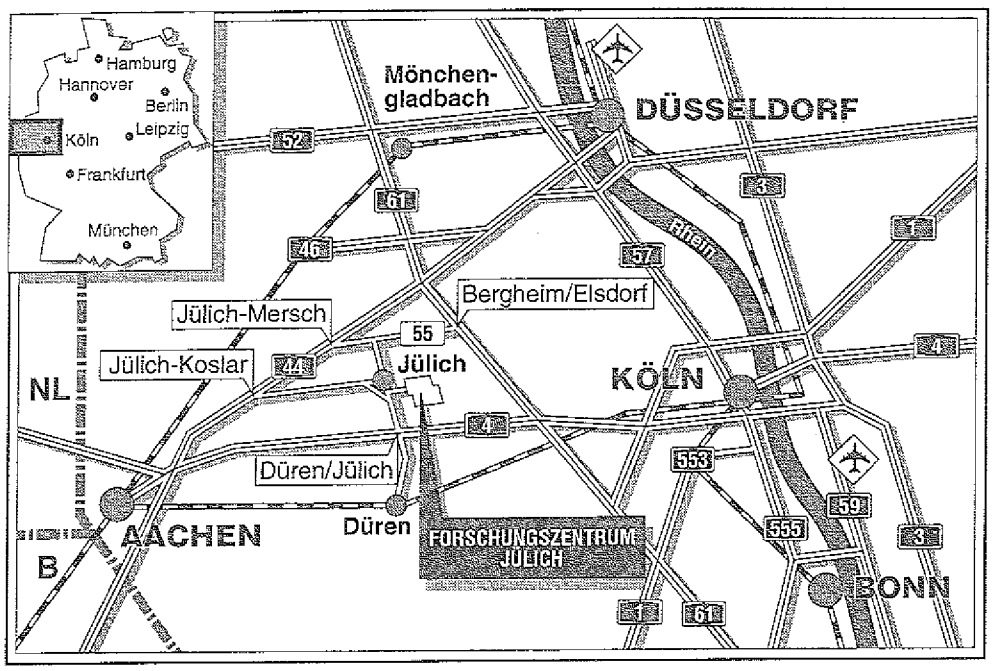
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Spinaufgelöste Photoemission an ultradünnen ferromagnetischen Filmen

Torsten Kachel



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2556
ISSN 0366-0885
Institut für Festkörperforschung Jül-2556
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Spinaufgelöste Photoemission an ultradünnen ferromagnetischen Filmen

Torsten Kachel

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Untersuchung ultradünner magnetischer Schichten nimmt in den letzten Jahren einen immer breiteren Raum innerhalb der Festkörperphysik ein. Das generelle Interesse beruht vor allem auf der Änderung der physikalischen Eigenschaften magnetischer Festkörper mit der Dimensionalität der Systeme. Eine technische Anwendung finden solche Forschungen zum Beispiel im Bereich der Miniaturisierung magnetischer Datenspeicher. Die Reduktion der Dimension hat häufig weitreichende Auswirkungen auf die magnetischen Momente, die Curietemperaturen und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung. Dies gilt sowohl für Oberflächen von magnetischen Festkörpern als auch für magnetische ultradünne Schichten, wenn auch nicht notwendig in identischer Weise. Der augenscheinlichste Unterschied zwischen drei- und zweidimensionalen Systemen ist die geänderte chemische Umgebung, insbesondere die reduzierte mittlere Koordinationszahl der einzelnen Atome.

Die Untersuchung solcher ultradünnen Schichten setzt Methoden mit sehr hoher Oberflächensensitivität voraus. Hier können weger ihrer geringen Eindring- und Austrittstiefen Elektronen zur Messung verwendet werden. Es ist bereits vielfach gezeigt worden, daß auf der Basis des Studiums der elektronischen Struktur mit der Methode der winkelaufgelösten Photoemission zum Teil weitreichende Aussagen über die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern und ihren Oberflächen gemacht werden können. Dies gilt vor allem, wenn die Spinpolarisation

$$P(E) = \frac{N^{\uparrow}(E) - N^{\downarrow}(E)}{N^{\uparrow}(E) + N^{\downarrow}(E)}$$

explizit gemessen wird. Es bedeuten $N^{\uparrow(\downarrow)}(E)$ die Anzahl der Photoelektronen bei einer Energie E mit Majoritätsspin (Minoritätsspin). Über die Spinpolarisation läßt sich der Spincharakter der elektronischen Zustände eindeutig ermitteln. Die spin- und winkelaufgelöste Photoemission ist von hoher Aussagekraft, weil sie direkten Zugriff auf die spinaufgespaltene Bandstruktur eines magnetischen Festkörpers hat. Sie ist also besonders im Zusammenspiel mit spinabhängigen Bandstrukturrechnungen von großer Bedeutung. Diese Rechnungen wiederum sind

die Grundlage eines quantenmechanischen Zugangs zu den magnetischen Eigenschaften von Festkörpern und ultradünnen Schichten. Auf ihnen beruhen theoretische Bestimmungen der magnetischen Momente und der Austauschaufspaltung der elektronischen Zustände.

Experimentell stellen die Präparation und die Charakterisierung der ultradünnen magnetischen Schichten noch immer eine Herausforderung dar. Ultradünne metallische Filme werden durch Adsorbtion der Atome eines Metalldampfstrahls auf den Oberflächen geeigneter Substratmaterialien hergestellt. Um möglichst ideale Bedingungen zu erreichen, muß gewährleistet sein, daß die Oberfläche des Substrats in sehr hoher Qualität präpariert werden kann; das heißt sie sollte auf der Skala der Gitterkonstanten des Kristalls eben und frei von Verunreinigungen sein. Weiterhin muß das Material der Überlage bei exakter Bestimmung der Schichtdicke sehr rein aufgebracht werden können und die Oberfläche vollständig benetzen. Der Grad der morphologischen Ordnung der Überlagen ist wesentlich durch die Anpassung der Gittervektoren oder mittleren Atomabstände von Substrat und Überlage bestimmt. Um epitaktisches Wachstum zu erzielen, sollte die relative Abweichung wenige Prozent nicht überschreiten. Nicht zuletzt ist es vorteilhaft für das Studium der magnetischen Eigenschaften eines zweidimensionalen Systems, wenn dieses nur gering durch die Wechselwirkung mit dem Substrat, besonders der Hybridisierung der elektronischen Zustände, beeinflußt wird. Es ist leicht einsichtig, daß all diese Forderungen nur von wenigen Kombinationen von Substrat- und Überlagenmaterial erfüllt werden. Eines der vorteihaftesten Systeme in dieser Hinsicht stellen Fe Überlagen auf der (100) Oberfläche des Au dar. Aus eben diesem Grund ist dieses System bereits mehrfach auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersucht worden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der experimentellen Bestimmung der spinaufgelösten Bandstruktur einer monoatomaren Lage Fe/Au(100). Diese wird verglichen mit einer berechneten Bandstruktur. Die sehr gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie führt uns zu der Schlußfolgerung, daß die mittlere Austauschaufspaltung im zweidimensionalen System größer ist als typische Werte im Fe Volumen. Das System 1ML Fe/Au(100) zeigt eine Banddispersion, die zwar schwächer als diejenige des dreidimensionalen Fe, jedoch immerhin deulich ausgeprägt ist. Deshalb ist 1 ML Fe/Au(100) ein zweidimensionaler itineran-

ter Ferromagnet. Die Temperaturabhängigkeit der Bandstruktur im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone wird untersucht durch Messungen bei T = 30 K und nahe der Curietemperatur (T = 300 K). Die Variation der elektronischen Struktur mit der Temperatur ist kompatibel mit der Existenz von Spinfluktuationen bei hohen Temperaturen.

Vergleichende Experimente wurden durchgeführt an Co/Au(100), Fe/Ag(100), Co/Ag(100) und Mn/Ag(100). Diese Studien sind besonders deshalb interessant, weil die (100) Oberflächen des Au und des Ag sich bis auf die Oberflächenrekonstruktion des Au(100), die jedoch nach Aufdampfen von etwa 0.3 ML Fe bzw. Co verschwindet, sehr ähnlich sind. Beide Metalle sind Edelmetalle mit fcc Gitterstruktur und nahezu identischen Gittervektoren. Dennoch finden wir ferromagnetische Ordnung mit leichter Magnetisierungsachse innerhalb der Überlage bei 1 ML Bedeckung nur für Fe und Co auf Au(100). Weder bei Co noch bei Mn auf Ag(100) haben wir eine von Null verschiedene Spinpolarisation gemessen. Fe/Ag(100) zeigt diese erst oberhalb 2.5 ML Bedeckung. Hieraus wird deutlich, daß der Einfluß der Substrate keinesfalls vernachlässigbar ist. Insbesondere die Richtung der leichten Magnetisierungsachse, innnerhalb der Oberfläche oder senkrecht zu ihr, das heißt die magnetische Anisotropie, könnte sehr sensibel auf kleinste Änderungen der Gitterkonstanten reagieren.

Einen weiteren Hauptteil dieser Arbeit nimmt die Beschreibung der Methode der der spinaufgelösten resonanten Photoemission innerhalb der 'Giant Resonance' der Seltenen Erden ein. Diese erfordert relativ hohe Photonenenergien für die Anregung und ist deshalb bisher nicht durchgeführt worden. Unser erstes Interesse galt der Überprüfung des Grads der Spinerhaltung im resonanten Anregungsprozeß. Dies wurde am Beispiel von 1 ML Gd/Fe(100) untersucht. Die magnetischen Eigenschaften und auch die spinaufgelöste elektronische Struktur dieses Systems waren bereits bekannt. Wir haben die Spinpolarisation der Gd 4f Emission innerhalb und außerhalb der Resonanz gemessen. Beide waren innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Hieraus folgt, daß im resonanten Anregungsprozeß, der deutlich komplizierter als der Prozeß der direkten Photoanregung und nicht notwendig im gleichen Maß wie die direkte Anregung im Rahmen der LS-Kopplung zu beschreiben ist, kein zusätzlicher Verlust an Information des Elektronenspins im Grundzustand des Atoms stattfindet. Diese Methode haben wir angewendet auf

das System Ce/Fe(100), das mit der direkten Photoemission allein kaum zugänglich ist. Es zeigte sich, daß die Emission der Ce 4f Elektronen stark spinpolarisiert ist. Die Überlage koppelt ferrimagnetisch an das Fe Substrat. Die gemessene Spinpolarisation verschwindet sehr schnell mit der Schichtdicke. Oberhalb 1ML Bedeckung haben wir keine Spinpolarisation gemessen. Es wird hier deutlich, daß die magnetischen Eigenschaften der Ce Überlage wesentlich durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt sind.

Ein letzter Schwerpunkt war die spinaufgelöste Messung der Rumpfniveaus von Ferromagneten. Es stellte sich ganz prinzipiell die Frage, wie weit diese eine Abhängigkeit vom Elektronenspin aufweisen. Wir diskutieren die Spinabhängigkeit der Kurvenparameter von Rumpfniveaus und vergleichen generelle Aussagen mit Messungen der 3p Niveaus von Fe und Co. Beim Fe 3s Niveau ist aus der spinintegrierten Photoemission eine typische Aufspaltung bekannt, die im atomaren Bild als Folge der endlichen Austauschenergie zwischen dem am Atom verbleibenden 3s Elektron und den 3d Elektronen des Valenzbands interpretiert wird. Wir modellieren die nach dieser Interpretation erwartete Intensitätsverteilung und Spinpolarisation der beiden Endzustände und vergleichen sie mit unseren Messungen. Aus der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment folgern wir, daß auch für metallische Festkörper das atomphysikalische Bild eine ausreichende Beschreibung liefert. Die Emission aus dem Ni 3p Niveau wird ebenfalls im atomaren Bild modelliert und mit der Messung verglichen. Hier ist die Übereinstimmung nicht so gut wie beim Fe 3s Niveau. Die Methode der spinaufgelösten Spektroskopie an Rumpfniveaus wird in ersten Experimenten auf die Erforschung magnetischer ultradünner Schichten angewendet. Wir zeigen am Beispiel des Fe 3p Niveaus im System 1 ML Fe/Au(100), daß die Methode bis hinab zu 1 ML Bedeckung sehr hohe Sensitivität und Aussagekraft haben kann. Bei 2 ML Mn/Fe(100) finden wir keine Spinabhängigkeit der Mn 3p Niveaus, während diese für das Fe 3p Niveau diejenigen Eigenschaften zeigt, die wir am metallischen Fe kennengelernt haben. Dies deutet darauf hin, daß die Mn Atome dieses Systems kein oder nur ein sehr geringes magnetisches Moment haben.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Magnetismus in reduzierter Dimension

Die Auswirkung der Dimensionalität eines Festkörpers auf seine magnetischen Eigenschaften wird seit langem diskutiert. Experimente hierzu lassen sich natürlich in gewisser Weise auch an dreidimensionalen Festkörpern durchführen, sofern ihre Gitterstruktur deutliche Ausbildung von Untergittern, Flächen oder Ketten, aufweist und diese möglichst gut elektronisch entkoppelt sind. In dieser Arbeit bezeichnen wir jedoch ausschließlich ultradünne Überlagen auf Festkörpersubstraten als zweidimensinonale (2D) magnetische Systeme, also magnetische Systeme reduzierter Dimensionalität. Unter reduzierter Dimension im weiteren Sinn verstehen wir Überlagensysteme, die so dünn sind, daß ihre physikalischen Eigenschaften von denen des Volumens eben wegen ihrer geringen Schichtdicke abweichen. Bezüglich der elektronischen und magnetischen Struktur handelt es sich dabei um Systeme mit Schichtdicken bis etwa 5 ML. Im engeren Sinn verstehen wir unter einem System reduzierter Dimensionalität ein zweidimensionales System, also eine ideale Lage von monoatomarer Schichtdicke.

'Echte' niedrig-dimensionale Ferromagnete können in Form von ultradünnen Schichten auf nichtmagnetischen Substraten existieren. Die magnetischen Momente solcher Systeme sind beinahe vollständig in der Überlage lokalisiert. Ultradünne ferromagnetische Schichten können jedoch auch auf magnetische Substrate aufgebracht werden. Deren Verhalten ist gewöhlich besonders stark durch die Wechselwirkung zwischen Überlage und Substrat beeinflußt und in vielen Fällen wird die magnetische Ordnung der Überlage erst durch die Magnetisierung des Substrats induziert.

Die wesentlichen Eigenschaften des Magnetismus in reduzierter Dimension, die hier angesprochen werden, sind die Existenz langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung, erhöhte magnetische Momente und reduzierte Curietemperaturen, der Grad der Bandbildung und die Existenz des itineranten Ferromagnetismus, die langreichweitige Ordnung bei endlichen Temperaturen und induzierte magnetische Momente in nichtmagnetischen Substraten jeweils in zwei Dimensionen.

Die Existenz der spontanen Magnetisierung in gewissen dreidimensionalen Festkörpern ist eine bekannte Tatsache. Dies ist leider (oder interessanterweise) für zweidimensionale Systeme nicht der Fall. Es existieren aber inzwischen eine ganze Reihe von theoretischen[1-5] und experimentellen[6-17] Ergebnissen, die die Existenz von magnetischer Ordnung in Überlagensystemen unterhalb oder gleich einer Monolage Bedeckung bestätigen. Eine Generalisierung der Ergebnisse in Hinsicht auf die Existenz des 2D Ferromagnetismus ist jedoch sicherlich nicht einfach. Von experimenteller Seite sind hier Komplikationen durch die Meßungenauigkeit der Schichtdicke, Abweichungen von der idealen Monolage durch Kristallfehler des Substrats, Diffusion von Substratatomen in die Überlage und umgekehrt, nichtideales lagenweises Wachstum und die Wechselwirkung zwischen Überlage und Substrat zu nennen. Diese Parameter sind jedoch in solchem Maß kontrollierbar, daß in vielen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung von experimentellen Ergebnissen und theoretischen Vorhersagen erzielt werden konnte.

Die Änderung zweier wichtiger magnetischer Eigenschaften mit der Dimension, des mittleren magnetischen Moments und der Curie- bzw. Neeltemperatur, ist aus vielen Untersuchungen deutlich geworden. Als generelle Trends zeichnen sich ab, daß die mittleren magnetischen Momente im 2D System gegenüber dem Volumen erhöht und ihre Curietemperaturen zum Teil beträchtlich erniedrigt sind.

Die Erhöhung der magnetischen Momente erklärt sich qualitativ für die magnetischen 3d Übergangsmetalle auf folgende Weise. Die magnetischen Momente von Fe, Co und Ni im Atom ergeben sich aus der Besetzung der 3d Schale gemäß den Hund'schen Regeln und betragen 4, 3 und 2 μ_B pro Atom. Die entsprechenden gemessenen Momente im Festkörper liegen dagegen bedeutend niedriger bei 2.2, 1.7 und 0.6 μ_B. Die Reduzierung der magnetischen Momente ist eine Folge der Hybridisierung und der daraus folgenden Delokalisierung der 3d Wellenfunktionen im Gitter des Festkörpers. Die Hybridisierung ihrerseits skaliert mit der Größe des Gittervektors und der Koordinationszahl der Atome. Da die Koordinationszahl in zwei Dimensionen beträchtlich gegenüber dem dreidimensionalen Volumen erniedrigt ist, folgt für das 2D System reduzierte Hybridisierung und damit Erhöhung der mittleren magnetischen Momente. Die Bestimmung der magnetischen Momente ist experimentell mit guter Genauigkeit bei der erforderlichen Oberflächensensitivität der Meßmethode nicht trivial. In unserem Fall der spin- und winkelauf-

gelösten Photoemission ist aus den Meßergebnissen, den spinaufgelösten Energieverteilungskurven, das magnetische Moment praktisch nicht zu ermitteln. Direkt ergibt sich dieses jedoch aus berechneten spinabhängigen Bandstrukturen für monoatomare Überlagensysteme langreichweitiger ferromagnetischer Ordnung. Hier muß nur innerhalb einer Wigner-Seitz-Zelle über alle Majoritäts- und Minoritätselektronen getrennt integriert werden. Eine verwandte Meßgröße, die wir mittels der spinaufgelösten Spektroskopie untersuchen können, ist die Austauschaufspaltung der elektronischen Zustände.

Im Gegensatz zur Bestimmung der magnetischen Momente ist die exakte theoretische Vorhersage der Curietemperaturen sogar für 3D Systeme schwierig. Dies trifft insbesondere auch für 2D Ferromagnete zu. Auf der Basis der Renormierung ist eine Abschätzung von Curietemperaturen durchgeführt worden[18], die jedoch gegenüber experimentellen Daten[19] in zu niedrigen Werten resultierte. Aus der Literatur bekannte Curietemperaturen von niedrig-dimensionalen Ferromagneten sind daher im allgemeinen experimentell ermittelt.

Die 3d Elektronen der ferromagnetischen Übergangsmetalle Fe, Co und Ni zeichnen sich gegenüber z.B. den 4f Elektronen der Seltenen Erden oder ionischen magnetischen Verbindungen durch ihren itineranten Charakter aus. Die 'lokalisierten', nicht vollständig gefüllten 3d Unterschalen überlappen so stark, daß durch die Hybridisierung eine deutliche Bandbildung auftritt. Daraus folgt, daß die 3d Elektronen nicht fest an den Ort des Atoms gebunden sind, sondern verhältnismäßig leicht durch den Kristall wandern können, wenn auch nicht in dem Maß wie die s und p Elektronen des Valenzbands. Bei Reduzierung der Dimension des Systems erwartet man wegen des oben Gesagten einen geringeren Grad an itinerantem Charakter, d.h. die Banddispersion sollte geringer sein als im Volumen. Dieser Effekt wird für den zweidimensionalen Ferromagneten 1 ML Fe/Au(100) sowohl theoretisch berechnet[5] als auch von uns experimentell bestätigt. Trotzdem ist das itinerante Verhalten auch im Fall der Fe Monolage auf Au(100) noch deutlich vorhanden, was sich z.B. auf das Temperaturverhalten auswirkt.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung eines Ferromagneten ist, wie oben ausgeführt, sicherlich ein schwieriges Problem in diesem Zusammenhang. Im 3D Volumen ist die Magnetisierung über die Brillouinfunktion gegeben. Es ist

jedoch bekannt, daß sich die Magnetisierung von Oberflächen der 3D Magnete und von Magneten reduzierter Dimensionalität anders verhält als die des Volumens[20]. In der Nähe der Curietemperatur versucht man, gemessene M(T)-Kurven durch ein Exponentialgesetz zu beschreiben

$$M(T) \propto (1 - \frac{T}{T_C})^{\beta},$$

d.h. die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wird reduziert auf den sogenannten kritischen Exponenten β und die Curietemperatur T_C. Der kritische Exponent hängt im wesentlichen von der Dimensionalität und der Symmetrie des Systems ab. Er beträgt für ein 2D System mit vierzähliger Symmetrie 1/8[21]. Man spricht daher von Universalitätsklassen bezüglich der Dimension. Großes Interesse gilt auch der Temperaturabhängigkeit der spinaufgelösten elektronischen Struktur. Diese ist für Fe im Volumen bereits untersucht worden. Mit solchen Messungen kann z.B. die Frage nach der Variation der Austauschaufspaltung mit der Temperatur beantwortet werden. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für grundlegende theoretische Modelle der Temperaturabhängigkeit der elektronischen Struktur und somit auch der Magnetisierung. Die Temperaturabhängigkeit der spinaufgelösten elektronischen Struktur von Fe in reduzierter Dimension ist bisher jedoch nicht bekannt.

Der Kontakt der nichtmagnetischen Substratatome der äußersten Lage mit der magnetischen Überlage kann dazu führen, daß auch in die eigentlich nichtmagnetischen Atome des Substrats ein magnetisches Moment induziert wird. Solche 'induzierten Momente' sind für die Fe Monolage auf Au(100) berechnet worden[5]. Sie sind jedoch sehr klein, betragen hier nur 0.04 μ_B. Ihre Messung ist aufgrund der geringen Größe noch schwieriger als die allgemeine Bestimmung der großen Momente in der Überlage. Methoden, die nicht elementspezifisch sind, sind wahrscheinlich chancenlos, da die berechneten Momente der Atome in der ersten Au Lage von denen der Überlage um zwei Größordnungen übertroffen werden. Aber auch elementspezifische Methoden wie z.B. die spinaufgelöste Augerspektroskopie oder die von uns zu beschreibende spinaufgelöste Spektroskopie an Rumpfniveaus haben kaum Zugriff auf solch kleine Momente, zumal diese Messungen über mehrere Atomlagen des Substrats mitteln und die induzierten Momente schnell in den Kristall hinein verschwinden.

2.2. Spin- und winkelaufgelöste Photoemission

Die winkelaufgelöste Photoemission ist eine häufig verwendete Methode, die elektronische Struktur von Festkörpern, ihren Oberflächen, Überlagen- und Adsorbatsystemen experimentell zu bestimmen. Monochromatisierte VUV-Strahlung wird zur Anregung von Elektronen verwendet. Gemessen wird die Anzahl der Photoelektronen, aufgelöst nach ihrer kinetischen Energie und Winkelverteilung im Vakuum. Das Prinzip beruht auf dem Prozeß der Photoabsorption von Elektronen im Festkörper. Ist der Energieüberschuß eines im Absorptionsprozeß angeregten Elektrons groß genug, um auch die Potentialbarriere an der Oberfläche des Festkörpers zu überwinden, und hat der Impuls k dieses Elektrons eine ausreichende Komponente in Richtung der Oberflächennormalen, so wird das Elektron aus dem Festkörper emittiert.

Theoretisch stellt sich die Photoanregung im Einteilchenbild als Kopplung von Anfangs- (Ψ_i) und Endzustand (Ψ_f) eines N-Teilchensystems über den Dipoloperator **A** *p dar

$$I(E_f, \mathbf{k}, h\nu, \mathbf{A}) \propto (E_f - W)^{\frac{1}{2}} \sum_i \left| < \Psi_f \left| \mathbf{Ap} \right| \Psi_i > \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Die Meßgröße ist der Photostrom I als Funktion der Energie E_f der Photoelektronen im Endzustand, deren Wellenvektor k und der Energie $h\nu$ und dem Vektorpotential **A** der anregenden Strahlung. W bezeichnet die Austrittsarbeit des Festkörpers. Vielteilcheneffekten kann durch die Einführung einer komplexen Selbstenergie Rechnung getragen werden.

Generell ist die Messung eines Grundzustands in der Photoemission nicht möglich. Besonders deutlich wird dies bei hochkorrelierten Systemen. Insbesondere geben Rumpfniveauanregungen bei Vorhandensein nicht vollständig gefüllter äußerer Schalen Anlaß zu Multiplettaufspaltungen.

Aus der experimentell ermittelten kinetischen Energie der Strukturen in den Energieverteilungskurven kann also direkt auf die Bindungsenergie der entsprechenden elektronischen Einteilchenzustände geschlossen werden. Die Winkelverteilung der Photoelektronen im Vakuum gibt Auskunft über den Impuls des Elektrons innerhalb des Festkörpers. Dazu ist wichtig festzustellen, daß der Impuls

des Photons im VUV Bereich sehr klein ist, so daß im Bänderschema häufig senkrechte Übergänge betrachtet werden können. Der Wellenzahlvektor (Impuls) des Elektrons bleibt jedoch beim Austritt aus dem Kristall nicht erhalten. Der Kristall wird in der theoretischen Beschreibung als halbunendlich angesehen, was zu einer Symmetriebrechung an der Oberfläche führt. Deshalb ist es üblich, den Impuls des Elektrons in seine Komponenten parallel

$$\mathbf{k}_{\|} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}}\ sin(\theta)$$

und senkrecht

$$\mathbf{k}_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}}\ cos(\theta)$$

zur Kristalloberfläche zu zerlegen. Allein $\mathbf{k}_{\|}$ ist eine Erhaltungsgröße beim Durchgang durch die Kristalloberfläche, dies jedoch nur bis auf Addition ganzer Vielfacher des reziproken Gittervektors. Es gilt

$$\mathbf{k}_{f\|} = \mathbf{k}_{i\|} \pm n\mathbf{G}$$

mit $\mathbf{G}$ als reziprokem Gittervektor.

Die experimentelle Bestimmung einer Bandstruktur vereinfacht sich bedeutend, wenn man es nicht mit einem 3D sondern mit einem 2D System zu tun hat. Da Brillouinzonen aus den Kreuzprodukten der Gittervektoren aufgebaut sind, haben sie gleiche Dimension im Impulsraum wie ihre Urbilder im realen Raum. Bei den (100) Oberflächen von fcc Kristallen sind dies einfach Quadrate. Die Hauptsymmetriepunkte und -richtungen werden entsprechend den Projektionen der 3D Brillouinzone auf die Oberfläche bezeichnet. Zur Unterscheidung von der Nomenklatur in der 3D Brillouinzone werden die Symbole für Punkte und Richtungen hier üblicherweise überstrichen. Z.B. bezeichnet $\overline{\Gamma}$ das Zentrum der Oberflächenbrillouinzone (OBZ). Die uns interessierende OBZ ist in Fig.2.1 dargestellt. Die Interpretation der Ursprungspunkte von Photoelektronen in der OBZ ist hier relativ einfach, da nur noch $\mathbf{k}_{\|}$ in Betracht gezogen werden muß. Insbesondere stammen Photoelektronen in normaler Emission ($\mathbf{k}_{\|} = 0$) immer vom $\overline{\Gamma}$-Punkt der OBZ, unabhängig von der Photonenenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen.

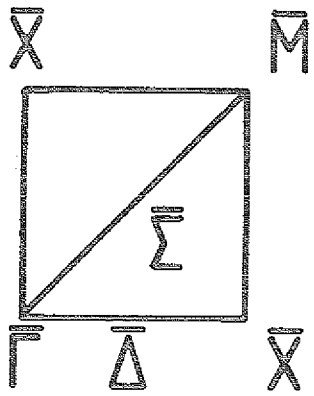


Fig.2.1: Die Oberflächen-Brillouinzone des Systems 1 ML Fe/Au(100).

Eine wesentliche Hilfe bei der Beurteilung von elektronischen Übergängen bieten die Dipolauswahlregeln. Die Anfangs- und Endzustände haben bezüglich des Paritätsoperators entweder gerade oder ungerade Symmetrie. Wenn Elektronen in einer Spiegelebene des Kristalls, die die Oberflächennormale enthält, emittiert werden, handelt es sich in jedem Fall um Endzustände gerader Symmetrie. Andere Übergänge sind 'verboten'. Da das Dipolmatrixelement immer ein gerades Produkt aller Symmetrien darstellen muß, ist über die Symmetrie des Dipoloperators die Wahl der Symmetrie der Anfangszustände möglich. Der Dipoloperator hat gerade Symmetrie, wenn **A** parallel, und ungerade Symmetrie, wenn **A** senkrecht zur Emissionsrichtung liegt.

In der spinpolarisierten Photoemission geht man gewöhnlich davon aus, daß das Spinmoment der Photoelektronen bei der Photoanregung erhalten bleibt. Entsprechend enthält in der theoretischen Beschreibung der Dipoloperator keine Anteile spinabhängiger Wechselwirkung. Auch aus Experimenten ist bekannt, daß diese Annahme zumindest in guter Näherung erfüllt ist. Zur Messung der Spinpolarisation der Photoelektronen aus ferromagnetischen Festkörpern liegen in unserem Fall die Oberflächen im remanent magnetisierten Zustand vor. Dies wird gewährleistet durch die Magnetisierung der Probe vor der Messung der Energieverteilungskurven. Um eine maximale gemessene Spinpolarisation zu erzielen, sollten die Oberflächen eindomänig sein und die Richtung der Spinmomente parallel zur spinsensitiven Achse des Spindetektors liegen.

3. Experimentelles

Der Aufbau der Apparatur 'Spinaufgelöste Photoemission' ist im Vergleich zu typischen Apparaturen, die für die Spektroskopie an Festkörpern verwendet werden, relativ aufwendig. Sie besteht aus einer UHV-Kammer, die an die endsprechenden Strahlrohre des Elektronenspeicherrings BESSY adaptiert werden kann.

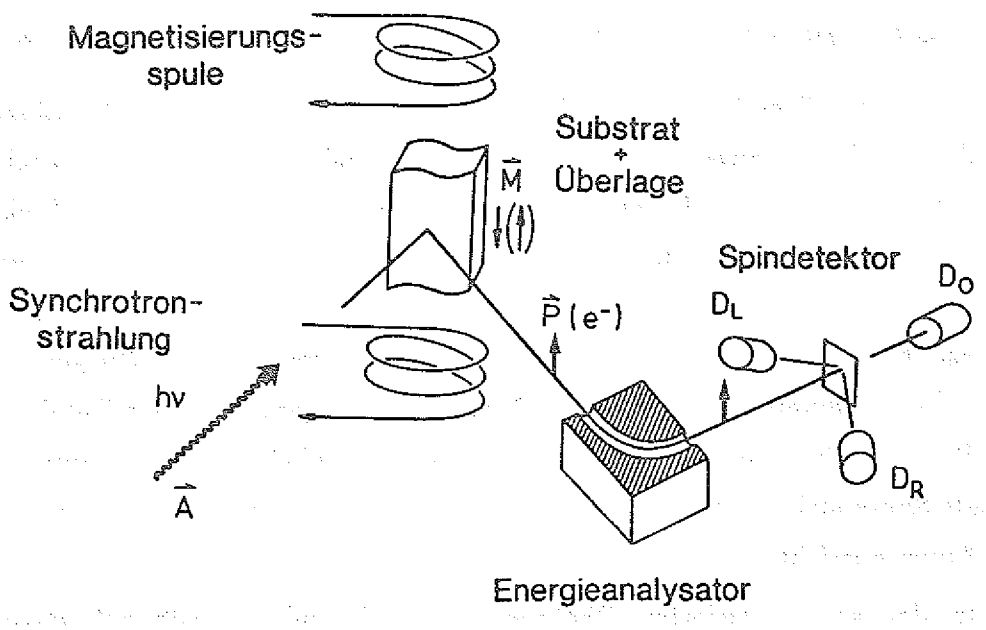


Fig.3.1: Schematische Darstellung des Prinzips der spinaufgelösten Photoemission.

Eine schematische Zeichnung des Prinzips der spinaufgelösten Photoemission ist in Fig.3.1 dargestellt. Im Zentrum befindet sich die Probe, in deren Nähe eine Magentisierungsspule angebracht ist, mit der die Magnetisierung M der Probe erzeugt wird. Während der Messung fließt kein Strom durch die Spule. Die Photoelektronen werden durch Synchrotronstrahlung, die durch die Ernergie $h\nu$ und das Vektorpotential **A** definiert ist, angeregt. Sie passieren einen 90° Kugelkondensator zur Energieanalyse und werden im Spindetektor aufsummiert. Dieser besteht aus einer dünnen Au Folie und den Oberflächensperrschichtzählern (D_0,

D_L und D_R). Die Zähler in Rückwärtsrichtung (D_L und D_R) sind spinselektiv. Die Hauptkomponenten der Apparatur sind in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

3.1. Vakuumsystem

Das Vakuumsystem besteht aus Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer mit Pumpen, Kühlfalle mit Titanverdampfer, Massenspektrometer und Druckmeßgeräten. Die Apparatur zerfällt vakuumtechnisch in zwei Teile, nämlich die Proben- und Meßkammer im UHV-Druckbereich und die Mottstreukammer, die im 10^{-8} mbar Bereich betrieben wird, da sie wegen der Oberflächensperrschichtzähler nicht ausgeheizt werden kann. Beide Teile sind separat gepumpt und nur über einen sehr geringen Querschnitt im Sinn einer differentiellen Pumpstufe verbunden.

3.2. Probenhalter

Der Probenhalter führt die nötigen Bewegungen und Rotationen der Probe aus und ist für Kühlung und Heizung der Probe ausgelegt. Für die hier beschriebenen Meßungen wurden zwei verschiedene Probenhalter verwendet. Der eine ist ein handelsüblicher Manipulator der Firma Varian. Er erlaubt Translation der Probe in drei Raumrichtungen und zwei Rotationen der Probe. Die Probe ist elektrisch und thermisch isoliert aufgehängt und läßt sich über Elektronenbeschuß bequem bis auf etwa 2000 K heizen. Über ein Durchflußsystem für flüssigen Stickstoff ist die Probe auf etwa 140 K kühlbar. Ein zweiter Probenhalter, der uns ermöglicht, die Proben auf nahezu flüssig Helium-Temperaturen zu kühlen, ist im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen worden. Es handelt sich hierbei um einen in der KFA-Jülich entwickelten Durchflußkryostaten. Der Kryostat ist auf einem Manipulator montiert, der drei Translationsfreiheitsgrade hat. Rotation der Probe um eine Achse ist auch im gekühlten Zustand um etwa 300° möglich. Die Temperaturmessung erfolgt über zwei Meßwiderstände. Die von uns erreichte tiefste Temperatur liegt unterhalb 30 K. Die Kühlung auf 30 K kann in ca. 20 - 30 min erreicht werden, was sich sehr vorteilhaft gegenüber anderen uns bekannten Systemen abzeichnet. Diese relativ geringe Abkühlzeit ist notwendig, um auch bei

tiefen Temperaturen, bei denen die Haftwahrscheinlichkeiten der häufigsten Restgase in der Vakuumkammer stark erhöht ist, gerinstmögliche Kontamination der Proben zu gewährleisten. Heizung der Probe am Kryostaten ist bis auf maximal etwa 700°C möglich.

3.3. Probenpräparation und -charakterisierung

Zur Produktion metallischer Überlagen werden die zu verdampfenden Metalle in einem *Metallverdampfer* so stark erhitzt, daß sie einen Metalldampfstrahl erzeugen, der sich auf den Substraten niederschlägt. Die Möglichkeit und die Art des Verdampfens hängen vom Dampfdruck des Materials ab. Im Fall der von uns verwendeten 3d Übergangsmetalle Mn, Fe und Co wird vom weißglühenden Festkörper verdampft. Dazu werden Stifte hochreinen Materials auf Hochspannung von etwa +1kV gelegt und über Elektronenbeschuß aus W Glühwendeln auf die entsprechende Temperatur gebracht. Stift und Glühwendel sind von einem wassergekühlten Schild abgeschirmt, was verhindert, daß benachbarte Kammerwände durch Strahlungswärme aufgeheizt werden und durch erhöhte Desorption von Gasadsorbaten den Basisdruck in der UHV-Kammer verschlechtern.

