \times 1)$ als auch bei $\bar{\Gamma}'(3 \times 1)$ ($k_{\parallel} = 0.84 \text{ \AA}^{-1}$) ist ein Volumenübergang erlaubt und wird auch auf der reinen Oberfläche beobachtet (Fig. 4.5). Bemerkenswert ist, daß der Zustand A_2 bei Cu(110)-(2x1)-O nicht gemessen wurde. Gemäß der Bandstruktur von Kupfer wird der entsprechende umklapp-induzierte Übergang nahe E_F erwartet. Hier wird eine breite Struktur gemessen [Jacob et al. (1986)], die — möglicherweise — durch den Übergang nach einem Umklapp-

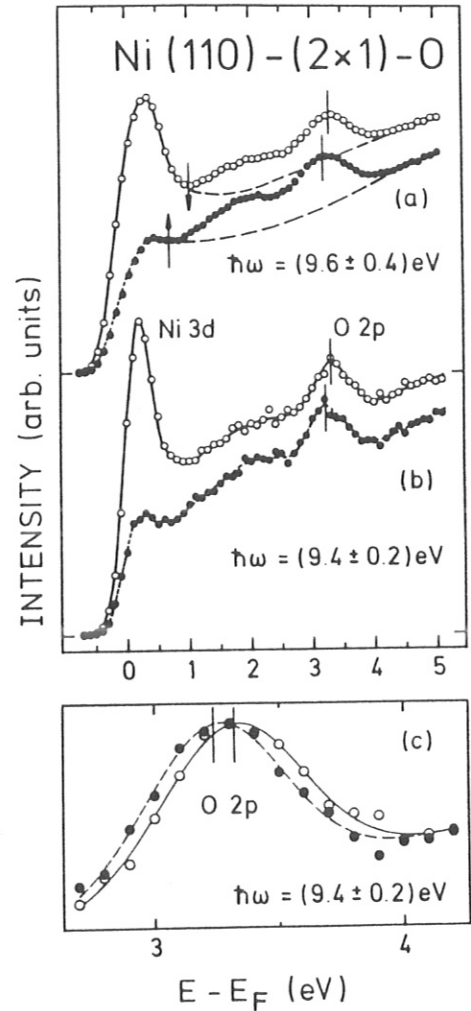


Fig. 6.4: Spinaufgelöste IPE-Messung für Ni(110)-(2x1)-O. Die Spektren (a) und (b) wurden mit unterschiedlicher Energieauflösung gemessen. (c) zeigt eine Messung der sauerstoff-induzierten Struktur mit verbesserter Statistik; die Untergrund-Asymmetrie ist in dieser Darstellung unterdrückt. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Peaklagen, die durch einen Fit ermittelt wurden. Die Fitkurven sind in (c) eingezeichnet.

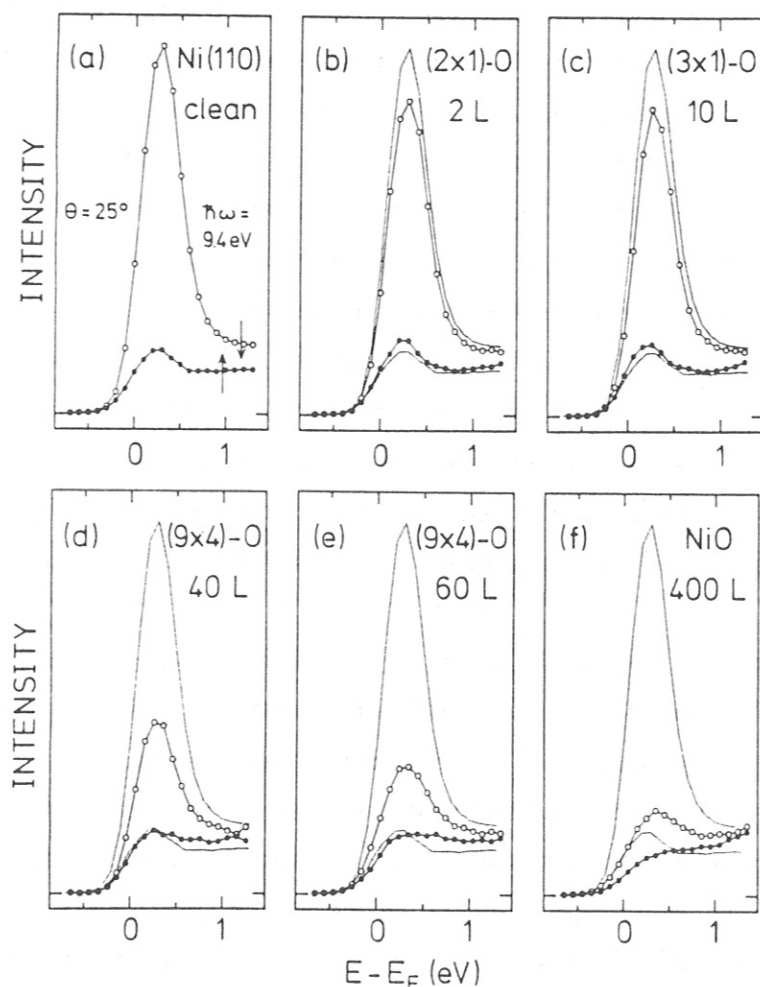


Fig. 6.5: Spinaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110)- $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 25^\circ$ mit verschiedenen Sauerstoff-Überstrukturen. Die Spektren der sauberen Oberfläche sind in allen Teilbildern zum Vergleich mit durchgezogenen Linien eingezeichnet.

Prozeß hervorgerufen wird. Über eine Aufspaltung von A_2 läßt sich wegen der Breite der Struktur und der energetischen Nähe zu A_1 erst eindeutig etwas sagen im Spektrum der (3x1)-Phase (vgl. auch die Asymmetriekurven in Fig. 6.3 (b) und (c)). Ein Fit ergibt für A_2 den Wert $\Delta E_{ex,A_2} = (150 \pm 40)$ meV. Dieser Wert stimmt mit Aufspaltungen für die entsprechenden Volumenübergänge überein.

Bei der breiten Struktur A_3 für NiO (Fig. 6.3 (e)) läßt sich keine deutliche Aufspaltung feststellen. Die schwache Struktur in der Asymmetriekurve im Bereich von A_3 gibt auch keinen Aufschluß. Für eine dicke Schicht NiO ist keine Austauschspaltung zu erwarten, da NiO antiferromagnetisch ist. Da das Ni-d-Band mit seiner Asymmetrie noch zu sehen ist, können bei dieser Messung jedoch erst wenige Lagen NiO vorhanden sein; auch der Untergrund zeigt noch Asymmetrie.

In Fig. 6.5 sind Messungen für den direkten Übergang in ein Minoritäts-d-Band ($\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\theta = 25^\circ$, $Z_4 \rightarrow Z_2$, vgl. Kap. 4.1.) bei Sauerstoffadsorption dargestellt. Der kleine

Majoritäts-Peak kommt daher, daß bei Raumtemperatur Übergänge ins Majoritätsband knapp unterhalb E_F möglich werden. Bei Sauerstoffadsorption nimmt die Minoritäts-Intensität stark ab, die Majoritäts-Intensität jedoch steigt an der Stelle des Minoritäts-Peaks erst etwas an, bis auch sie abnimmt. Hierbei unterscheiden sich die Spektren für (2×1) -O und (3×1) -O kaum. Die Daten lassen sich wie folgt deuten: Durch die Sauerstoff-Adsorption wird die Ankopplung der Wellenfunktion des freien Elektrons an den Bloch-Zustand im Kristall erschwert, die Intensität des direkten Übergangs nimmt ab. Gleichzeitig bewirken depolarisierende Austausch-Streuprozesse beim Durchgang der Elektronen durch die Adsorbatschicht ein Ansteigen der Majoritäts-Intensität bei gleichzeitiger zusätzlicher Reduktion des Minoritäts-Peaks [vgl. Photoemissionsdaten von *Schmitt et al.* (1987)]. Durch Austausch-Streuung werden ursprüngliche 'spin-up'-Elektronen im Kristall zu 'spin-down'-Elektronen; im Majoritäts-Spektrum wird ein Anstieg beobachtet an der energetischen Position des Minoritäts-Peaks. Der Anstieg im Majoritätskanal ist auch bei $\theta = 0^\circ$ sichtbar (Fig. 6.2 und 6.3), wo keine Majoritäts-Intensität bei der reinen Oberfläche gemessen wird. Es werden keinerlei Peakverschiebungen wie etwa bei Temperaturerhöhung (\rightarrow Kap. 5.2) beobachtet, und damit keine Hinweise auf eine Reduktion der Austauschspaltung oder ein Auffüllen der d-Löcher durch Absinken der Minoritäts-d-Bänder unter E_F gefunden. In dieser Weise sind — unserer Meinung nach — auch die Messungen von *Feigerle et al.* (1985) zu interpretieren, die nicht über die hier gezeigte experimentelle Auflösung verfügen.

Die Messungen an Ni(110)+O zeigen eine Austauschspaltung für ein adsorbat-induziertes O(2p)-Ni(3d)-Hybridband und demonstrieren damit eine starke magnetische Kopplung des Adsorbats an das Substrat. Magnetisch tote Schichten können ausgeschlossen werden. Jedoch werden Hinweise für Austausch-Streuprozesse in der Adsorbatschicht gefunden.

6.4. ADSORPTION VON SCHWEFEL

Schwefel adsorbiert auf Ni(110) in einer geordneten $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Dies ist die einzige stabile Phase, die beobachtet wurde [*Becker und Hagstrum* (1972)]. Hierbei nehmen die S-Atome die vierfach-koodinierten Muldenplätze ein [*Fauster et al.* (1986)]. Die Überstruktur wurde durch Einlaß von H_2S in die UHV-Kammer präpariert. Die Proben temperatur betrug dabei etwa 450 K, um die Adsorption von Wasserstoff auszuschließen und die Ordnung der S-Atome zu erleichtern. H_2S dissoziiert auf der reaktiven Ni(110)-Oberfläche, im Beugungsbild erscheint bei einem Gasangebot von etwa 4 bis 6 L eine scharfe $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Die Angabe des Gasangebots ist jedoch wenig aussagekräftig, da H_2S auch im Reservoir an den Wänden dissoziiert, und somit der Gasanteil von H_2 ständig steigt. LEED-Bild, AES-Signal und Austrittsarbeits-Messungen zeigen

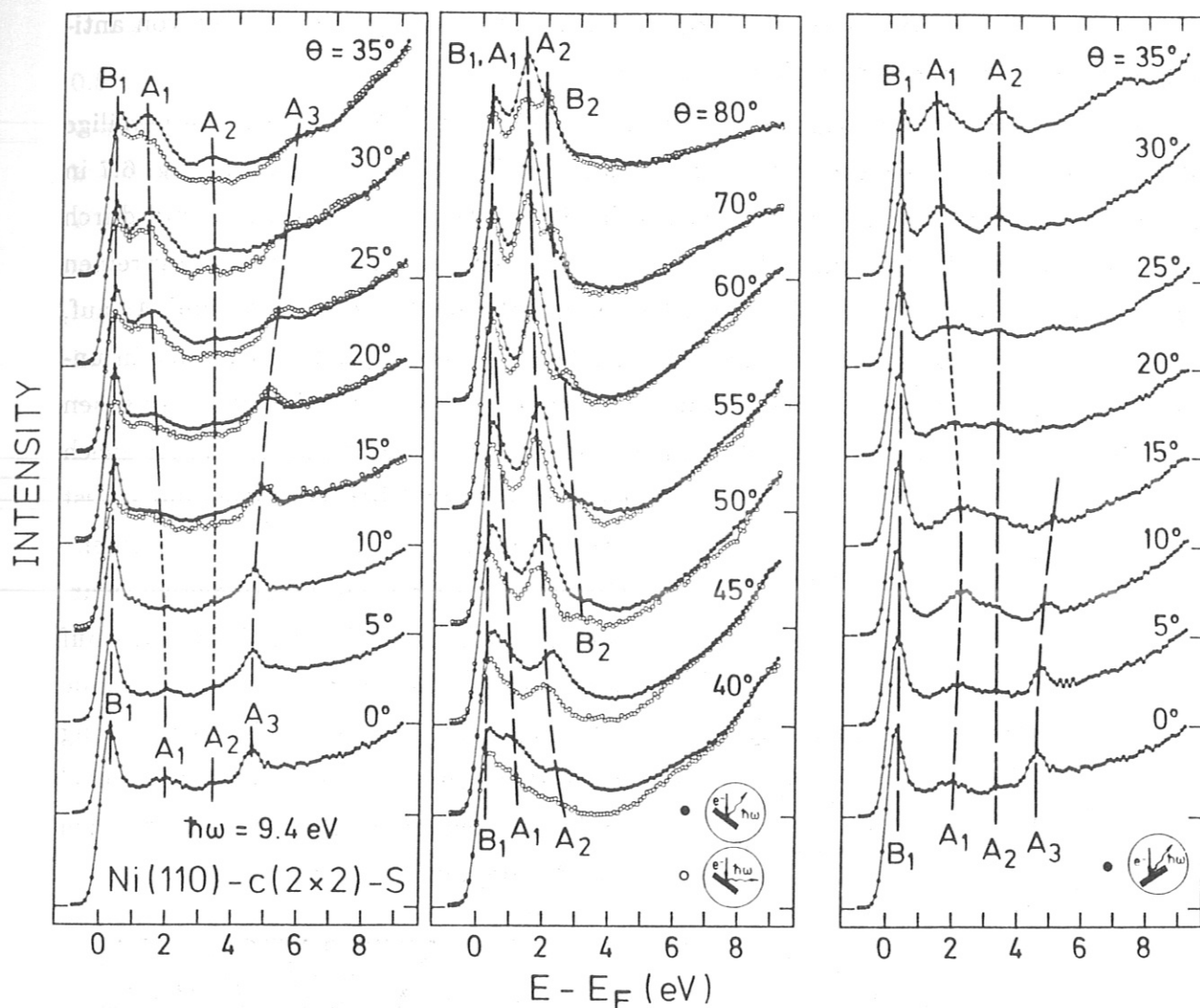


Fig. 6.6: Winkelaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110)-c(2x2)-S mit verschiedenen Photonen-Nachweisgeometrien.

keine Änderungen mehr, wenn die c(2x2)-Überstruktur vollständig ist. Dadurch ist eine reproduzierbare Präparation gewährleistet. Die schwefel-bedeckte Oberfläche ist inert gegenüber Adsorption aus dem Restgas, so daß noch nach 40 h keine Veränderungen des Probenzustandes festzustellen waren, weder im LEED-Bild noch in den IPE-Spektren.

Über die elektronische Struktur des Systems Ni(110)-c(2x2)-S weiß man noch wenig. Photoemissions-Messungen für senkrechte Elektronenemission ($\bar{\Gamma}$) zeigen zwei Schwefel-Zustände bei 5.6 und 5.0 eV unter E_F [Jacobi et al. (1982)]. Spinaufgelöste Photoemissions-Messungen beschränken sich auf die Änderungen im d-Band-Bereich und sehen Hinweise auf Austausch-Streuprozesse in der durch das Substrat polarisierten Adsorbatschicht [Schmitt et al. (1987)]. Sowohl in Photoemission [Rodriguez et al. (1987)] als auch in IPE [Desinger et al. (1988)] werden am $\bar{\Gamma}$ -Punkt Oberflächen-Umklapp-Prozesse zum \bar{S} -Punkt beobachtet. Clusterrechnungen für $\text{SNi}_{15}(110)$ von Cao et al. (1982) liefern partielle Zustandsdichten für S(3p). Die bindenden Chemisorptions-

Niveaus werden bei etwa 5 eV unter E_F , nichtbindende bei E_F und Niveaus von anti-bindendem Charakter wenige eV über E_F erwartet.