Die strukturelle Qualität der untersuchten Proben- und Substratoberflächen wird mittels *LEED* (Low Energy Electron Diffraction) bestimmt. Auf der Skala der Kohärenzlänge eines Elektronenstrahls von etwa 50 - 100 Å wohlgeordnete Strukturen des Oberflächengitters führen durch Interferenz der Elektronenwellen auf einem fluoreszierenden Schirm zu scharfen Reflexen (Punkten). Aus dem Beugungsbild ist die Symmetrie der Oberflächenstruktur direkt abzulesen. Die Schärfe der Reflexe und die Intensität des Untergrunds geben Auskunft über die Güte der Ordnung in der Oberfläche.

Die chemische Zusammensetzung der Atome an der Oberfläche wird mittels *Augerelektronenspektroskopie* bestimmt. Elektronisch hochangeregte atomare Zustände eines Atoms zerfallen unter Emission eines sogenannten Augerelektrons. Die elementspezifische kinetische Energie der Augerelektronen und die relative Intensität der Spektrallinien lassen auf die chemische Zusammensetzung schließen. Die Augerelektronenspektroskopie ist, abhängig von der kinetischen Energie der Augerelektronen, sehr oberflächensensitiv.

Die Verdampfungsraten der von uns verwendeten Metallverdampfer können über ein *Schichtdickenmeßgerät* bestimmt werden. Ein Quarz wird elektronisch über Hochfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Eigenfrequenz des Quarzes ist in der Hauptsache eine Funktion seiner Masse und Temperatur. Durch die Metalladsorption ändert sich seine Masse und damit seine Resonanzfrequenz. Um Temperatureinflüsse zu eliminieren, ist der Quarz wassergekühlt. Die Änderung der Frequenz wird über einen materialspezifischen Faktor in die adsorbierte Masse umgerechnet.

Zum Säubern der Substratoberflächen dient eine Ionenkanone (*Sputtergun*). Edelgasatome (Ar oder Ne) werden ionisiert und dann über Hochspannung auf die Probenoberfläche beschleunigt. Durch den Ionenbeschuß werden Teile der Oberfläche abgetragen. In unserem Fall wird eine differentiell gepumpte Sputtergun verwendet, d.h. das Edelgas, von dem gewöhlich ein Druck von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} mbar benötig wird, wird nicht in die gesamte UHV-Kammer eingelassen, sondern nur in einen mechanisch separierten Teil der Sputtergun, wo es ionisiert und nachfolgend direkt wieder abgepumt wird. Dies hat neben dem geringeren Gasverbrauch den Vorteil, daß die Zeiten, in denen nach dem Sputtern wieder ein gutes Vakuum erreicht und die Probe erneut durch Restgase in der Kammer kontaminiert wird, sich deutlich verkürzen.

Die Messung der Spinpolarisation in der Photoemission setzt in unserem Fall remanent magnetisierte magnetische Festkörperoberflächen voraus. Die Magnetisierung geschieht mittels einer *Magnetisierungsspule* , die in der Nähe der Probe angebracht ist. Durch diese wird ein starker Strompuls geschickt, der kurzzeitig ein magnetisches Feld von etwa 150 - 200 Oe am Ort der Probe erzeugt. Die Richtung der Magnetisierung liegt innerhalb der Oberfläche des Systems.

3.4. Röntgenquelle: Elektronenspeichering und Monochromatoren

Die in dieser Arbeit präsentierten spinaufgelösten Photoemissionsspektren sind ohne Ausnahme an den Strahlrohren TGM1 und TGM5 des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung BESSY aufgenommen worden. In einem Elektronenspeicherring laufen Elektronen sehr hoher Energie um (hier etwa 800 MeV). Sie werden durch Dipolmagnete auf ihrem Orbit gehalten. Die durch die

Dipole beschleunigten Ladungen emittieren elektromagnetische Strahlung, deren Spektrum sich über einen sehr weiten Frequenzbereich erstreckt. Bei BESSY werden Photonenenergien zwischen dem Infraroten und Röntgenstrahlung von etwa 2 keV nutzbar gemacht. Neben der Dipolstrahlung wird Strahlung auch von einem Undulator/Wiggler (U/W) erzeugt. Dies ist eine Anordnug von vielen hintereinanderliegenden magnetischen Dipolen wechselnder Polarität, die eine Oszillation des Elektronenstrahls bewirken. Beim U/W kann die Distanz zwischen den Dauermagneten (das Gap) und damit das auf die Elektronen im Ring wirkende Magnetfeld variiert werden. Im Gegensatz zur Dipolstrahlung ist das Emissionsspektrum des U/W stark strukturiert. Es zeigt ein erstes Maximum bei einer vom Gap und der Elektronenenergie abhängigen Photonenenergie. Weitere Maxima treten bei ganzen Vielfachen dieser Energie, den höheren Harmonischen, auf. Die relative Intensität der Harmonischen ist ebenfalls eine Funktion des Gaps. Wir verwenden ausschließlich linear polarisierte Vakuumultraviolett (VUV)-Strahlung.

Die weiche Röntgenstrahlung aus den obengenannten Strahlungsquellen wird in Strahlrohren (beamlines) aufbereitet. Diese sorgen für Monochromatisierung, Fokussierung und ggf. Umlenkung oder Strahlversatz. Im VUV-Bereich wird hier meist durch Au beschichtete Reflektionsgitter monochromatisiert. Jeder Monochromator ist auf einen bestimmten Photonenenergiebereich und eine bestimmte Auflösung optimiert. In unserem Fall werden toroidale Gittermonochromatoren (toroidal grating monochromators, TGM's) verwendet. TGM1 ist eine Dipolbeamline und wird von uns im Bereich etwa 10 - 100 eV Photonenenergie eingesetzt. TGM5 ist eine beamline mit dem U/W als Strahlungsquelle und erreicht, für die spinaufgelöste Photoemission nutzbar, etwa 40 - 170 eV. Synchrotronstrahlung zeichnet sich durch ihre Durchstimmbarkeit, ihren hohen Photonenfluß und die Polarisation der emittierten Strahlung aus.

Um die Strahleigenschaften am Austritt des TGM5 besser auf unsere Anforderungen anzupassen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres röntgenoptisches Element, ein refokussierender Spiegel, zwischen Austrittsspalt des Strahlrohrs und unserer Meßkammer implementiert. Der Spiegel hat toroidale Form und wird mit Armlängen von 2,5:1 verwendet. Er erzeugt eine Verkleinerung des Lichtflecks um einen Faktor 2,5. Die Strahldichte, in die die Reduktion des Lichtflecks etwa quadratisch eingeht, ist somit entsprechend 6.25-fach erhöht. Nach Einbau des

Spiegels verzeichneten wir einen deutlichen Anstieg in unseren Zählraten um etwa einen Faktor 3.0 ± 0.5.

3.5. Elektronenoptik

Da abhängig vom verwendeten System die Effizienzen von Elektronenspinpolarimetern nur etwa 10^{-3} bis 10^{-2} betragen, sind die niedrigen Zählraten das hauptsächliche Problem der spinaufgelösten Photoemission. Aus diesem Grund ist die verwendete Elektronenoptik eines der wichtigsten Teile einer entsprechenden Meßapparatur. Die von uns verwendete Form geht auf Berechnungen von E. Kisker zurück. Sie ist optimiert auf eine maximale Transmission und Akzeptanz von Photoelektronen bei gegebener Energie- und Winkelauflösung. Die Winkelauflösung erreicht einen üblichen Wert von etwa $\pm 3^{\circ}$. Die von uns typischerweise verwendete Energieauflösung beträgt etwa 250 meV. Die Elektronenoptik besteht aus einem 90° Kugelkondensator, einem Eintrittslinsen-Triplett, Ablenkplatten und Vorbeschleunigern in den Mottdetektor. Der Kugelkondensator sorgt für die eigentliche Energieanalyse. Die Eintrittslinsen bestimmen die Winkelakzeptanz des Spektrometers und die korrekte Fokussierung der Photoelektronen in den Objektpunkt des Umlenkers. Über mehrere Sätze von Ablenkplatten, jeweils horizontal und vertikal, läßt sich die Strahlführung beeinflussen und die gewonnene Zählrate optimieren. Außerdem läßt sich durch sie ggf. der Einfluß Coulombscher oder magnetischer Störfelder eliminieren. Das Spektrometer wird in der Summe durch 27 verschiedene elektrische Spannungen gesteuert, deren Zusammenwirken als sehr komplex bezeichnet werden muß.

3.6. Spinanalysator

Für die Messung der Spinpolarisation wird in unserer Apparatur die am weitesten verbreitete Methode, die Mottstreuung, allerdings in sehr kompakter Form angewendet. Das Prinzip der Mottstreuung beruht auf der Tatsache, daß Elektronen, die von einen Streuzentrum aus ihrer Bahn abgelenkt werden, relativ zu diesem einen Drehimpuls besitzen. Die Streuzentren sind die Atomkerne in einer etwa 200 nm dicken Au Folie. Der Eigendrehimpuls der Elektronen, der Spin,

koppelt an ihren Bahndrehimpuls in einer Weise, die in Rückwärtsstreuung bei spinpolarisierten Elektronenstrahlen eine Streuasymmetrie erzeugt. Dadurch ist in zwei symmetrisch in Rückwärtsrichtung angebrachten Detektoren die gemessene Zählrate nicht identisch. Aus der Asymmetrie der Zählrate kann die Spinpolarisation des Elektronenstrahls eindeutig ermittelt werden. Die erreichbare Asymmetrie ist eine Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. In unserem Fall werden diese auf den typischen Wert von 100 keV beschleunigt. Die Au Folie hat ihre geringe Dicke, um Mehrfachstreung, die die Asymmetrie verringern würde, zu vermeiden. Die Detektion der Elektronen geschieht mittels Oberflächensperrschichtzählern, wie sie aus der Kernphysik bekannt sind.

3.7. Rechnersteuerung und Datenauswertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das gesamte rechnergesteuerte System der Meßdatenerfassung, -speicherung und -auswertung erneuert. Das Fahren der Analysatorspannung während der Messung, das Auslesen der Zähler und das Ansteuern bzw. Optimieren der Spektrometerspanungen (siehe 3.5) wird über den Rechner bewerkstelligt. Dazu wurde ein IBM-kompatibler DOS-Rechner eingesetzt. Die Messung ist interruptgesteuert aufgebaut und kann 'im Hintergrund' ablaufen, während man 'im Vordergrund' bereits gemessene Spektren bearbeitet. Das Programm stellt im Auswerteteil 40 Routinen für die Meßkurvenbearbeitung zur Verfügung. Das Hauptprogramm hat im lauffähigen Zustand inzwischen einen Umfang von etwa 130 kB angenommen. Eine eingehende Beschreibung ist hier nicht angebracht und an anderer Stelle vorgesehen. Es sei nur soviel gesagt, daß die meisten hier gezeigten Diagramme mit dem neuen Auswerteprogramm erstellt sind.

4. Elektronische Struktur ultradünner 3d Metallüberlagen auf Au(100) und Ag(100)

Im Zusammenhang mit ultradünnen 3d Metallüberlagen auf den (100) Oberflächen von Au und Ag wurden von uns vor allem Fe Schichten auf Au(100) untersucht. Die weiteren Experimente, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, sind im wesentlichen als vergleichende Studien zu verstehen. Die Beschreibung der Meßergebnisse des Systems Fe/Au(100) nimmt entsprechend den größten Teil dieses Abschnitts ein.

4.1. Fe/Au(100)

4.1.1 Herstellung der Fe Überlagen auf Au(100)

Die geometrischen Verhältnisse von bcc Fe auf fcc Au(100) sind in Fig.4.1 dargestellt. In Bezug auf die laterale Gitteranpassung ist das System Fe/Au(100) sehr gut abgestimmt. Die Fehlanpassung der Gittervektoren beträgt nur etwa 0.5%. Der Abstand der Fe Überlage (S) von der äußersten Au Lage (S-1) ist ebenso wie die relative Lage von Überlagen- und Substratgitter nicht bekannt. In Fig.4.1 sind die Fe Atome in den 'hollow sites' der Au Oberfläche, das heißt, von oben betrachtet, jeweils im Zentrum von vier darunter liegenden Au Atomen, eingezeichnet. Die reine thermisch ausgeheilte Au(100) Oberfläche zeigt im LEED die bekannte (5x20) Überstruktur[1]. Diese verschwindet nach Aufdampfen von etwa 0.3 ML Fe und wandelt sich in die primitive (1x1) Struktur um[2]. LEED Experimente ergeben für Fe/Au(100) oberhalb 0.3 ML scharfe p(1x1) Beugungsmaxima auf niedrigem Untergrund bis zu den höchsten von uns explizit untersuchten Schichtdicken von etwa 20 ML[2]. Inselwachstum der Fe Überlage auf Au(100) kann aufgrund von Messungen der Fe und Au Intensitäten in der Augerelektronenemission in Abhängigkeit der aufgedampften Fe Schichtdicke ausgeschlossen werden[3]. Abweichungen von vollständiger Benetzung der Au(100) Oberfläche durch die Fe Überlage sind nicht bekannt. Die Augerintensitätskurven zeigen polygonalen Verlauf unter einer einhüllenden Exponentialfunktion. Aus der Größe der exponentiellen Variation

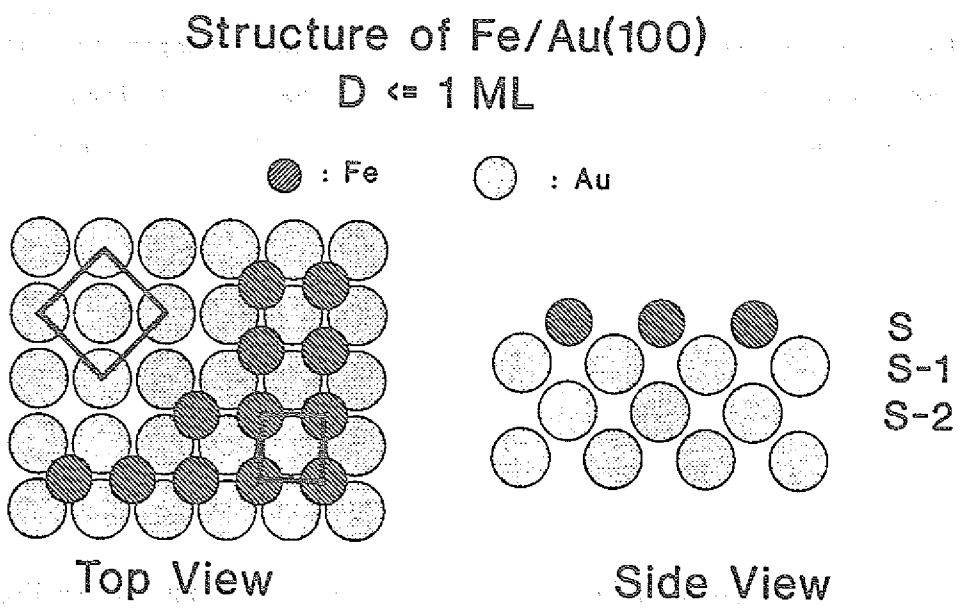


Fig.4.1: Struktur der Fe Überlagen auf der Au(100) Oberfläche.

der Augerintensitäten kann in guter Näherung lagenweises Wachstum abgeleitet werden.

Was andere morphologischen Eigenschaften von Fe/Au(100) betrifft, die zur Abweichung von idealem Wachstum führen können, wie z.B. Stufenbildung oder Punktdefekte, müssen Einschränkungen gemacht werden. In Arbeiten mittels spinpolarisiertem LEED (SPLEED)[4] und magneto-optischem Kerreffekt (MOKE)[5] sind Anhaltspunkte für nicht ideales Wachstum gefunden worden. Vermutlich hat man beim Fe/Au(100) mit Au Segregation zur Oberfläche auf der Skala einiger Prozent zu rechnen. Morphologisch stellt also die Fe Monolage auf Au(100) kein 'ideales' zweidimensionales System dar. Der 2D Charakter von 1 ML Fe/Au(100) ist jedoch inzwischen ausreichend experimentell verifiziert worden, wie wir im folgenden zeigen werden.

Der von uns verwendete Au Kristall hat etwa zylindrische Form, einen Durch-

messer von ca. 15 mm und eine Dicke von etwa 1 mm. Die nötigen Schnitte wurden mittels Funkenerosion durchgeführt. Die Abweichung der Orientierung der Schnittebene relativ zur Gitterebene beträgt weniger als 0.5°. Die Oberfläche des Kristalls wurde mit einem gemischten Verfahren aus mechanischem Polieren und chemischem Ätzen behandelt. Im Lauf dieser Arbeit wurden drei verschiedene Kristalle von uns eingesetzt. Bei allen zeigten sich gute Ergebnisse im LEED erst, nachdem sie anfänglich im Vakuum bei sehr hohen Temperaturen nahe der Schmelztemperatur ausgeheilt worden waren. Nachdem diese Prozedur einmalig stattgefunden hatte, reichten einige Zyklen von Ionenätzen und Ausheilen bei relativ mäßigen Temperaturen von etwa 400 - 450°C aus, um sehr scharfe LEED Reflexe auf niedrigem Untergrund zu erzielen. Ausheiltemperaturen größer etwa 700°C liegen oberhalb der Aufrauhungstemperatur und führen dazu, daß sich die Schärfe der LEED Reflexe wieder verschlechtert, wenn der Kristall nachfolgend schnell abkühlt. Mit Kontamination des Au Substrats durch Restgase in der Vakuumkammer ist beim 'inerten' Au aufgrund der sehr geringen Haftwahrscheinlichkeiten nicht zu rechnen. Diese lagen immer unterhalb der Detektionslimits von Augerspektroskopie und Photoemission, d.h. sie betragen deutlich weniger als 0.1 ML.

Die Fe Überlagen wurden wie bereits beschrieben durch Verdampfen aufgebracht. Die Verdampfungsraten wurden so eingestellt, daß die Monolage innerhalb einiger Minuten aufgebracht war. Aus diesem Grund sind sie mit Literaturwerten vergleichbar. Wir haben jedoch auch bei Raten, die um eine Größenordnug kleiner bzw. größer waren, keine Änderung unserer Meßergebnisse festgestellt.

4.1.2. Magnetisches Verhalten von Fe/Au(100)

Die erste Untersuchung des magnetischen Verhaltens ultradünner Fe Filme auf Au(100) ist mittels MOKE (magnetooptischer Kerreffekt) durchgeführt worden[6]. Auf der Basis von SPLEED (Spin Polarized LEED) Messungen wurde der kritische Exponent für die Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei fester Schichtdicke $M(T)_{D=const}$ am Phasenübergang bestimmt[3]. Die Fe Monolage auf Au(100) hat eine Curietemperatur von 315 K. Der kritische Exponent ergibt sich zu $\beta = 0.22$, etwas größer als der im 2D Ising-Modell erwartete Wert von 1/8. Auch von

unserer Arbeitsgruppe wurden erste Ergebnisse zur spinaufgelösten elektronischen Struktur und deren Übergang vom 2D zum 3D System bereits veröffentlicht[7,8].

Mit der full potential linear augmented plane wave (FLAPW) Methode ist die spinaufgelöste Bandstruktur für 1 ML Fe/Au(100) berechnet worden[9]. Über die daraus resultierende Zustandsdichte wurde gefolgert, daß die mittleren magnetischen Momente in der Fe Monolage gegenüber dem Volumenwert von 2.2 auf 3.0 μ_B pro Atom erhöht sind. Außerdem führt die Bandverengung in zwei Dimensionen dazu, daß die Majoritätszustände des Fe in der Monolage vollständig besetzt sind. Dadurch wird das 2D Fe im Gegensatz zum volumenartigen Fe zum starken Ferromagneten. An der Fermienergie E_F sind beim 2D Fe im Gegensatz zum Volumen hauptsächlich Minoritätszustände zu finden.

4.1.3 Meßanordnung

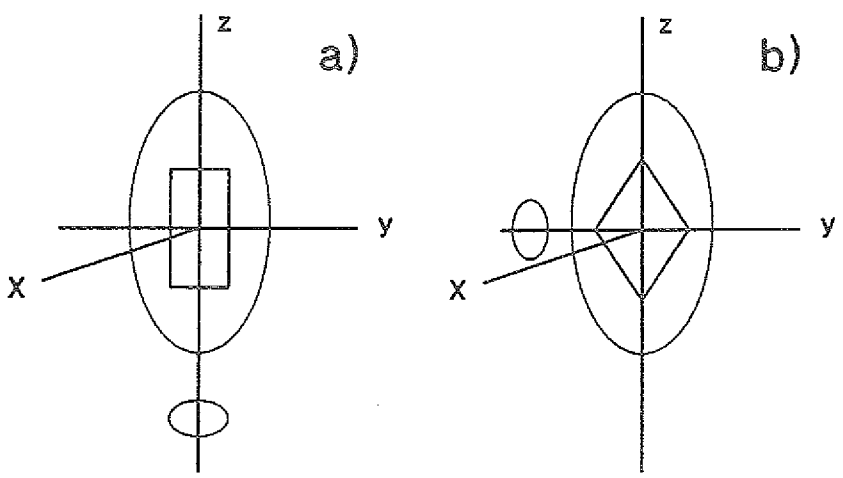


Fig.4.2: Die Meßanordnung, gerade (a) und ungerade (b) Symmetrie.

Die Meßanordnungen für die Messungen entlang der $\overline{\Gamma}$-$\overline{X}$- und der $\overline{\Gamma}$-$\overline{M}$-Richtung der Oberflächenbrillouinzone des Systems sind in Fig.4.2a und b dargestellt. Das eingezeichnete Koordinatensystem stehe fest im Raum, während die Probe gegen dieses drehbar sei. Dann sind Lichteinfall und Richtung der Elektronenemission immer identisch zu x. Der Polarisationsvektor des Lichts liegt parallel zu y. Auf den Proben im Diagramm sind die Einheitszellen der Fe Überlage angedeutet. Die kleinen Kreise an den Achsen bezeichnen die Drehachsen des Expe-

riments. Die maximal spinsensitive Richtung des Spinanalysators ist die z-Achse, da die beiden Rückwärtsdetektoren in der x,y-Ebene liegen. Weil die Spinrichtung der Photoelektronen bei Einwirkung ausschließlich konservativer Kräfte erhalten bleibt, ergeben sich bei Spinmomenten entlang z keine Probleme bei der Messung der Spinpolarisation. Wird dagegen die Magnetisierung der Probe gegen z gedreht oder ist die Spinrichtung nicht identisch zur Magnetisierungsachse, so wird nur die Projektion des Spins auf z gemessen. Im Fall des Experiments a), der Messung der $\overline{\Gamma}$-$\overline{X}$-Richtung bei Drehung um die z-Achse, mißt man, da entlang z magnetisiert wurde, immer die vollständige Spinpolarisation. Beim Experiment b), der Messung der $\overline{\Gamma}$-$\overline{M}$-Richtung bei Drehung um y, ist dies nicht der Fall. Zuerst ist die Magnetisierungsrichtung, sofern, wie wir annehmen, diese in der <100> Richtung der Fe Überlage liegt, schon bei normaler Emission um 45° in der y,z-Ebene gegen z gedreht. Die Erhöhung des Austrittswinkels durch Drehung um y bewirkt eine zusätzliche Erniedrigung der gemessenen Spinpolarisation mit zunehmendem Winkel. Diese Tatsachen beruhen jedoch auf einfachen geometrischen Zusammenhängen und können durch simple Multiplikation der gemessenen Spinpolarisationskurven mit den entsprechenden Projektionsfaktoren eliminiert werden. In der folgenden Gleichnug bezeichnen P die reale und P* die gemessene Spinpolarisation, ϕ und θ den Azimutal- und den Polarwinkel zwischen elektronischem Spinmoment und der maximal spinsensitiven Richtung des Detektors. Dann gilt

$$P^* = Pcos(\phi)cos(\theta).$$

Der Erniedrigung der effektiven Spinpolarisation durch Kippung der Magnetisierungsachse gegen z wirkt entgegen, daß die Methode bei Erhöhung des Austrittswinkels der Photoelektronen größere Oberflächensensitivität aufweist. Dies hat eine Vergrößerung der mittleren Spinpolarisation zur Folge. Der Effekt kann verstanden werden, wenn man sich die totale Elektronenemission des Systems schichtenweise vorstellt. Die Beiträge der tieferen Schichten (S-1), (S-2) usw. nehmen entsprechend der geringen Austrittstiefen der Photoelektronen exponentiell ab. Es seien θ der Winkel zwischen Emissionsrichtung der Elektronen und der Oberflächennormalen, i der Laufindex für die einzelnen Schichten des Kristalls, der von der Oberfläche (i = 0) in den Kristall hinein die Lagen abzählt. Mit d_i gleich dem Abstand der i-ten Lage von der Oberfläche und λ_0 der mittleren

Austrittstiefe gilt dann

$$P = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{N_i^{\uparrow} - N_i^{\downarrow}}{N_i^{\uparrow} + N_i^{\downarrow}} \, exp(-\frac{d_i}{\lambda_0 cos(\theta)}).$$

Da nur die spinpolarisierte Emission der ersten Lage des Systems zur Differenz $N_{ges}^{\uparrow} - N_{ges}^{\downarrow}$ beiträgt, während bei größerer Austrittstiefe die unteren Lagen stärkeren Anteil auch an der Gesamtintensität $N_{ges}^{\uparrow} + N_{ges}^{\downarrow}$ haben, muß dies mit steigendem θ zwangsläufig zu einer Erhöhung der mittleren Spinpolarisation im Spektrum führen. Im Gegensatz zu Experiment a) liegt bei der experimentellen Geometrie b) der Polarisationsvektor des Lichts immer parallel zur Probenoberfläche. Zuletzt muß bedacht werden, daß in der Geometrie des Experiments b) zusätzliche Spinpolarisationseffekte auftreten können, die auf dem diskontinuierlichen Übergang der Bahndrehmomente der Photoelektronen beim Austritt aus dem Festkörper ins Vakuum beruhen[10]. Diese sind hier jedoch von untergeordneter Bedeutung, da sich die Spinplarisationskurven mit Umkehrung der Magnetisierung exakt invertieren ließen.

4.1.4. Spinaufgelöste Photoemission an Fe/Au(100)

In ersten Messungen der spinaufgelösten elektronischen Struktur des Fe/Au(100) wurden die Entwicklung der Spinpolarisation mit der Schichtdicke und die Bandstruktur von 1 ML Fe/Au(100) entlang der $\overline{\Gamma}$-$\overline{X}$-Richtung der OBZ bei 140 K untersucht. Diese Ergebnisse wurden in Ref.4.8 und 9 beschrieben. Die wesentlichen Resultate sind im folgenden aufgelistet.

a) In Übereinstimmung mit Ref.4.3 waren bei Raumtemperatur Schichten dicker als 1 ML in der Ebene magnetisierbar.

b) An der Fermikante wurden im Gegensatz zum volumenartigen Fe bei sonst identischen Bedingungen für 1 ML Fe/Au(100) hauptsächlich Minoritätszustände beobachtet. Für Schichtdicken größer 4 ML änderte sich das Vorzeichen der Spinpolarisation nahe E_F und die elektronische Struktur nahm im wesentlichen volumenartigen Charakter an.

c) Die Banddispersion der Fe-artigen austauschaufgespaltenen Zustände wurde entlang der $\overline{\Gamma}$-$\overline{X}$-Richtung der OBZ untersucht. Es wurde aus den Experimenten

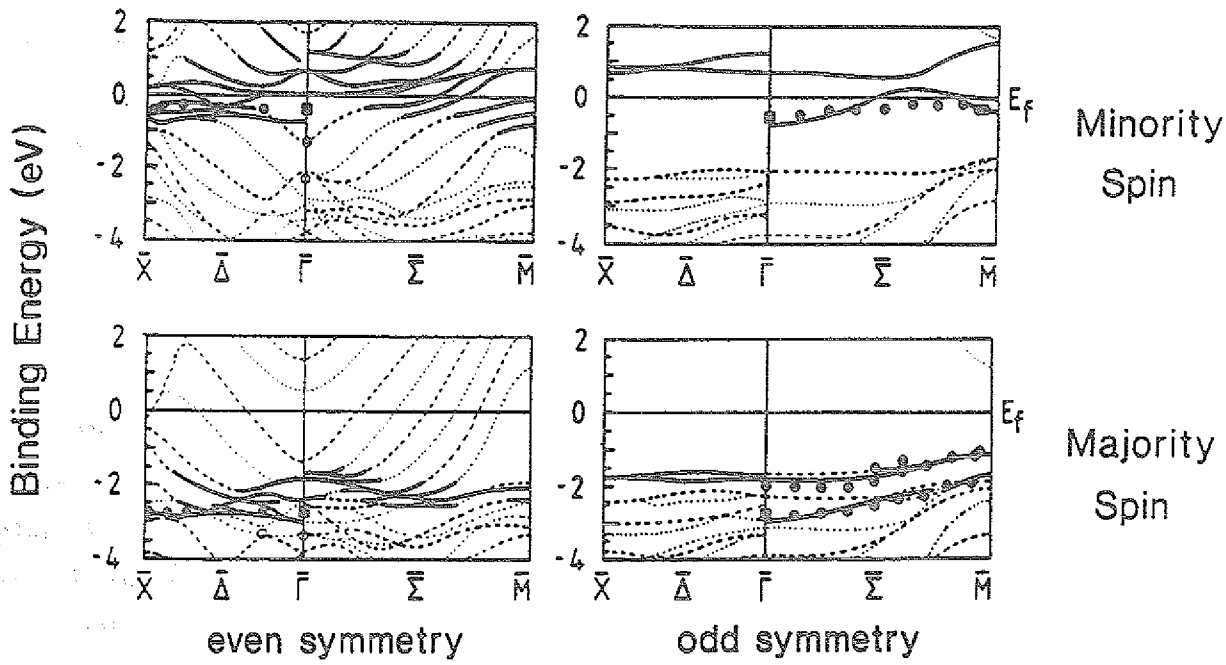


Fig.4.3: Berechnete[9] und experimentell bestimmte Bandstruktur von 1 ML Fe/Au(100).

keine deutliche Banddispersion dieser Zustände ermittelt. Die Austauschaufspaltung im Zentrum der OBZ wurde zu 2.4±0.2 eV bestimmt.

Der Vergleich der Ergebnisse mit der berechneten Bandstruktur ist in der linken Hälfte der Fig.4.3 dargestellt. Dieses Diagramm zeigt die von Li et al. berechnete spinaufgelöste Bandstruktur[9]. Das Diagramm ist in vier Teilen aufgebaut, die die beiden Spinrichtungen und die beiden Symmetrien des Experiments bezüglich des Paritätsoperators separieren. Die durchgezogenen Linien in diesen Diagrammen bezeichnen diejenigen elektronischen Zustände, die zu mehr als 50% in der Überlage lokalisiert sind. Grob ausgedrückt, unter Vernachlässigung der Hybridisierungseffekte, sind dies die Fe Zustände. Die Peakpositionen als Funktion des Austrittswinkels der Fe-artigen Zustände aus unseren spinaufgelösten Photoemissionsspektren sind in das Diagramm in Form von Punkten eingezeichnet. Man beobachtet in diesem Bereich eine ganze Reihe von berechneten Oberflächenzuständen mit geringer Dispersion, die relativ nah zusammenliegen. Unsere experimentellen Ergebnisse machen deshalb eine grundlegende Aussage über den Vergleich mit der Rechnung nur schwer möglich, stehen jedoch zu ihr auch nicht in Widerspruch.

Die Betrachtung der berechneten Bandstruktur macht deutlich, daß die

Verhältnisse der Oberflächenzustände im Bereich der $\overline{\Gamma}$-$\overline{M}$-Richtung mit ungerader Symmetrie viel übersichtlicher sind. Hier sind nur drei besetzte Bänder, eins mit Minoritäts- und zwei, relativ stark separiert, mit Majoritätsspin vorhergesagt. Alle Bänder zeigen eine recht große Banddispersion, die im Experiment beobachtbar sein sollte. Wir haben deshalb ein Experiment an 1 ML Fe/Au(100) mit der Geometrie aus Fig.4.2b durchgeführt.

Die spinaufgelösten Photoemissionskurven für 1 ML Fe/Au(100) sind in Fig.4.4 gezeigt. Die Spektren wurden mit einer Photonenenergie $h\nu = 25$ eV aufgenommen, während der Winkel der Elektronenemission in Schritten von 5° variiert wurde. Auf diese Weise läuft $k_{||}$ vom $\overline{\Gamma}$-Punkt zum $\overline{M}$-Punkt der OBZ, der unter den gewählten Bedingungen bei etwa 45° erreicht ist. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Sie weisen zwischen Fermienergie und dem Maximum der Au 5d Emission bei etwa 4 eV Bindungsenergie eine deutliche Spinpolarisation auf. Anders als bei den Messungen entlang der $\overline{\Gamma}$-$\overline{X}$-Richtung ist jedoch nur bei einigen Spektren die Minoritätsemission in der Nähe der Fermienergie überwiegend. Immerhin sind aber Minoritäts- und Majoritätsspinstrukturen von etwa gleicher Intensität, während im Volumen die Majoritätsemission hier deutlich stärker ist. Im Bereich zwischen etwa 1 und 4 eV überwiegt auch im 2D System die Emission von Majoritätsspinelektronen. Diese Emission erstreckt sich über einen weiten Bereich und setzt sich aus zwei Zuständen zusammen. Das Verhältnis von Fe zu Au Emission, d.h. der Emission im Bereich der Bindungsenergien kleiner etwa 2 eV zum absoluten Maximum der Kurven, wächst mit steigendem Austrittswinkel der Photoelektronen. Dies ist, wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, wahrscheinlich zum großen Teil auf die Winkelabhängigkeit der Austrittstiefe der Elektronen zurückzuführen.

Die Bestimmung der Peakpositionen ist aufgrund der relativ schwachen Emission der Fe Majoritätszustände nicht einfach. Folgende Überlegung mag zur Untermauerung unserer Angaben dienen. Die Elektronenemission des Valenzbands von 1 ML Fe/Au(100) ist in Fig.4.5a gezeigt. Die Photonenenergie betrug 25 eV. Die Photoelektronen wurden in normaler Emission detektiert. Majoritätsspinemission ist durch aufwärts gerichtete, Minoritätspinemission durch abwärts gerichtete Dreiecke dargestellt. (Diese Konvention wird, falls nicht anders vermerkt, auch

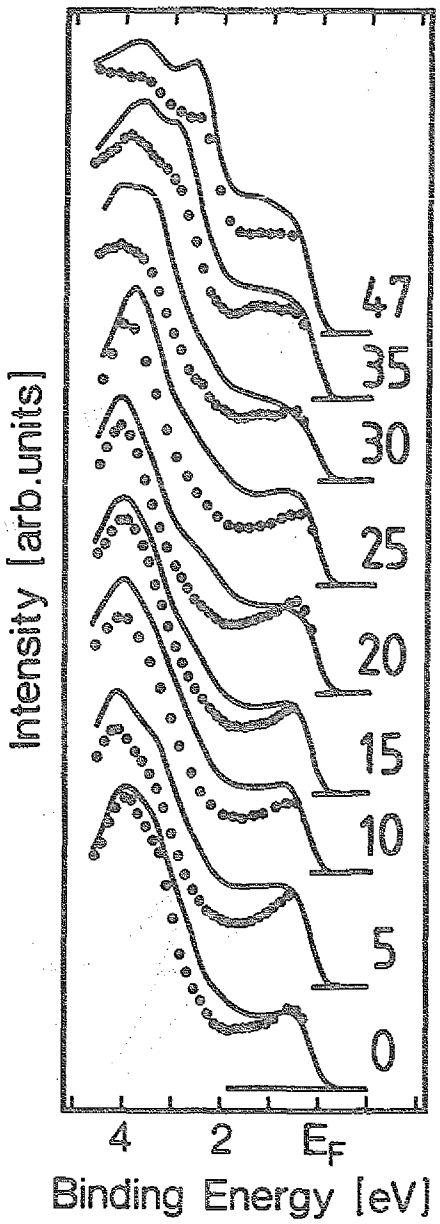


Fig.4.4: Winkelabhängigkeit spinaufgelöster Valenzbandspektren von 1 ML Fe/Au(100). (Punkte: spin down, Linien: spin up) Die Emissionswinkel [°] sind an den Spektren bezeichnet.

bei allen anderen Spektren in dieser Arbeit eingehalten.) Die totale Emission im Valenzband setzt sich aus der Emission von Au 5d, 6sp und Fe 3d, 4sp Zuständen zusammen. In guter Näherung kann davon ausgegangen werden, daß die Emission aus Fe 4sp und Au 6sp Zuständen vernachlässigbar klein ist. Ebenfalls in guter

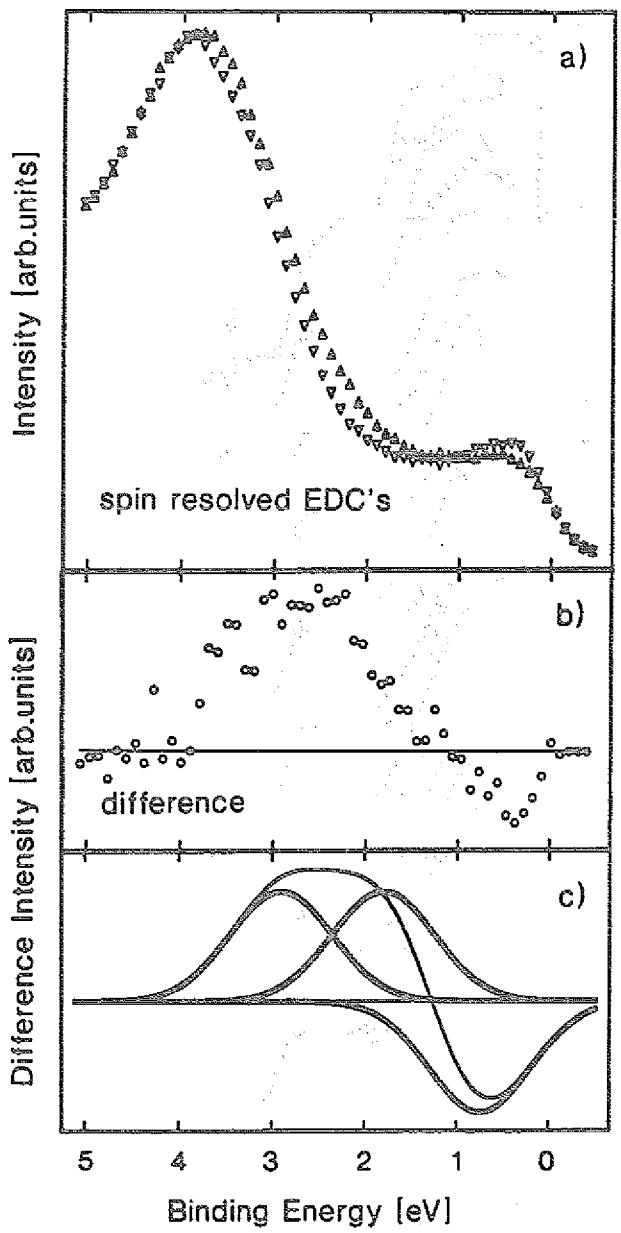


Fig.4.5: Beiträge von spinaufgelösten Fe 3d Zuständen zur totalen Emission im Valenzbandspektrum von 1 ML Fe/Au(100). c) Simulation der Differenz mit Gausskurven.

Näherung ist der Beitrag der Au 5d Emission unpolarisiert. Die beobachtete Differenz der Majoritäts- und Minoritätsspinemission (Fig.4.5b) rührt deshalb fast ausschließlich von den Fe 3d Zuständen der Überlage her. In dieser Differenz findet man ein deutliches Minimum nahe der Fermienergie und ein breites Maximum

bei höherer Bindungsenergie. Die Linienform der Differenz läßt sich modellieren unter der Annahme, daß Majoritätselektronen positiv und Minoritätselektronen negativ zur Summe beitragen. Das Resultat, bei Verwendung von Gausskurven, ist im unteren Teil des Diagramms 4.5 gezeigt. Man lernt aus dieser Darstellung, daß die mögliche Variation der Peakpositionen sinnvoll nicht größer als etwa 0.2 - 0.3 eV gewählt werden kann, was den Fehlergrenzen unserer Angaben entspricht.

Die so gefundenen Bindungsenergien der Zustände der Überlage von 1 ML Fe/Au(100) sind in der rechten Hälfte der Fig.4.3 als Punkte eingezeichnet. Es handelt sich hier für alle Emissionswinkel exakt um ungerade Symmetrie der gemessenen Zustände. Wir finden in normaler Emission am $\overline{\Gamma}$-Punkt der OBZ drei Zustände des Fe in 1 ML Fe/Au(100). Aus dem Vergleich mit den Bandstrukturrechnungen folgt, daß das Minoritätsband und das untere Majoritätsband von identischer Symmetrie sind, also einen austauschaufgespaltenen Zustand repräsentieren. Der Partner des oberen Majoritätsbands liegt oberhalb der Fermienergie im Leitungsband und ist nicht besetzt. Die gemessenen Bindungsenergien der beiden besetzten austauschaufgespaltenen Zustände sind 2.8 und 0.4 eV. Hieraus folgt die Austauschaufspaltung dieses Zustands am $\overline{\Gamma}$-Punkt der OBZ zu 2.4 ± 0.2 eV. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung zum theoretisch vorhergesagten (2.5 eV) und ist größer als typische Werte des volumenartigen Fe.

In der Rechnung zeigen die drei Bänder der Fe Zustände mit wachsendem Austrittswinkel, entlang $\overline{\Gamma}$-$\overline{M}$, zunächst nur geringe Dispersion. Etwa in der Mitte der $\overline{\Sigma}$-Richtung senken sich die Bindungsenergien deutlich ab und laufen dann nahezu konstant zum $\overline{M}$-Punkt. Die beiden Majoritätsbänder verlaufen dabei ziemlich parallel. Das Minoritätsband kreuzt in der Mitte der $\overline{\Sigma}$-Richtung die Fermienergie, in der Nähe von $\overline{M}$ senkt es sich jedoch wieder unterhalb E_F. Die von uns idenfizierten Zustände des Fe folgen dem vorhergesagten Lauf der Bänder in sehr guter Übereinstimmung. Lediglich das Minoritätsband kreuzt die Fermienergie entlang $\overline{\Sigma}$ scheinbar nicht. Es hat uns interessiert, ob auch dieser Umstand verstanden werden kann. Deshalb haben wir eine modellartige Behandlung von gemessenen Peakpositionen in der Nähe der Fermikante durchgeführt, wobei der Einfluß der endlichen Energieauflösung und Lebensdauer berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse, die hier nicht näher erläutert werden sollen, deuten darauf hin, daß es sich hierbei um einen reinen Meßeffekt handelt, verursacht durch Ab-

schneiden der Zustände bei E_F[11]. Generell besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß die theoretischen Vorhersagen an dieser Stelle nicht korrekt sind.

4.1.5. Induzierte magnetische Momente im Au Substrat

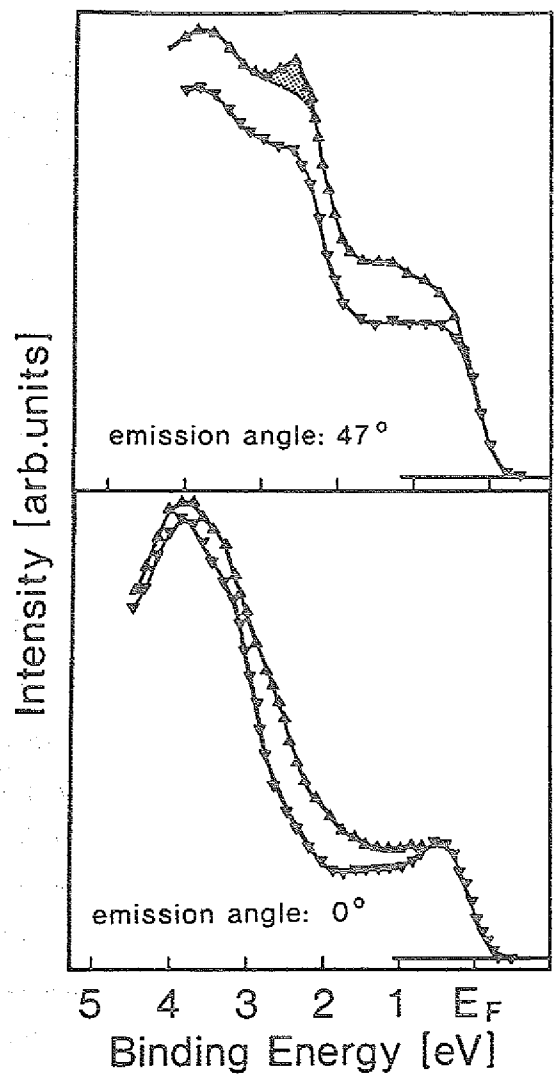


Fig.4.6: Spinaufgelöste Valenzbandspektren von 1 ML Fe/Au(100) bei $\overline{\Gamma}$ (unten) und $\overline{M}$ (oben).

Wir hatten betont, daß die Messung induzierter magnetischer Momente wegen ihrer geringen Größe besonders schwierig, wenn nicht unmöglich sei. Wir wollen

hier jedoch einen Weg aufzeigen, der einige Anhaltspunkte für die Richtigkeit der theoretischen Vorhersage gibt. Eine wichtige Eigenschaft der induzierten Momente ist, daß sie nicht etwa isotrop über die gesamte Brillouinzone der (S-1) Au Atome verteilt, sondern im k-Raum relativ stark lokalisiert sind[9]. In diesem Fall sind die spinpolarisierten Au-Fe hybridisierten Bänder in der Nähe des $\overline{M}$-Punkts der OBZ vorhergesagt. Dieser Umstand hängt vermutlich damit zusammen, daß an dieser Stelle der Brillouinzone auch bei der (100) Oberfläche des Au ein recht starker Oberflächenzustand existiert[12]. Dieser Zustand des reinen Au(100) erreicht bei einem Emissionswinkel von 47° seine größte Intensität[12], mit einem Minimum seiner Bindungsenergie bei 2.2$\pm$0.2 eV. Es ist denkbar, daß elektronische Zustände solch niedriger Bindungsenergie, die zudem in der Oberfläche lokalisiert sind, besonders stark mit den Fe Zuständen der Überlage hybridisieren. In Fig.4.6 zeigen wir nochmals zwei Spektren aus Fig.4.4. Das obere Spektrum rührt vom $\overline{M}$-Punkt der OBZ her. In der Tat beobachten wir bei diesem Spektrum ein Maximum bei etwa 2.5$\pm$0.2 eV Bindungsenergie, das sehr deutlich vorwiegend im Majoritätsspinkanal auftritt, d.h. relativ stark spinpolarisiert ist. Die Differenz zwischen Majoritäts- und Minoritätsspin ist durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet. Diese Argumente können nicht als echter Nachweis eines induzierten Moments angesehen werden, jedoch weisen sie eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen auf.

4.1.6. Temperaturverhalten der elektronischen Struktur von 1 ML Fe/Au(100)

Mit dem hier zu beschreibenden Experiment ist unseres Wissens erstmalig in der spin- und winkelaufgelösten Photoemission ein LHe-Kryostat eingesetzt worden. Während Messungen bei LHe-Temperaturen in anderen (schnelleren) Methoden der Spektroskopie an Oberflächen wie der spinintegrierten Photoemission beinahe zum Standard geworden sind, ist der Gebrauch in der spinaufgelösten Spektroskopie experimentell schwierig. Dies besonders wegen der erhöhten Haftwahrscheinlichkeiten der Restgase des Vakuums auf den Probenoberflächen bei tiefen Temperaturen und der langen Akkumulationszeiten der Spektren. Die hier gezeigten Spektren sind im Mittel in ca. 30 - 45 min aufgenommen worden. Notwendige Bedingung für solche Experimente sind hohe Zählraten. Diese lagen in

den spinsensitiven Rückwärtszählern oberhalb 3000 counts/s in den Maxima der Spektren bei maximalem Strom im Speicherring.

Wir hatten gezeigt, daß die gemessene Bandstruktur von 1 ML Fe/Au(100) sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten zeigt. Dies war jedoch nicht notwendig zu erwarten, da die Rechnung den Grundzustand bei T = 0 K beschreibt, während die Messungen bei Zimmertemperatur, entsprechend einer reduzierten Temperatur von 0.95 T/T_C, durchgeführt wurden. Bei solch hohen Temperaturen konnte die Bandstruktur bereits deutliche Einflüsse von temperaturabhängiger Magnetisierung und temperaturabhängiger Austauschaufspaltung aufweisen.

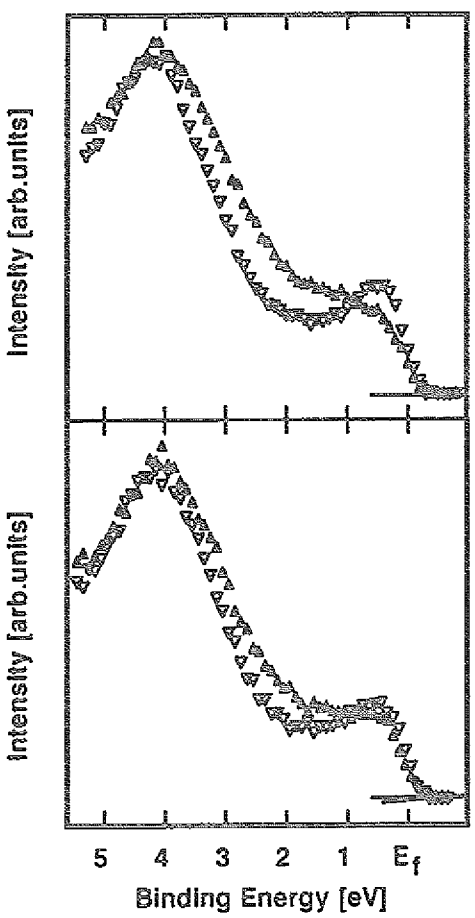


Fig.4.7: Spinaufgelöste Valenzbandspektren von 1 ML Fe/Au(100) bei T = 30 K und T = 300 K .

Aus diesem Grund haben wir ein Experiment durchgeführt, das direkt auf das Temperaturverhalten von 1 ML Fe/Au(100) zugreift. Die spinaufgelöste elek-

tronische Struktur am $\overline{\Gamma}$-Punkt der OBZ wurde bei Raumtemperatur (T/T_C = 0.95) und bei LHe-Temperatur (T/T_C = 0.1) bestimmt. Die Spektren sind in Fig.4.7 gezeigt. Beide Spektren sind sich sehr ähnlich. Der augenscheinlichste Unterschied beruht auf der Temperaturabhängigkeit der mittleren Spinpolarisation der Spektren, d.h. der normierten Differenz zwischen Majoritäts- und Minoritätsspinkurve. Änderungen der in den Spektren beobachteten Strukturen und ihrer Bindungsenergien sind gering. Dies bedeutet insbesondere, daß die gemessene Austauschaufspaltung bei $\overline{\Gamma}$ nur unwesentlich von der Temperatur beeinflußt wird. Eine starke Reduktion mußte aber z.B. im Rahmen der Stoner-Theorie erwartet werden. Das Temperaturverhalten der Spinpolarisationskurven ist explizit in Fig.4.8 dargestellt. Hier wird deutlich, daß die Linienform beider Kurven nahezu identisch ist. Nur die Skalierung der Polarisation variiert mit der Temperatur.

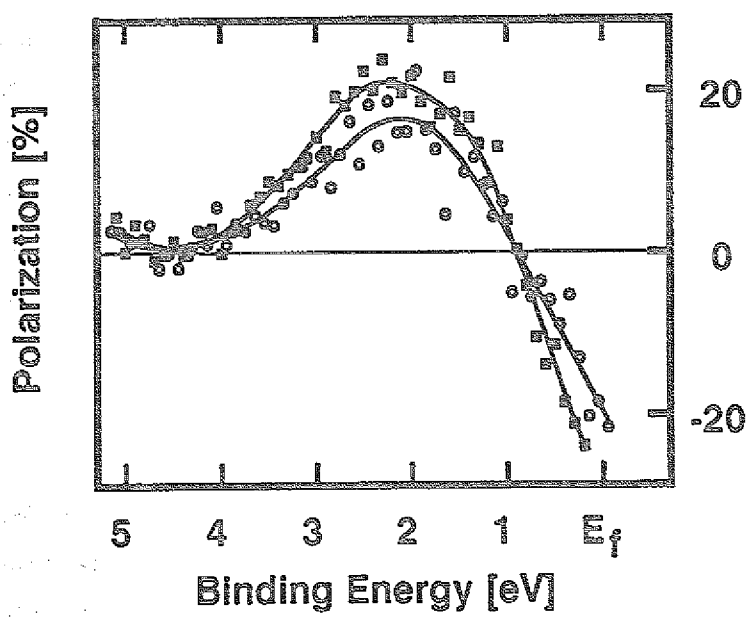


Fig.4.8: Spinpolarisationskurven gemäß Fig.4.7.
(Quadrate: T = 30 K, Kreise: T = 300 K)

Um sicherzustellen, daß es sich bei der Erhöhung der Spinpolarisation bei tiefen Temperaturen um einen reinen Temperatureffekt handelt, wurden beide Spektren an derselben Probe aufgenommen. Schon geringe Änderungen der Schichtdicke

konnten nämlich zu Polarisationsänderungen wie der beobachteten führen. Alle experimentellen Parameter wie Photonenenergie und Emissionswinkel wurden konstant gehalten. Die Probe wurde präpariert, magnetisiert und bei Raumtemperatur gemessen. Dann wurde sie abgekühlt und bei LHe-Temperatur gemessen. Die Probe wurde bei LHe-Temperatur nicht nochmals magnetisiert. Die Größe der gemessenen Spinpolarisation ist reversibel veränderlich mit der Temperatur.

Es mußte bei diesem Experiment mit Einflüssen von Kontamination der Probe bei tiefen Temperaturen gerechnet werden. Kontaminationseffekte sind jedoch hier von untergeordneter Bedeutung, da die spinintegrierten Meßkurven bei beiden Temperaturen identisch sind und die Spinpolarisation bei tiefer Temperatur erhöht ist. Kontamination der Probe würde zu einer Veringerung der Spinpolarisation führen.

Aus der Übereinstimmung der bei Raumtemperatur gemessenen und der berechneten Bandstruktur folgt, daß die Austauschaufspaltung auch nahe T_C über die gesamte $\overline{\Sigma}$-Richtung der OBZ erhalten bleibt. Bei ultradünnen Ni-Filmen wurden dagegen Änderungen der Austauschaufspaltung mit der Temperatur abhängig vom Ort in der Brillouinzone berichtet[13]. Auch in unserem Vergleich der Bandstrukturen fanden wir eine Abweichung der gemessenen Minoritätszustände von den theoretisch vorhergesagten in der Mitte der $\overline{\Sigma}$-Richtung, die prinzipiell als Verringerung der Austauschaufspaltung an diesem Ort der OBZ gedeutet werden könnte. Wir hatten aber in Kapitel 4.1.4 diese Differenzen als einen reinen Meßeffekt gedeutet.

Von theoretischer Seite existieren verschiedene Modelle des Magnetismus bei endlichen Temperaturen. Wir hatten bereits erläutert, daß das Stoner-Modell mit unseren Ergebnissen nicht kompatibel ist[14]. Zwei weitere, das 'fluctuating band model' (FBM)[15–17] und das Modell der 'disordered local moments' (DLM)[18–20] unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß das FBM den bandartigen Charakter der Valenzelektronen in Rechnung zieht, während das DLM auf einem atomaren Bild lokalisierter Wellenfunktionen beruht. Aus neuerer Zeit stammen Spin-Cluster Rechnungen[21]. Temperaturabhängige Messungen der elektronischen Struktur an Fe(100)[22] und Ni(110)[23] Volumen Proben wurden sowohl auf der Basis des DLM[24] als auch auf der Basis des FLB Modells[25–27] interpretiert.

Die von uns gefundenen Eigenschaften der Temperaturabhängigkeit der elektronischen Struktur der Fe Monolage sind denen des 3D Fe recht ähnlich. Daher folgt unsere Interpretation des geschilderten Verhaltens im wesentlichen den oben zitierten Arbeiten zur Temperaturabhängigkeit spinaufgelöster Bandstrukturen von 3d Ferromagneten. Die Abnahme der gemessenen Spinpolarisation mit steigender Temperatur ist demnach eine Folge von temperaturinduzierter Abweichung der einzelnen Spinmomente von der Magnetisierungsrichtung, d.h. der mittleren Richtung der Spinmomente. Wir hatten bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert, daß im Mottdetektor eine maximal spinsensitive Richtung ausgewiesen ist. Auslenkungen der Spins eines polarisierten Elektronenstrahls aus dieser Richtung führen zu reduzierter gemessener Spinpolarisation. Ein Teil der Zählrate erscheint im entgegengesetzten Detektor. Die Intensitäten verteilen sich auf die Detektoren gemäß $\cos^2(\theta/2)$ und $\sin^2(\theta/2)$[23]. θ ist der Winkel zwischen Spinmoment und spinsensitiver Achse des Mottdetektors. In den Spektren führt dies dazu, daß Strukturen, die bei niedrigen Temperaturen nur in einem Spinkanal erscheinen, bei hohen Temperaturen auch im entgegengesetzten Spinkanal auftauchen. Diese neuen Strukturen sind 'extraordinary structures' genannt worden[28], um anzudeuten, daß sie keine Entsprechung in der Bandstruktur haben.

Wir finden dieses Verhalten auch bei dem von uns untersuchten System 1 ML Fe/Au(100). Dies sei am Vergleich der beiden Minoritätsspinkurven bei T = 30 K und T = 300 K in Fig.4.9 erläutert. Die beiden Spektren sind nahezu identisch. Die Emission bei der Meßkurve bei T = 300 K ist jedoch bei 0.4 eV Bindungsenergie etwas verringert, während sie bei etwa 3.2 eV Bindungsenergie etwas erhöht ist. In diesen Bereichen der Bindungsenergien hatten wir die Minoritäts- und Majoritätsbänder am $\overline{\Gamma}$-Punkt identifiziert. Es wird also deutlich, daß innerhalb der Minoritätsspinkurven spektrale Intensität aus dem energetischen Bereich der Minoritäts- in den der Majoritätsspinemission transferiert ist, während die Positionen der Strukturen nahezu unverändert bleiben. Die beiden Majoritätsspinkurven verhalten sich entgegengesetzt analog.

Diese Ergebnisse sind schematisch nochmals in Fig.4.10 dargestellt. Gezeigt sind im oberen Teil zwei austauschaufgespaltene elektronische Zustände im Grundzu-

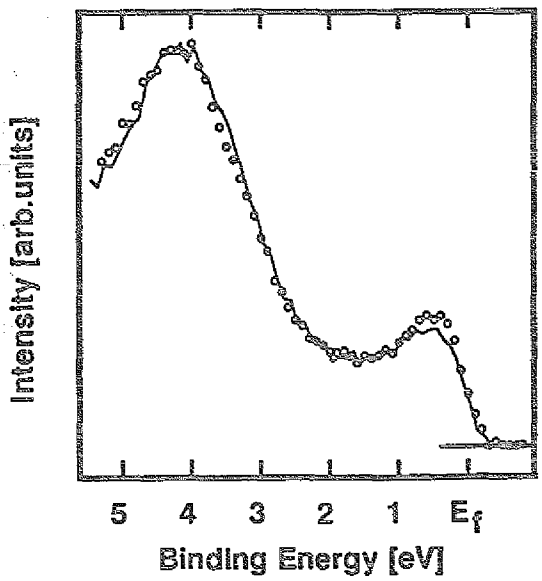


Fig.4.9: Die Minoritätsspinkurven aus Fig.4.7 im direkten Vergleich. (Kreise: T = 30 K, Linie: T = 300 K)

stand. Um bei endlichen Temperaturen die bekannte Abnahme der Magnetisierung zu errreichen, können die mittleren magnetischen Momente reduziert werden, was im Mittel zu einer Verringerung der Austauschaufspaltung führen würde. Dieser Fall ist im Diagramm mit 'collapse' bezeichnet. Es ist aber auch möglich, daß Spinzustände einfach mischen, während der Absolutbetrag der Momente erhalten bleibt. Selbstverständlich führt auch eine Überlagerung beider Verhalten zu reduzierter Magnetisierung. Unsere Ergebnisse für 1 ML Fe/Au(100) unterstützen die Interpretation des 'spin mixing'. Die oben angegebenen Modelle sind für 3D Ferromagnete entwickelt worden. Die vorliegenden Ergebnisse zum 2D System deuten aber darauf hin, daß auch hier das 'fluctuating band model' gültig ist.

Die Erhaltung der spinaufgelösten Bandstruktur nahe T_C erfordert, daß die einzelnen Spinmomente des itineranten Ferromagneten nicht vollständig unkorreliert im Raum stehen, sondern daß selbst bei solch hohen Temperaturen eine relativ starke lokale Ordnung erhalten bleibt. Die Korrelationslänge dieser Ordnung nahe T_C wurde für Fe im Volumen aus dem Vergleich der gemessenen Spektren mit Modellrechnungen auf der Basis des FBM zu minimal 4 Å bestimmt[21]. Eine theoretische Behandlung unserer Ergebnisse auf der Basis von Spin-Cluster-Rechnungen

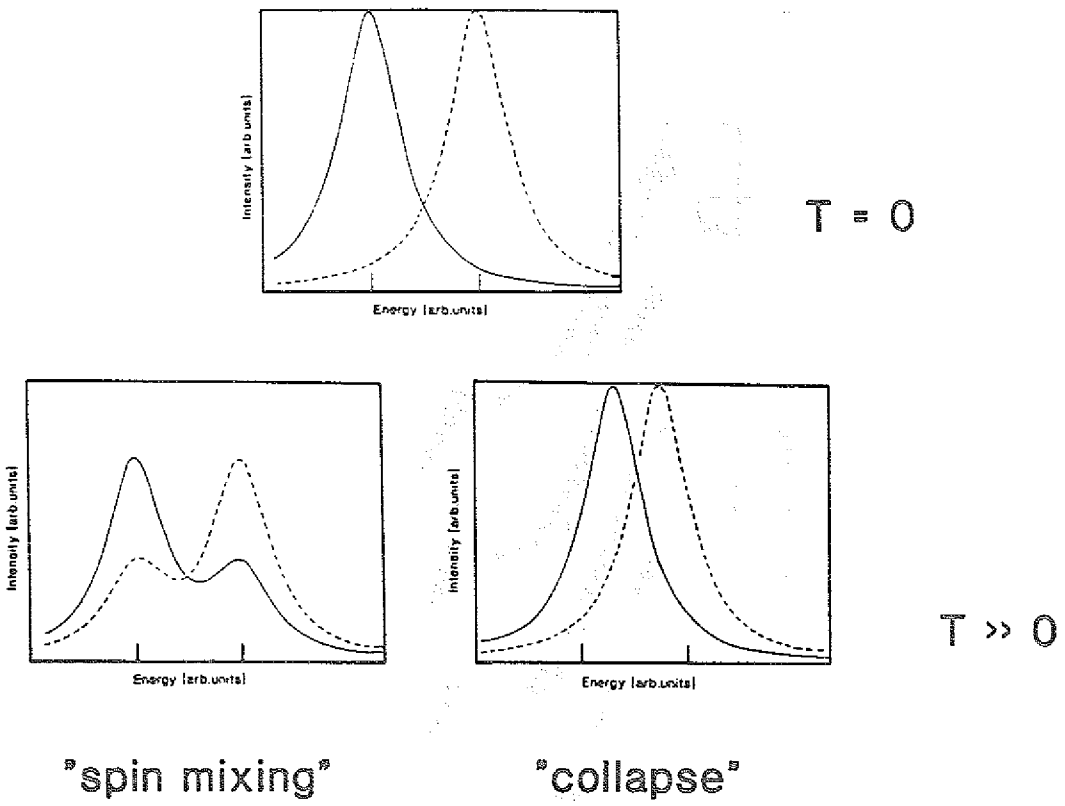


Fig.4.10: Modelle spinaufgespaltener elektronischer Zustände bei endlichen Temperaturen.

ist derzeit in Bearbeitung[29].

Die früheren Ergebnisse von 3D Ferromagneten, die unseren sehr ähnlich sind, sind als Evidenz für die Existenz von Spinfluktuationen interpretiert worden. Die Resultate zeigen in der Tat die Eigenschaften, die man spektroskopisch beim Auftreten von lokal korrelierten, transversalen Spinfluktuationen, also z.B. Spinwellen erwarten würde. Wir sind der Ansicht, daß unsere Messungen als Hinweis auf die Existenz solcher Spinfluktuationen in 1 ML Fe/Au(100) zu werten sind. Aus unseren Experimenten lassen sich aber z.B. die Zeitskala und die Art solcher Fluktuationen nicht ableiten.

Schichtdickabhängigkeit

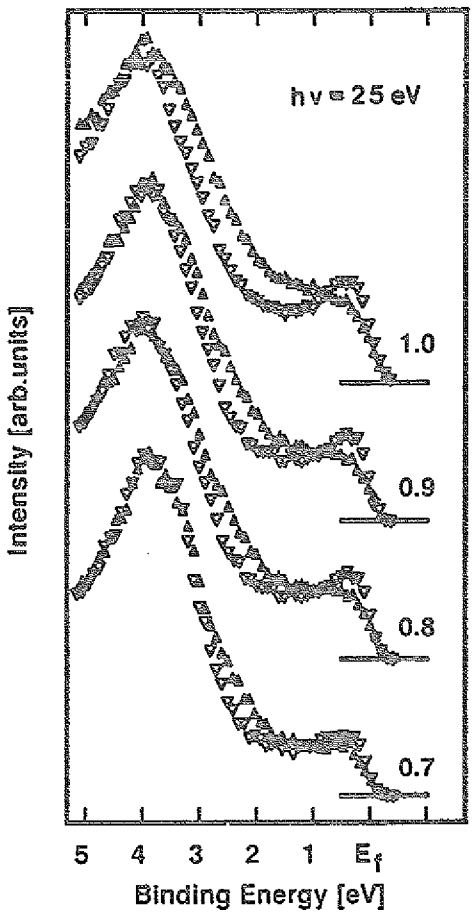


Fig.4.11: Spinaufgelöste Valenzbandspektren von Fe/Au(100) im Submonolagenbereich bei T = 30 K.

Wir haben weiterhin Fe Filme im Submonolagenbereich bei T = 30 K untersucht. Dazu wurden die Überlagen aufgedampft, abgekühlt und magnetisiert. Die dünnsten Filme, die unter diesen Bedingungen mit magnetischem Moment innerhalb der Überlage magnetisierbar waren, hatten eine Dicke von 0.7 ML. Fig.4.11 zeigt die spinaufgelösten Spektren von Filmen zwischen 0.7 und 1.0 ML Schichtdicke. Man sieht, daß die mittlere Spinpolarisation in diesem Bereich stark mit der Schichtdicke ansteigt. Die elektronische Struktur ist jedoch schon bei 0.7 ML Fe Bedeckung weitgehend entwickelt. Wir beobachten keine deutliche Änderung der Bindungsenergien der Zustände mit der Schichtdicke. Der Einsatzpunkt der lang-

reichweitigen ferromagnetischen Ordnung liegt in der Nähe der aus Monte-Carlo-Rechnungen bekannten Perkolationsgrenze (site percolation limit, $p^{site} \approx 0.6$).

4.2.1. Co/Au(100)

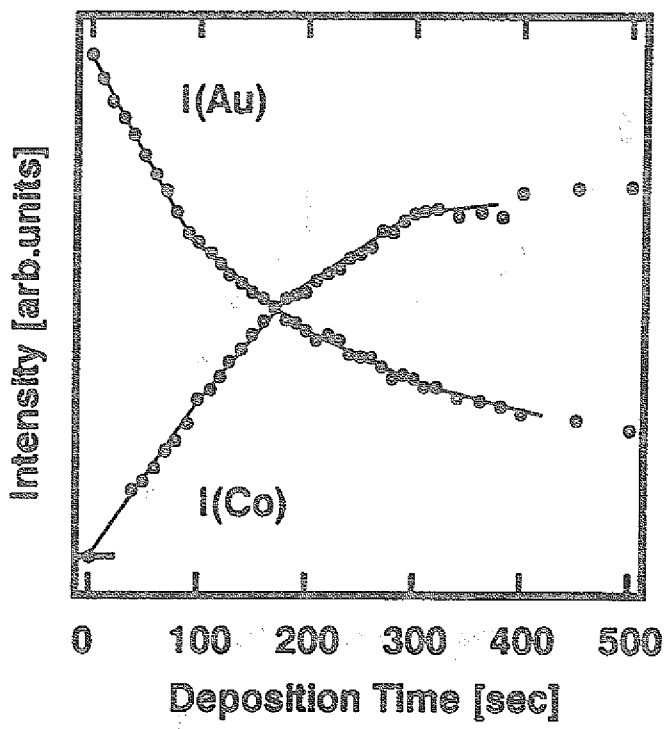


Fig.4.12: Augerintensitäten des Co und des Au als Funktion der Aufdampfzeit. (Aus Ref.4.2)

Das System Co/Au(100) wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits ausführlich untersucht und verschiedentlich beschrieben[2,7,30]. Dazu wurden Messungen mittels spinaufgelöster Photoemission, LEED und spinintegrierter Photoemission durchgeführt. Es ergab sich, daß ultradünne Filme mit Schichtdicken oberhalb 1 ML in der Überlage ferromagnetische Ordnung aufwiesen. Die LEED Reflexe zeigten in diesem Bereich die primitive (1x1) Struktur. Untersuchungen mittels Augerspektroskopie sind in guter Näherung als Indiz für lagenweises Wachstum der Co Filme zu werten (Fig.4.12). Zu höheren Schichtdicken hin, ab etwa 4 ML, wurden die LEED Reflexe diffuser und verschwanden später vollständig. Etwa

parallel dazu verringerte sich die Spinpolarisation der Elektronenemission. Die Filme waren nicht länger in der Ebene ferromagnetisch. Das System verhält sich also bei sehr kleinen Schichtdicken analog zum Fe/Au(100). Bei Schichtdicken größer etwa 4 ML ist das Wachstum nicht mehr epitaktisch, da die Co Überlagen wahrscheinlich in die hcp Struktur des Volumens übergehen.

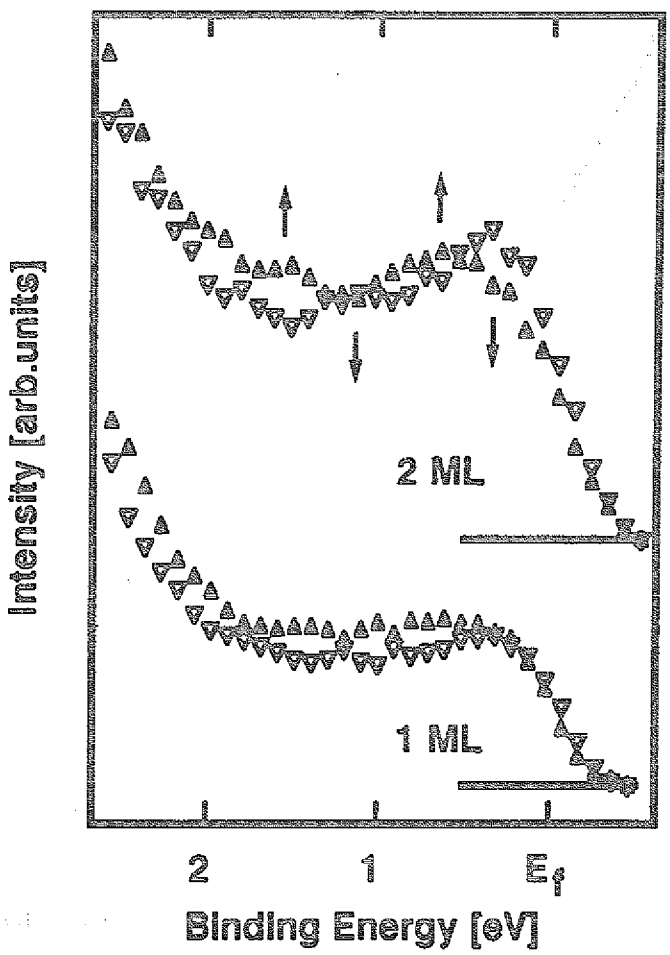


Fig.4.13: Spinaufgelöste Valenzbandspektren für 1 und 2 ML Co/Au(100) bei Raumtemperatur.