Fig. 6.6 zeigt IPE-Messungen an Ni(110)-c(2x2)-S im $\bar{\Gamma}\bar{X}$ -Azimut. Die jeweilige Photonennachweis-Geometrie ist eingezeichnet. Die Peakpositionen sind in Fig. 6.7 in einem $E(k_{\parallel})$ -Bild zusammengefaßt. Schwache Strukturen in den Spektren sind durch leere Symbole, starke durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet. Im Vergleich zur reinen Oberfläche (\rightarrow Kap. 4) fallen drei adsorbat-induzierte Strukturen A_1 , A_2 und A_3 auf, während B_1 und B_2 von der sauberen Oberfläche stammen. B_1 gibt Übergänge in unbesetzte d-Bänder wieder, wobei der direkte Übergang bei $\theta = 25^\circ$ nicht mehr zu sehen ist. Die Intensität von B_2 ist stark reduziert, seine Strahlungscharakteristik ist gleich

geblieben. Der Oberflächenzustand S_1 ist ganz verschwunden. Um Oberflächen-Umklapp-Prozesse zu identifizieren, wurden die möglichen Volumenübergänge auf der Linie $\bar{S}\bar{Y}$ berechnet, die nun der Linie $\bar{\Gamma}\bar{X}$ entspricht (Fig. 6.7). Die Berechnung der Matrixelemente ergibt, daß nur a' und c' im Experiment zu erwarten sind, abgesehen von Ankopplungs-Wahrscheinlichkeiten.

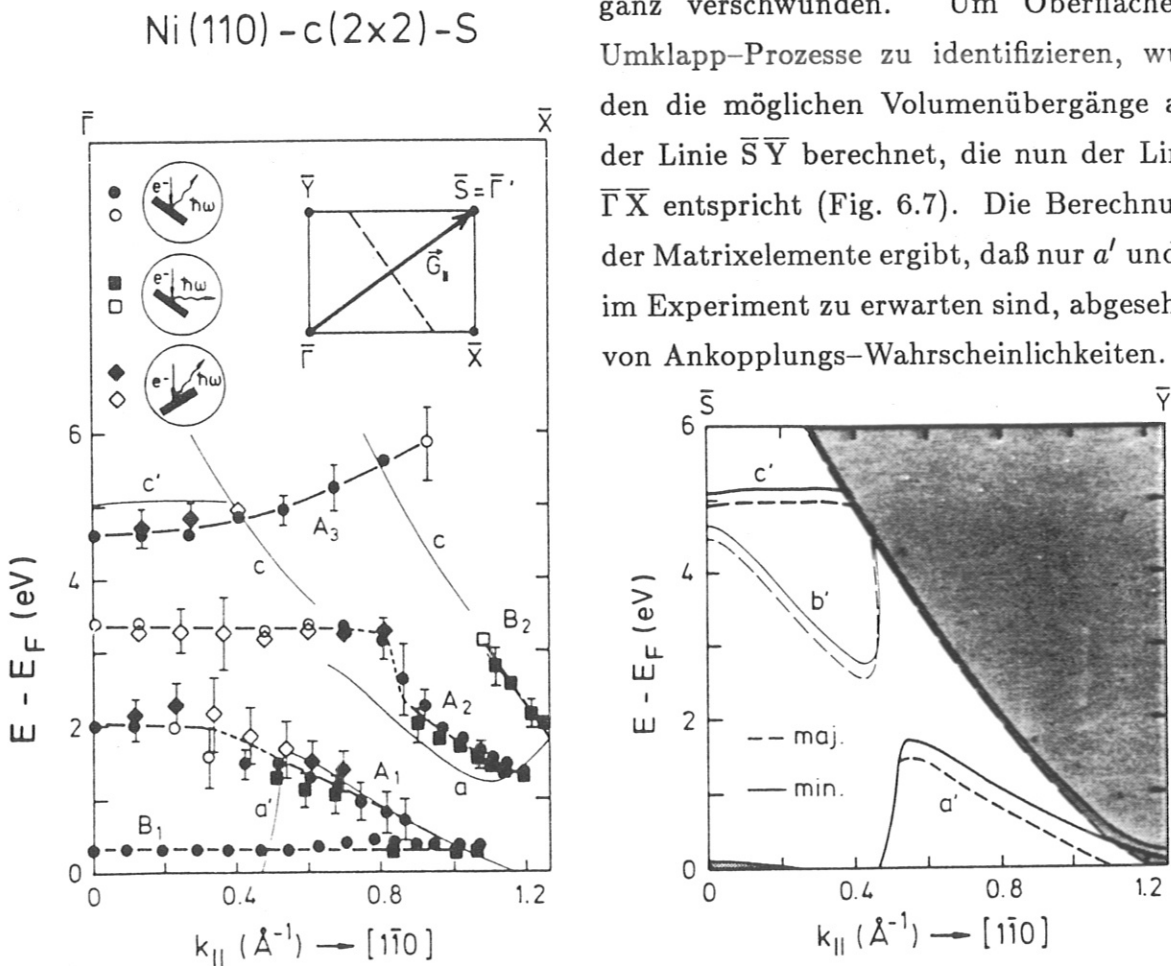


Fig. 6.7: Links: $E(k_{\parallel})$ -Diagramm für Ni(110)-c(2x2)-S. Für Strukturen mit schwacher Intensität in den Spektren wurden leere, für Strukturen mit starker Intensität wurden ausgefüllte Symbole verwendet. Die Linien a und c kennzeichnen Übergänge mit großem Matrixelement für $\hbar\omega = 9.4\text{eV}$ der reinen Oberfläche (vgl. Fig. 4.5). Nach einem Oberflächen-Umklapp mit \vec{G}_{\parallel} liegt \vec{k}_{\parallel} auf der Linie $\bar{S}\bar{Y}$. Die möglichen Übergänge mit \vec{k}_{\parallel} auf der Linie $\bar{S}\bar{Y}$ sind in der Figur rechts für beide Spinrichtungen eingezeichnet, ebenso die Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur. Die Übergänge mit großem Matrixelement a' und c' (rechts durch eine dickere Strichstärke hervorgehoben) sind im linken Teilbild berücksichtigt, hier jedoch spingemittelt.

A_1 hat für $k_{\parallel} < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ nur wenig Intensität und dispergiert nicht. Für $k_{\parallel} > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, wo A_1 durch a' , den Volumenübergang nach Umklapp-Prozeß, beschrieben werden kann, steigt die Intensität, die Dispersion deckt sich mit der von a' . Der Umklapp ist nach Gl. (6.1) energetisch möglich. A_1 verschwindet für $k_{\parallel} > 1 \text{ \AA}^{-1}$ unter E_F . Auch A_2 hat zunächst ($k_{\parallel} < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) kaum Intensität und zeigt keine Dispersion. Für $k_{\parallel} > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ verläuft A_2 bei starkem Intensitätszuwachs etwa parallel zum Volumenübergang a , allerdings ca. 0.5 eV zu höheren Energien hin verschoben (vgl. B_3 in Kap. 4.1). A_2 zeigt auch eine andere Strahlungscharakteristik als B_3 . Während bei B_3 die Dipolachse etwa senkrecht zur Elektronen-Einfallrichtung ausgerichtet ist, liegt sie bei A_2 ungefähr in der Oberfläche. Es fällt auf, daß die Schwerpunkte der Strukturen bei A_1 und A_2 vom Photonen-Nachweiswinkel abhängen. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß mindestens zwei energetisch verschobene Anteile mit unterschiedlicher Dipolachse zu einer Struktur beitragen. Ein Chemisorptions-Modell von *Desinger* (1988) besagt, daß adsorbat-induzierte Bänder, die nicht die reine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung beschreiben, dann Dispersion zeigen, wenn Hybridisierung mit Substratbändern vorliegt. Diese komplizierte Wechselwirkung könnte die Ursache für das Intensitäts- und Dispersionsverhalten von A_1 und A_2 und deren ungewöhnliches Strahlungsverhalten sein. Außerdem ist die Intensität von A_1 und A_2 im Vergleich zu den sehr geschwächten Volumenübergängen B_1 ($\theta = 25^\circ, Z_4 \rightarrow Z_2$) und B_2 sehr groß. A_2 wird deshalb als S-Ni-Hybridband interpretiert, aber auch A_1 ist nicht 'schwefelfrei'; das komplizierte Strahlungsverhalten ist von einem reinen Volumenübergang nach Oberflächen-Umklapp nicht zu erwarten. Vielleicht stimulieren diese Messungen Rechnungen mit dem Einstufenmodell [*Borstel und Thörner* (1988)], um mehr Klarheit über die elektronische Struktur dieses Systems zu bekommen.