Wir haben hier insbesondere die spinaufgelöste elektronische Struktur des Co/Au(100) bei LHe-Temperatur untersucht. Fig.4.13 zeigt spinaufgelöste Valenzbandspektren von 1 und 2 ML Co/Au(100) bei Raumtemperatur. Die Photonenenergie betrug 25 eV. Die Photoelektronen wurden in normaler Emission

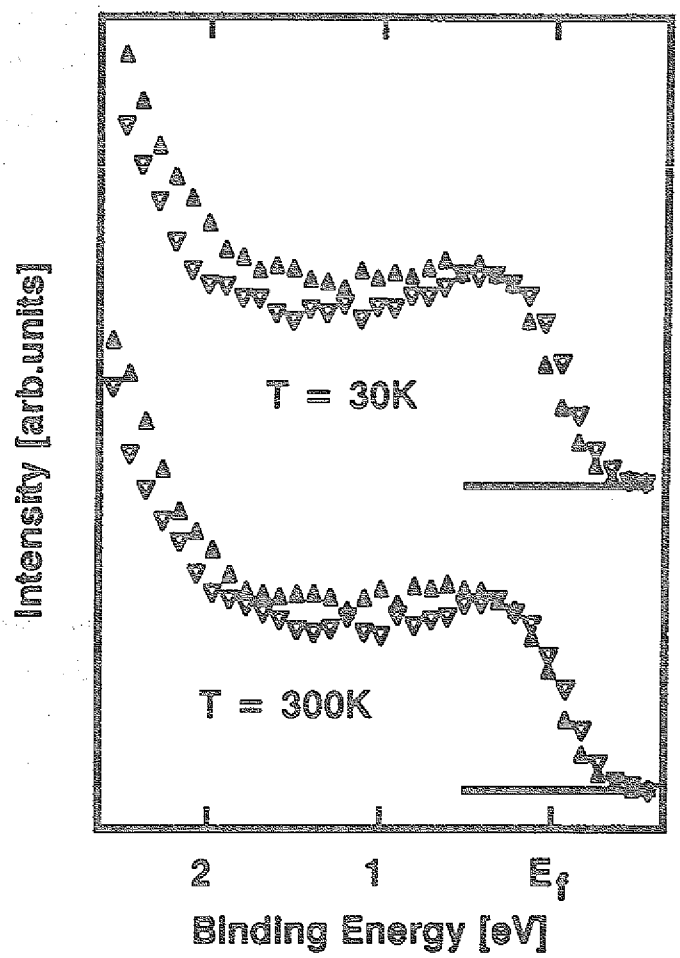


Fig.4.14: Spinaufgelöste Valenzbandspektren von 1 ML Co/Au(100) bei T = 30 K und T = 300 K ($h\nu$ = 25 eV, normale Emission).

detektiert. Für 1 ML Bedeckung ist bereits deutlich die Spinpolarisation im Spektrum zu erkennen. Daraus folgt, daß die Co Monolage unter diesen Bedingungen ferromagnetisch mit der leichten Magnetisierungsachse im wesentlichen innerhalb der Oberfläche ordnet. Wie auch die Fe Filme zeigen die Co Filme nahe der Fermienergie überwiegend Minoritätsspinemission. Diese wird deutlicher für 2 ML Bedeckung. Im Spektrum für 2 ML Co/Au(100) sind vier Strukturen, jeweils zwei mit Minoritäts- und Majoritätsspin zu erkennen und durch Pfeile gekennzeichnet. Es ist hier nur schwer möglich, die Austauschaufspaltung in der Co Überlage anzugeben, da die Symmetrien der elektronischen Zustände nicht bekannt sind. Unsere Interpretation führt zu einer Austauschaufspaltung von 1.2$\pm$0.2 eV, einem

Wert der recht gut mit dem des Volumen-artigen Co übereinstimmt. Eine relativistische Bandstrukturrechnung, auf deren Grundlage eine eindeutige Identifikation der Symmetrien der Zustände stattfinden kann, ist derzeit in Bearbeitung[31].

In Fig.4.14 sind die spinaufgelösten Valenzbandspektren von 1 ML Co/Au(100) bei T = 30 K und T = 300 K dargestellt. Sie sind bei $h\nu$ = 25 eV und in normaler Emission aufgenommen worden. Die Variation der Probentemperatur hat hier einen geringeren Effekt als bei 1 ML Fe/Au(100). Die Spektren zeigen aber, daß auch bei T = 30 K die leichte Magnetisierungsrichtung des Co/Au(100) im wesentlichen innerhalb der Oberfläche liegt.

4.2.2. Mn/Ag(100)

In der Reihe der 3d Übergangsmetalle nimmt Mn eine Sonderstellung ein. Im atomaren Bild, entsprechend den Hund'schen Regeln, hat es das größte magnetische Moment dieser Elemente von 5 μ_B. Mn zeigt jedoch im Volumen bei Raumtemperatur keine magnetische Ordnung, sondern ist paramagnetisch. Unterhalb der Neeltemperatur von 95 K ordnet Mn antiferromagnetisch. Die kristallographische Struktur des Mn ist ausgesprochen kompliziert. Seine Einheitszelle enthält 29 Atome. Es ist unseres Wissens nicht gelungen, ferromagnetisch geordnete, ultradünne Schichten von Mn herzustellen.

Die Wahl des Substrats schien uns interessant, da verdünnte Mn/Ag Legierungen magnetische Ordnung aufweisen und Überlagensysteme bei sehr geringen Bedeckungsgraden in gewisser Weise Ähnlichkeit mit verdünnten Legierungen haben, sofern die Adsorbatatome auf der Substratoberfläche von einander isoliert sind. Außerdem konnte gemäß der Bethe-Slater Kurve, die die Austauschintegrale als Funktion der radialen Atomabstände in Festkörpern beschreibt, eine Expansion des mittleren Mn Abstands in epitaktischem Mn/Ag(100) gegenüber α-Mn im Volumen zum Vorzeichenwechsel und zur Erhöhung des Austauschintegrals zwischen den Mn Atomen führen. Verdünnte Mn/Ag-Legierungen sind bereits mehrfach mit der Photoemission untersucht worden[34-35]. Theoretisch und experimentell interessant sind hier besonders die sogenannten 'virtuell bound states'. Diese resultieren aus der Wechselwirkung von relativ stark lokalisierten elektronischen

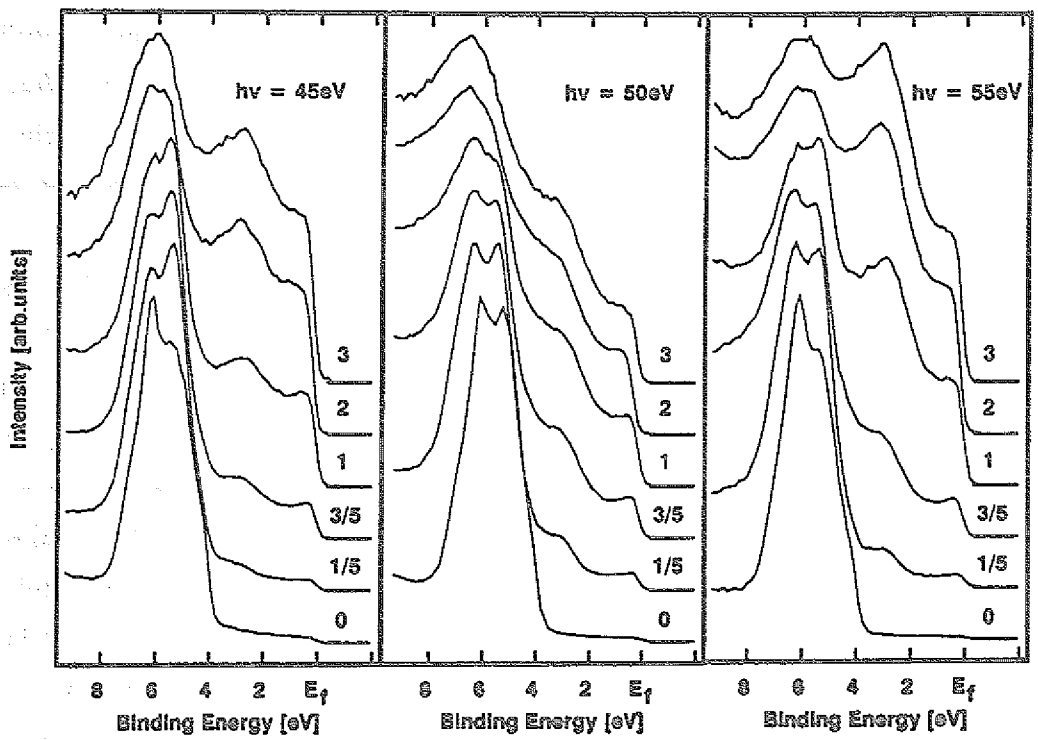


Fig.4.15: Spintegrierte Valenzbandspektren von Mn/Ag(100) mit wachsender Schichtdicke d. d[ML] ist an den Spektren bezeichnet.

Zuständen der 'impurities' mit den delokalisierten sp-hybridisierten Zuständen des Wirtsgitters[36,37].

Das Ag-Substrat wird ähnlich wie Au mittels Ionenätzen und thermischem Ausheilen bei etwa 450°C präpariert. Unsere Ag Substrate zeigten in jedem Fall sehr scharfe p(1x1) LEED Reflexe auf sehr niedrigem Untergrund. Wie beim Au ist beim Edelmetall Ag die Kontamination durch Restgase des Vakuums vernachlässigbar.

Wir haben hier die elektronische Struktur des Mn/Ag(100) im Schichtdickenbereich 0.2 - 3.0 ML spinaufgelöst untersucht. Die Mn Überlagen wurden auf das Substrat bei Zimmertemperatur aufgedampft. Unsere LEED Studien ließen für diese Schichten in Übereinstimmung mit der Literatur[38] auf epitaktisches Wachstum schließen. In Fig.4.15 sind spinintegrierte, winkelaufgelöste Valenzbandspektren von Mn/Ag(100) mit wachsender Schichtdicke gezeigt. Die Spektren sind in normaler Emission mit Photonenenergien 45, 50 und 55 eV aufgenommen worden.

In diesem Bereich der Photonenenergie wird gerade die Anregungsschwelle der Mn 3p Elektronen von etwa 48 eV überdeckt, was oberhalb der Anregungsschwelle zu resonanter Überhöhung des Mn Signals führt. Die Spektren der reinen Ag(100) Probe (Fig.4.15) zeigen im Bereich bis etwa 3.5 eV Bindungenergie flache und strukturlose Emission von sp Elektronen. Zwischen 3.5 und 7.5 eV ist die Emission der Ag 4d Zustände lokalisiert. Die Linienform dieser Strukturen ändert sich schnell mit wachsender Mn Bedeckung. Zwei starke Emissionskanäle des Mn bei 0.5 und 2.8 eV Bindungsenergie wachsen mit steigender Schichtdicke. Die Bindungsenergie dieser Peaks wird nicht wesentlich durch die Schichtdicke beeinflußt. Die Intensität dieser Strukturen ist abhängig von der Photonenenergie, da die Photonenenergien 50 und 55 eV oberhalb der Resonanzschwelle liegen. Zusätzlich ist das Spektrum bei 50 eV Photonenenergie unterhalb etwa 4 eV Bindungsenergie durch $M_{2,3}VV$ Augeremission des Mn überlagert. Unsere Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zu denen in Ref.4.39. Die von uns gemessenen Strukturen wurden in verdünnten MnAg Legierungen nicht beobachtet. Dort fand sich lediglich ein isolierter Zustand der Mn 3d Emission bei etwa 3 eV Bindungsenergie[35,37]. Dagegen sind unsere Spektren sehr ähnlich zu denen des α-Mn[40].

Frühere Untersuchungen, allerdings bei deutlich höheren Schichtdicken durchgeführt (> 8 ML), ergaben für Mn/Ag(100) keine magnetische Ordnung der Mn Überlage[39]. Auch mit unseren spinaufgelösten Messungen fanden wir oberhalb des Detektionslimits der Methode von etwa 3% keine Spinpolarisation der Photoelektronen über den gesamten dargestellten Schichtdickenbereich. Hieraus folgt, daß die beschriebenen Mn Filme bei Raumtemperatur keine langreichweitige ferromagnetische Ordnung mit magnetischem Moment in der Überlage aufweisen.

4.2.3. Co/Ag(100)

Das System Co/Ag(100) wurde von uns im Bereich der Schichtdicken 0 - 16 ML spektroskopisch untersucht. Das Verdampfen der Co Überlagen wurde genau wie im Fall des Co/Au(100) durchgeführt. Die Überlagen wurden bei Raumtemperatur mit einer Rate von etwa 0.2 ML/min aufgebracht.

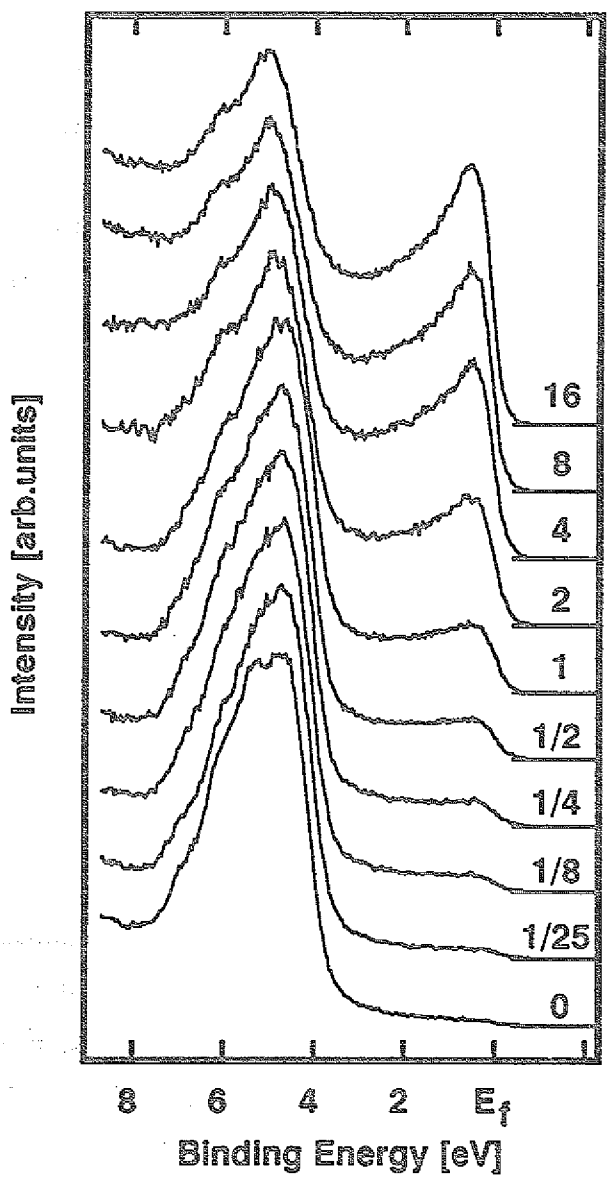


Fig.4.16: Spintegrierte Valenzbandspektren von Co/Ag(100) mit wachsender Schichtdicke d. d[ML] ist an den Spektren bezeichnet.

Fig.4.16 zeigt spinintegrierte Valenzbandspektren des Co/Ag(100) mit wachsender Schichtdicke. Die Schichtdicke in Monolagen ist im Diagramm an den Meßkurven bezeichnet. Die Spektren sind mit 25 eV Photonenenergie in normaler Emission aufgenommen. Mit ansteigender Schichtdicke entwickelt sich bei 0.5 eV Bindungsenergie eine prominente Struktur des Co, die einzige, die zweifelsfrei aufgelöst werden kann. Ihre Bindungsenergie variiert nur unwesentlich mit der Schichtdicke. Für Co/Au(100) hatten wir vier spinaufgelöste Zustände des Co detektiert. Es ist allerdings, selbst wenn diese auch hier existierten, aus deren relativer Intensität und Lage im Spektrum nicht zu erwarten, daß sie auch aus der spinintegrierten Messung ersichtlich sind. Das auffallendste Merkmal der Valenzbandspektren in Fig.4.16 ist die sehr starke Ag 4d Emission selbst bei nominell 16 ML Co Bedeckung. Weiterhin ist deutlich, daß sich das Zentrum der Ag 4d Emission mit wachsender Schichtdicke zu höheren Bindungsenergien verschiebt. Beide Resultate nehmen wir als Indiz für einen relativ sehr starken Beitrag von in die Überlage diffundierten Ag Atomen zur Gesamtemission.

Wir haben in unseren spinaufgelösten Messungen für alle hier betrachteten Schichtdicken sowohl bei Raumtemperatur als auch bei T = 30 K keine Spinpolarisation beobachtet. Hieraus folgt, daß die Co Überlagen über diesen Schichtdicken- und Temperaturbereich nicht mit magnetischem Moment innerhalb der Überlage ferromagnetisch ordnen. Auch die Co Filme auf Ag(100), die bei T = 30 K aufgedampft wurden, um die vermutete Diffusion der Ag Atome in die Überlage möglichst zu unterdrücken, ließen sich nicht magnetisieren.

4.2.4. Fe/Ag(100)

Fe/Ag(100) ist mittels spin- und winkelaufgelöster Photoemission bei Raumtemperatur bereits früher untersucht worden[41]. Dort stellte sich heraus, daß dieses System erst ab etwa 2.5 - 3.0 ML Bedeckung mit magnetischem Moment innerhalb der Überlage ferromagnetisch ist. Spätere Messungen ergaben, daß unterhalb dieser Schichtdicke die magnetische Anisotropie wahrscheinlich senkrecht zur Überlage steht[42]. Die Anisotropie zeigt für ultradünne Schichten von Fe/Ag(100) ein kompliziertes Verhalten[43].

Wir haben mittels spinaufgelöster Photoemission weitere Experimente an die-

sem System durchgeführt. Unsere bei Raumtemperatur gewonnen Daten stehen in guter Übereinstimmung zu denen aus Ref.4.41. Unterhalb der Schichtdicke, bei der ferromagnetische Ordnung bei Zimmertemperatur einsetzt, haben wir in keinem Fall magnetische Ordnung mit magnetischem Moment innerhalb der Überlage beobachtet. Dies bezieht sich vor allem auf Messungen bei T = 30 K und Überlagen, die bei T = 30 K aufgedampft wurden.

Der unterschiedliche Einsatz der ferromagnetischen Ordnung des Fe/Au(100) und des Fe/Ag(100) ist in einem simplen Bild nicht leicht zu verstehen, da die beiden Substrate ausgesprochen ähnlich sind (siehe Kap.1). Ein einfacher Grund für diese Diskrepanz war natürlich die mögliche fehlerhafte Bestimmung der Schichtdicken der Überlagen in unseren und den zitierten Experimenten. Wir haben aus diesem Grund ein spezielles Experiment durchgeführt, daß die relative Schichtdickenabhängigkeit des Einsatzes der magnetischen Ordnung mit magnetischem Moment in der Oberfläche explizit überprüft. Dazu wurden beide Kristalle, Au(100) und Ag(100), direkt nebeneinander auf dem Probenhalter montiert. Dies ist möglich, da sie auf sehr ähnliche Weise präpariert werden. Dann wurde Fe auf beide Kristalle gleichzeitig mit identischer Aufdampfrate aufgebracht. Die Differenz der Schichtdicken auf den beiden Substraten liegt bei diesem Experiment unterhalb 5%. Es stellte sich in der Tat heraus, daß der Einsatzpunkt der ferromagnetischen Ordnung mit magnetischem Moment innerhalb der Fe Überlage auf Ag(100) bei 2.5 ± 0.2 -facher Schichtdicke relativ zum Fe/Au(100) auftrat. Die relativen Schichtdickenbestimmungen zu diesen Systemen sind also innerhalb der obengenannten Fehlergrenzen korrekt. Hieraus folgt, daß das unterschiedliche magnetische Verhalten der beiden Systeme komplexere Ursachen hat. Eine mögliche Interpretation beruht, wie oben geschildert, auf der unterschiedlichen Richtung der magnetischen Anisotropie. Wir vermuten jedoch, daß dies teilweise auch daran liegt, daß die Fe und Co Überlagen auf Ag(100) deutlich schlechtere strukturelle Ordnung aufweisen als diejenigen auf Au(100). Eine weitere mögliche Interpretation mag auf der Überstruktur der reinen Au(100) Oberfläche begründet sein. Die Unterdrückung der Rekonstruktion durch die Adsorbatatome könnte zu einer Änderung der freien Energie der Oberfläche führen, die groß genug ist, um die magnetische Anisotropie zu beeinflussen.

5. Spinaufgelöste resonante Photoemission an Seltenen Erden auf der Fe(100) Oberfläche

Die Seltenen Erden (RE) gehören neben den 3d Übergangsmetallen (TM) und einigen Actinidverbindungen zu den relativ wenigen Elementen, die im Festkörper magnetische Ordnung aufweisen. Die höchste Curietemperatur der reinen RE Metalle hat Gd mit einem T_C von 293°C. Die RE haben mit den 4f Niveaus bedeutend stärker lokalisierte nicht vollständig gefüllte Unterschalen als die 3d Bandmagnete. Aus diesem Grund ist hier, obwohl es sich um elektronische Zustände nahe E_F handelt, die Verwendung eines atomaren Bildes der elektronischen Struktur häufig selbst quantitativ gerechtfertigt. Die atomare elektronische Struktur der RE ist gewöhnlich

$$[Xe](6s5d)^3 4f^n,$$

wobei n die Anzahl der 4f Elektronen bezeichnet, die in den meisten Fällen der Stellung der Elemente in der Reihe der Lanthaniden entspricht. In Verbindungen liegen die RE gewöhlich dreiwertig vor, da die 6s und 5d Elektronen im Gegensatz zu den 4f Elektronen schwächer gebunden sind und bedeutend stärkeren itineranten Charakter haben. Ausnahmen machen nur Eu und Yb. Eu ist das sechste Lanthanid, zeigt jedoch die Tendenz, die 4f Unterschale halb, also mit sieben f Elektronen, zu füllen. Yb hat nominell 13 4f Elektronen, füllt die 4f Unterschale jedoch vollständig auf. Diese beiden liegen deshalb gewöhlich zweiwertig vor. Sm ist im Volumen dreiwertig, an der Oberfläche jedoch zweiwertig. Tm ist zweiwertig, wenn die Koordination gegenüber dem Volumen verringert ist.

Die lokalen magnetischen Spinmomente der Lanthaniden können entsprechend der großen Bahndrehimpulsquantenzahl L sehr groß werden. Unter Vernachlässigung der s- und d-artigen Valenzelektronen beträgt das maximale Spinmoment beim Gd und beim Eu $7\mu_B$. Es ist damit deutlich größer als das der TM. Dagegen ist die elektronische Kopplung der Momente in den RE erheblich schwächer als in den ferromagnetischen TM, da der direkte Überlapp der 4f Wellenfunktionen im Festkörper praktisch vernachlässigbar ist und die Kopplung nur über die s- und d-artigen Valenzelektronen bzw. über nicht-elektronische Wechselwirkung, wie z.B.

magnetische Dipolwechselwirkung stattfinden kann. Die schwache Kopplung der magnetischen Momente führt zu den beobachteten niedrigen Curietemperaturen, da die Ordnung der Momente leichter thermisch zerstört werden kann.

In magnetischer Hinsicht interessant sind besonders intermetallische Verbindungen aus TM- und RE-Elementen. $SmCo_5$ z.B., aus dem auch die Magnete des für diese Messungen verwendeten W/U bestehen, ist als einer der stärksten Permanentmagnete bekannt. Im Bereich der TM-RE-Schichttechnologie wird derzeit sehr viel Forschung betrieben, weil diese Schichten sich als magneto-optische Speichermaterialien gut eignen. Dies bezieht sich jedoch fast ausschließlich auf für unsere Verhältnisse relativ dicke Schichten im Bereich einiger zehn Nanometer oder größer und ist daher hier nur bedingt relevant.

Um derzeit eine magnetische Probe mittels spinaufgelöster Photoemission untersuchen zu können, muß diese notwendig im remanent magnetisierten Zustand vorliegen. Die Untersuchung der einfachen RE-Kristalle ist aus praktischen Gründen nur schwer durchzuführen. Es wurde daher in mehreren Fällen versucht, RE's und ihre Verbindungen epitaktisch auf andere metallische Substrate aufzubringen[1,2]. Eine recht einfache Methode, magnetische ultradünne Schichten der RE's herzustellen, ist, sie auf die Fe(100) Oberfläche aufzudampfen. Durch die Magnetisierung des Substrats kann man davon ausgehen, daß eine magnetische Ordnung in die RE Überlage induziert wird, sofern die Kopplung zwischen Überlage und Substrat ausreichend stark ist. Erste Experimente mit diesen Proben wurden an Gd/Fe(100) ausgeführt. Die Proben wurden mittels spinaufgelöster Augerspektroskopie (SPAES)[3] und spin- und winkelaufgelöster Photoemission (SRUPS)[4] untersucht. Hierbei stellte sich heraus, daß ultradünne Gd Filme auf Fe(100) in der Tat magnetische Ordnung aufweisen. Die Magnetisierung des Gd Films steht antiparallel zur Magnetisierung des Fe Substrats, d.h. das System ist ein Ferrimagnet. Während die LEED Reflexe des reinen Fe Substrats üblicherweise sehr gut sind, verschwinden sie mit steigender Schichtdicke der Gd Überlage rasch. Sie werden mit zunehmender Schichtdicke immer diffuser, und bei etwa 2 ML Bedeckung sind sie nicht mehr zu identifizieren. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Gd Filme nicht epitaktisch sondern inkohärent aufwachsen. Das ungeordnete Wachstum ist wenigstens teilweise auf die sehr unterschiedlichen Atomradien zurückzuführen. Mittels SRUPS sind neben Gd/Fe(100) auch Nd-,

Tb- und Dy-Überlagen auf Fe(100) von uns untersucht worden[5].

In der Spektroskopie zeigen die RE Elemente einige Eigenschaften, die ihre Untersuchung besonders interessant machen. In der Röntgenspektroskopie, d.h. bei Untersuchung mit hohen Photonenenergien, haben die Elektronen mit großem L relativ große Wirkungsquerschnitte der Anregung. In den letzten zehn Jahren haben insbesondere die Valenzfluktuationen der gemischtvalenten Systeme, die in einigen Systemen zwischen Volumen und Oberfläche variierende Valenz, das Kondo-artige Verhalten und die Eigenschaften der 'Giant Resonance' Anlaß zu intensiver Forschung gegeben. Speziell den Ce Verbindungen wurde in der Spektroskopie große Aufmerksamkeit geschenkt.

5.1. Die 'Giant Resonance' der Seltenen Erden

Der Begriff der Giant Resonance der Seltenen Erden beschreibt die ungewöhnlich starke Erhöhung der Ionisationsquerschnitte der RE Valenz- und Rumpfniveauanregungen bei Überschreitung der Anregungsschwelle der 4d Rumpfniveaus mit der Photonenenergie. Die Namesgebung deutet vor allem an, daß hier die beobachtete Erhöhung beträchtlich gößer ist als in allen anderen Fällen. Die Giant Resonance führt in der Photoelektronenspektroskopie zu einer sehr großen resonanten Überhöhung der Emission besonders der 4f Elektronen. Eine solche resonante Erhöhung der Photoemission ist z.B. auch bei der 3d Anregung der TM bei Überschreitung der 3p Anregungsschwelle noch gut zu identifizieren, wie wir am Beispiel des Mn/Ag(100) gezeigt haben. Ihre Größe ist jedoch keinesfalls mit derjenigen in der Giant Resonance der RE vergleichbar. Die Stärke der resonanten Erhöhung ist hauptsächlich durch den Überlapp der Radialwellenfunktionen der involvierten elektronischen Zustände bestimmt. Wellenfunktionen von Rumpfniveaus haben einen hohen Grad der Lokalisation. Deshalb ist der Überlapp gewöhnlich um so größer je stärker auch die Wellenfunktionen der entsprechenden Valenzelektronen lokalisiert sind. Innerhalb des Periodensystems der Elemente finden sich optimale Verhältnisse deshalb bei den 4d und 4f Elektronen der Lanthaniden. Der Effekt der Giant Resonance zeigt sich in photoneninduzierten spektroskopischen Methoden wie der Röntgenabsorption (XAS) und in der Folge auch in der Röntgenphotoemission. Da die resonante Erhöhung der Wirkungsquerschnitte sehr stark abhängig

ist von der Photonenenergie, setzt die Beobachtung der Giant Resonance notwendig durchstimmbare Photonenquellen voraus. Die 4d Anregungsschwellen der RE liegen je nach Element etwa zwischen 110 und 180 eV. In der Photoemission wurde der Effekt erstmalig am Gd beobachtet[6]. Seitdem ist das Verständnis der Giant Resonance in vielen Experimenten, sowohl photonen-[7–10] als auch Elektronen-induziert[11], vertieft worden.

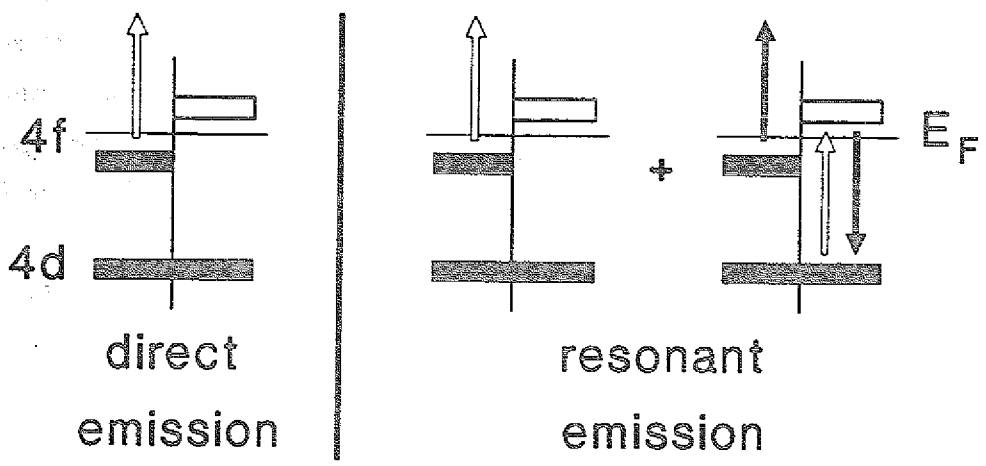


Fig.5.1: Schematische Darstellung von direktem und resonantem Photoemissionsprozeß.

Die resonante Erhöhung der Wirkungsquerschnitte der Photoabsorption und Elektronenemission ist auf die Öffnung eines neuen Anregungskanals zusätzlich zur direkten Emission zurückzuführen. In Fig.5.1 (linke Hälfte) ist der Prozeß der direkten Photoemission eines 4f Elektrons eines RE Atoms mit halb gefüllter 4f Schale, deren Behandlung besonders einfach ist, schematisch dargestellt. In den Skizzen der einzelnen Prozesse sind jeweils links die Majoritäts- und rechts die Minoritätselektronen gezeigt. Die hellen Pfeile bezeichnen photoneninduzierte Übergänge. Hier sind nur die besetzten 4d Rumpfniveaus und die besetzten und unbesetzten 4f Niveaus eingezeichnet. Die 6s und 5d Valenzelektronen, sowie die 5s und 5p Rumpfniveaus sind in diesem Diagramm nicht berücksichtigt. Sofern die Photonenenergie kleiner ist als die Anregungsenergie der 4d Elektronen, kann nur der direkte Emissionsprozeß stattfinden. Das Photon wechselwirkt über den

Dipoloperator mit dem 4f Elektron des RE Atoms und regt dieses in einen nicht gebundenen Kontinuumszustand an

$$(6s5d)^3 4f^n + h\nu \rightarrow (6s5d)^3 4f^{n-1} + \epsilon l$$

ϵl bezeichnet das Elektron im Kontinuumszustand. In der rechten Hälfte von Fig.5.1 ist die Situation der resonanten Erhöhung schematisch dargestellt. Zusätzlich zur direkten Anregung, die nach wie vor stattfinden kann, ist eine weitere Anregung möglich geworden. (Das + - Zeichen in der rechten Hälfte des Diagramms ist jedoch nicht notwendig im mathematischen Sinn exakt.) Es wird nicht ein 4f Elektron direkt sondern über den Umweg der 4d Anregung in den Kontinuumszustand gebracht. Das 4d Elektron kann entsprechend der Photonenenergie gerade in einen unbesetzten 4f Zustand angeregt werden. Dieser Zwischenzustand zerfällt, d.h. das Elektron, daß angeregt wurde, fällt in die 4d Schale zurück. Es überträgt die dadurch freigewordene Energie über die Coulombwechselwirkung auf ein zweites 4f Elektron, das sich vor der Photoanregung im besetzten Teil der 4f Zustände befunden hat. Dieses wird dadurch in einen Kontinuumszustand emittiert. Die resonante Anregung wird gewöhlich durch

$$4d^{10}(6s5d)^3 4f^n + h\nu \rightarrow 4d^9(6s5d)^3 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10}(6s5d)^3 4f^{n-1} + \epsilon l,$$

als Zweischrittprozeß unter Vernachlässigung des Elektronenspins ausgedrückt. Erst findet die primäre Photoanregung statt, dann folgt der Zerfall des angeregten Zustands unter Emission eines Elektrons. Wichtig ist, daß in beiden verschiedenen Anregungen (direkt und resonant) sowohl Anfangs- als auch Endzustände gleich sind. Das emittierte Elektron hat in beiden Fällen dieselbe kinetische Energie. Dies macht die beiden Prozesse in der Spektroskopie ununterscheidbar. Das einzige Merkmal, das in der Spektroskopie auftaucht, ist die starke Zunahme der Intensität an emittierten 4f Elektronen beim Überschreiten der 4d Anregungsschwelle mit der Photonenenergie. Die Intensität der Röntgenabsorption bzw. der Elektronenemission als Funktion der Photonenenergie zeigt einen asymmetrischen Verlauf, der zuerst von Fano[12] theoretisch interpretiert wurde.

Der Prozeß der resonanten Anregung ist dem der Emission von Augerelektronen recht verwandt. Auch hier zerfällt ein hochangeregter Zustand durch Emission eines Elektrons. Man spricht gewöhnlich von resonanter Anregung, sofern das

primäre Elektron in einen am Atom gebundenen Zustand, von AES, sofern es in einen Kontinuumszustand angeregt wird. Im resonanten Fall wird das Atom also durch die Primäranregung nicht ionisiert. Dies führt im einfachsten Bild bei der resonanten Anregung zu einfach-, bei der Augeremission zu zweifach-ionisierten Endzuständen.

Fig.5.1 stellt den Prozeß der resonanten Anregung allerdings zu einfach dar. Außer den 4d und 4f Niveaus sind alle elektronischen Niveaus vernachlässigt. Diese sind jedoch am resonanten Prozeß beteiligt. Zwar können die Primäranregungen nicht in 6s oder 5d Zustände stattfinden, sofern die im Rahmen der L-S-Kopplung gültige Drehimpulsauswahlregel $\Delta(L) = \pm 1$ erfüllt ist. Diese erlaubt für die Anregung nur p- oder f-artige Obitale. Die Coulombwechselwirkung, die für die nachfolgende Emission verantwortlich ist, ist jedoch nur über die resultierende räumliche Verteilung der Elektronenwellenfunktionen mit der Bahndrehimpulsquantenzahl korreliert. In der Emission können also durchaus Anteile von 6s und 5d Wellenfunktionen auftreten. Dieser Emissionskanal wird durch

$$4d^{10}(6s5d)^3 4f^n + h\nu \rightarrow 4d^9(6s5d)^3 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10}(6s5d)^2 4f^n + \epsilon l$$

beschrieben. Zusätzlich zu den resonanten Erhöhungen der Anregungen der Valenzelektronen findet man auch eine resonante Erhöhung des Signals der Rumpfniveaus mit Bindungsenergien kleiner als die der 4d Schwelle. Dies sind hier die 5s und 5p Niveaus. Die Anregungen erfolgen via

$$4d^{10}5s^2(6s5d)^3 4f^n + h\nu \rightarrow 4d^9 5s^2(6s5d)^3 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10}5s^1(6s5d)^3 4f^n + \epsilon l$$

und

$$4d^{10}5p^6(6s5d)^3 4f^n + h\nu \rightarrow 4d^9 5p^6(6s5d)^3 4f^{n+1} \rightarrow 4d^{10}5p^5(6s5d)^3 4f^n + \epsilon l$$

Diese Übergänge haben jedoch geringere Wahrscheinlichkeit und sind energetisch mit den entsprechenden Rumpfniveaus entartet.

5.2. Resonante Anregung und Elektronenspin

Bei ersten Versuchen der spinaufgelösten resonanten Photoemission waren wir an dem direkten Vergleich der Größe der Spinpolarisation innerhalb und außerhalb der Resonanz interessiert. Es stellt sich nämlich die Frage, in welchem Maß der Spin des Photoelektrons auch im resonanten Emissionsprozeß erhalten bleibt. Neben der Beantwortung der allgemeinen physikalischen Fragestellung hat das Ergebnis weitreichende praktische Bedeutung. Die auf der Giant Resonance begründete resonante Überhöhung des Photostroms wird häufig als einfaches Mittel zur Identifikation der RE 4f Zustände verwendet. Bei mehrelementigen RE Verbindungen, in denen die verschiedenen Valenzzustände überlappen, können die RE 4f Zustände durch Messung des Valenzbands im Fano-Maximum und im Fano-Minimum und nachfolgende Differenzbildung isoliert werden. Bei magnetischen RE Verbindungen könnte diese Methode verwendet werden, um die Spinpolarisation der RE 4f Zustände zu messen. Damit hätte man Zugriff auf z.B. die Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von RE Untersystemen. Notwendige Bedingung hierfür ist jedoch, daß die Spinpolarisation durch den resonanten Anregungsprozeß nicht etwa beeinflußt wird. Dies wurde am Beispiel einer Monolage Gd auf Fe(100) untersucht, da sich dieses System in besonderer Weise für ein solch grundlegendes Experiment eignet. Die Gd Monolage läßt sich leicht magnetisieren und sehr rein herstellen. Die 4f Zustände des Gd sind ausreichend separiert von den 3d Zuständen des Fe und liegen auf einem flachen Untergrund von Sekundärelektronen. Sie sind energetisch stark lokalisiert und zeigen im Gegensatz zu den 4f Niveaus der meisten anderen RE Metalle keine starke Multiplettaufspaltung. Diese beiden Faktoren sind wichtig, um die Spinpolarisation auch in der direkten Photoemission exakt bestimmen zu können. Außerdem ist die Intensitätsüberhöhung mit der Photonenenergie sehr groß, was den resonanten Charakter der Anregung unzweifelhaft macht.

In der Tat wird die Situation komplizierter, wenn auch der Spin der Elektronen berücksichtigt wird. Dies sei nun ausschließlich am Gd dargestellt, da man hier die einfachsten Verhältnisse vorfindet. Beim Gd ist die 4f Schale gerade halb gefüllt, was der Situation in Fig.5.1 entspricht. Nach den Hund'schen Regeln haben alle 4f Elektronen Majoritätsspin und das Gesamtbahndrehmoment der 4f Schale, mit

M_L Quantenzahlen von -3 bis 3, verschwindet. In der direkten Photoemission ist deshalb, sofern der Spin bei Photoemissionsprozessen via Dipoloperator erhalten bleibt, unter Vernachlässigung aller weiteren Komplikationen mit einer Spinpolarisation von +100% zu rechnen. Der Hauptemissionskanal in der direkten Photoemission führt also zu einem Endzustand mit sechs ungepaarten 4f Elektronen, einem ^{7}F Endzustand[13]. Bei der resonanten Anregung können, wenn auch bei der primären Anregung der Spin der 4d Elektronen erhalten bleibt, nur spin-down Elektronen angeregt werden, da nur unbesetzte 4f Zustände mit spin-down vorhanden sind. Zerfällt der angeregte Zwischenzustand ebenfalls ohne Spin-Flip, kommt man, wenn nur 4d und 4f Elektronen betrachtet werden, zur Darstellung in Fig.5.1.

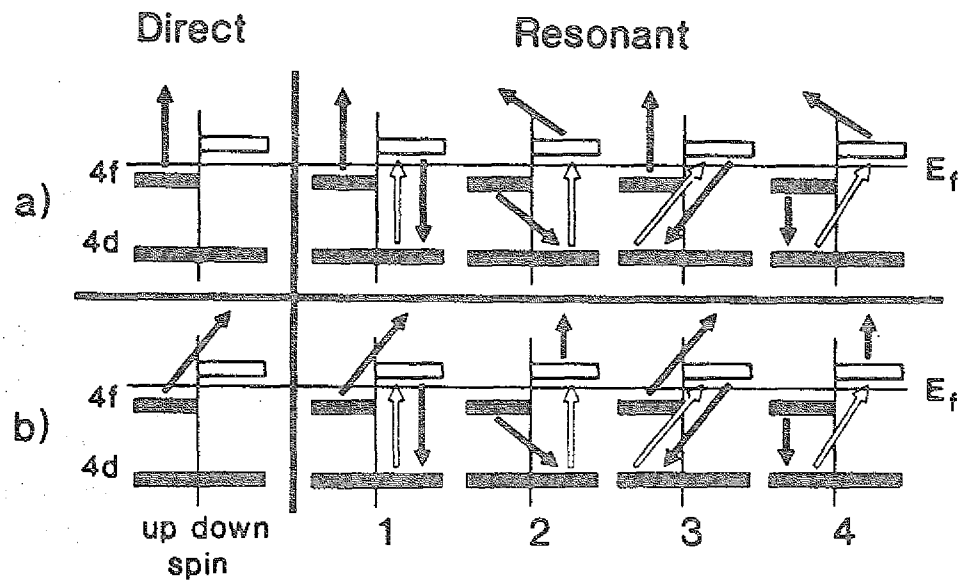


Fig.5.2: Vollständige Darstellung der direkten und resonanten Anregungen in den ^{7}F Endzustand des Gd.

Eine 'vollständige' Darstellung aller möglichen Übergänge, die zu einem ^{7}F Endzustand führen und ausschließlich die 4d und 4f Elektronen berücksichtigen, ist in Fig.5.2 gezeigt. Das Diagramm ist in vier Teilen aufgebaut. Links sind die beiden direkten Photoemissionsprozesse, rechts die möglichen resonanten Emissionsprozesse aufgezeigt. In a) finden sich Prozesse, die den Gesamtspin des Systems erhalten, in b) diejenigen, die ihn nicht erhalten. Die Prozesse 'direct a)' und 're-

sonant a1)' sind bereits erläutert. Der Prozeß 'resonant a2)' ist zu 'resonant a1)' vollständig äquivalent. Er unterscheidet sich nur dadurch, daß in 'resonant a2)' ein doppelter Spin-Flip mit inversem Vorzeichen (Austausch) auftritt. Da der doppelte Spin-Flip mit inversem Vorzeichen äquivalent zu Non-Spin-Flip Prozessen ist, sind beide Anregungen identisch. Der Prozeß 'resonant a3)' ist zu 'resonant a1)' ebenfalls äquivalent, in dem Sinn, daß Anfangs- und Endzustand des Emissionsprozesses identisch sind. Er unterscheidet sich jedoch durch den Zwischenzustand. In 'resonant a1) und a2)' handelt es sich beim Zwischenzustand um einen Oktett-, in 'resonant a3) und a4)' um einen Sextettzustand. Sextett und Oktettzustände bezeichnen hier die Summe aller ungepaarten 4d und 4f Elektronen. Üblicherweise werden sie mit ^{6}X und ^{8}X beschrieben, um die Multipletts der möglichen Bahndrehimpulsquantenzahlen nicht näher bezeichnen zu müssen. Die totalen Energien der resultierenden Zwischenzustände sind in der Tat berechnet worden[14]. Sie sind hier relevant, da sie den Übergang vom Grund- in den Zwischenzustand beeinflussen, der über XAS direkt experimentell zugänglich ist. Für uns ist hier nur von Interesse, wie groß die relativen Wahrscheinlichkeiten der Anregungen 'resonant a1), a2)' und 'resonant a3), a4)' sind. Aus der zitierten theoretischen Behandlung folgt, daß die Anregungen 'a3), a4)' immerhin mit etwa 30% zur Gesamtintensität beitragen. Weiterhin folgt aus der Rechnung, daß die verschiedenen Zwischenzustände nicht völlig energetisch entartet sind. Anregungen in den Sextettzustand treten im Mittel bei etwas höherer Photonenenergie auf, da dieser im Mittel eine etwas höhere totale Energie hat als der Oktettzustand. Diese Tatsache ist auf die nicht vernachläßigbare Austauschwechselwirkung zwischen den 4d und 4f Wellenfunktionen zurückzuführen. Sie wird hier jedoch nicht weiter besprochen, da ganz ähnliche Sachverhalte im Zusammenhang mit den Fe 3s Spektren in Kapitel 6 behandelt werden.

Die Prozesse 'a1)' und 'a2)-a4)' sind nicht ähnlich, da in 'a1)' kein Spin-Flip auftritt, während 'a2)-a4)' die drei Möglichkeiten aufzeigen, in diesem System zwei Spin-Flips mit inversem Vorzeichen auf die drei elektronischen Übergänge zu verteilen. Die drei Anregungen a2)-a4) sind untereinander ähnlich, sofern jeweils alle drei Übergänge instantan auftreten. Beim Zerfall des Zwischenzustands (schwarze Pfeile) kann wohl in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß die Übergänge instantan stattfinden. Die Lebensdauer des Zwischenzustands, d.h. die

Verweilzeit zwischen primärer Anregung und nachfolgendem Zerfall, ist dagegen in jedem Fall endlich. Diese Lebensdauer ist jedoch im Verhältnis zu typischen Lochlebensdauern sehr kurz, da es sich hier um einen super Koster-Kronig Zerfall handelt, d.h. einen Auger-artigen Zerfall, bei dem alle involvierten elektronischen Niveaus dieselbe Hauptquantenzahl haben.

Neben dem ^{7}F Endzustand wurde in der Photoemission am Gd auch ein ^{5}X Endzustand beobachtet[15], der ebenfalls resonanzartiges Verhalten zeigt. Seine Entstehung kann als eine Art 'shake-up' Prozeß interpretiert werden. Zusätzlich zum normalen Prozeß, der zum ^{7}F Endzustand führt, ändert ein 4f spin-up Elektron seinen Spin und muß dazu die entsprechende Austauschenergie aufbringen. Daher führt die Emission in den ^{5}X Endzustand zu etwa 7 eV niedrigeren kinetischen Energien der Photoelektronen. In der Photoemission beruhen ^{5}X Endzustände notwendig auf Anregungsprozessen, die den totalen Spin des Systems nicht erhalten.

Ähnliche Untersuchungen wie die von uns in 5.3 zu beschreibenden sind mittels SPAES an Gd Überlagen auf Fe(100) durchgeführt worden[16]. Elektroneninduzierte Experimente der resonanten oder Augeranregung sind aber durchaus verschieden von photoneninduzierten Messungen. Bei ersteren trägt nämlich auch das anregende, primäre Elektron mit Spin 1/2 zum 'totalen Spin' des Systems bei. Durch Spin-Flip des primären Elektrons kann ein ^{5}X Endzustand des Systems erreicht werden, ohne die Spinerhaltung des Gesamtsystems zu verletzen. Folgerichtig findet man in diesen Experimenten einen bedeutend stärkeren Beitrag von ^{5}X Zuständen zur Gesamtintensität.

Die Anregungen, die unter b) aufgezeigt sind, entsprechen jeweils denen im Diagramm über ihnen, emittieren jedoch ein Elektron mit umgekehrtem Spin. In der Summe der 4d und 4f Elektronen ist hier jeweils der totale Spin des Systems nicht erhalten.

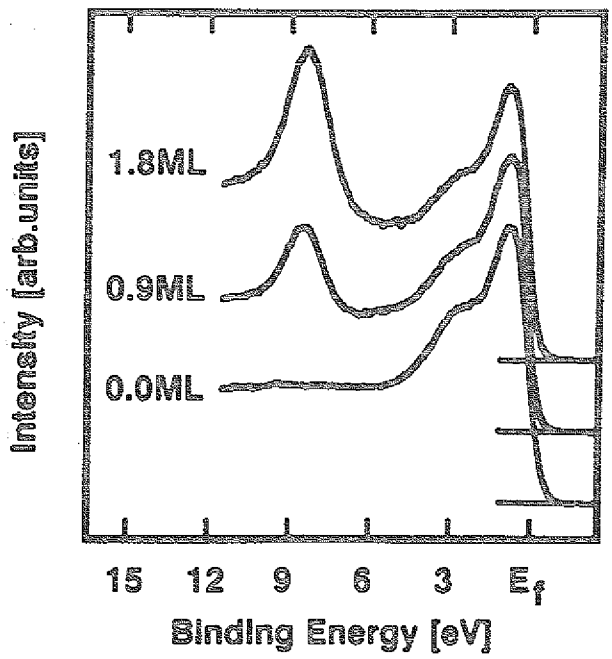


Fig.5.3: Spinintegrierte Valenzbandspektren des Fe(100) mit wachsender Gd Bedeckung.

Fig.5.3 zeigt spinintegrierte Valenzbandspektren des Fe mit wachsender Gd Bedeckung. Die Photonenenergie bei diesen Messungen betrug 70 eV bei normaler Inzidenz des Lichts und normaler Photoemission. Es ist sehr deutlich, daß bei 8.3$\pm$0.2 eV Bindungsenergie ein starker Peak mit wachsender Gd Bedeckung erscheint. Dieser beruht auf der Emission von Gd 4f Elektronen. Die 6s und 5d Elektronen des Gd überlappen energetisch die 3d Emission des Fe und sind hier kaum zu identifizieren, da ihre Wirkungsquerschnitte sehr klein sind. Die spinintegrierte Emission der Fe 3d Zustände wird durch die Gd Bedeckung nur unwesentlich beeinflußt.

Der obere Teil der Fig.5.4 zeigt die Abhängigkeit der Spektren von der Photonenenergie innerhalb und außerhalb der Resonanz für eine Monolage Gd Bedeckung. Hier wird der starke resonanzartige Charakter der Gd 4f Emission besonders deutlich. Während sich die Emission der Fe Zustände in diesem Bereich

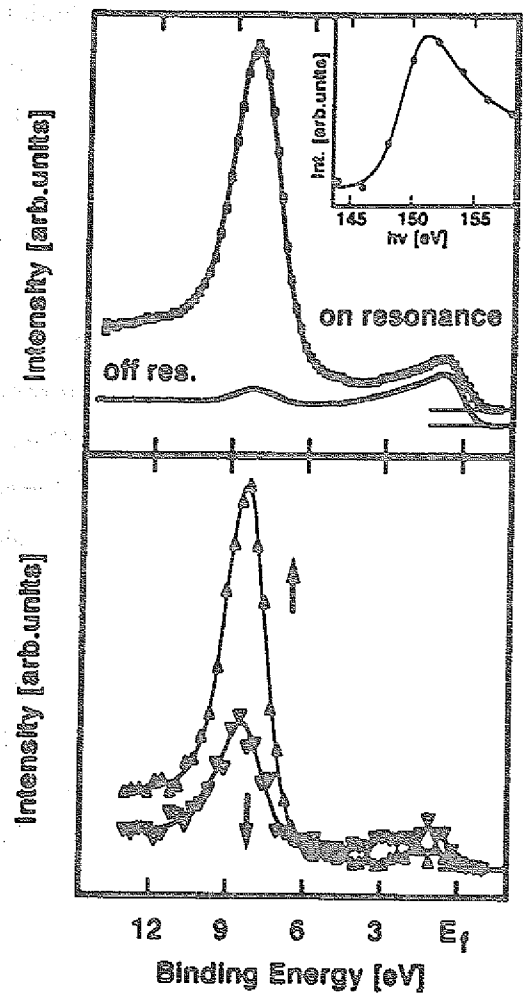


Fig.5.4: Spinintegrierte und spinaufgelöste Valenzbandspektren von 1 ML Gd/Fe(100). (on resonance: $h\nu$ = 152 eV, off resonance: $h\nu$ = 142 eV)

der Photonenenergien kaum ändert, erfährt die Gd 4f Emission eine Erhöhung um etwa einen Faktor 20. Die Intensität der Gd 4f Emission als Funktion der Photonenenergie ist im Inset der Fig.5.4 gezeigt. Die Datenpunkte sind durch Integration über die Gd 4f Peaks in unseren Photoemissionsspektren ermittelt. Die Linienform dieser Intensitätsverteilung entspricht sehr gut der analytischen Form einer asymmetrischen Fano-artigen Resonanzkurve. Diese ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Parameter der Verteilung sind vergleichbar mit Literaturdaten bezüglich des reinen Gd[17]. Die Übereinstimmung zwischen dem Resonanzverhalten der Gd 4f Zustände in 1 ML Gd/Fe(100) und im reinen Metall

besteht nicht zufällig, sondern ist auf der Tatsache begründet, daß die Resonanz in guter Näherung ein intraatomarer Effekt ist. Leicht veränderte Bedingungen im Valenzband des Gd durch die Kopplung an das Fe Substrat spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Die untere Hälfte der Fig.5.4 zeigt das Spektrum für 1 ML Gd/Fe(100) im Maximum der Resonanz spinaufgelöst. Dadurch, daß es sich bei diesem System um einen Ferrimagneten handelt, ist die Bezeichnung Majoritäts- und Minoritätsspin nicht eindeutig. In diesem Kapitel wählen wir, da wir besonders an der elektronischen Struktur der RE Überlagen interessiert sind, die Bezeichnung Majoritätsspin gleich der Orientierung der Majoritätsspins in der Überlage. Die statistische Streuung der Meßpunkte im Bereich der Fe 3d Emission, zwischen der Fermienergie und etwa 5 eV Bindungsenergie, ist ziemlich groß, doch sieht man, daß in diesem Bereich hauptsächlich Minoritätsspinelektronen detektiert werden. Die Spinpolarisation der Gd 4f Emission hat inverses Vorzeichen. Für 1 ML Gd/Fe(100) finden wir bei Raumtemperatur im Maximum des Peaks eine Polarisation von $45 \pm 3\%$. Die Spinpolarisation ist also recht groß und etwa vergleichbar mit Ergebnissen spinpolarisierter Photoemission an 1 ML Gd/Fe(100) bei $h\nu = 70$ eV[4]. Exakt vergleichbar sind die Ergebnisse jedoch nicht, da die früheren bei T = 170 K erzielt wurden. Die absolute Maßangabe der Spinpolarisation der Gd 4f Zustände innerhalb der Giant Resonance ist an sich wegen der Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit der Magnetisierung der Gd Überlage nicht besonders aussagekräftig.

Fig.5.5 zeigt den direkten Vergleich der Gd 4f Emission für 1 ML Gd/Fe(100) innerhalb und außerhalb der resonanten Überhöhung. Gemessen wurde bei $h\nu = 70$ eV (direkte Photoemission) und $h\nu = 152$ eV (resonante Anregung). Die Wahl der Photonenenergie für die direkte Photoemission ist relativ frei, jedoch hat man bei 70 eV hohe Wirkungsquerschnitte der Photoanregung und das Spektrum wird nicht durch Augeremission beeinflußt. Beide Spektren stammen von derselben Probe. Nur die Photonenenergie wurde zwischen den Messungen geändert. Dies soll Variationen der Spinpolarisation mit z.B. der Schichtdicke verhindern. Beide Spektren wurden in jeweils etwa 1 h aufgenommem. Um Einflüsse durch Kontamination der Probe auszuschließen, wurde das Experiment mit wechselnder Folge

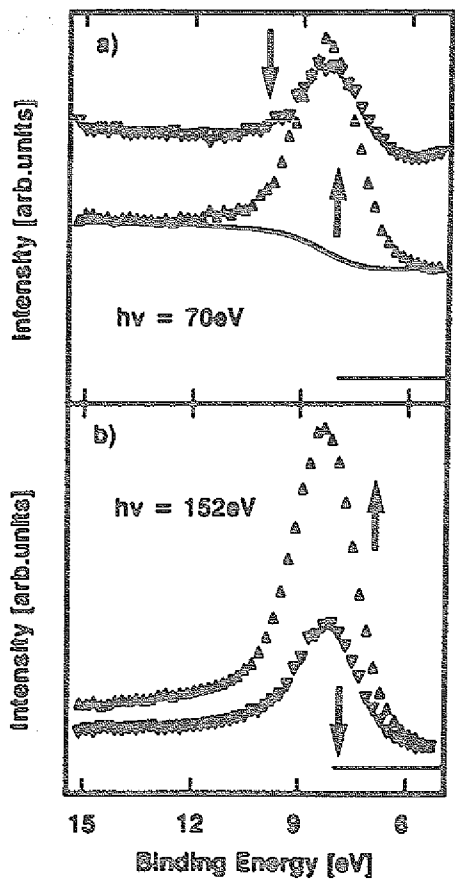


Fig.5.5: Spinaufgelöste Gd 4f Emission innerhalb und außerhalb der Resonanz.

der beiden Photonenenergien mehrmals wiederholt. Man sieht, daß das Verhältnis von Peak zu Untergrund in der resonanten Photoemission bedeutend größer ist. Es führt dazu, daß im Spektrum der direkten Photoemission ein deutlicher Versatz des Untergrunds mit dem Spin der Elektronen auftritt. Dieser rührt von den spinpolarisierten Sekundärelektronen der Fe 3d Zustände her. Im Spektrum der resonanten Emission ist er wegen seines geringen absoluten Beitrags kaum merklich. Das wichtigste Resultat dieser Messungen ist der Vergleich der Größen der totalen Spinpolarisation in der direkten und resonanten Emission

$$P_{4f}(h\nu) = \frac{N^{\uparrow}(h\nu) - N^{\downarrow}(h\nu)}{N^{\uparrow}(h\nu) + N^{\downarrow}(h\nu)}$$

mit $h\nu$ der Photonenenergie, $N^{\uparrow}$ der Peakfläche der Gd 4f Majoritäts- und $N^{\downarrow}$ der Peakfläche der Gd 4f Minoritätsemission. Um die totale Polarisation der Gd 4f Zustände zu bestimmen, mußte der Untergrund der Sekundärelektronen festgelegt werden, was prinzipiell nicht einfach ist. Die Schwierigkeit der Bestimmung des Untergrunds ist hier reduziert, weil wir nur an relativen Verhältnissen der Peakflächen interessiert sind. Wir haben an alle vier Meßkurven Untergrundkurven entsprechend

$$\left.\frac{dB(E)}{dE}\right|_{E_0} = \int_{-\infty}^{E_0} I(E) - B(E)\,dE$$

angepaßt. Anschaulich bedeutet diese Darstellung, daß der Anstieg des Untergrunds an einer Stelle E_0 im Spektrum proportional zum Integral aller Zustände mit Bindungsenergie niedriger als E_0 angenommen wird. Ein Beispiel ist in Fig.5.5a gezeigt. Wir erhalten für die beiden Werte der totalen Spinpolarisation

$$P_{4f}(h\nu = 70eV) = +43.3\% \pm 5\%,$$

$$P_{4f}(h\nu = 152eV) = +45.7\% \pm 5\%.$$

Im Rahmen des Meßfehlers stimmen diese beiden Resultate also überein. Daraus folgt nach dem oben Gesagten, daß unabhängig von der Anzahl der Spin-Flip Übergänge während des resonanten Emmissionsprozesses ein Endzustand erreicht wird, der den totalen Spin des Systems im gleichen Maß wie die direkte Photoemission erhält. Sofern der Anteil der Photoanregungen in den Sextettzwischenzustand in Referenz 5.14 nicht bedeutend überschätzt wurde, folgt hieraus, daß es sich bei der Elektronenemission innerhalb der Giant Resonance um einen hochgradig kohärenten Prozess handelt. Spin-Flip Übergänge zwischen 4d und 4f Niveau, die im Rahmen des 'intermediate-coupling'-Schemas keinen Erhaltungssatz verletzen, haben immer einen weiteren Spin-Flip mit inversem Vorzeichen zur Folge. Über den gesamten Prozeß summieren sich die Spin-Flips in jedem Fall zu Null.

Im Gegensatz zum System 1 ML Gd/Fe(100) ist die spinaufgelöste direkte Photoemission auf die Untersuchung der magnetischen und elektronischen Struktur ultradünner Ce Filme auf Fe(100) kaum anwendbar. Die Valenzzustände des Ce überlappen nämlich vollständig mit denen des Fe und haben zudem relativ geringe Wirkungsquerschnitte. Ce wurde ganz ähnlich wie die anderen von uns untersuchten RE Metalle durch Verdampfen auf Fe(100) aufgebracht. Es zeigt ebenso wie diese inkohärentes Wachstum. Die LEED Reflexe verschwinden schnell mit der Schichtdicke.

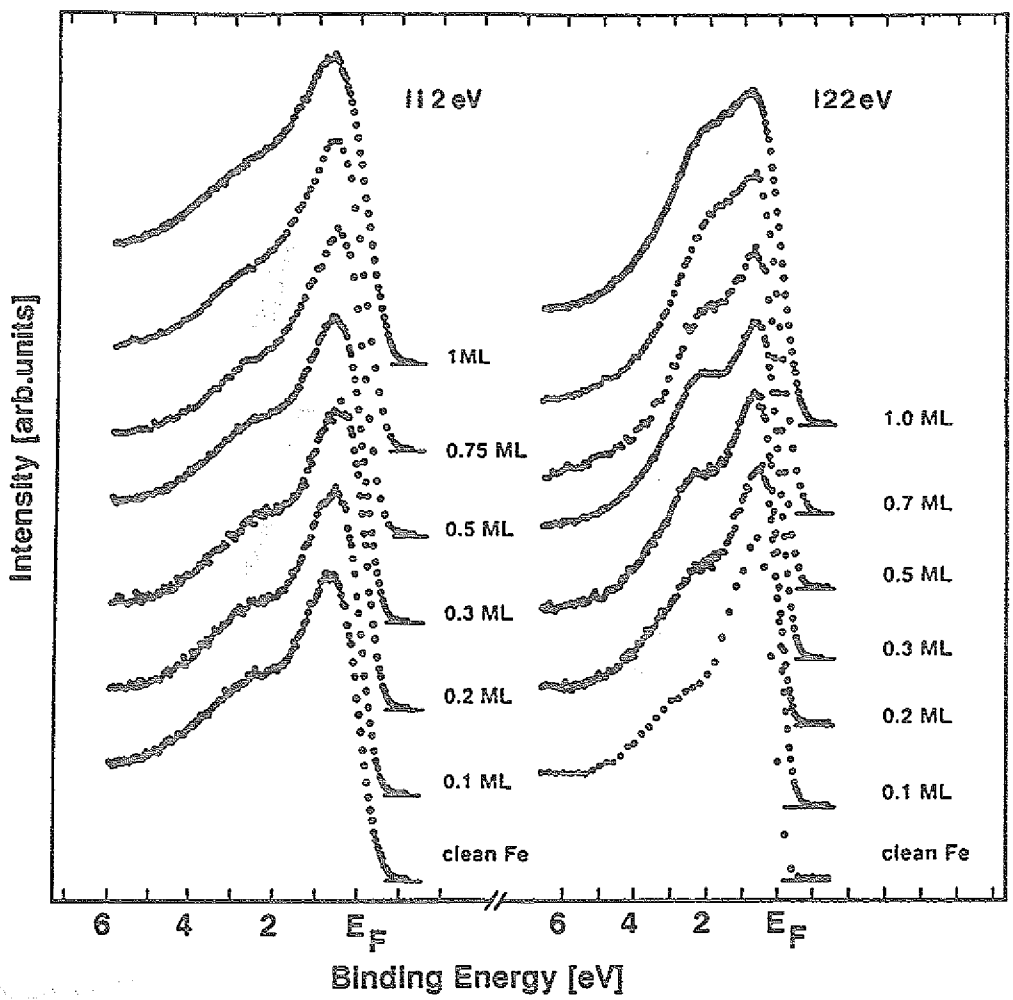


Fig.5.6: Valenzbandspektren für wachsende Ce Bedeckung innerhalb und außerhalb der Resonanz.

In Fig.5.6 sind spinintegrierte Spektren für wachsende Schichtdicken innerhalb ($h\nu = 122$ eV) und außerhalb ($h\nu = 112$ eV) der Resonanz gezeigt. Während man außerhalb der Resonanz bis hinauf zu etwa 1 ML Bedeckung kaum Änderungen der Valenzbandemission beobachtet, sind innerhalb leichte Änderungen zu bemerken. Erst die Betrachtung der Differenzkurve (Fig.5.7) läßt die Ce 4f Zustände deutlich werden.

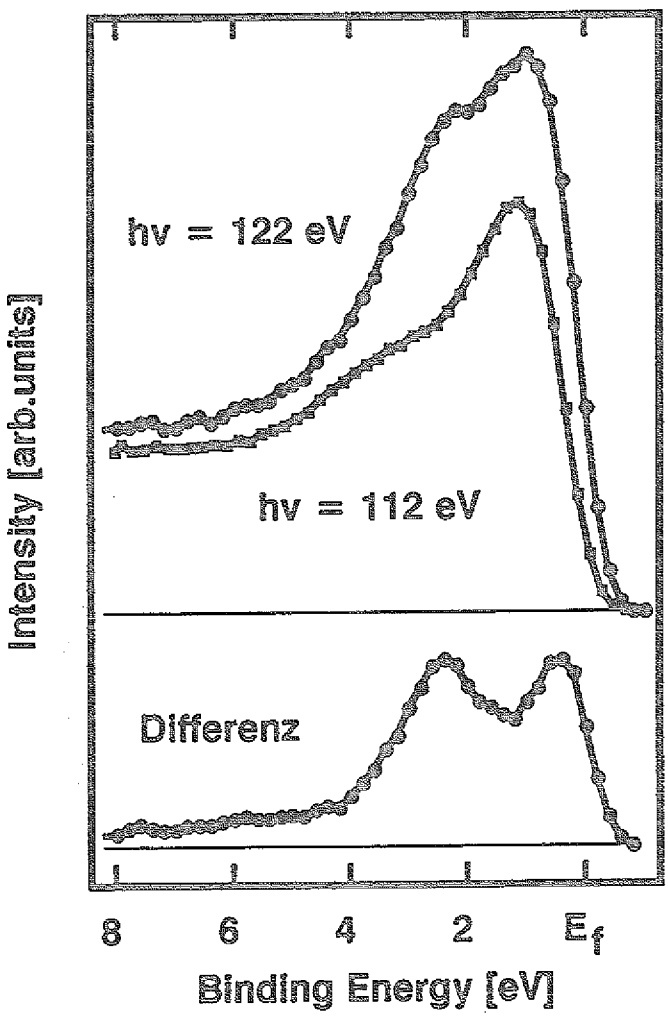


Fig.5.7: Valenzbandspektren von 1 ML Ce/Fe(100) innerhalb und außerhalb der Resonanz und deren Differenz.

Diese zeigt die für das Ce bekannte Doppelstruktur mit einem Peak nahe E_F und einem zweiten bei etwa 2.5 eV Bindungsenergie[18–22]. Im einfachen atomaren Bild, d.h. bei einfacher Besetzung der 4f Zustände des Ce, ist diese Doppelstruk-

tur nicht zu erklären. Die beiden Peaks rühren von $4f^0$ und $4f^1$ Endzuständen her[23–25]. Das Verständnis der Ce Valenzemission ist sehr kompliziert und soll hier nicht eingehender behandelt werden, da wir hauptsächlich an den magnetischen Eigenschaften der Ce Überlage interessiert sind. Ein ausführlicher Übersichtsartikel findet sich in Ref.5.26.

Wir hatten in Kapitel 5.3 aus der Übereinstimmung der Spinpolarisation der Gd 4f Emission innerhalb und außerhalb der Resonanz gefolgert, daß in der resonanten Photoemission der Spin der Photoelektronen im gleichen Maß wie in der direkten Photoemission, also vermutlich nahezu vollständig erhalten bleibt. Die Situation in der resonanten Anregung beim Ce ist gegenüber dem Gd leicht verändert, da die 4f Unterschale nicht vollständig mit spin-up Elektronen besetzt ist.

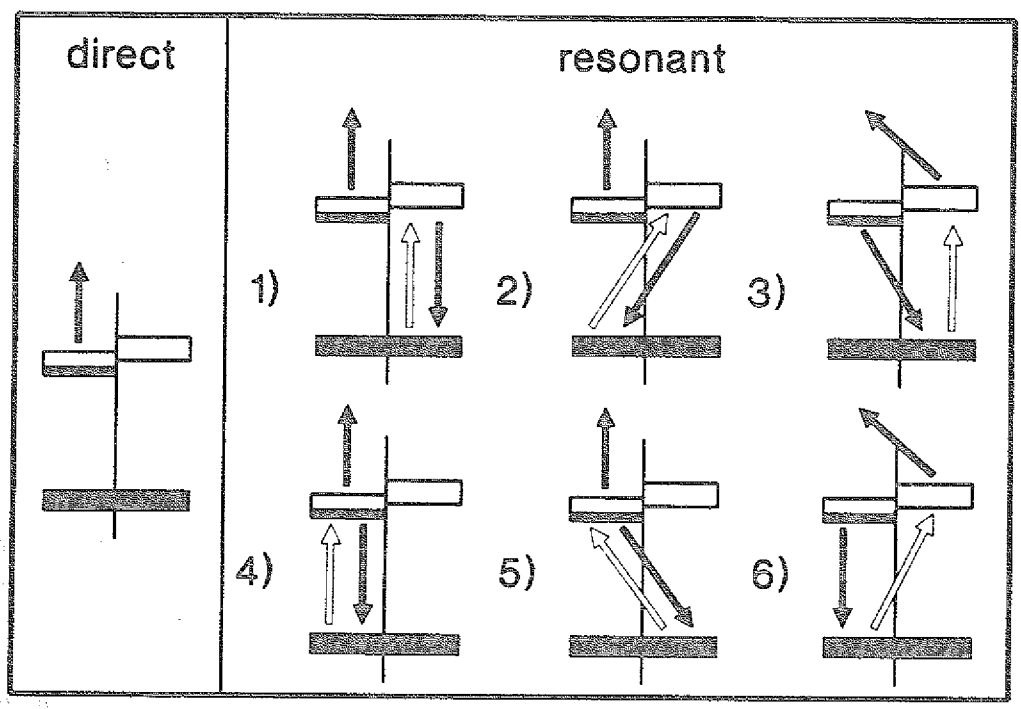


Fig.5.8: Die möglichen spinerhaltenden Anregungsprozesse beim Ce.

Die möglichen direkten und resonanten Anregungen sind in Fig.5.8 dargestellt. Die den totalen Spin des Systems nicht erhaltenden Übergänge sind hier allerdings nicht gezeigt, damit das Diagramm übersichtlich bleibt. Zu den resonanten Anregungen beim Gd sind zwei neue, die Übergänge 4) und 5), hinzugekommen. Bei

diesen findet die primäre Anregung mit bzw. ohne Spin-Flip in 4f Majoritätszustände statt. Diese Anregungen sind beim Gd verboten. Trotz dieser leichten Änderungen, gehen wir davon aus, daß das innerhalb der Resonanz gemessene Signal die Spinverteilung der 4f Elektronen im Anfangszustand wie die direkte Emission beschreibt.

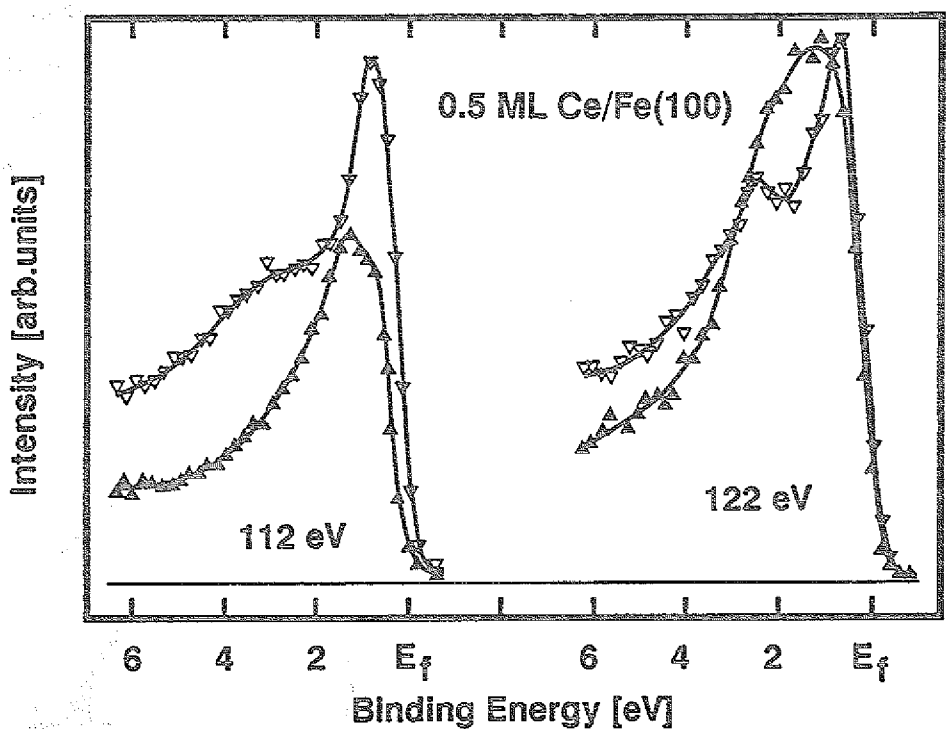


Fig.5.9: Spinaufgelöste Valenzbandspektren von 0.5 ML Ce/Fe(100). innerhalb ($h\nu$ = 122 eV) und außerhalb ($h\nu$ = 112 eV) der Resonanz.