Detaillierte Messungen für A_1 und A_2 sind in Fig. 6.8 dargestellt, im linken Teil spingemittelt, rechts spinaufgelöst. Deutlich ist zu sehen, wie A_1 die Fermienergie schneidet. Hat B_1 bei $\theta = 0^\circ$ noch fast ausschließlich Minoritäts-Charakter, so läuft A_1 bei größeren θ mit seinen Minoritäts- und Majoritäts-Anteilen der Fermienergie zu. Aus den spinaufgelösten Messungen für $\theta = 70^\circ$ wird klar, daß B_1 hier nicht nur aus Übergängen in Ni-Minoritäts-d-Bänder besteht. — A_1 und A_2 weisen eine klare Spinabhängigkeit auf. Die Spinaufspaltungen betragen $\Delta E_{ex,A_1} = (240 \pm 30) \text{ meV}$ und $\Delta E_{ex,A_2} = (85 \pm 20) \text{ meV}$. Diese Werte wurden aus den Spektren, in denen A_1 und A_2 gut von übrigen Strukturen getrennt sind, gewonnen ($A_1 : \theta = 25, 30, 35^\circ$; $A_2 : \theta = 55, 70^\circ$). Sie belegen auch für den Fall einer geordneten Schwefel-Adsorbatschicht auf Ni(110) eine starke magnetische Kopplung des Adsorbats an das Substrat. Außerdem wird an Fig. 6.8 die gesteigerte effektive Auflösung deutlich, die bei getrennter Messung

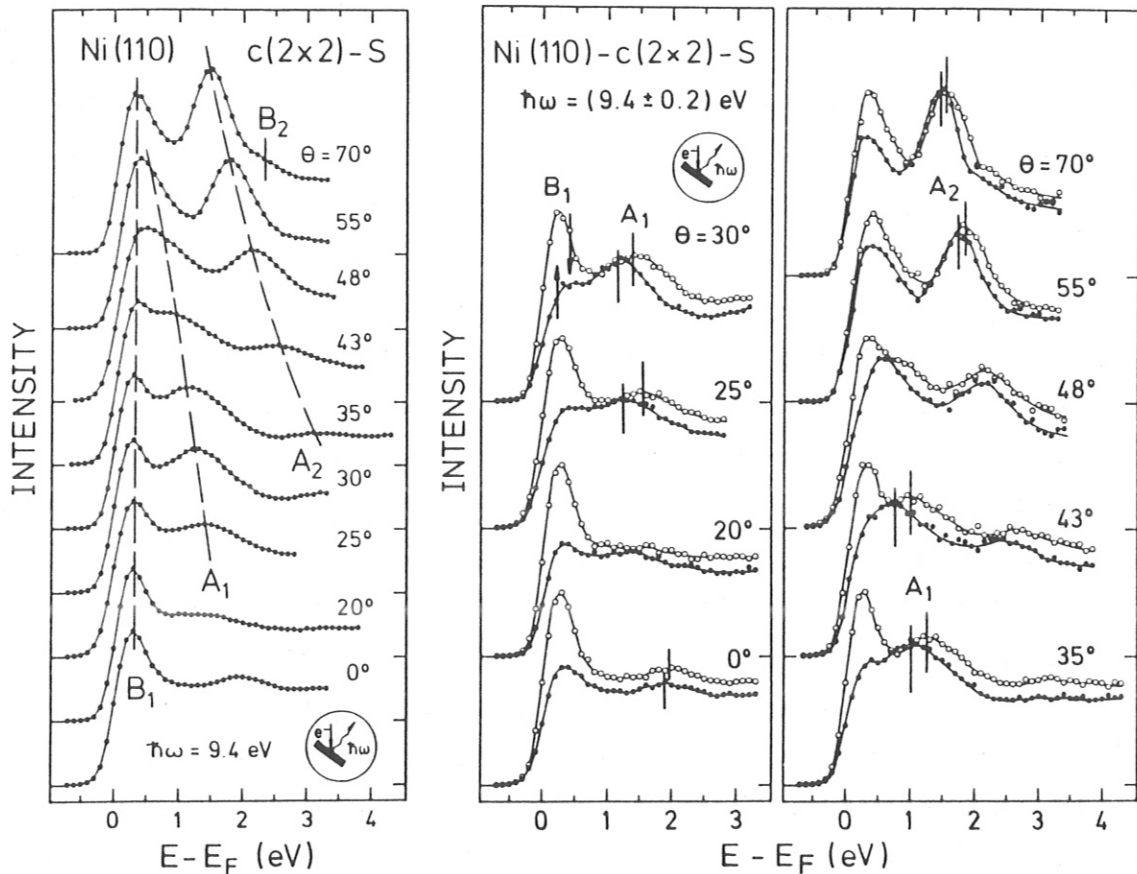


Fig. 6.8: Winkelaufgelöste IPE-Messungen von Ni(110)-c(2x2)-S, links spingemittelt, rechts spinaufgelöst. Die vertikalen Striche kennzeichnen die mit Hilfe eines Fits erhaltenen Peaklagen der Strukturen A_1 und A_2 .

der Spin-Partial-Intensitäten erreicht wird. Die nicht spinaufgelöste Messung für $\theta = 48^\circ$ sieht nahe E_F nur eine breite Struktur. Die spinaufgelöste Messung ermöglicht die Trennung von zwei Minoritäts- und einer Majoritäts-Struktur.

A_3 bei 4.6 eV über E_F , ca. 1 eV unter der Vakuumenergie E_V (die schwefel-induzierte Austrittsenergie-Änderung beträgt $\Delta\Phi = 0.59$ eV [Becker und Hagstrum (1972)]), hat bei $\theta = 0^\circ$ die größte Intensität und die geringste energetische Breite. Messungen mit unterschiedlicher experimenteller Auflösung in Fig. 6.9 zeigen, daß A_3 jeweils die Apparatefunktion wiedergibt. Den Zustand kennzeichnet Freie-Elektronen-Dispersion mit einer effektiven Masse von $m^*/m \approx 2.5$. Spinaufgelöste Messungen (Fig. 6.9) ergeben als Austauschspaltung den geringen Wert von $\Delta E_{ex,A_3} = (40 \pm 20)$ meV. A_3 kann durch keinen Umklapp-Prozeß beschrieben werden. Handelt es sich hier um einen Adsorbat-Zustand, der an der Bindung kaum beteiligt ist und daher nur wenig Dispersion und eine geringe Austauschspaltung hat? Mit einer Halbwertsbreite $\text{FWHM} \leq 450$ meV bei $E - E_F = 4.6$ eV wäre er überraschend scharf. Oder handelt es sich um eine Art bildkraft-induzierten Oberflächenzustand (\rightarrow Kap. 4.2.)? Die Dispersion, das Intensitäts-Verhalten, die energetische Lage etwa

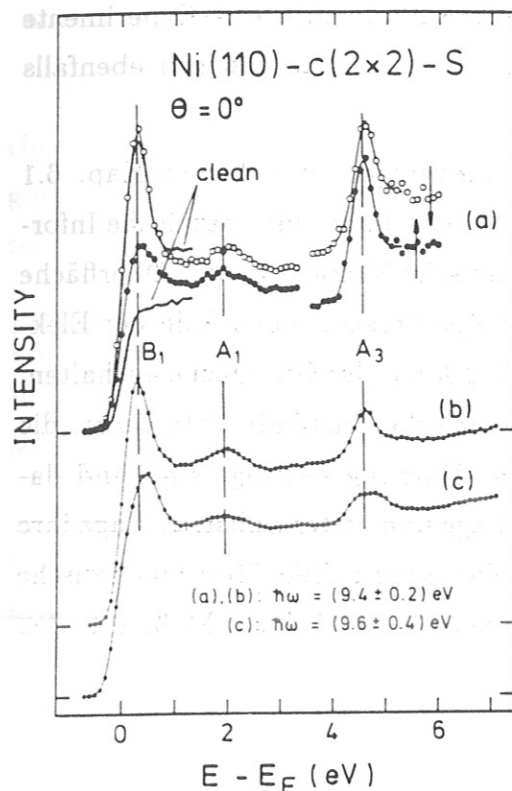


Fig. 6.9: IPE-Messung von Ni(110)-c(2x2)-S, $\theta = 0^\circ$. (a) zeigt eine spinaufgelöste Messung, (b) und (c) sind spin-gemittelte Messungen mit unterschiedlicher Energieauflösung.

Betrachtet man B_1 in Fig. 6.9 im Vergleich zum Spektrum der reinen Oberfläche, so wird ein Ansteigen der Majoritäts-Intensität deutlich. Diese Intensitätszunahme geht jedoch nicht nur auf Kosten der Minoritäts-Intensität, was ein zusätzliches adsorbat-induziertes Anwachsen der Intensität in beiden Spinkanälen anzeigt.

Insgesamt belegen die Messungen an Ni(110)-c(2x2)-S, wie schon im Fall von Ni(110)-(2x1)-O, eine starke magnetische Kopplung des Adsorbats an das ferromagnetische Substrat. Als Beweis dienen die Austauschspaltungen von Bändern, die dem Adsorbat zugeordnet werden können. Da das Adsorbat die Oberfläche markiert, können magnetisch tote Schichten an der Oberfläche für die betrachteten Systeme ausgeschlossen werden. Einen Hinweis auf eine Reduktion der magnetischen Momente finden wir in unseren Messungen lediglich in der Abnahme der Asymmetrie im Untergrund der IPE-Spektren bei Sauerstoff- (Fig. 6.3 und 6.5) und Schwefel-Adsorption (Fig. 6.9), für die allerdings auch Austausch-Streuprozesse verantwortlich sein können. Die magnetischen Momente verschwinden bei Adsorption jedoch keineswegs, vielmehr vermitteln sie den Adatomen selbst noch ein ihnen gleichgerichtetes magnetisches Moment. — Inzwischen

1 eV unter E_V und die Halbwertsbreite sind damit vereinbar. Auch das geringe $\Delta E_{ex,A_3}$ paßt hierzu, da die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Bildkraftzustand einige Å vor der Oberfläche ist. Aber wo ist die Energielücke? Auf der reinen Oberfläche ist der Bildkraftzustand für kleine k_{\parallel} -Werte nicht klar zu sehen, weil keine Energielücke in der projizierten Volumen-Bandstruktur existiert. Wurde durch das Adsorbat die elektronische Struktur an der Oberfläche derart verändert, daß ein Eindringen der Elektronen in den Kristall bei diesen \vec{k} -Werten verhindert wird? Ob Adsorbat-Zustand oder bildkraft-induzierter Oberflächenzustand, ein Oberflächenzustand ist A_3 in jedem Fall. Dies wird auch von IPE-Messungen mit variabler Photonenenergie bestätigt; A_3 zeigt keine Dispersion bei Variation von \vec{k}_{\perp} [Desinger (1988)].

Auch im System Ni(110)-c(2x2)-S gibt es Hinweise für Austausch-Streuprozesse. Betrachtet

wurden von *Schönhense und Mitarbeitern* spinaufgelöste Photoemissions-Experimente an den Adsorbatsystemen Fe(110)+O, S begonnen. Erste Resultate zeigen ebenfalls Spinaufspaltungen für Adsorbatbänder.

Der scheinbare Widerspruch zwischen unseren Messungen und den in Kap. 6.1 erwähnten Arbeiten liegt daran begründet, daß jede Meßmethode eine spezifische Information liefert, die jedoch nur indirekt über das magnetische Moment an der Oberfläche Auskunft gibt. So mißt z.B. die Elektronen-Einfang-Spektroskopie den Spin der Elektronen aus dem Energiebereich nahe E_F , die sich 1 bis 2 Å vor der Oberfläche aufhalten. Mit IPE hingegen werden adsorbat-induzierte elektronische Zustände untersucht, die an der Adsorbat-Adsorbat- oder Adsorbat-Substrat-Bindung beteiligt sind und daher in der Adsorbatschicht oder zwischen Adsorbat-Lage und erster Substrat-Lage ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Ein vollständiges Bild über magnetische Phänomene an Oberflächen kann erst durch den Vergleich verschiedener Meßmethoden erhalten werden.

7. Zusammenfassung

Spinaufgelöste Elektronen-Spektroskopien ermöglichen die experimentelle Untersuchung der austausch-aufgespaltenen Majoritäts- und Minoritäts-Bänder in Ferromagneten. Sie können wertvolle Beiträge liefern zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern und ihrer Oberflächen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die unbesetzten elektronischen Zustände der Ni(110)-Oberfläche mit spin- und winkelaufgelöster Inverser Photoemission untersucht. Das Experiment verfügt zusätzlich über die Möglichkeit des winkelselektiven Photonennachweises.

Die große Spinasymmetrie eines direkten Übergangs in ein unbesetztes d-Band wurde als Magnetisierungs-Detektor benutzt, um das Hystereseverhalten der Oberfläche kennenzulernen. Es wurde untersucht, wie die Koerzitivfeldstärke von geometrischer Ordnung und Adsorption an der Oberfläche beeinflusst wird. Die saubere, geordnete Oberfläche und geordnete Überstrukturen zeigen die gleiche Koerzitivfeldstärke, während die Oberfläche, die durch Ionenbeschuß oder ungeordnete Adsorption gestört ist, eine um etwa 10 % kleinere Koerzitivfeldstärke aufweist. Dies deutet darauf hin, daß die Koerzitivfeldstärke durch Keimbildungseffekte an der Oberfläche beeinflusst wird.

Spinaufgelöste Messungen zur elektronischen Struktur der Ni(110)-Oberfläche zeigen Strahlungsübergänge in d-Bänder, in sp-artige Bänder und Oberflächenzustände. Neben dem reinen Minoritäts-Charakter der leeren d-Bänder wurde eine Spinaufspaltung von (140 ± 20) meV für einen Übergang zwischen sp-artigen Bändern nachgewiesen. Für einen kristall-induzierten Oberflächenzustand beträgt die gemessene Austauschspaltung (170 ± 30) meV. Dieses Ergebnis schließt magnetisch tote Schichten an der reinen Ni(110)-Oberfläche aus. Aus dem Intensitäts- und Dispersionsverhalten sowie der Strahlungscharakteristik der Übergänge, die mit Hilfe des winkelselektiven Photonennachweises vermessen wurde, konnten detaillierte Informationen über die am Übergang beteiligten Bänder gewonnen werden. Es wurde gute Übereinstimmung mit neueren Bandstrukturrechnungen gefunden.

Dem Temperaturverhalten der für den Magnetismus verantwortlichen d-Bänder galt ein besonderes Interesse, sagen doch die verschiedenen Modelle zur Beschreibung des Ferromagnetismus Unterschiedliches voraus. Die Messungen hierzu ergaben folgendes Resultat: Die Austauschspaltung des d-Bandes der Symmetrie Z_2 nimmt bei Temperaturerhöhung ab und verschwindet bei Erreichen der Curie-Temperatur. Dieses qualitativ stoner-artige Verhalten eines 'magnetischen' Bandes, bei dem nur die Majoritäts-Zustände besetzt sind, widerspricht der Vorhersage der Lokalen-Band-Theorie,

mit der die bisherigen Meßergebnisse der spinaufgelösten Photoemission für die besetzten Bänder beschrieben werden konnten. Von theoretischer Seite werden derzeit Rechnungen zum Hubbard-Modell im Vielteilchenformalismus durchgeführt, die sich mit dieser Problematik beschäftigen.