Spinaufgelöste Photoemissionskurven innerhalb und außerhalb der Resonanz für 0.5 ML Ce/Fe(100) sind in Fig.5.9 dargestellt. In derselben Weise, wie die spinintegrierten Meßkurven innnerhalb und außerhalb der Resonanz voneinander subtrahiert wurden, läßt sich dies auch mit den spinaufgelösten Kurven, jeweils getrennt, durchführen. Die Ergebnisse für spin-up und spin-down sind in Fig.5.10 gezeigt. Die Spektren sind nicht bezüglich ihrer Intensität normiert. Man erkennt, daß die Differenzkurven für unterschiedlichen Spin nicht identisch sind, woraus sofort folgt, daß die Ce 4f Emission spinpolarisiert ist. Das Vorzeichen der Spinpolarisation der Ce Emission ist entgegengesetzt zu dem der Fe Emission. Die Spinmomente des Ce koppeln also antiparallel an die Spinmomente des

Fe. Ce/Fe(100) ist innerhalb des von uns beschriebenen Schichtdickenbereichs ein ferrimagnetisches System.

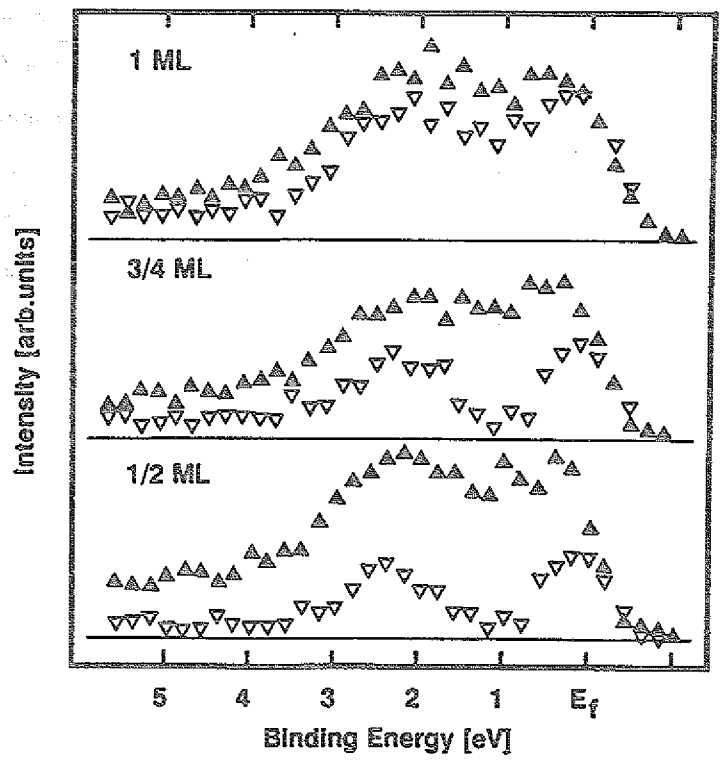


Fig.5.10: Spinaufgelöste Differenzkurven innerhalb und außerhalb der Resonanz für 0.5, 0.75 und 1 ML Ce/Fe(100).

Die beiden Ce 4f Endzustände weisen, unabhängig von der Schichtdicke, jeweils etwa gleiche Spinpolarisation auf. Die Spinpolarisation der Ce 4f Peaks zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Schichtdicke der Überlage. Sie nimmt von 0.5 zu 1.0 ML schnell ab. Dieses Verhalten trat tendenziell auch bei den anderen von uns studierten RE Überlagen auf Fe(100) auf. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß die Curietemperatur der Überlage abhängig ist von der Schichtdicke bzw. der Stärke der Kopplung der Ce Zustände an das Fe Substrat. Eine andere Interpretation ist, daß sich die leichte Magnetisierungsachse für größere Schichtdicken normal zur Oberfläche stellt.

6. Spinaufgelöste Spektroskopie an Rumpfniveaus von Ferromagneten

Die Idee, mittels spinaufgelöster Photoemission nicht nur den Valenzbandbereich bzw. Strukturen mit niedriger Bindungsenergie bis etwa 20 - 30 eV zu untersuchen, ist im Prinzip nicht neu. Solche Messungen waren jedoch bisher bis auf eine einzige Ausnahme[1] (Fig.6.1) nicht durchführbar, weil hierfür Photonenquellen mit für die spinaufgelöste Photoemission hinreichender Intensität nicht zur Verfügung standen. Der Aufbau des BESSY Undulator/Wigglers und des nachfolgenden Strahlrohrs TGM5 hat hier bedeutende Fortschritte gebracht. Es ist uns mit dieser Photonenquelle gelungen, den Bereich bis hinauf zu etwa 170 eV Photonenenergie für die spinaufgelöste Photoemission nutzbar zu machen. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Rumpfniveaus von magnetischen 3d Übergangsmetallen gemessen. Diese Ergebnisse und der uns wichtig und interessant erscheinende Hintergrund sollen in diesem Kapitel dargestellt werden.

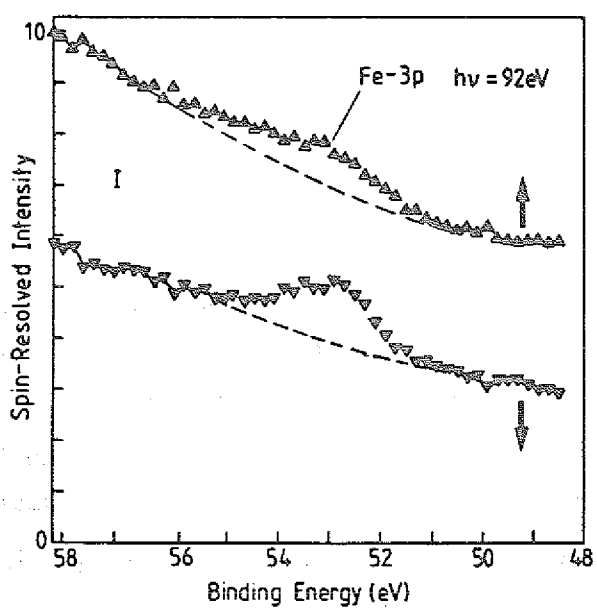


Fig.6.1: Das spinaufgelöste Fe 3p Niveau bei 92 eV Photonenenergie (aus Ref.6.1)

6.1. Indirekte spinabhängige Effekte an Rumpfniveaus

Unter indirekten Spineffekten verstehen wir hier solche, die nicht von der Spinpolarisation der gemessenen Rumpfniveaus selbst herrühren. Sie sind allein auf die Spinpolarisation des Untergrunds von Sekundärelektronen im Photoemissionsspektrum zurückzuführen.

Die analytische Form von Rumpfniveaus in metallischen Festkörpern wurde von Doniach und Sunjich[2] gegeben. Ausgangspunkt der Überlegungen ist eine Lorentz-förmige Verteilung der Elektronen im Rumpfniveau bei einer Bindungsenergie E_0. Die Energieunschärfe des Rumpfniveaus ist über die Heisenberg'sche Unschärferelation mit der endlichen Lebensdauer der Rumpflöcher nach der Photoanregung korreliert. Sie wird durch den Lorentz-Parameter λ beschrieben. Energieverluste der Photoelektronen im Festkörper führen dazu, daß Elektronen mit reduzierter kinetischer Energie im Spektrum erscheinen. In der Doniach-Sunjich Approximation, die von einer großen Zahl sehr kleiner elektronischer Anregungen nahe der Fernienergie E_F ausgeht, führt dies zu einer asymmetrischen Linienverbreiterung mit dem Asymmetrieparameter α. Strenge Gültigkeit hat diese Beschreibung jedoch nur für Festkörper mit rechteckförmigem Valenzband nahe der Fermienergie. Die besprochenen drei Parameter liefern

$$I_1(E) = \Gamma(1-\alpha)\frac{cos(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)arctan(\frac{E}{\gamma}))}{(E^2+\gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}}$$

Um in der Praxis ein Rumpfniveau beschreiben zu können, müssen allerdings noch drei weitere Parameter eingeführt werden, die apparative Gauss-artige Linienverbreiterung γ, die Amplitude A_0 des Peaks und sein Untergrund Y_0. Der Untergrund rührt von inelastisch gestreuten Elektronen der Strukturen mit höherer kinetischer Energie her. Unter Vernachlässigung der Faltung mit der apparativ bedingten Gaussfunktion wird obige Gleichung zu

$$I_2(E) = Y_0 + A_0 * I_1(E)$$

Aus SRUPS und SPAES Experimenten sowie aus Ergebnissen der spinaufgelösten Elektronenenergieverlustspektroskopie (SPEELS) ist bekannt, daß Sekundärelektronen in Ferromagneten spinpolarisiert sind. Schon diese Tatsache kann die Spinpolarisationskurven von Rumpfniveaus stark beeinflussen.

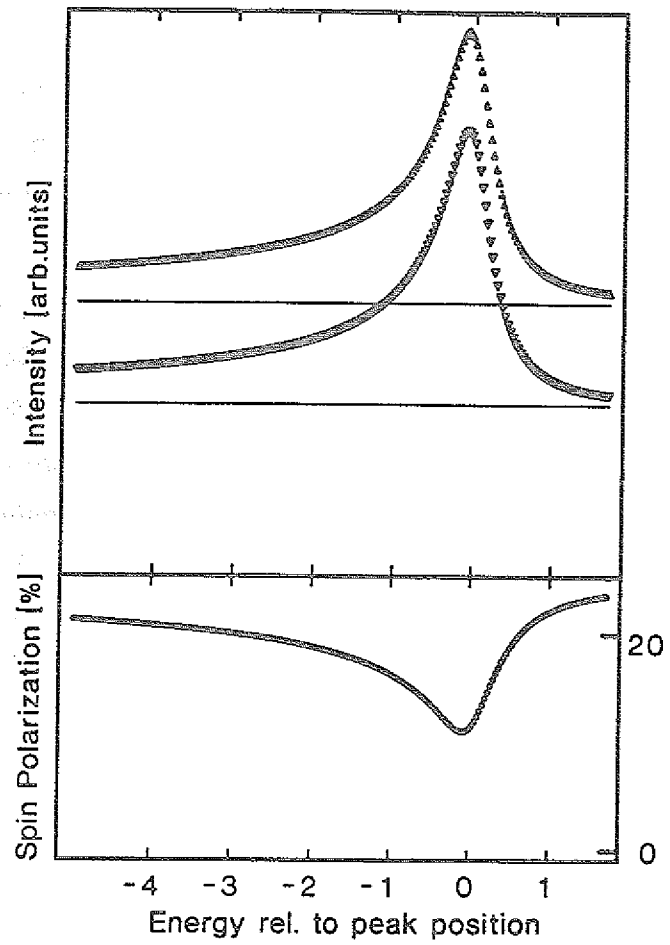


Fig.6.2: Verhalten der Polarisationskuve bei polarisiertem Untergrund und identischer Linienform in beiden Spinkanälen.

In Fig.6.2 ist gezeigt, wie sich die Spinpolarisation im Photoemissionsspektrum von Rumpfniveaus verhält unter der Annahme, daß der Untergrund eine Polarisation von etwa +25% hat und die Strukturen für spin-up und spin-down identisch sind. Die Ampitude der Peaks wurde dabei gleich der Höhe des mittleren Untergrunds gewählt. Diese Parameter entsprechen etwa denen unserer Messungen der Fe 3p Niveaus. Man beobachtet in der Polarisationskurve eine charakteristische Vertiefung, die proportional zur Doniach-Sunjich Linienform ist. Nur Abweichungen von dieser charakteristischen, effektiven Polarisationskurve sind als echte Spinabhängigkeit der Rumpfniveaus zu werten.

Eine weitere Änderung der Linienformen von spinaufgelösten Rumpfniveaus kann daraus entstehen, daß die Spinpolarisation des Untergrunds von Se-

kundärelektronen nicht notwendigerweise über das gesamte Spektrum konstant ist. Die Spinpolarisation des Untergrunds von Sekundärelektronen im Photoemissionsspektrum wird durch inelastische Streuprozesse der Photoelektronen mit Valenzelektronen verursacht. Bei höherer Bindungsenergie als der Peakenergie treten zusätzliche Sekundärelektronen, eben die des Rumpfniveaus auf, was am Anstieg des Untergrunds schon im spinintegrierten Spektrum zu ersehen ist. Dadurch besteht prinzipiell die Möglichkeit, daß die Spinpolarisation des Untergrunds oberhalb und unterhalb des Rumpfniveaus nicht identisch ist. Dieser Umstand kann sogar zu effektiven energetischen Verschiebungen der gemessenen Rumpfniveaus führen.

6.2. Spinabhängige Effekte an 'einfachen' Rumpfniveaus

Die Anpassung von Doniach-Sujich Kurven an gemessene Rumpfniveaus in metallischen Festkörpern ist für die spinintegrierte Photoemission gut bekannt[3]. Wir wollen hier jedoch deutlich machen, daß für den Fall magnetischer Festkörper die Anpassung von 'einfachen' Doniach-Sunjich Peaks keinesfalls richtig sein kann. Es stellt sich nämlich heraus, daß alle oben genannten Parameter mit Ausnahme der apparativen Gaussverbreiterung abhängig sein können von der Spinorientierung der Rumpfelektronen relativ zur Magnetisierungsachse im magnetischen System. Dies macht eine Anpassung von mindestens zwei verschiedenen Doniach-Sunjich Kurven an gemessene Rumpfniveaus erforderlich, nämlich eine für spin-up und eine für spin-down Elektronen. Dies gilt zum Teil auch für nicht magnetisierte bzw. paramagnetische Proben. Zusätzliche (extrinsische) Effekte können durch die langreichweitige Ordnung auftreten, wie sie z.B. aus der spinabhängigen Elektronenbeugung von Rumpfelektronen bekannt sind. Im folgenden sollen die einzelnen Parameter deshalb bezüglich ihrer Spinabhängigkeit diskutiert werden.

Obwohl die Bezeichnung Majoritäts- und Minoritätsspin für die vollständig besetzten Rumpfniveaus prinzipiell keinen Sinn macht, werden wir sie der Kürze halber weiterhin verwenden. Gemeint sind jeweils Elektronen mit Spin entlang der Orientierung der Majoritäts- oder Minoritätsvalenzelektronen. Im gleichen Sinn werden wir auch von Rumpflöchern mit Majoritäts- oder Minoritätsspin sprechen.

6.2.1. Spinabhängigkeit der Bindungenergie

Die gemessene Bindungsenergie E_0 ist im einfachsten Fall über die Energieerhaltung des gesamten Systems vor und nach dem Photoemissionsprozeß bestimmt. Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit, die das Photoelektron beim Verlassen des Kristalls aufbringen muß, führt dies zu

$$E_{tot}(I) + h\nu = E_{tot}(F) + E_{kin}(PE).$$

Es beschreiben $E_{tot}(I)$ die totale Energie des Atoms im Anfangszustand und $E_{tot}(F)$ diejenige im hoch angeregten Endzustand des Atoms. $E_{kin}(PE)$ ist die kinetische Energie des Photoelektrons und $h\nu$ die Energie des anregenden Photons. Da $h\nu$ bekannt ist und $E_{kin}(PE)$ gemessen wird, hat man mit der Photoemission Zugriff auf die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Atoms. Beide, Anfangs- und Endzustandsenergie, sind also nicht direkt beobachtbar. Die Tatsache, daß eine Spinabhängigkeit der Rumpfniveauwellenfunktionen im Grundzustand existiert, ist bekannt, denn auf dieser beruht z.B. die Methode der Messung des Hyperfeinfeldes am Ort des Atomkerns in magnetischen Materialien. Inwieweit sie jedoch eine im Sinn der Photoemission meßbare Energieaufspaltung für spin-up und spin-down Elektronen bewirkt, ist nicht bekannt.

6.2.2. Spinabhängigkeit der Lorentzverbreiterung

Wie bereits oben erwähnt, ist die Lorentzverbeiterung eines Rumpfniveaus umgekehrt proportional zur Lebensdauer des durch die Photoemission entstandenen Rumpflochs. Dieses zerfällt bei leichteren Atomen gewöhnlich über den Augerprozeß. Aus SPAES Experimenten folgt allgemein, daß dies zumindest zum größten Teil über spinerhaltende Prozesse geschieht. Deshalb ist die Anzahl der für den Zerfall zur Verfügung stehenden Elektronen spinabhängig, nämlich gerade den Besetzungszahlen für Majoritäts- und Minoritätsspin im Valenzband proportional. Obwohl das Argument wegen der involvierten hohen Energien nicht trivial ist, mag man weiterhin davon ausgehen, daß die Lebensdauer des Rumpflochs mit der Besetzungszahl des Valenzbands skaliert. Auf diese Weise erhält man spinabhängige Lebensdauern und damit spinabhängige Lorentzverbreiterungen der

Rumpfniveauspektren in der Photoemission. Da per definitionem die Anzahl der Majoritätselektronen im Ferromagneten überwiegt, sollten Rumpflöcher mit Majoritätsspin kürzere Lebensdauer und damit größere Lorentzverbreiterung haben als solche mit Minoritätsspin. Ähnliche Überlegungen wurden schon in Referenz 6.1 angestellt.

6.2.3. Spinabhängigkeit des Asymmetrieparameters

Ein großer Anteil der energetischen Verluste von relativ hochenergetischen Elektronen im Festkörper ist auf elektronische Anregungen zurückzuführen. Aus diesem Grund skalieren die Verluste in guter Näherung mit der 'joint density of states' (JDOS), einer Faltung von besetzten und unbesetzten Zuständen des Systems, in der Nähe der Fermienergie. Die JDOS kann für magnetische Systeme selbst qualitativ nicht allgemein angegeben werden. Sie ist jedoch in jedem Fall spinabhängig. Dies kann prinzipiell zu einer Spinabhängigkeit der Asymmetriefunktion einer Photoemissionskurve führen. Es läßt sich jedoch nicht einmal die Richtung der zu erwartenden Änderung generell bestimmen. Sowohl die Spinabhängigkeit der Lorentzverbreiterung als auch die der Asymmetriefunktion führen zu spinabhängiger Halbwertsbreite der gemessenen Rumpfniveaus.

6.3. Die 3p Rumpfniveaus des Fe und des Co

Die oben besprochenen einfachen Rumpfniveaus werden von uns in der spinaufgelösten Spektroskopie an den 3p Niveaus des Fe und des Co beobachtet. In Fig.6.3a ist das gemessene, spinintegrierte Fe 3p Niveau dargestellt. Das Spektrum wurde mit einer Photonenergie von 133 eV aufgenommem. Die Proben wurden jeweils nach etwa 3 h gereinigt, um Kontaminationseffekte der Oberfläche auszuschließen. Die spinintegrierte Meßkurve zeigt bei 52.8 eV Bindungsenergie einen einfachen Peak, der hier nicht weiter aufgelöst werden kann. Die gemessene Bindungsenergie und die Form des Spektrums stimmen gut mit verfügbaren Literaturdaten überein[4]. Auch in den beiden verschiedenen Spinkanälen (Fig.6.3b) werden im Rahmen der Auflösung jeweils einfache Stukturen gemessen. Diese haben jedoch unterschiedliche Bindungsenergie und Linienform. Der Majoritätsspinpeak

liegt bei 420±50 meV höherer Bindungsenergie und ist deutlich breiter als der Minoritätsspinpeak. Die Halbwertsbreiten betragen 2.6 bzw. 1.7 eV. Das Spektrum ist zu recht hohen Bindungsenergien hin gemessen worden. Es erstreckt sich bis etwa 12 eV unterhalb der Peakposition. Auch mit der spinaufgelösten Spektroskopie werden innnerhalb der Zählstatistik in diesem Bereich keine weiteren Strukturen als die des Hauptpeaks detektiert. Solche Multipletts sind im Rahmen von atomaren Rechnungen vorhergesagt worden[5]. Nach Abzug des Untergrunds von Sekundärelektronen, wie in Fig.6.3c angedeutet, können die relativen Intensitäten, integriert über die gesamten Peaks, bestimmt werden. Dieses Verhältnis beträgt, wenn die gezeigten Differenzkurven zugrunde gelegt werden, etwa 0.50. Dies entspricht einer totalen Spinpolarisation der Peaks von -33±10%. In Fig.6.3d ist die zugehörige Meßkurve der energieabhängigen Spinpolarisation gezeigt. Diese zeigt qualitativ ganz den Verlauf, wie er in Kapitel 6.1 beschrieben wurde. Bei Bindungsenergien kleiner als die Energie des Peaks liegt diese +28±3%. Dann folgt im Maximum des Peaks ein ausgeprägtes Minimum der Spinpolarisation und nachfolgend ein Anstieg zu höheren Werten. Das Minimum liegt jedoch bei negativer Polarisation, einem Wert, der im Bild des Kapitels 6.1 nicht erreicht werden kann. Außerden fällt auf, daß die Polarisation bei höherer Bindungsenergie nicht wieder den Ursprungswert, sondern nur etwa 20% erreicht. Die Ergebnisse unserer Messungen der Fe 3p Niveaus stehen in sehr guter Übereinstimmung zu bereits veröffentlichten Daten. Auch hier wurden die stark spinabhängige Linienform[1] bzw. die Austausch-induzierte Aufspaltung und spinabhängige Linienform[6] beobachtet.

Das Co 3p Niveau wurde bei einer Photonenenergie von 145 eV aufgenommen. Die Probe wurde in Form eines für die Photoemission dicken Co Films (ca.100Å) auf der <100> Oberfläche eines Fe(3% Si) Einkristalls präpariert. Diese Filme wurden in Abständen von etwa 3 h erneuert, um Auswirkungen von Kontamination der Oberfläche auf die Meßdaten zu vermeiden. Die resultierenden Spektren zeigen ganz ähnliche Eigenschaften wie die des Fe 3p Niveaus. Das Maximum der spinintegrierten Meßkurve (Fig.6.4a) liegt bei 58.7 eV Bindungsenergie. Die gemessene Bindungsenergiedifferenz zwischen Majoritäts- und Minoritätsspinpeak (Fig.6.4b) ist jedoch wesentlich geringer. Sie beträgt hier 150±50 meV und die gemessenen Halbwertsbreiten sind fast identisch. Sie betragen 2.7 und 2.5 eV. Das

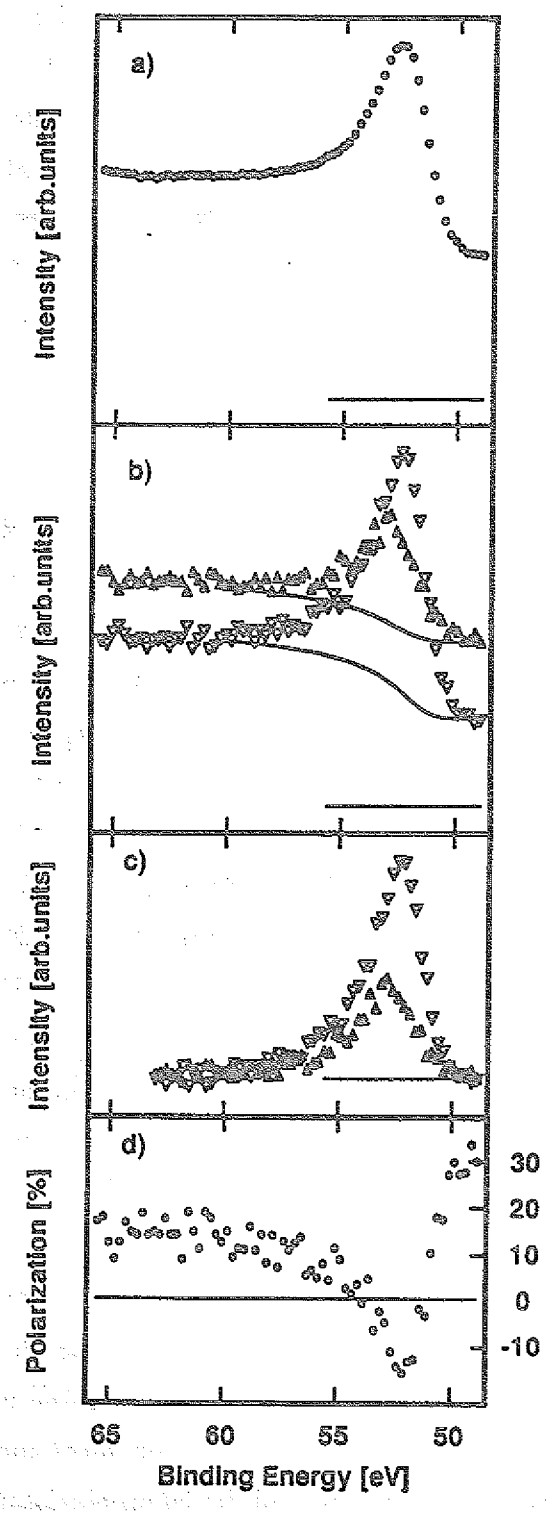


Fig.6.3: Das Fe 3p Niveau

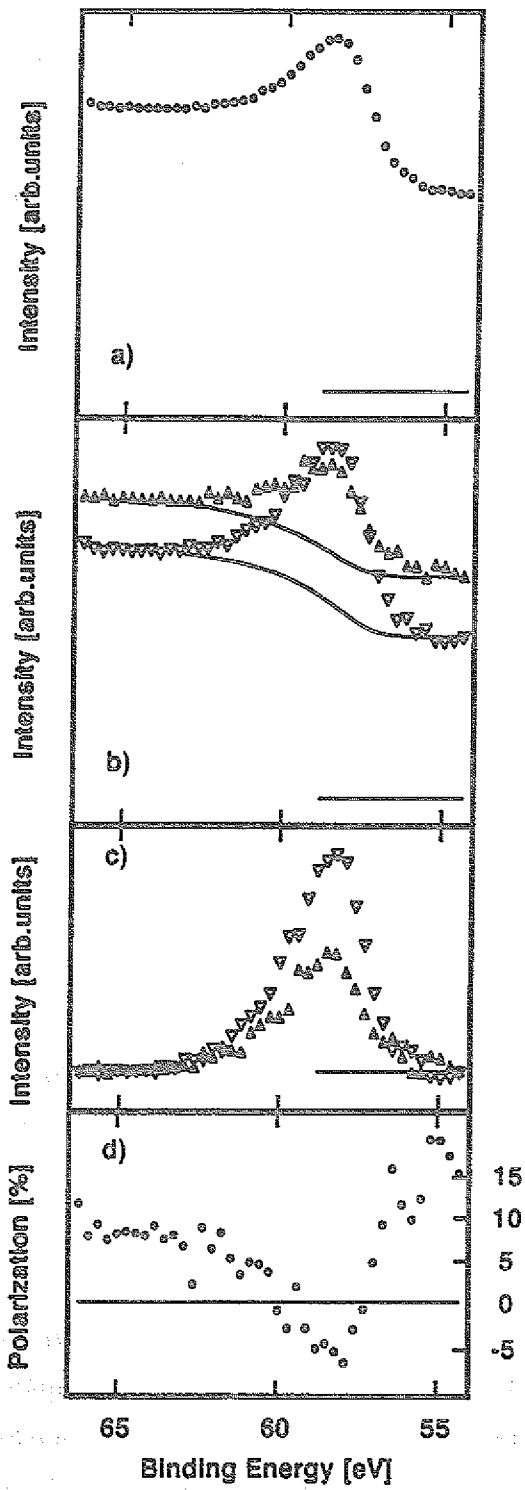


Fig.6.4: Das Co 3p Niveau

Verhältnis der Peakintensitäten (Fig.6.4c) liegt bei etwa 0.6, entsprechend einer absoluten Spinpolarisation von -27$\pm$10%. Die energieaufgelöste Spinplarisationskurve (Fig.6.4d) verhält sich qualitativ exakt wie die des Fe 3p Niveaus. Jedoch ist die absolute Skalierung um etwa einen Faktor 2 reduziert. Wir beobachten also sowohl für das Fe als auch für das Co 3p Spektrum eine deutliche Spinabhängigkeit der Kurvenparameter Bindungsenergie, Intensität und Halbwertsbreite. In beiden Fällen ist die Intensität des Minoritätspeaks größer und seine Bindungsenergie und Halbwertsbreite sind geringer. Dies steht in guter qualitativer Übereinstimmung zu dem oben allgemein Gesagten.

6.4. Das 3s Rumpfniveau des Fe

Die 3s Rumpfniveaus von Mn, Fe und Co zeigen im Atom, im reinen Metall und in gewissen Verbindungen im Festkörper eine ganz charakteristische Aufspaltung. Diese ist schon früh auf der Basis eines atomphysikalischen Bild vorausgesagt[7-9] und im Experiment beobachtet worden[10]. Die Größe der Aufspaltung ist durch das van Vleck'sche Theorem[11] gegeben, das experimentell überprüft worden ist. Dort wurden die 3s Aufspaltungen von einigen ionischen Mn Verbindungen gemessen[12]. Es ergab sich in der Tat ein linearer Zusammenhang zwischen magnetischem Moment der Mn Verbindungen und ihrer 3s Aufspaltung in der Photoemission. Der Proportonalitätsfaktor zwischen 3s Aufspaltung und magnetischem Moment war jedoch nur etwa halb so groß, wie der vom van Vleck'schen Theorem vorhergesagte. Weitere Vergleiche zwischen magnetischen Momenten und 3s Aufspaltung einer großen Zahl von Fe Verbindungen[13] und Mn Systemen[14] zeigen jedoch, daß der Zusammenhang zumindest für metallische Systeme komplexer ist.

Diese Erklärung der 3s Aufspaltung und das van Vleck'sche Theorem sind bestenfalls auf ionische Verbindungen anzuwenden, da sie auf einem atomaren Verständnis beruhen. Die 3s Aufspaltung zeigt sich jedoch auch an mehreren metallischen Festkörpern. Hier ist natürlich die atomare Interpretation nicht mehr notwendig korrekt. Bezüglich der Intensitätsverhältnisse und der Spinpolarisation der beiden 3s Endzustände des Fe wurde vermutet, daß die Delokalisierung der Fe 3d Elektronen im Metall starke Einflüsse haben könne. Eine auf dem Hubbard-Model basierende Theorie[15,16], die diese Tatsache in Rechnung zieht, soll hier

jedoch nicht eingehender behandelt werden, da sie etwas modellhaften Charakter hat und unsere Ergebnisse selbst vom metallischen Fe sich sehr gut mit dem atomaren Modell interpretieren lassen. Unser Beitrag zu diesem Thema ist die erste spinaufgelöste Messung des Fe 3s Niveaus am metallischen Fe, die, wie wir zeigen werden, weitere Aufklärung in diese lang diskutierte Frage bringen kann.

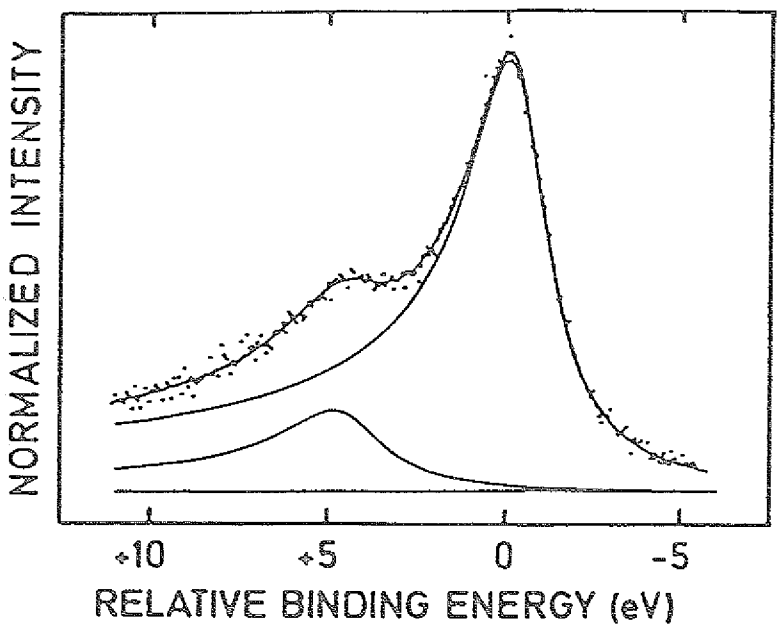


Fig.6.5: Das 3s Rumpfniveau des metallischen Fe in der spinintegrierten Photoemission. (Aus Ref.6.13)

6.4.1. Die Mn (Fe,Co) 3s Aufspaltung im atomaren Bild

In der Dublettstruktur der 3s Niveaus von Mn, Fe und Co sind für uns im wesentlichen drei Parameter wichtig. Dies sind die energetische Aufspaltung der Peaks, ihre relativen Intensitäten und ihre Spinpolarisation. Das atomare Bild der 3s Aufspaltung soll hier zuerst am Beispiel des Mn^{2+} diskutiert werden, da dies wegen der exakt halb gefüllten 3d Schale am einfachsten ist und sich in der Literatur am häufigsten findet. Mn hat im Atom die elektronische Konfiguration $[Ar]4s^2 3d^5$, Mn^{2+} entsprechend $[Ar]3d^5$. Auf der Basis der Hund'schen Regeln haben die fünf 3d Elektronen gleichsinnig orientierten Spin und, da die 3d Elektronen

alle möglichen M_L Werte von -2 bis +2 annehmen, verschwindenden Gesamtdrehimpuls L

$$S(Mn^{2+}) = 5/2, \quad L(Mn^{2+}) = 0,$$

Auch die Gesamtspins und -drehimpulse des [Ar] Rumpfes verschwinden. Mn^{2+} befindet sich also im ^6S Grundzustand. Nach der Anregung des 3s Rumpfelektrons durch den Photoemissionsprozeß ist dies nicht mehr der Fall. Die Erhaltung von Gesamtdrehimpuls und -spin des Systems, also Atom plus Photon vor bzw. Atom plus Photoelektron nach dem Photoemissionsprozeß, sind aber notwendige Bedingung. Man schreibt gewöhnlich

$$\Delta(S) = 0, \quad \Delta(L) = \pm 1,$$

wenn im Anfangszustand das Photon, das den Drehimpuls ± 1 hat, nicht berücksichtigt wird. Diese Auswahlregeln der Photoanregung sind (nur) im Rahmen der L-S-Kopplung exakt. Das Gesamtsystem nach der 3s Anregung, Atom im angeregten Zustand plus Photoelektron, ist P-artig und hat unveränderte Multiplizität m = 6. Da das Photoelektron notwendig eine p-artige Wellenfunktion und halbzahligen Spin trägt, ist der angeregten Atomzustand S-artig und hat um ± 1 geänderte Multiplizität. Der Endzustand des Atoms ohne Photoelektron ist entsprechend, je nachdem der Spin des verbleibenden 3s Elektrons parallel oder antiparallel zu den Spins der 3d Elektronen orientiert ist, entweder

$$Mn[3s^1 4s^0 3d^5] \ : \ ^7S \quad (high\ spin)$$

oder

$$Mn[3s^1 4s^0 3d^5] \ : \ ^5S \quad (low\ spin).$$

Aufgrund der unterschiedlichen Austauschwechselwirkung von spin-up und spin-down 3s Wellenfunktion mit denen der 3d Wellenfunktionen sind ^5S und ^7S Endzustände nicht energieentartet. Die Energiedifferenz $\Delta(E)$ der beiden Endzustände ist durch das van Vleck'sche Theorem gegeben

$$\Delta(E) = S_I * K_{l,m}$$

mit S_I als totalem Spinmoment des Atoms im Anfangszustand und $K_{l,m}$, dem Austauschintegral zwischen den involvierten Wellenfunktionen. Die Energiedifferenz

der beiden Endzustände ist also proportial zum totalen Spin im Anfangszustand des Systems sowie zur Auschtauschaufspaltung zwischen 3s und 3d Wellenfunktionen, wobei der Endzustand niedrigerer Multiplizität niedrigere totale Energie hat. Dieser letzte Punkt ist jedoch nicht von vornherein klar, da die Hund'schen Regeln, die qualitativ die energetischen Verhältnisse eines Multipletts beschreiben, nicht notwendigerweise einfach auf die Summe von Elektronen in verschiedenen Unterschalen anwendbar sind. Da der Anfangszustand für beide Fälle identisch ist, ist $\Delta(E)$ über die kinetische bzw. effektive Bindungsenergie des Photoelektrons im atomaren Fall meßbar. Mittels der Photoemission auf der Basis des van Vleck'schen Theorems ein Maß für das magnetische Moment eines Atoms zu haben, wäre natürlich sehr vorteilhaft. Dadurch daß dieses Experiment sehr oberflächensensitiv ist aber nicht wie die meisten spinabhängigen Experimente langreichweitige ferromagnetische Ordnung erfordert, könnte zum Beispiel die Entwicklung der lokalen magnetischen Momente bereits im Submonolagenbereich von ultradünnen paramagnetischen 3d Metallüberlagen studiert werden.