Weitere interessante Ergebnisse wurden erzielt zum Fragenkomplex 'Oberflächenmagnetismus und Chemisorption': Wie ändern sich die magnetischen Eigenschaften einer Oberfläche durch die Adsorption von unmagnetischen Fremdatomen? Das allgemeine Ergebnis bisheriger Arbeiten anderer Autoren war eine starke, durch die Adsorption bedingte Reduktion der magnetischen Momente an der Oberfläche. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit für die Chemisorptions-Systeme Ni(110)-(2x1)-O und Ni(110)-c(2x2)-S zeigen eine starke ferromagnetische Kopplung des Adsorbats an das Substrat. Als Beweis dient die Austauschspaltung von Bändern, die dem Adsorbat zugeordnet werden können. Für ein sauerstoff-induziertes Band in Ni(110)-(2x1)-O wird ein Wert von (80 ± 20) meV, für schwefel-induzierte Bänder in Ni(110)-c(2x2)-S Werte zwischen 40 und 240 meV für die Austauschspaltung gemessen. Magnetisch tote Schichten, die durch das Adsorbat hervorgerufen werden, können damit für die untersuchten Systeme ausgeschlossen werden.

Die Vielfalt und der Informationsgehalt der Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit über die magnetischen Eigenschaften der Ni(110)-Oberfläche gewonnen wurden, dokumentiert die Bedeutung der noch jungen Meßtechnik der spinaufgelösten Inversen Photoemission auf dem Gebiet des Magnetismus. Manche Ergebnisse überraschten, manche entsprachen der Erwartung (welcher?). Dies ist kennzeichnend für das Gebiet des Ferromagnetismus, das in weiten Bereichen noch kontrovers diskutiert wird und bis heute keineswegs als verstanden betrachtet werden kann. Vielleicht können die Ergebnisse dieser Arbeit ein paar Mosaiksteinchen zu dem Bild des Ferromagnetismus hinzufügen, mit dem man dieses Phänomen der Natur zu beschreiben versucht.

Literaturverzeichnis

- Abraham D. L., Hopster H.,
(1987), Phys. Rev. Lett. **58**, 1352
- Allenspach R., Taborelli M., Landolt M.,
(1985), Phys. Rev. Lett. **55**, 2599
- Allenspach R., Taborelli M., Landolt M., Siegmann H. C.,
(1986), Phys. Rev. Lett. **56**, 953
- Altmann W., Donath M., Dose V., Goldmann A.,
(1985a), Solid State Commun. **53**, 209
- Altmann W., Desinger K., Donath M., Dose V., Goldmann A., Scheidt H.,
(1985b), Surf. Sci. **151**, L185
- Anderson J., Lapeyre G. J.,
(1976), Phys. Rev. Lett. **36**, 376
- Baró A. M., Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Stoll E., Baratoff A., Salvan F.,
(1984), Phys. Rev. Lett. **52**, 1304
- Becker G. E., Hagstrum H. D.,
(1972), Surf. Sci. **30**, 505
- Bergmann-Schaefer,
(1981), *Lehrbuch der Experimentalphysik*,
Band IV, *Aufbau der Materie*, Teil 1, 2. Aufl.,
(Walter de Gruyter, Berlin)
- Bergmann-Schaefer,
(1987), *Lehrbuch der Experimentalphysik*,
Band II, *Elektrizität und Magnetismus*, 7. Aufl.,
(Walter de Gruyter, Berlin)
- Borstel G., Thörner G., Donath M., Dose V., Goldmann A.,
(1985), Solid State Commun. **55**, 469
- Borstel G., Thörner G.,
(1988), Surf. Sci. Rep. **8**, 1
- Brackmann R. T., Fite W. L., Hagen K. E.,
(1958), Rev. Sci. Instrum. **29**, 125
- Cao P.-L., Ellis D. E., Freeman A. J.,
(1982), Phys. Rev. B **25**, 2124
- Capellmann H.,
(1979), Z. Phys. B **34**, 29
- Cardona M., Ley L., Eds.,
(1978), *Photoemission in Solids, Part I and II*,
Topics in Applied Physics, Vol. 26 and 27,
(Springer, Berlin)
- Celotta R. J., Pierce D. T., Wang G.-C., Bader S. D., Felcher G. P.,
(1979), Phys. Rev. Lett. **43**, 728
- Chen C. T., Smith N. V.,
(1987), Phys. Rev. B **35**, 5407
- Clauberg R.,
(1983), Phys. Rev. B **28**, 2561
- Clauberg R., Haines E. M., Feder R.,
(1985), Z. Phys. B **62**, 31
- Clauberg R., Frank K. H., Nicholls J. M., Reihl B.,
(1987), Surf. Sci. **189/190**, 44
- Courths R., Hufner S.,
(1984), Phys. Rep. **112**, 53

- Courths R., Cord B., Wern H., Saalfeld H., Hübner S.,
(1987), *Solid State Commun.* **63**, 619
- Denninger G., Dose V., Scheidt H.,
(1979), *Appl. Phys.* **18**, 375
- Desinger K., Dose V., Glöbl M., Scheidt H.,
(1984), *Solid State Commun.* **49**, 479
- Desinger K., Dose V., Goldmann A., Jacob W., Scheidt H.,
(1985), *Surf. Sci.* **154**, 695
- Desinger K., Altmann W., Dose V.,
(1988), *Surf. Sci.* **201**, L491
- Desinger K.,
(1988), Persönliche Mitteilung
- Donath M.,
(1984), Diplomarbeit, Universität Würzburg
- Donath M., Glöbl M., Senftinger B., Dose V.,
(1986), *Solid State Commun.* **60**, 237
- Dose V.,
(1977), *Appl. Phys.* **14**, 117
- Dose V., Reusing G.,
(1980), *Appl. Phys.* **23**, 131
- Dose V.,
(1983), *Progr. Surf. Sci.* **13**, 225
- Dose V., Glöbl M., Scheidt H.,
(1983), *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1115
- Dose V.,
(1984), *J. Chem. Phys.* **88**, 1681
- Dose V., Altmann W., Goldmann A., Kolac U., Rogozik J.,
(1984), *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1919
- Dose V.,
(1985), *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337
- Dose V., Fauster Th., Schneider R.,
(1986), *Appl. Phys. A* **40**, 203
- Drouhin H.-J., Hermann C., Lampel G.,
(1985), *Phys. Rev. B* **31**, 3859 und 3872
- Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.,
(1978), *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1514
- Eastman D. E., Himpsel F. J., Knapp J. A.,
(1980), *Phys. Rev. Lett.* **44**, 95
- Eberhardt W., Himpsel F. J.,
(1980), *Phys. Rev. B* **21**, 5572
- Eberhardt W., Plummer E. W.,
(1980), *Phys. Rev. B* **21**, 3245
- Eberhardt W., Plummer E. W., Horn K., Erskine J.,
(1980), *Phys. Rev. Lett.* **45**, 273
- Eberhardt W., Himpsel F. J.,
(1981), *Phys. Rev. B* **23**, 5560
- Eckardt H., Fritsche L.,
(1987), *J. Phys. F* **17**, 925
- Eichner S., Rau C., Sizmann R.,
(1977), *J. Magn. Magn. Mat.* **6**, 208
- Elmers H. J., Gradmann U.,
(1988), *Surf. Sci.* **193**, 94

- Ertl G., Küppers J.,
 (1985), *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd Ed.,
 (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim)
- Fauster Th., Dürr H., Hartwig D.,
 (1986), *Surf. Sci.* **178**, 657
- Fauster Th., Dose V.,
 (1986), in: *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI*, p. 483,
 Vanselow R., Howe R., Eds.,
 (Springer, Berlin)
- Fauster Th., Schneider R., Dürr H.,
 (1988), Persönliche Mitteilung
- Feder R., Rodriguez A.,
 (1984), *Solid State Commun.* **50**, 1033
- Feder R., Hopster H.,
 (1985), *Solid State Commun.* **55**, 1043
- Feder R., Ed.,
 (1985), *Polarized Electrons in Surface Physics*,
 Advanced Series in Surface Science,
 (World Scientific, Singapore)
- Feibelman P. J.,
 (1974), *Surf. Sci.* **46**, 558
- Feigerle C. S., Pierce D. T., Seiler A., Celotta R. J.,
 (1984), *Appl. Phys. Lett.* **44**, 866
- Feigerle C. S., Seiler A., Peña J. L., Celotta R. J., Pierce D. T.,
 (1985), *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1487
- Feigerle C. S., Seiler A., Peña J. L., Celotta R. J., Pierce D. T.,
 (1986), *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2207
- Feuerbacher B., Fitton B., Willis R. F., Eds.,
 (1978), *Photoemission and the Electronic Structure of Surfaces*,
 (Wiley, New York)
- Frey H., Grüter O., Krause D., Schwink Ch.,
 (1965), *Z. angew. Phys.* **18**, 461
- Garett R. F., Smith N. V.,
 (1986), *Phys. Rev. B* **33**, 3740
- Gay J. G., Richter R.,
 (1986), *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2728
- Geipel G., Nolting W.,
 (1988), *Phys. Rev. B* **38**, 2608
- Giesen K., Hage F., Himpel F. J., Riess H. J., Steinmann W.,
 (1985), *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300
- Giesen K., Hage F., Himpel F. J., Riess H. J., Steinmann W.,
 (1986), *Phys. Rev. B* **33**, 5241
- Glöbl M.,
 (1985), Dissertation, Universität Würzburg
- Göpel W.,
 (1979), *Surf. Sci.* **85**, 400
- Goldmann A.,
 (1982), *Vakuum-Technik* **31**, 204
- Goldmann A., Rodriguez A., Feder R.,
 (1983), *Solid State Commun.* **45**, 449
- Goldmann A., Donath M., Altmann W., Dose V.,
 (1985a), *Phys. Rev. B* **32**, 837
- Goldmann A., Dose V., Borstel G.,
 (1985b), *Phys. Rev. B* **32**, 1971

- Haines E. M., Clauberg R., Feder R.,
(1985a), Phys. Rev. Lett. **54**, 932
- Haines E. M., Heine V., Ziegler A.,
(1985b), J. Phys. F **15**, 661
- Heimann P., Hermanson J., Miosga H., Neddermeyer H.,
(1979), Surf. Sci. **85**, 263
- Heimann P., Himpsel F. J., Eastman D. E.,
(1981), Solid State Commun. **39**, 219
- Hellmiß G.,
(1969), Z. angew. Phys. **26**, 63
- Hellmiß G.,
(1970), Wissenschaftl. Ber. AEG-TELEFUNKEN **43**, 77
- Helman J. S., Siegmann H. C.,
(1973), Solid State Commun. **13**, 891
- Himpsel F. J., Knapp J. A., Eastman D. E.,
(1979), Phys. Rev. B **19**, 2919
- Himpsel F. J.,
(1980), Appl. Optics **19**, 3964
- Himpsel F. J.,
(1983), Advan. Phys. **32**, 1
- Himpsel F. J., Fauster Th.,
(1984), J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 815
- Himpsel F. J.,
(1986), Comments Cond. Mat. Phys. **12**, 199
- Holloway P. H.,
(1981), J. Vac. Sci. Technol. **18**, 653
- Hopster H., Raue R., Güntherodt G., Kisker E., Clauberg R., Campagna M.,
(1983), Phys. Rev. Lett. **51**, 829
- Huang H., Hermanson J.,
(1985), Phys. Rev. B **32**, 6312
- Hubbard J.,
(1981), Phys. Rev. B **23**, 5974
- Hüfner S., Bona G. L., Meier F., Pescia D.,
(1984), Solid State Commun. **51**, 163
- Jacob W., Dose V., Goldmann A.,
(1986), Appl. Phys. A **41**, 145
- Jacobi K., Graham G. W., Rhodin T. N.,
(1982), J. Vac. Sci. Technol. **20**, 878
- Jelitto R. J., Ziegler A.,
(1983), Phys. Bl. **39**, 95
- Kane E. O.,
(1964), Phys. Rev. Lett. **12**, 97
- Kasai H., Okiji A., Yoshimori A.,
(1983), J. Magn. Magn. Mat. **35**, 22
- Kessler J.,
(1985), *Polarized Electrons*,
Springer Series on Atoms and Plasmas, Vol. 1, 2nd Ed.,
(Springer, Berlin)
- Keyser U., Schärpf O., Schwink Ch.,
(1975), Physica **80B**, 389
- Keyser U.,
(1977), Dissertation, Technische Universität Braunschweig

- Kirschner J., Oepen H. P., Ibach H.,
(1983), Appl. Phys. A **30**, 177
- Kirschner J., Glöbl M., Dose V., Scheidt H.,
(1984a), Phys. Rev. Lett. **53**, 612
- Kirschner J., Rebenstorff D., Ibach H.,
(1984b), Phys. Rev. Lett. **53**, 698
- Kirschner J.,
(1985), *Polarized Electrons at Surfaces*,
Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 106,
(Springer, Berlin)
- Kisker E., Schröder K., Gudat W., Campagna M.,
(1985a), Phys. Rev. B **31**, 329
- Kisker E., Clauberg R., Gudat W.,
(1985b), Z. Phys. B **61**, 453
- Kittel Ch.,
(1949), Rev. Mod. Phys. **21**, 541
- Klebanoff L. E., Jones R. K., Pierce D. T., Celotta R. J.,
(1987), Phys. Rev. B **36**, 7849
- Knapp J. A., Himpsel F. J., Williams A. R., Eastman D. E.,
(1979), Phys. Rev. B **19**, 2844
- Kolac U., Fauster Th., Dose V., Altmann W.,
(1985), Solid State Commun. **54**, 791
- Kolac U., Donath M., Ertl K., Liebl H., Dose V.,
(1988), Rev. Sci. Instrum. **59**, 1933
- Kolac U.,
(1988), Dissertation, Universität Würzburg
- Korenman V., Prange R. E.,
(1980), Phys. Rev. Lett. **44**, 1291
- Korenman V., Prange R. E.,
(1984), Phys. Rev. Lett. **53**, 186
- Kranz J., Hubert A.,
(1963), Z. angew. Phys. **15**, 220
- Landolt M., Campagna M.,
(1977), Phys. Rev. Lett. **39**, 568
- Landolt M.,
(1986), Appl. Phys. A **41**, 83
- Liebsch A.,
(1979), Phys. Rev. Lett. **43**, 1431
- Maetz C. J., Gerhardt U., Dietz E., Ziegler A., Jelitto R. J.,
(1982), Phys. Rev. Lett. **48**, 1686
- May J. W., Germer L. H.,
(1968), Surf. Sci. **11**, 443
- Meier F., Pescia D., Baumberger M.,
(1982), Phys. Rev. Lett. **49**, 747
- Niehus H., Comsa G.,
(1985), Surf. Sci. **151**, L171
- Nolting W.,
(1986), *Quantentheorie des Magnetismus 1, 2*,
(Teubner, Stuttgart)
- Nolting W., Borgiel W.,
(1988), zur Veröffentlichung vorgesehen