Ein weiterer Punkt, der bei der Diskussion der 3s Niveaus Beachtung finden muß, ist die relative Wahrscheinlichkeit der beiden Endzustände bzw. der relativen Intensität der beiden 3s Peaks. Im einfachsten Bild sollten die Intensitäten zu den beiden möglichen Multiplizitäten gerade proportional sein, im Fall der 3s Anregung des Mn^{2+} also 5:7. Das Verhältnis der Intensitäten ist jedoch nicht in jedem Fall ohne exakte Rechnung zu beurteilen wegen des Auftretens sogenannter 'configuration interaction effects'. Diese beruhen auf der Existenz nicht vernachlässigbarer Nichtdiagonalelemente in der Slaterdeterminante. Bei den 3d Übergangsmetallen handelt es sich anschaulich darum, daß die Bindungsenergien der 3p Niveaus nicht wesentlich mehr als die Hälfte der Bindungsenergien der 3s Niveaus betragen. Dies führt im Fall des Mn^{2+} anstelle des üblichen $[Ne]3s^1 3p^6 3d^5$ Endzustands zu endlichen Wahrscheinlichkeiten eines $[Ne]3s^2 3p^4 3d^5$ Endzustands inklusive aller Multipletts, die bezüglich der Drehimpulskopplung der 3p und der 3d Niveaus auftreten. Diese Intensitätsüberlegungen haben nur für das Atom nicht aber für den Festkörper Gültigkeit.

Neben der Energieaufspaltung und den relativen Intensitäten der beiden 3s Peaks spielt für unsere spinaufgelösten Messungen besonders deren Spinpolarisation eine wesentliche Rolle. Der ^5S Endzustand führt notwendig zur Emission

eines spin-up Elektrons, ist also mit +100% spinpolarisiert. Dagegen beträgt die Spinpolarisation der Emission des ^{7}S Endzustands nicht etwa -100%, sondern setzt sich aus spin-up und spin-down Elektronen zusammen, was sich folgendermaßen erklärt. Der Gesamtspin des $Mn^{2+}(^6S)$ Zustands beträgt im Grundzustand

$$S_i(Mn^{2+}) = 5/2.$$

Der Index i bezeichnet den Anfangszustand. Wichtig für unsere Betrachtungen sind aber weniger die Eigenwerte des Spins S als deren Projektionen M_S auf die durch das Magnetfeld ausgezeichnete Quantisierungsachse Z. Solange die Atome sich nicht im magnetischen Feld befinden, nehmen die M_S Eigenwerte alle Werte zwischen $-|S|$ und $|S|$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit an. Im magnetischen Feld und somit auch im magnetischen Festkörper wird jedoch nur die maximale M_S Quantenzahl besetzt. Dies führt zu

$$M_{S_i}(Mn^{2+}) = 5/2.$$

Für den ^{5}S Endzustand gilt nun

$$S_f(^5S) = 4/2.$$

Der Index f bezeichnet Endzustände. Daraus folgt, daß für das photoionisierte Atom die maximale Projektion auf die Quantisierungsachse Z

$$Max(M_{S_f}(^5S)) = 4/2$$

ist. Der M_S Eigenwert 5/2 des Anfangszustands ist damit nur zu erhalten, wenn das Photoelektron mit Spin +1/2 zur Gesamtprojektion des Endzustands beiträgt. Daraus folgt, daß die Spinpolarisation des ^{5}S Zustands +100% betragen sollte. Dagegen kann im ^{7}S Endzustand mit

$$S_f(^7S) = 6/2$$

der M_S Eigenwert 5/2 des Anfangszustands auf zwei Wegen erreicht werden. Erstens über

$$M_{S_f}(^7S) = 6/2, \quad M_{S_{El}} = -1/2$$

und zweitens über

$$M_{S_f}(^7S) = 4/2, \quad M_{S_{El}} = +1/2$$

$M_{S_{El}}$ bezeichnet den M_S Eigenwert des Photoelektrons. Die Emission des ^{7}S Endzustands setzt sich also aus spin-up und spin-down Elektronen zusammen. Das relative Verhältnis der beiden Kanäle wird über die Clebsch-Gorden Koeffizienten geregelt. In der folgenden analytischen Darstellung der Wellenfunktionen der Anfangszustände beschreiben

$$\Psi_{i,j} = \Psi_{J,M_J} = \Psi_{S,M_S} \qquad wegen \;\; L = 0$$

die Wellenfunktionen als Funktion der Quantenzahlen S und M_S, $Y_{i,j}$ die Kugelflächenfunktionen und $X_{+(-)}$ die Spinoren für spin-up und spin-down:

$$\begin{aligned}
\Psi_{3,3} &= Y_{\frac{5}{2},\frac{5}{2}} X_+ \\
\Psi_{3,2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} Y_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}} X_+ + Y_{\frac{5}{2},\frac{5}{2}} X_-) \\
\Psi_{3,1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{4} Y_{\frac{5}{2},\frac{1}{2}} X_+ + \sqrt{2} Y_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}} X_-) \\
\Psi_{3,0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3} Y_{\frac{5}{2},\frac{-1}{2}} X_+ + \sqrt{3} Y_{\frac{5}{2},\frac{1}{2}} X_-) \\
\Psi_{3,-1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2} Y_{\frac{5}{2},\frac{-3}{2}} X_+ + \sqrt{4} Y_{\frac{5}{2},\frac{-1}{2}} X_-) \\
\Psi_{3,-2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_{\frac{5}{2},\frac{-5}{2}} X_+ + \sqrt{5} Y_{\frac{5}{2},\frac{-3}{2}} X_-) \\
\Psi_{3,-3} &= Y_{\frac{5}{2},\frac{-5}{2}} X_+
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{2,2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(Y_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}} X_+ - \sqrt{5} Y_{\frac{5}{2},\frac{5}{2}} X_-) \\
\Psi_{2,1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2} Y_{\frac{5}{2},\frac{1}{2}} X_+ - \sqrt{4} Y_{\frac{5}{2},\frac{3}{2}} X_-) \\
\Psi_{2,0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3} Y_{\frac{5}{2},\frac{-1}{2}} X_+ - \sqrt{3} Y_{\frac{5}{2},\frac{1}{2}} X_-) \\
\Psi_{2,-1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{4} Y_{\frac{5}{2},\frac{-3}{2}} X_+ - \sqrt{2} Y_{\frac{5}{2},\frac{-1}{2}} X_-) \\
\Psi_{2,-2} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{5} Y_{\frac{5}{2},\frac{-5}{2}} X_+ - Y_{\frac{5}{2},\frac{-3}{2}} X_-)
\end{aligned}$$

Als Lösung für die Wellenfunktionen der Endzustände erhält man für den low-spin Endzustand

$$|\Psi_{S,M_S}> = A * |S - \frac{1}{2}, S - \frac{1}{2}> * |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}>$$

und für den high-spin Endzustand

$$|\Psi_{S,M_S}> = B * |S + \frac{1}{2}, S - \frac{1}{2}> |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}> + C * |S + \frac{1}{2}, S + \frac{1}{2}> |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}>$$

Wichtig für die Berechnung der Spinpolarisation sind die Koeffizienten A, B, C. Dies sind die Quadrate der Koeffizienten in denjenigen Summanden der Wellenfunktionen der Anfangszustände, die die Kugelflächenfunktionen mit entsprechendem S und M_S enthalten. Diese sind dort zur besseren Übersicht unterstrichen. Es ergibt sich also A = 5/6, B = 1/6 und C = 1. Daraus folgt die Spinpolarisation des high-spin Endzustands

$$P(^7S) = \frac{N(\uparrow) - N(\downarrow)}{N(\uparrow) + N(\downarrow)} = \frac{B - C}{B + C} = -5/7 = -71.4\%.$$

Das hier berechnete Ergebnis findet sich an mehreren Stellen in der Literatur[17–19]. Auch der Gang der Rechnung, wenn auch in sehr allgemeiner Form, ist bekannt[20]. Man sieht also, daß der Betrag der Spinpolarisation gerade den relativen Mutiplizitäten entspricht.

Anschaulich sorgen die Clebsch-Gordon Koeffizienten dafür, daß die Gesamtspinpolarisation, integriert über beide Endzustände, identisch verschwindet. Aus der Kenntnis der relativen Intensitäten und der +100% igen Spinpolarisation des ^{5}S Endzustands kann damit auch die Spinpolarisation des ^{7}S Endzustands berechnet werden. Im ^{7}S Endzustand des Mn^{2+} muß das Verhältnis von spin-down zu spin-up Elektronen notwendig 6:1 ergegeben. Das bisher am Mn^{2+} besprochene kann nun einfach auf die beiden anderen 3d Übergangsmetalle, die die 3s Aufspaltung zeigen, Fe und Co, übersetzt werden, wenn folgende 'Regeln' beachtet werden:

1) *das Intensitätsverhältnis der beiden Endzustände entspricht ihren Multiplizitäten*
2) *die Spinpolarisation des Peaks mit Endzustand niedrigerer Multiplizität beträgt +100%*
3) *die Spinpolarisation des Peaks mit Endzustand höherer Multiplizität ist negativ und betragsmäßig gleich dem Verhältnis der Multiplizitäten*

Die Ergebnisse sind in der Tabelle (Fig.6.6) zusammengefaßt. Es bedeuten N(3d) die Besetzungszahl der 3d Orbitale, M das atomare magnetische Moment im Anfanggszustand, $^\tau$m die Multiplizitäten mit l für low und h für high, I die relative Intensität und P($^\tau$m) die jeweilige Spinpolarisation. Die Zuordnung der Elemente zu den 3d Besetzungszahlen ist nur gültig für das Atom mit voll besetzten

N	M	^{l}m	^{h}m	$I(^{l}S/^{h}S)$	$P(^{l}S)$	$P(^{h}S)$	Element
5	5	5	7	5/7	+100%	-71%	Mn
6	4	4	6	2/3	+100%	-67%	Fe,Cr
7	3	3	5	3/5	+100%	-60%	Co
8	2	2	4	1/2	+100%	-50%	Ni
9	1	1	3	1/3	+100%	-33%	

Fig.6.6: Korrelation zwischen 3d Besetzungszahl und der Spinpolarisation der 3s high-spin Endzustände.

4s Orbitalen. Z.B. hat im Festkörper das Fe Atom ein mittleres magnetisches Moment von 2.2 μB und nicht etwa 4 μB wie im simplen atomaren Bild. Vom metallischen Ni ist bekannt, daß die mittlere 3d Besetzungszahl 9.4 und nicht 8 beträgt.

6.4.2. Experimentelle Ergebnisse

Die Messungen des Fe 3s Niveaus wurden an der <100> Oberfläche eines einkristallinen Fe Rahmenkristalls in normaler Emission durchgeführt. Die Photonenenergie betrug 157 eV. Der Kristall wurde in Abständen von etwa 3 h gereinigt, um Kontaminationseffekte zu vermeiden. Da die Wirkungsquerschnitte der Fe 3s Anregung gering sind und spinaufgelöste Detektoren geringe Effizienz haben, ist die spinaufgelöste Messung dieses Niveaus experimentell sehr schwierig. Trotz einer absoluten Zähldauer von etwa 30 h ist die von uns erreichte Zählstatistik nicht gut. Die für uns wesentlichen Eigenschaften der beobachteten Strukturen sind jedoch ausreichend deutlich.

Fig.6.7 zeigt die Rohdaten des von uns gemessenen Spektrums der Fe 3s Emission. In der spinintegrierten Meßkurve beobachten wir zwei relativ kleine Strukturen auf einem hohem Untergrund von Sekundärelektronen. Die Bindungsenergien dieser Peaks betragen 91.3 und 95.7 eV in Übereinstimmung mit Literaturwerten[4]. Dadurch, daß die verwendete Photonenenergie und damit die kinetische Energie der Photoelektronen im vermessenen Bereich relativ niedrig ist, ist der Untergrund

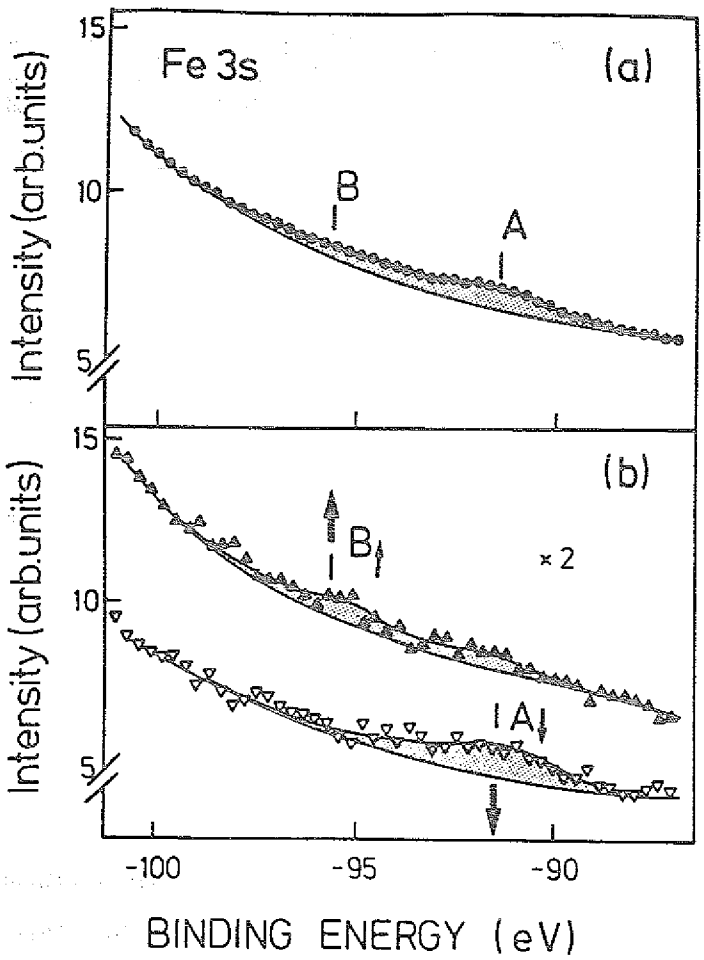


Fig.6.7: Das spinaufgelöste Fe 3s Niveau (Rohdaten).

nicht flach wie bei den 3p Niveaus des Fe und Co, sondern zu höheren Bindungsenergien hin ansteigend. Das Verhältnis von Peak zu Untergrund beträgt etwa 1:8. In der unteren Hälfte des Diagramms sind die entsprechenden spinaufgelösten Meßkurven gezeigt. Deren Summe ist identisch zur spinintegrierten Meßkurve. Die mittlere Spinpolarisation des Untergrunds beträgt 28$\pm$3%. Die Änderungen der Spinpolarisation in der Emission der Niveaus liegen wegen des kleinen Verhältnisses von Peak zu Untergrund unterhalb 5%. Die hier beobachteten Strukturen sind im Diagramm mit Pfeilen markiert. Im Minoritätsspinkanal findet sich ein relativ starker Peak (A$\downarrow$) und im Majoritätsspinkanal zwei kleinere. Hier ist der zu B korrelierte mit B$\uparrow$ bezeichnet.

Eine eingehendere Betrachtung der Meßdaten ist nach Abzug des Untergrunds,

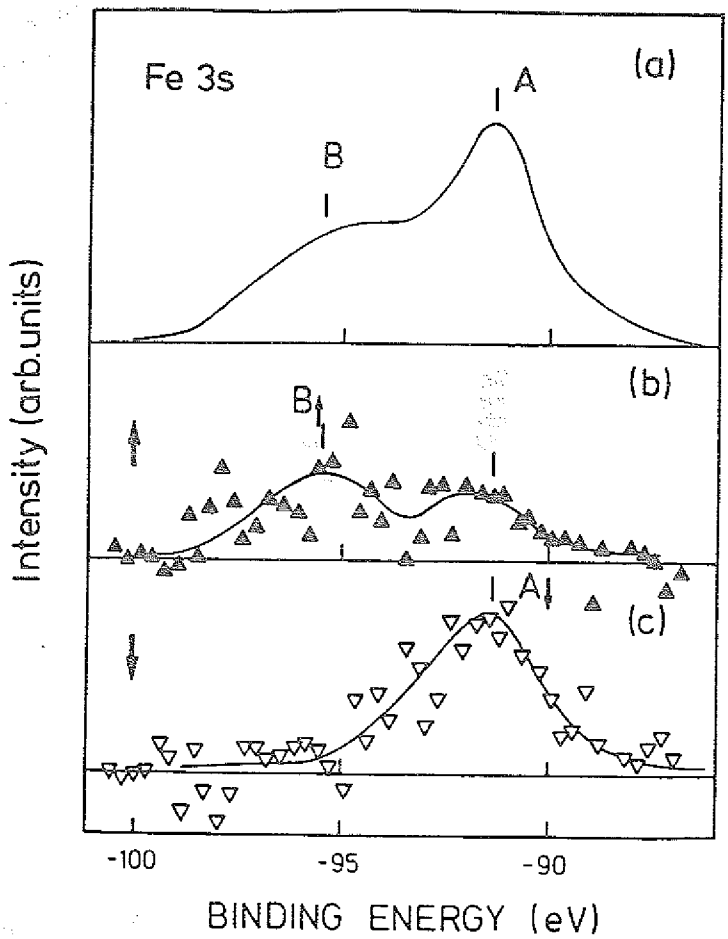


Fig.6.8: Das spinaufgelöste Fe 3s Niveau.
(nach Subtraktion des Untergrunds wie in Fig.6.7 angedeutet).

wie in Fig.6.7 angedeutet, möglich. Die Wahl dieses Untergrunds ist in gewissem Rahmen variabel. Sie wird jedoch dadurch in sich konsistent, daß die Untergrundsubtraktion für spinintegrierte und spinaufgelöste Kurven unabhängig durchgeführt wurde. Die spinintegrierte Kurve mußte am Ende wieder identisch zur Summe der beiden spinaufgelösten sein. Das Ergebnis ist in Fig.6.8 gezeigt. Die spinintegrierte Kurve entspricht recht gut den aus der Literatur bekannten XPS Messungen (vergl. Fig.6.4). Sie zeigt die charakteristische Doppelstruktur mit einem Hauptpeak bei niedrigerer und einem kleineren Peak bei höherer Bindungsenergie. Wenn man die spinaufgelösten, Untergrund-subtrahierten Kurven betrachtet, zeigt sich, daß der Hauptpeak zum großen Teil aus Emission von

Minoritätsspinelektronen besteht, während der kleinere Peak im wesentlichen Majoritätsspin aufweist. Integriert man über die Region der Bindungsenergien von etwa 87 bis 95 eV, so erhält man eine totale Spinpolarisation des Hauptpeaks von -50$\pm$10%. Der absolute Fehler dieser Polarisationsbestimmung ist kleiner als der der einzelnen Meßpunkte, da man über etwa 20 Punkte zu summieren hat.

6.4.3. Diskussion

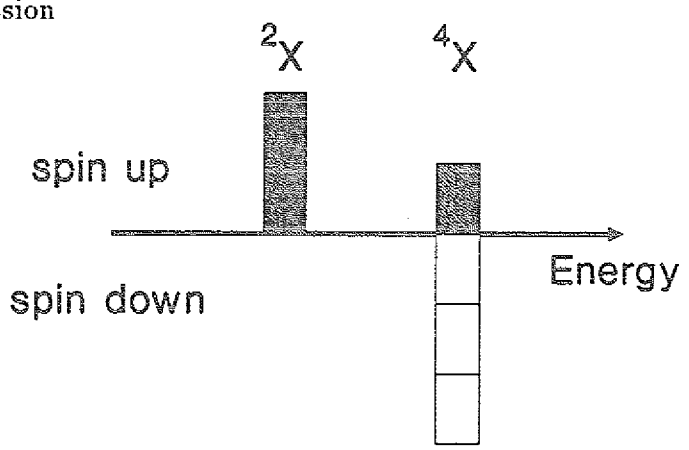


Fig.6.9: Die erwartete spektrale Verteilung inklusive Spinpolarisation für die 3s Anregung im metallischen Fe.

Im metallischen Fe beträgt das mittlere magnetische Moment pro Atom 2.2, auf ganzzahlige Werte gerundet 2 μB. Gegenüber dem isolierten Atom entsprechend den Hund'schen Regeln mag man sich ein 3d spin-up Elektron umgeklappt vorstellen. Diese Konfiguration entspricht einem ^{3}X Anfangszustand, der je nach Emission eines spin-up oder spin-down 3s Elektrons zu einem ^{2}X oder ^{4}X Endzustand führt. Wir hatten in der Tabelle Fig.6.6 für ein Atom mit magnetischem Moment 2μB eine Spinpolarisation des high-spin Endzustands von -50% abgeleitet. Das zu erwartende Spektrum ist schematisch in Fig.6.9 gezeigt. Quartett- und Doublettzustand haben eine relative Intensität von 2:1. Dieses schematische Spektrum ist in Form von Doniach-Sunjich Kurven modelliert und zum Vergleich an die Meßdaten angepaßt worden (Fig.6.10).

Man beobachtet im Rahmen der statistischen Streuung eine gute Übereinstimmung der Meßdaten mit dem aus der einfachen atomaren Anschauung erwarteten. Wir gehen deshalb davon aus, daß das atomare Bild der 3s Aufspaltung, die

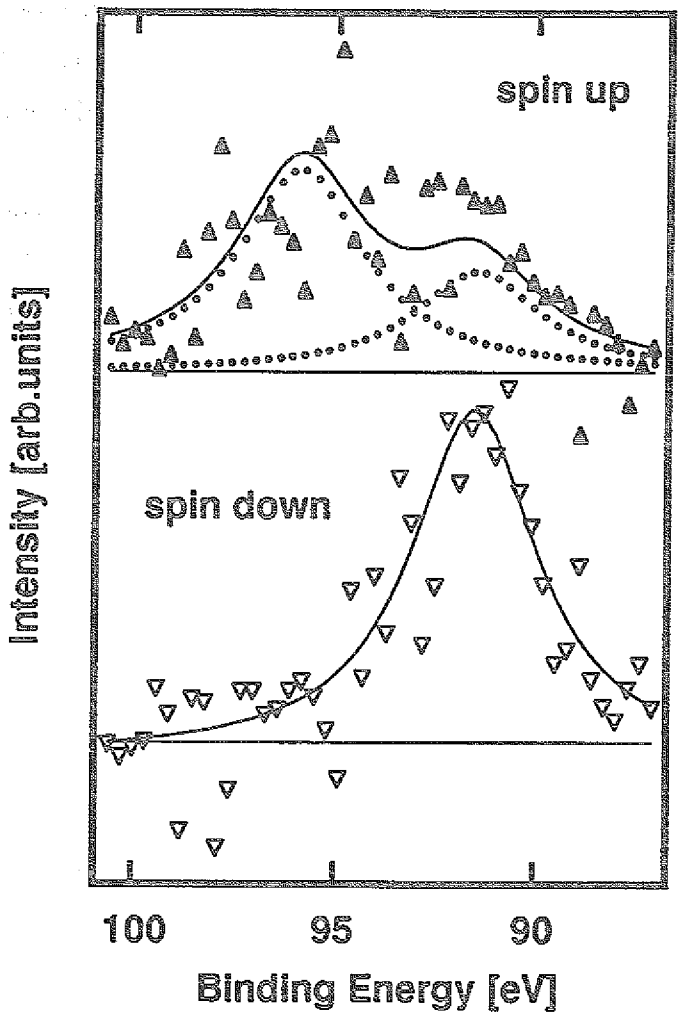


Fig.6.10: Vergleich zwischen gemessenem und theoretisch berechnetem Spektrum der 3s Emission des metallischen Fe.

Verhältnisse im gemessenen Spektrum ausreichend beschreibt. Erste Ergebnisse bezüglich des Fe Spektrums haben wir bereits veröffentlicht[21]. Unsere Ergebnisse sind inzwischen in sehr schöner Weise bestätigt worden[22], jedoch stimmt die dort gegebene Interpretation nicht mit der hier vorgestellten überein.

Zusammenfassend seien im folgenden die wesentlichen Eigenschaften der 3s Emission der magnetischen Übergangsmetalle aufgelistet.

- Die Aufspaltung der 3s Niveaus ist selbst im metallischen Festkörper hauptsächlich auf der Austauschwechselwirkung zwischen den 3s und 3d Elektronen

begründet. Hieraus folgt, daß die Aufspaltung als Sonde für die Existenz lokaler magnetischer Momente in guter Näherung verwendet werden kann.
- Die Aufspaltung ist natürlich in keiner Weise korreliert mit langreichweitiger magnetischer Ordnung. Dies zeigt sich z.B. daran, daß diese beim metallischen Fe auch oberhalb T_C auftritt[23].
- Die Größe der Aufspaltung ist nach dem van Vleck'schen Theorem proportional zum magnetischen Moment des Atoms im Anfangszustand. Diese Aussage ist maximal gültig für ionische Systeme oder Atome. Im metallsichen Festkörper treten starke Abweichungen von dieser Regel auf[13,14]. Außerdem sind wir der Ansicht, daß die Korrelation zwischen der 3s Aufspaltung und den lokalen magnetischen Moment im Endzustand besser ist als diejenige mit dem magnetischen Moment im Anfangszustand. Im Festkörper können das magnetische Moment im Anfangs- und im Endzustand wegen der Abschirmung des Rumpflochs nach der Photoanregung unterschiedlich sein.

6.5. Das 3p Rumpfniveau des Ni

Im Gegensatz zu den 3p Niveaus des Fe und des Co, die einfache Peaks aufweisen, sind schon in der spinintegrierten Photoemission mindestens vier verschiedenen Strukturen im Ni 3p Niveau zu unterscheiden[24]. Der Hauptpeak selbst zeigt ein deutliches Dublett. Diese beiden Peaks werden gewöhnlich als Spin-Bahn aufgespaltene 3p Niveaus, also $3p_{3/2}$ und $3p_{1/2}$ interpretiert. Wir werden zeigen, daß dies nicht vollständig korrekt ist. Die Energieseparation der Peaks beträgt 1.8 eV. Eine weitere Struktur findet sich bei etwa 6 eV niedrigerer Bindungsenergie als der Hauptpeak. Hier handelt es sich um den sogenannten '6eV-Satelliten' des Ni. Im Gegensatz zu den Dubletts der Mn, Fe und Co 3s Niveaus findet sich der 6eV-Satellit bei allen Rumpfniveaus und dem Valenzband des Ni. Sein Ursprung ist also nicht von derselben Natur, wie der der Mn und Fe 3s Aufspaltung. Der 6eV-Satellit ist in der Literatur häufig behandelt worden[24–26]. Es sind auch mittels spinaufgelöster Photoemission Experimente zum 6eV-Satelliten des Valenzbands in resonanter Anregung durchführt worden[27]. Ein weiterer Satellit befindet sich bei etwa 15 eV niedrigerer Bindungsenergie als der Hauptpeak.

In Diagramm 6.11 sind unsere spinaufgelösten Messungen des Ni 3p Nive-

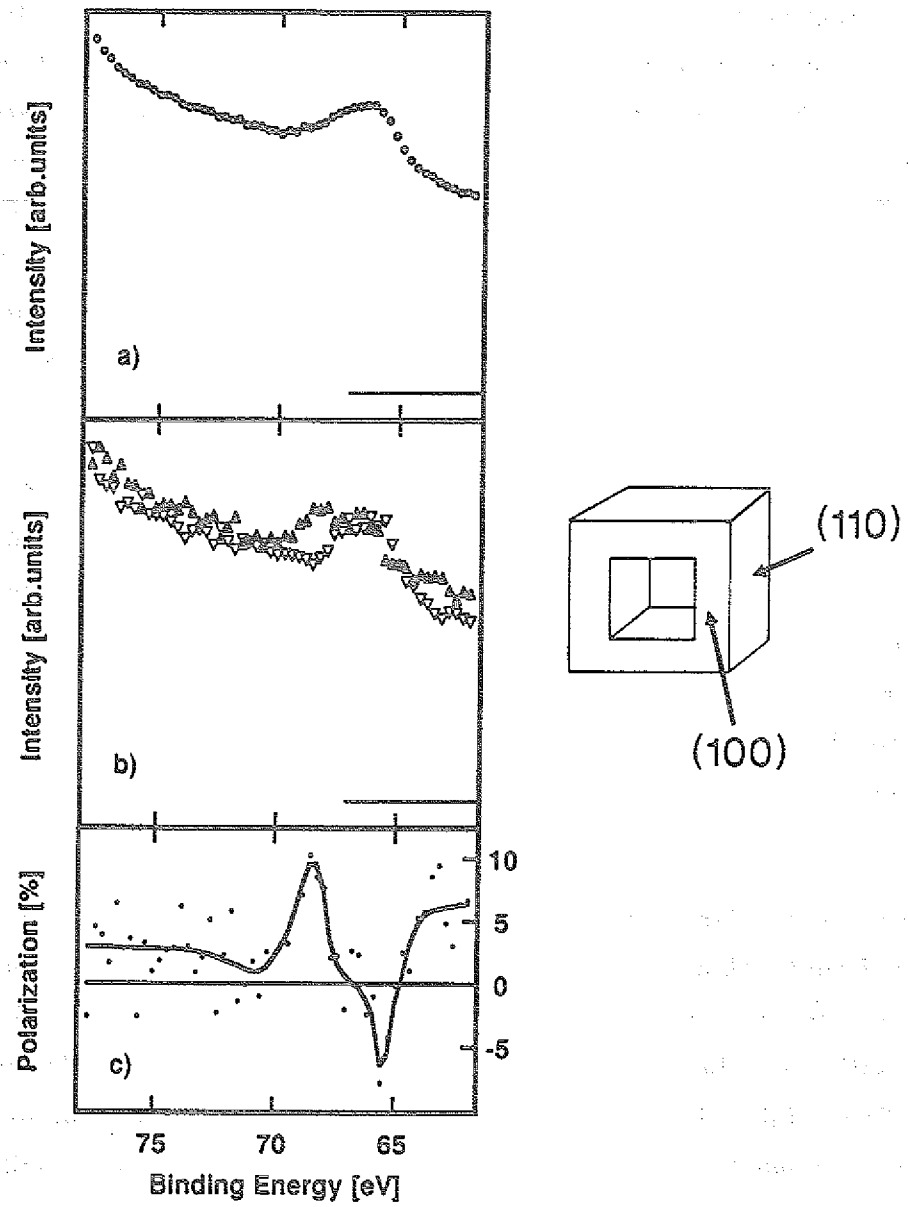


Fig.6.11: Das Ni 3p Niveau.

aus dargestellt. Die Messungen sind bei 145 eV Photonenenergie durchgeführt worden. Als Probe wurde die (100) Oberfläche eines Fensterrahmen-Einkristalls verwendet. Die Geometrie der Meßanordnung ist ebenfalls in Diagramm 6.11 gezeigt. Da die leichte Magnetisierungsachse des Ni in der <111> Richtung des Kristalls liegt, kann die gemessene Spinpolarisation in der beschriebenen Geometrie nicht vollständig sein. Aus geometrischen Überlegungen erhält man einen

Normierungsfaktor von etwa 1.2, mit dem die gemessene Spinpolarisation zu multiplizieren ist. Die von uns gemessene Bindungsenergie des Hauptpeaks in der spinintegrierten Meßkurve liegt bei 66.4V, in Übereinstimmung mit Literaturwerten[3]. Das Verhältnis von verwendeter Photonenenergie und Bindungsenergie der Peaks führt dazu, daß der Untergrund von Sekundärelektronen nicht flach ist, sondern mit zunehmender Bindungsenergie ansteigt. Außerdem findet sich bei der gewählten Konstellation der Energien ein leichter Überlapp der M_1VV Augeremission am hochenergetischen Rand des Spektrums. Die Hauptpeaks sind hiervon jedoch nicht beeinträchtigt.

Wenn man die gemessene Spinpolarisation der Fe und Co 3p Niveaus entsprechend ihren mittleren magnetischen Momenten extrapolierte, waren für die Ni 3p Emission nur sehr geringe Effekte zu erwarten. In Bezug auf die mittlere Spinpolarisation des gesamten Spektrums ist dies auch der Fall. Die Polarisation des Untergrunds bei niedriger Bindungsenergie beträgt beim Ni nur etwa $7\pm3\%$. Der Hauptpeak selbst zeigt dagegen bei genauerer Betrachtung relativ starke Spinabhängigkeit. In beiden Spinkanälen sind jeweils innerhalb des Hauptpeaks Doppelstrukturen zu erkennen.

Aus unseren Messungen folgt, daß die übliche Interpretation der Doppelstruktur im Hauptpeak der Ni 3p Emission als Spin-Bahn Aufspaltung in dieser Weise nicht korrekt ist. Die beiden Strukturen weisen nämlich entgegengesetzte Spinpolarisation auf, die zudem mit Umkehr der Magnetisierung ihr Vorzeichen wechselt. Dieser Effekt ist nur für Austausch- nicht aber für Spin-Bahn aufgespaltene Zustände möglich. Daher kann auch der entsprechende experimentell bestimmte Wert der Spin-Bahn Aufspaltung nicht zuverlässig sein. Es ergibt sich jedoch auch aus relativistischen Hartree-Fock Rechnugen ein ähnlicher Betrag der Spin-Bahn Aufspaltung von etwa 1.6 eV. Wir haben es beim Ni 3p Niveau also mit einem Rumpfniveau zu tun, bei dem im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Niveaus Austausch-induzierte und Spin-Bahn Aufspaltung wahrscheinlich von etwa gleicher Größe sind.

Der Hauptpeak der Ni 3p Emission rührt vom $[Ar]3p^5 4s^2 3d^{10}$ Endzustand her. Das bedeutet, daß die 3d Schale im Endzustand vollständig gefüllt ist. Sie ist also bezüglich des Spins abgesättigt, und es ist prinzipiell keine Energieaufspaltung

durch die Austauschwechselwirkung der Wellenfunktionen der Rumpf- und Valenzniveaus zu erwarten. Außerdem verschwindet der Gesamtbahndrehimpuls der 3d Unterschale. Dadurch treten hier keine Multiplettaufspaltungen bezüglich der Bahndrehimpulskopplung zwischen 3p und 3d Wellenfunktionen auf. Aus diesem Grund ist die theoretische Beschreibung dieses Niveaus, verglichen mit anderen 3p Rumpfniveaus von Ferromagneten, außergewöhnlich einfach.

In der folgenden Behandlung des Ni $3d^{10}$ Endzustands gehen wir davon aus, daß seine Multiplettaufspaltung nur auf der Spin-Bahn Aufspaltung und der Aufhebung der Energieentartung der M_J Quantenzahlen im Magnetfeld, das vom umgebenden Ni Festkörper herrührt, beruht. In der Summe stellt sich die Emission als Sextett dar, nämlich einem Quartett der J = 3/2 und einem Dublett der J = 1/2 Zustände. Die Energieseparation der Zentren des Quartetts und des Dubletts ist gleich der Spin-Bahn Aufspaltung A_{SO}. Die effektive Separation der M_J Zustände ist über den Lande'schen gyromagnetischen Faktor abhängig von J. Sie ist für die $P_{3/2}$ Endzustände doppelt so groß wie für die $P_{1/2}$ Endzustände.