- Pendry J. B.,
(1980), Phys. Rev. Lett. **45**, 1356
- Pendry J. B.,
(1981), J. Phys. C **14**, 1381
- Pierce D. T., Meier F.,
(1976), Phys. Rev. B **13**, 5484
- Pierce D. T., Celotta R. J., Wang G.-C., Unertl W. N., Galejs A., Kuyatt C. E.,
Mielczarek S. R.,
(1980), Rev. Sci. Instrum. **51**, 478
- Planck M.,
(1937), aus einem Vortrag zum Thema: *Religion und Naturwissenschaft*,
in: Hartmann H., *Max Planck als Mensch und Denker*,
Verlag Karl Siegismund, Berlin (1938)
- Plummer E. W., Eberhardt W.,
(1982), Advan. Chem. Phys. **49**, 533
- Mc Rae E. G.,
(1979), Rev. Mod. Phys. **51**, 541
- Raue R., Hopster H., Clauberg R.,
(1983), Phys. Rev. Lett. **50**, 1623
- Raue R., Hopster H., Clauberg R.,
(1984), Z. Phys. B **54**, 121
- Rave W., Schäfer R., Hubert A.,
(1987), J. Magn. Magn. Mat. **65**, 7
- Reihl B., Erbudak M., Campbell D. M.,
(1979), Phys. Rev. B **19**, 6358
- Reihl B.,
(1985), Surf. Sci. **162**, 1
- Reihl B., Frank K. H., Otto A.,
(1986), Z. Phys. B **62**, 473
- Ritter E.,
(1987), Dissertation, Universität München
- Rodriguez A., Krewer J. W., Feder R.,
(1987), Solid State Commun. **63**, 341
- Röntgen W. C.,
(1895), Sitz. Ber. Med. Phys. Ges. Würzburg, 137
- Scheidt H., Glöbl M., Dose V., Kirschner J.,
(1983), Phys. Rev. Lett. **51**, 1688
- Schmidt F., Rave W., Hubert A.,
(1985), IEEE Trans. Magn. **MAG-21**, 1596
- Schmitt W., Hopster H., Güntherodt G.,
(1985), Phys. Rev. B **31**, 4035
- Schmitt W., Kämper K.-P., Güntherodt G.,
(1987), Phys. Rev. B **36**, 3763
- Schönhense G.,
(1986), Appl. Phys. A **41**, 39
- Schönhense G.,
(1987), Persönliche Mitteilung
- Schönhense G., Donath M., Kolac U., Dose V.,
(1988), Surf. Sci. **206**, L888
- Schwink Ch., Spreen H.,
(1965), Phys. Stat. Sol. **10**, 57
- Schwink Ch., Grüter O.,
(1967), Phys. Stat. Sol. **19**, 217

- Seiler A., Feigerle C. S., Peña J. L., Celotta R. J., Pierce D. T.,
(1985), *Phys. Rev. B* **32**, 7776
- Siegmann H. C., Bagus P. S., Kay E.,
(1988), *Z. Phys. B* **69**, 485
- Smith N. V., Mattheiss L. F.,
(1974), *Phys. Rev. B* **9**, 1341
- Smith N. V., Woodruff D. P.,
(1982), *Phys. Rev. B* **25**, 3400
- Smith N. V.,
(1985), *Appl. Surf. Sci.* **22/23**, 349
- Spreen H.,
(1967), *Phys. Stat. Sol.* **24**, 413
- Straub D., Himpsel F. J.,
(1984), *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1922
- Straub D., Himpsel F. J.,
(1986), *Phys. Rev. B* **33**, 2256
- Taylor T. N., Estrup P. J.,
(1973), *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 26
- Tebble R. S., Craik D. J.,
(1969), *Magnetic Materials*,
(Wiley, London)
- Thörner G., Borstel G.,
(1986), *Appl. Phys. A* **41**, 99
- Unguris J., Seiler A., Celotta R. J., Pierce D. T., Johnson P. D., Smith N. V.,
(1982), *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1047
- Unguris J., Pierce D. T., Celotta R. J.,
(1984), *Phys. Rev. B* **29**, 1381
- Usami K., Moriya T.,
(1980), *Solid State Commun.* **36**, 619
- Weaver J. H., Krafka C., Lynch D. W., Koch E. E.,
(1981), Internal Report, DESY F41, HASYLAB 81/01
- Weinert M., Davenport J. W.,
(1985), *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1547
- Westphal D., Goldmann A.,
(1983), *Surf. Sci.* **126**, 253
- Williams H. J., Shockley W.,
(1949), *Phys. Rev.* **75**, 178
- Williams H. J., Walker J. G.,
(1952), *Phys. Rev.* **83**, 634
- Whitaker M. A. B.,
(1978), *J. Phys. C* **11**, L151
- Woodruff D. P., Smith N. V., Johnson P. D., Royer W. A.,
(1982), *Phys. Rev. B* **26**, 2943
- Württemberg J.,
(1987), Dissertation, Universität Frankfurt (Main)
- Yamamoto M., Iwata T.,
(1951), *Phys. Rev.* **81**, 887
- Ziegler A.,
(1982), *Phys. Rev. Lett.* **48**, 695
- Ziegler A.,
(1988), Intern. Conf. on Magnetism, Paris

Danksagungen

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. V. Dose durchgeführt, anfänglich am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, später am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik (IPP) in Garching. Sie wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Planck-Gesellschaft gefördert; dafür danke ich herzlich.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *besonders herzlich bei Prof. Dr. V. Dose für die hochinteressante Themenstellung, sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit und so manche Anregung.*
- *bei Dr. U. Kolac für die freundschaftliche, sich ergänzende Zusammenarbeit beim Aufbau der Apparatur während der Zeit seiner Doktorarbeit; ohne ihn gäbe es die Apparatur in der heutigen, bedienungsfreundlichen Form sicherlich nicht.*
- *bei Dr. K. Ertl für seine geradezu unbegrenzte Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, die das Einleben am IPP leicht machte und die Atmosphäre im Labor in positiver Weise mitbestimmte.*
- *bei Dr. M. Glöbl und Dr. A. Richard für ihren Beitrag zur Planung des Experiments, bei B. Senftinger für die gute Zusammenarbeit beim Aufbau von 'SABINE' während seiner Diplomarbeit und bei Dr. H. Liebl für die Berechnung der Elektronen-Transfer-Optik, deren hervorragende Eigenschaften vielerorts anerkennendes Staunen hervorrufen.*
- *bei Dr. Th. Fauster, der durch seine 'Combined-Interpolation-Scheme'-Rechnung für die Bandstruktur von Nickel die Interpretation der Messungen erheblich erleichterte, und bei H. Dürr für seine Hilfe beim 'Umklappen' der Bandstruktur.*
- *bei Prof. Dr. G. Schönhense (Universität Bielefeld) für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit in den ergebnisreichen 4 Wochen seines Gastaufenthaltes am IPP im August 1987.*
- *bei Prof. Dr. W. Nolting für die Einführung in die Quantentheorie des Magnetismus und seine von der Außentemperatur unabhängige Diskussionsbereitschaft zu Fragen der Temperaturabhängigkeit magnetischer Eigenschaften.*
- *bei Prof. Dr. M. Campagna für die Dauer-Leihgabe des hervorragenden Nickel-Fensterrahmen-Einkristalls.*
- *bei Prof. Dr. A. Hubert und R. Schäfer (Universität Erlangen) für die Möglichkeit, mit Hilfe ihres Kerr-Mikroskops die Domänenstruktur unserer Probe kennenzulernen.*

- bei allen Mitarbeitern der Abteilung 'Oberflächenphysik' — den 'Garchingern' und den 'Würzburgern' — für das gute Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft — nicht nur beim Nachfüllen von flüssigem Stickstoff, um mir ein paar Stunden Schlaf zu ermöglichen während der Messungen rund um die Uhr; hier sei besonders Dr. W. Jacob erwähnt, der mich auch mit dem Textverarbeitungssystem vertraut machte.
- bei all denen, die mir durch Diskussionen im Hause, bei Besuchen, in Telefongesprächen oder auf Konferenzen weiterhalfen; ihre Namen seien hier in alphabetischer Reihenfolge genannt: E. Bertel, M. Erbudak, E. L. Garwin, A. Goldmann, M. Landolt, F. Meier, N. Müller, H. P. Oepen, D. T. Pierce, O. Schärpf, H. C. Siegmann, G. Thörner.
- bei G. Nagleder für seine fachkundige Unterstützung in technischen Fragen; bei ihm ist die Apparatur in guten Händen.
- bei Frl. L. Hirschinger für ihre Hilfe beim Erstellen komplizierter Zeichnungen, bei denen meine 'Zeichenkünste' an ihre Grenzen stießen.
- bei den Mitarbeitern der Werkstätten des Physikalischen Instituts der Universität Würzburg und des IPP für so manchen Dienst.