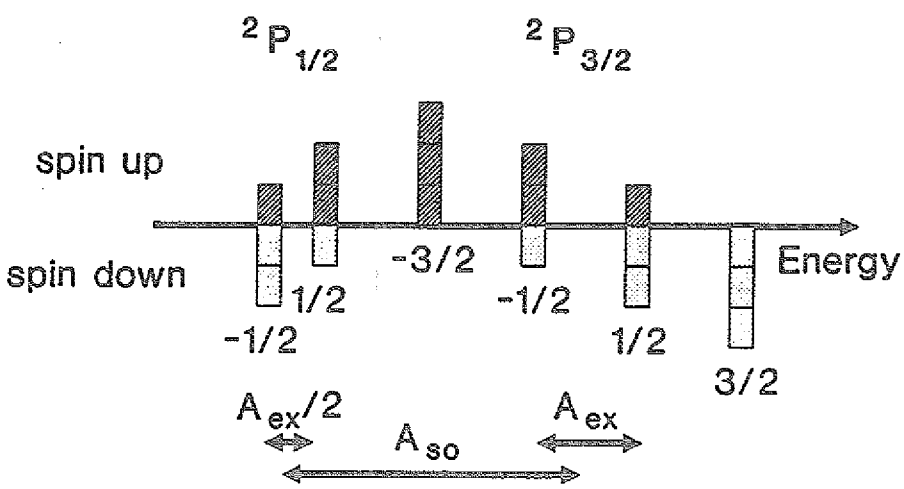


Fig.6.12: Schematische Darstellung der ^2P-Zustände

Mit Kenntnis der Spin-Bahn und der effektiven M_J Aufspaltung sind die energetischen Verhältnisse des Sextetts also eindeutig bestimmt. Die Spinpolarisation der Strukturen im Ni 3p Spektrum läßt sich wieder über die Clebsch-Gordon Koef-

fizienten bestimmen. Die Zustände schreiben sich analog zur Ableitung in Kapitel 6.4.1 wie folgt:

$$\Psi_{3/2,3/2} = Y_{1,1}X_+$$
$$\Psi_{3/2,1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}Y_{1,0}X_+ + Y_{1,1}X_-)$$
$$\Psi_{3/2,-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{1,-1}X_+ + \sqrt{2}Y_{1,0}X_-)$$
$$\Psi_{3/2,-3/2} = Y_{1,-1}X_-$$

$$\Psi_{1/2,1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{1,0}X_+ - \sqrt{2}Y_{1,1}X_-)$$
$$\Psi_{1/2,-1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2}Y_{1,-1}X_+ - Y_{1,0}X_-)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Koeffizienten quadratisch in die Intensitäten eingehen, führen diese Relationen für die Ni 3p Emission zu der Histogramm-Darstellung in Fig.6.12.

Die verbleibenden 'freien' Parameter sind die Größe der Spin-Bahn und der M_J Aufspaltung. Wir haben die spektrale Form der Histogrammdarstellung 6.12 unter Variation der Spin-Bahn und der M_J Aufspaltung, der Lorentzverbreiterung und des Asymmetrieparameters modelliert. Unserem gemessenen Spektrum kommt diejenige in Fig.6.13 ziemlich nah. Die hier verwendeten Parameter waren A_{SO} = 2.0 eV, etwas größer als experimentelle und theoretische Literaturwerte, A_{EX} = 0.3 eV, Lorentzparameter $\gamma = 0.8$ und Asymmetrieparameter $\alpha = 0.2$.

Die Übereinstimmung zwischen Meßkurve und Modell ist sicherlich nicht ideal, doch nehmen wir sie als Indiz dafür, daß der theoretische Ansatz der Interpretation grundsätzlich anwendbar ist.

6.6. Spinaufgelöste Rumpfniveauspektroskopie an ultradünnen Filmen

In diesem Abschnitt wollen wir auf den speziellen Aspekt der Anwendung der spinaufgelösten Rumpfniveauspektroskopie auf ultradünne magnetische Filme näher eingehen. Zu diesem Thema sind einige erste Versuche durchgeführt worden, die die Möglichkeiten aber auch die Restriktionen der Methode deutlich machen. Wir haben in diesem Zusammenhang Rumpfniveaus der Systeme Fe/Au(100) und Mn/Fe(100) untersucht.

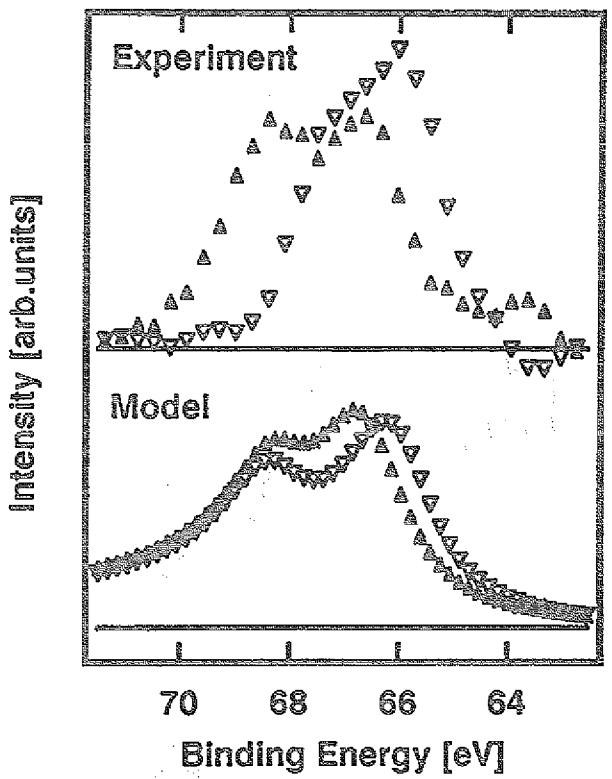


Fig.6.13: Der Ni 3p d^{10} Endzustand spinaufgelöst. Vergleich zwischen Experiment und Modell.

Die Vorteile der spinaufgelösten Rumpfniveauspektroskopie bei Experimenten mit dünnen Filmen sind leicht ersichtlich. Im Gegensatz zu Valenzbändern, in denen häufig eine ganze Reihe von elektronischen Zuständen überlappen und dadurch in einigen Fällen kaum zu identifizieren sind, liegen die Rumpfniveaus in aller Regel an isolierter Stelle im Spektrum. Dies ermöglicht, die einzelnen Komponenten mehrelementiger Verbindungen, also auch ultradünner Überlagensysteme, gezielt zu studieren.

Fig.6.14 zeigt das spinaufgelöste Fe 3p Rumpfniveau im System 1 ML Fe/Au(100). Am Vergleich dieses Rumpfniveaus mit dem des reinen Fe waren wir besonders interessiert, da es die veränderten magnetischen Eigenschaften wie das erhöhte magnetische Moment widerspiegeln konnte. Die Fe 3p Emission des Systems ist aber im Bereich höherer Bindungsenergie von Au $5p_{3/2}$ Emission über-

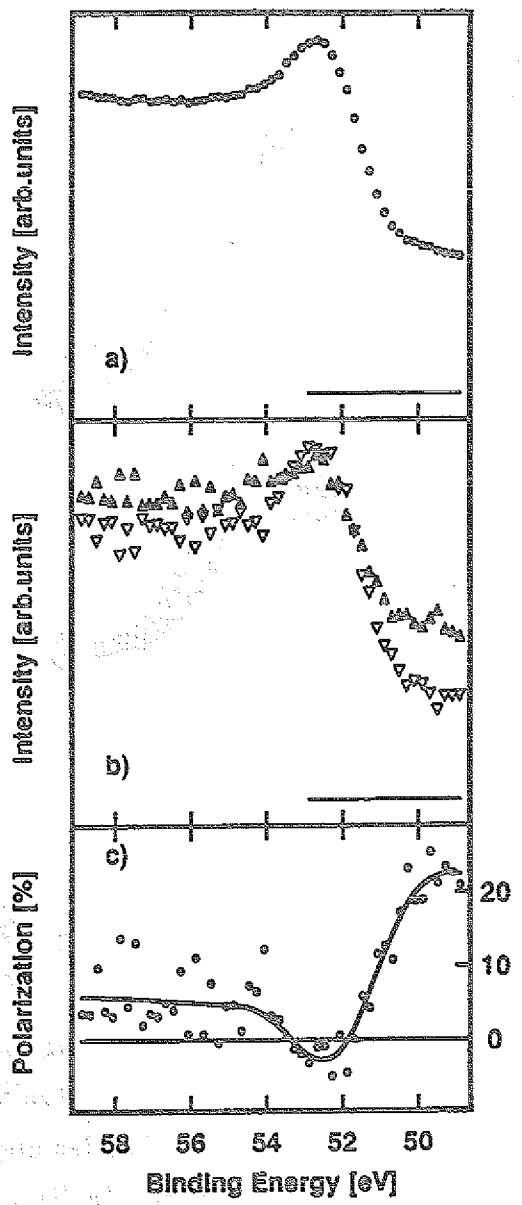


Fig.6.14: Das Fe 3p Niveau in 1 ML Fe/Au(100).

lappt, was die Ergebnisse deutlich beeinflußt. Zuerst führt dies dazu, daß das spin-integrierte Spektrum (Fig.6.14a) bei größerer Bindungsenergie erhöhte Intensität aufweist. Fig.6.14b und c zeigen die spinaufgelösten Spektren und die Polarisationskurve. Die Polarisationskurve ist zwischen etwa 49 und 54 eV Bindungsenergie derjenigen des reinen Fe sehr ähnlich. In diesem Bereich ist sie lediglich etwas absolut reduziert, was erwartet werden mußte wegen des zusätzlichen Beitrags der

weitgehend unpolarisierten Sekundärelektronen des Au Substrats. Oberhalb etwa 54 eV Bindungsenergie ist die Spinpolarisation aber nochmals reduziert durch den Beitrag der unpolarisierten Au 5p Elektronen. Dies resultiert in einer beträchtlichen Beeinflußung der Linienform der Polarisationskurve, was sogar die Bestimmung der Austausch-induzierten Aufspaltung des Fe 3p Niveaus in diesem Fall sehr schwierig macht. Dieses Spektrum beweist jedoch, daß man bis hinab in den Bereich einer Monolage deutliche spinpolarisierte Signale in den Rumpfniveaus erwarten kann.

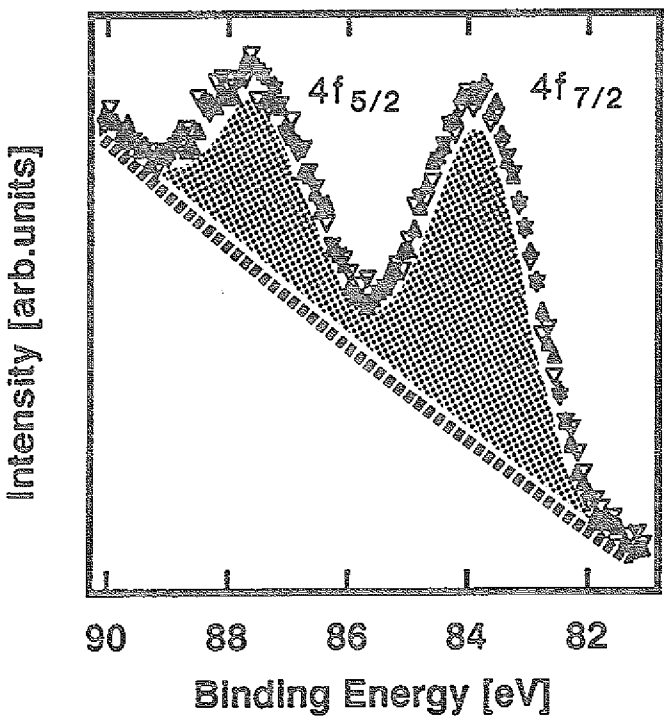


Fig.6.15: Das Au 4f Niveau in 1 ML Fe/Au(100) nach Abzug eines konstanten Untergrunds.

Weiterhin ist interessant, auch die Rumpfniveaus des Au Substrats im System 1 ML Fe/Au(100) zu untersuchen. Einerseits ist für die äußerste (S-1) Lage des Au Substrats ein endliches induziertes magnetisches Moment vorhergesagt worden, das zu einer Spinabhängigkeit der Niveaus führen könnte. Dieses ist allerdings, wie bereits ausgeführt, sehr klein. Andererseits müssen die Rumpfelektronen des Au durch die magnetische Fe Überlage aus dem Kristall austreten, was zu spinabhängiger Linienform aufgrund z.B. spinabhängiger extrinsischer Energieverluste in der

Überlage führen kann. Fig.6.15 zeigt die Rohdaten der Spin-Bahn aufgespaltenen Au $4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ Niveaus nach Abzug eines konstanten Untergrunds. Man sieht sofort, daß beide unabhängig von der Magnetisierung identisch sind. Daraus folgt, daß die beschriebenen Effekte vernachlässigbare Bedeutung haben.

Ein zweites System, daß mit der spinaufgelösten Rumpfniveausspektroskopie untersucht worden ist, sind ultradünne Mn Überlagen auf Fe(100). Die Untersuchung mittels Valenzbandspektroskopie ist bei Verbindungen von Elementen, die im Periodensystem direkt benachbart sind, nicht einfach, da die Valenzzustände gewöhnlich stark überlappen und auch die Wirkungsquerschnitte der Anregung nahezu identisch sind.

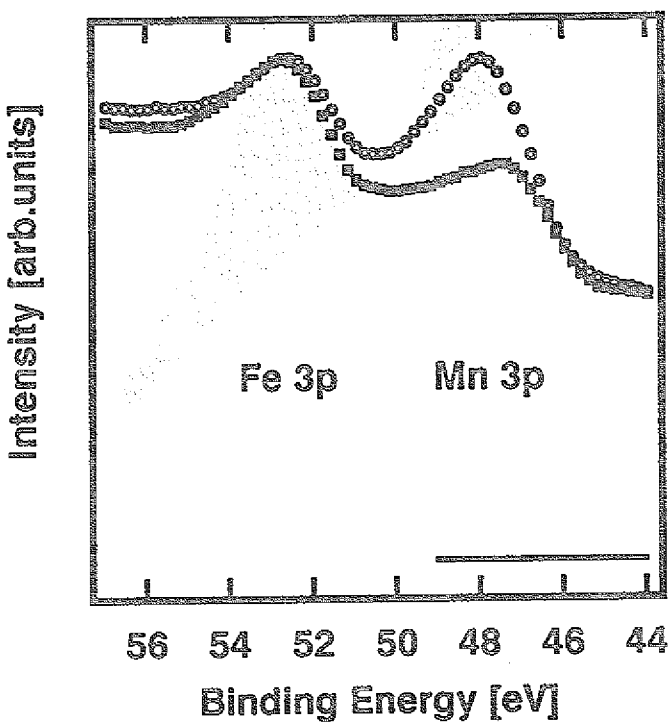


Fig.6.16: Die 3p Niveaus von Fe und Mn in ultradünnen Mn Überlagen auf Fe(100). (Quadrate: nach 10 min, Kreise: nach 2h)

Fig.6.16 zeigt den Bereich der 3p Rumpfniveaus für etwa 2 - 3 ML Mn/Fe(100). Die Bindungsenergie des Fe 3p liegt bei 52.8 eV, die des Mn 3p bei 47.6 eV. Das untere Spektrum (Quadrate) ist etwa 10 min, das obere (Kreise) etwa 2 h nach dem Aufdampfen aufgenommen worden. Die relativen Intensitäten der beiden

Peaks haben sich innerhalb dieses Zeitraums drastisch verändert. Außerdem ist die Position des Peakmaximums des Mn 3p Zustands deutlich verschoben. Beides ist als Indiz für eine auf dieser Zeitskala sich ändernde mittlere chemische Umgebung der Mn Atome zu werten. Eine solche strukturelle Veränderung des Systems ist natürlich eine sehr unangenehme Eigenschaft, da man mit der relativ langsamen spinaufgelösten Spektroskopie in diesem Fall über verschiedene chemische Konfigurationen mittelt.

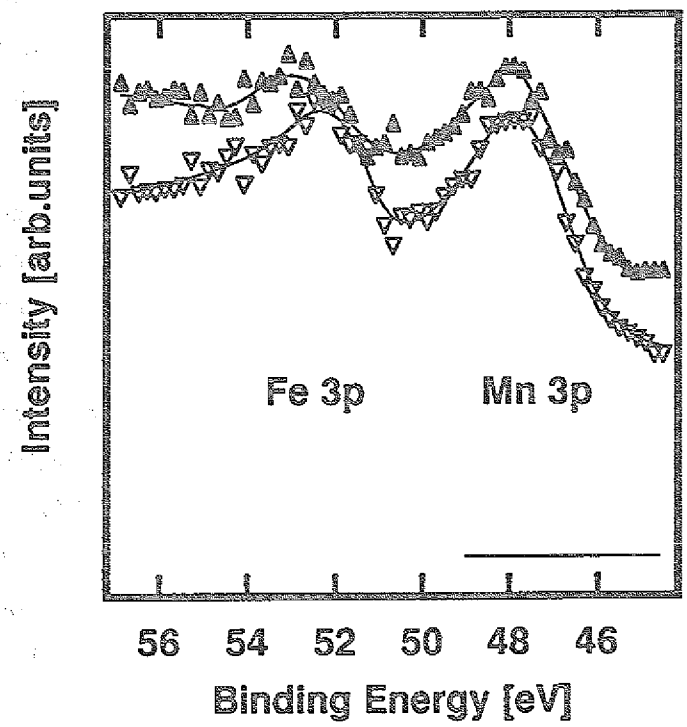


Fig.6.17: Spinaufgelöste Fe und Mn 3p Niveaus in Mn/Fe(100).

Während das Fe 3p Niveau in der spinaufgelösten Spektroskopie (Fig.6.17) die schon bekannten Eigenschaften der einfachen Niveaus in magnetischen Systemen wie Verschiebung und unterschiedliche Halbwertsbreite der Peaks aufweist, sind die beiden Strukturen der Mn 3p Emission nahezu identisch. Wir schließen hieraus, daß die Mn Überlage kein oder nur ein geringes mittleres magnetisches Moment pro Atom trägt. Eine exakte Aussage oder eine Abschätzung des maximalen mittleren Moments ist uns jedoch nicht möglich, da der Einfluß kleiner magnetischer Momente auf die gemessenen Rumpfniveaus noch nicht bekannt ist.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen ferromagnetischer ultradünner Filme mit der Methode der spin- und winkelaufgelösten Photoemission beschrieben. Wir haben gezeigt, daß auf der Basis dieser Experimente weitreichende Aussagen über die elektronische und magnetische Struktur von zweidimensionalen ferromagnetischen Systemen möglich sind. Auch die Temperaturabhängigkeit der spinaufgespaltenen elektronischen Struktur und der Spinpolarisation der Elektronenemission ist bis in den Submonolagenbereich hinein zugänglich.

In Kapitel 4 wurden Experimente beschrieben, in denen mittels spin- und winkelaufgelöster Photoemission die elektronische Struktur von Übergangsmetallfilmen auf Edelmetallsubstraten studiert wurden. Unsere besondere Aufmerksamkeit galt dem System 1 ML Fe/Au(100). Wir haben die spinaufgelöste Bandstruktur entlang der $\overline{\Sigma}$-Richtung der Oberflächenbrillouinzone bei Raumtemperatur bestimmt. Der Vergleich dieser Daten mit einer berechneten Bandstruktur wies eine sehr gute Übereinstimmung auf. Bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften zeigten Fe Monolagen auf Au(100) das Verhalten, das von einem zweidimensionalen itineranten Ferromagneten theoretisch erwartet wurde. Bei Temperaturen nahe T_C zeigte sich gegenüber Messungen bei T = 30 K eine globale Erniedrigung der gemessenen Spinpolarisation, während die Austauschaufspaltung der elektronischen Zustände im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone nahezu konstant blieb. Diese Ergebnisse und ihr Vergleich mit früheren Messungen am Volumen Fe deuten darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung nahe T_C im wesentlichen durch die Existenz von lokal korrelierten, transversalen Spinfluktuationen bestimmt ist. Unsere Resultate machen deutlich, daß das 'fluctuating band model', das für dreidimensionale Ferromagnete entwickelt wurde, auch auf ferromagnetische Systeme reduzierter Dimension ausgedehnt werden kann.

Ebenso wie 1 ML Fe/Au(100) zeigt 1 ML Co/Au(100) sowohl bei LHe- als auch bei Raumtemperatur ferromagnetische Ordnung mit leichter Magnetisierungsachse innerhalb der Überlage. Co und Mn Überlagen auf Ag(100) wiesen in keinem von uns untersuchten Fall solche magnetische Ordnung auf. Lediglich bei Fe/Ag(100)

fanden wir oberhalb 2.5 ML Bedeckung bei Raumtemperatur eine Spinpolarisation der Photoelektronen.

Die Methode der spinaufgelösten Photoemission innerhalb der resonanten Erhöhung des Photostroms als Folge der der Giant Resonance der Seltenen Erden wurde in Kapitel 5 eingeführt. Wir haben ein vollständiges Bild der resonanten Anregungsprozesse unter Berücksichtigung des Elektronenspins entwickelt. Am Beispiel von 1 ML Gd/Fe(100) wurde gezeigt, daß die Erhaltung des Elektronenspins des Gesamtsystem bei resonanter Emission im gleichen Maß wie in der direkten Photoemission gewährleistet ist. Die Methode wurde angewendet auf die Erforschung des Systems Ce/Fe(100), das ohne die Ausnutzung der resonanten Anregung nur schwer zugänglich ist. Wir haben gezeigt, daß Ce/Fe(100) im Bereich der Submonolagenbedeckung ein ferrimagnetisches System ist. Die Spinpolarisation nimmt jedoch schnell mit der Schichtdicke ab und verschwindet oberhalb etwa 1 ML Bedeckung.

In Kapitel 6 wurde die spinaufgelöste Photoemission an Rumpfniveaus von Ferromagneten erläutert. Spektren der 3p Niveaus von Fe, Co und Ni und des 3s Niveaus des Fe wurden vorgestellt. Wir fanden generelle Tendenzen in der Spinabhängigkeit von Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Linienform der Rumpfniveauspektren. Diese haben wir in allgemeiner Form diskutiert und eine qualitativ gute Übereinstimmung mit der Messung beobachtet. Die Meßergebnisse des Fe 3s und des Ni 3p Niveaus haben wir mit berechneten Spektren verglichen. Die Berechnugen der Intensitätsverteilungen und der Spinpolarisation wurden im Rahmen eines atomaren Bildes durchgeführt. Der Grad der Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen zeigt, daß im Fall des Fe 3s Niveaus der von uns gewählte Ansatz der Interpretation eine gute Näherung selbst für das metallische System darstellt. Die größere Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie beim Ni 3p Niveau deutet darauf hin, daß hier verfeinerte Modellvorstellungen entwickelt werden sollten. Die spinaufgelöste Spektropskopie an Rumpfniveaus wurde in den Bereich ultradünner magnetischer Schichten ausgedehnt. Wir konnten zeigen, daß ein Einsatz der Methode bis hinab zur Monolagenbedeckung möglich ist.

8. Literaturverzeichnis

[2.01] C. L. Fu, A. J. Freeman und T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. 54, 2700 (1985)

[2.02] R. Richter, J. G. Gay und J. R. Smith, Phys. Rev. Lett. 54, 2704 (1985)

[2.03] C. L. Fu und A. J. Freeman, Phys. Rev. B35, 925 (1987)

[2.04] S. Blügel, M. Weinert und P. H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. 60, 1077 (1988)

[2.05] C. L. Li, A. J. Freeman und C. L. Fu, J. Mag. Mag. Mat. 75, 201 (1988)

[2.06] U. Gradmann, Phys. Rev. B27, 1935 (1983)

[2.07] M. A. Thompson und J. L. Erskine, Phys. Rev. B31, 6832 (1985)

[2.08] R. Kurzawa, K.-P. Kämper, W. Schmitt und G. Günterodt, Sol. Stat. Comm. 60, 777 (1986)

[2.09] D. Pescia, M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Willis und F. Meier, Phys. Rev. Lett. 58, 2126 (1987)

[2.10] S. D. Bader und E. R. Moog, J. Appl. Phys. 61, 3729 (1987)

[2.11] B. Heinrich, K. B. Urquhart, A. S. Arrott, J. F. Cochran, K. Myrtle und S. T. Purcell, Phys. Rev. Lett. 59, 1756 (1987)

[2.12] M. Przybylski und U. Gradmann, Phys. Rev. Lett. 59, 1152 (1987)

[2.13] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann und F. Meier, Phys. Rev. Lett. 59, 2483 (1987)

[2.14] T. Beier, H. Jahrreiss, D. Pescia, T. Woike und W. Gudat, Phys. Rev. Lett. 61, 1875 (1988)

[2.15] O. Paul, M. Taborelli und M. Landolt, Surf. Sci. 211/212, 724 (1989)

[2.16] W. Dürr, M. Taborelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia und M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 62, 206 (1989)

[2.17] H. J. Elmers, G. Liu und U. Gradmann, Phys. Rev. Lett. 63, 566 (1989)

[2.18] M. Bander und D. L. Mills, Phys. Rev. B38, 12015 (1988)

[2.19] D. Kerkmann, J. H. Wolf, D. Pescia, Th. Woike und P. Grünberg, Sol. Stat. Comm. 72, 963 (1989)

[2.20] E. Kisker, K. Schröder, M. Campagna und W. Gudat, Phys. Rev. B31, 329 (1985)

[2.21] S. V. Maleev, Sov. Phys. JETP 43, 1240 (1976)

[3.01] W. Peatman, C. Carbone, W. Gudat, W. Heinen, P. Kuske, J. Pflüger, F. Schäfers und T. Schroeter, Rev. Sci. Instr. 60, 1445 (1989)

[4.01] P. W. Palmberg und T. N. Rhodin, J. Chem. Phys. 41, 134 (1968)
[4.02] W. Heinen, Dissertation, Köln (1989)
[4.03] W. Dürr, M. Taborelli, O. Paul, R. Germar, W. Gudat, D. Pescia und M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 62, 206 (1989)
[4.04] D. Pescia, F. Schumann, D. Kerkmann, W. Weber und G. Güntherodt, EMRS Spring Meeting, Strasbourg (1990)
[4.05] C. Liu, S. D. Bader, J. Appl. Phys. 67, 5758 (1990)
[4.06] S. D. Bader und E. R. Moog, J. Appl. Phys. 61, 3729 (1987)
[4.07] W. Heinen, C. Carbone, T. Kachel und W. Gudat J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 51, 701 (1990)
[4.08] W. Heinen, C. Carbone, T. Kachel und W. Gudat, Vacuum 41, 493 (1990)
[4.09] C. L. Li, A. J. Freeman und C. L. Fu, J. Mag. Mag. Mat. 75, 201 (1988)
[4.10] H. P. Oepen, K. Hünlich und J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. 56, 496 (1986)
[4.11] O. Rader und T. Kachel, unveröffentlichte Resultate
[4.12] H.-G. Zimmer, A. Goldmann und R. Courths, Surf. Sci. 176, 115 (1986)
[4.13] K.-P. Kämper, Dissertation, Aachen (1989)
[4.14] D. C. Matthis, The Theory of Magnetism I, Springer (1981)
[4.15] V. Korenman, J. L. Murray und R. E. Prange, Phys. Rev. B16, 4032, 4048, 4058 (1977)
[4.16] R. E. Prange und V. Korenman, Phys. Rev. B19, 4691, 4698 (1979)
[4.17] H. Capellmann, J. Phys. F4, 1466 (1974)
[4.18] J. Hubbard, Phys. Rev. B19, 2626 (1979)
[4.19] J. Hubbard, Phys. Rev. B20, 4584 (1979)
[4.20] A. J. Pindor, J. Staunton, G. M. Stocks und H. Winter, J. Phys. F13, 979 (1983)
[4.21] E. M. Haines, R. Clauberg und R. Feder, Phys. Rev. Lett. 54, 932 (1985)
[4.22] E. Kisker, K. Schröder, M. Campagna und W. Gudat, Phys. Rev. Lett. 52, 2285 (1984)

[4.23] E. Kisker, K. Schröder, W. Gudat und M. Campagna,
Phys. Rev. B31, 329 (1985)

[4.24] R. Raue, H. Hopster und R. Clauberg,
Phys. Rev. Lett. 50, 1623 (1983)

[4.25] P. J. Durham, J. Staunton und B. L. Gyorffy,
J. Mag. Mag. Mat. 45, 38 (1984)

[4.26] V. Korenman und R. E. Prange, Phys. Rev. Lett. 53, 186 (1984)

[4.27] R. Clauberg, E. M. Haines und R. Feder,
Z. Phys. B62, 31 (1985)

[4.28] E. Kisker, J. Mag. Mag. Mat. 45, 23 (1984)

[4.29] H. Gollisch und R. Feder, wird veröffentlicht

[4.30] R. Kersjes, Diplomarbeit, Köln (1990)

[4.31] H. Gollisch, J. Noffke und R. Feder, wird veröffentlicht

[4.32] D. A. Newstead, C. Norris, C. Binns, A. D. Johnson und M.-G. Barthes,
J. Phys. C21, 3777 (1988)

[4.33] L. E. Wallden, D. H. Seib und W. E. Spicer,
J. Appl. Phys. 40, 1281 (1969)

[4.34] H. Höchst, P. Steiner und S. Hüfner, Z. Phys. B38, 201 (1980)

[4.35] R. G. Jordan und G. S. Sohal, J. Phys. C16, L529 (1983)

[4.36] D. van der Marel, C. Westra, G. A. Sawatzky und F. U. Hillebrecht,
Phys. Rev. B31, 1936 (1985)

[4.37] J. Friedel, Can. J. Phys. 34, 1190 (1956)

[4.38] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)

[4.39] B. T. Jonker, J. J. Krebs und G. A. Prinz, Phys. Rev. B39, 1399 (1989)

[4.40] H. Sugawara, A. Kakizaki, I. Nagakura und T. Ishii,
J. Phys. F12, 2929 (1982)

[4.41] B. T. Jonker, K. H. Walker, E. Kisker, G. A. Prinz und C. Carbone,
Phys. Rev. Lett. 57, 142 (1987)

[4.42] N. C. Koon, B. T. Jonker, F. A. Volkening, J. J. Krebs und G. A. Prinz,
Phys. Rev. Lett. 59, 2463 (1987)

[4.43] M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann und F. Meier,
Phys. Rev. Lett. 59, 2483 (1987)

[5.01] D. Weller und S. F. Alvarado, Phys. Rev. B. 37, 9911 (1988)
[5.02] D. Weller, S. F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder und M. Campagna, Phys. Rev. Lett. 54, 1555 (1985)
[5.03] M. Taborelli, M. Allenspach, G. Boffa und M. Landolt, Phys. Rev. Lett. 56, 2869 (1986)
[5.04] C. Carbone und E. Kisker, Phys. Rev. B36, 1280 (1987)
[5.05] C. Carbone, R. Rochow, L. Braicovich, R. Jungbluth, T. Kachel, D. Tillmann und E. Kisker, Phys. Rev. B41, 3866 (1990)
[5.06] W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 41, 1185 (1978)
[5.07] W. Gudat, S. F. Alvarado und M. Campagna, Sol. Stat. Commun. 28, 943 (1978)
[5.08] L. I. Johansson, J. W. Allen, I. Lindau, M. H. Hecht und S. B. M. Hagström, Phys. Rev. B21, 1408 (1980)]
[5.09] F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 47, 993 (1981)
[5.10] W. D. Schneider, C. Laubschat, G. Kalkowski, J. Haase und A. Puschmann, Phys. Rev. B28, 2017 (1983)
[5.11] F. P. Netzer, G. Strasser und J. A. D. Matthew, Phys. Rev. Lett. 51, 211 (1983)
[5.12] U. Fano, Phys. Rev. 6, 1866 (1961)
[5.13] J. C. Riviere, F. P. Netzer, G. Rosina, G. Strasser und J. A. D. Matthew, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 36, 331 (1985)
[5.14] J. Sugar, Phys. Rev. B5, 1785 (1972)
[5.15] F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 47, 993 (1981)
[5.16] M. Taborelli, R. Allenspach und M. Landolt, Phys. Rev. B34, 6112 (1986)
[5.17] F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, AIP Conf. Proc. 94 (USA), 602 (1982)
[5.18] J. W. Allen, S. J. Oh, I. Lindau, M. B. Maple, J. F. Suassuna und S. B. Hagström, Phys. Rev. Lett. 52, 445 (1984)
[5.19] R. D. Parks, S. Raven, M. L. den Boer, Y. S. Chang und G. P. Williams, Phys. Rev. Lett. 52, 2176 (1984)
[5.20] D. J. Peterman, J. H. Weaver, M. Croft und D. T. Peterson Phys. Rev. B27, 808 (1983)
[5.21] J. M. Lawrence, J. W. Allen, S. J. Oh und I. Lindau,

Phys. Rev. B26, 2362 (1982)
[5.22] R. D. Parks, B. Reihl, N. Martenson und F. Steglich, Phys. Rev. B27, 6052 (1983)
[5.23] O. Gunnarson und K. Schönhammer, Phys. Rev. B28, 4315 (1983)
[5.24] O. Gunnarson und K. Schönhammer, Phys. Rev. Lett50, 604 (1983)
[5.25] O. Gunnarson und K. Schönhammer, Phys. Rev. B31, 4815 (1985)
[5.26] J. D. Allen, S. J. Oh, O. Gunnarson, K. Schönhammer, M. B. Maple, M. S. Torikachvili und I. Lindau, Adv. Phys. 35, 275 (1986)

[6.01] C. Carbone und E. Kisker, Sol. Stat. Comm. 65, 1107 (1988)
[6.02] S. Doniach und M. Sunjich, J. Phys. C3, 2937 (1970)
[6.03] G. K. Wertheim und P. H. Citrin, Photoemission in Solids I, Hrg. M.Cardona und L. Ley, Berlin, Heidelberg, New York, Springer (1978)
[6.04] J. J. Yeh und I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Tables 32 (1985)
[6.05] A. Bringer, private Mitteilung
[6.06] B. Sinkovic, P. D. Johnson und N. B. Brookes, Phys. Rev. Lett. 65, 1647 (1990)
[6.07] J. H. Wood und G. W. Pratt, Phys. Rev. 107, 995 (1957)
[6.08] R. E. Watson und A. J. Freeman, Phys. Rev. 120, 1125 (1960)
[6.09] P. S. Bagus und B. Liu, Phys. Rev. 148, 79 (1966)
[6.10] C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus und J. V. Mallow, Phys. Rev. Lett. 23, 1397 (1969)
[6.11] J. H. van Vleck, Phys. Rev. 45, 405 (1934)
[6.12] F. R. McFeeley, S. P. Kowalczyk, L. Ley und D. A. Shirley, Sol. Stat. Comm. 15, 1051 (1974)
[6.13] J. F. van Acker, Y. M. Stadnik, J. C. Fugle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow und G. Stroink, Phys. Rev. B37, 6827 (1988)
[6.14] A. S. Arrott, B. Heinrich, C. Liu und S. T. Purcell, J. Mag. Mag. Mat. 54-57, 1025 (1986)
[6.15] Y. Kakehashi, K. Becker und P. Fulde, Phys. Rev. B29, 16 (1984)
[6.16] Y. Kakehashi, Phys. Rev. B31, 7482 (1985)
[6.17] D. A. Shirley, Photoemission in Solids I, Hrg. M. Cardona und L. Ley,

Berlin, Heidelberg, New York, Springer (1978)
[6.18] G. M. Rothberg, J. Mag. Mag. Mat. 15-18, 323 (1980)
[6.19] B. Sinkovic, B. Hermsmeier und C. S. Fadley, Phys. Rev. Lett. 55, 1227 (1985)
[6.20] S. F. Alvarado und P. S. Bagus, Phys. Lett. 67A, 397 (1978)
[6.21] C. Carbone, T. Kachel, R. Rochow und W. Gudat, Z. Phys. B79, 325 (1990)
[6.22] F. U. Hillebrecht, R. Jungbluth und E. Kisker, Phys. Rev. Lett. 65, 1227 (1990)
[6.23] C. S. Fadley und D. A. Shirley, Phys. Rev. A2, 1109 (1970)
[6.24] S. Hüfner und G. K. Wertheim, Phys. Lett. 51A, 301 (1975)
[6.25] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff und L. M. Falicov, Phys. Rev. Lett. 39, 1632 (1977)
[6.26] W. Eberhardt und E. W. Plummer, Phys. Rev. B21, 3249 (1980)
[6.27] R. Clauberg, W. Gudat, E. Kisker, E. Kuhlmann und G. M. Rothberg, Phys. Rev. Lett. 47, 1314 (1981)

9. Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Gudat. Er hat diese Arbeit angeregt und mit vielen Diskussionen und Hinweisen grundlegende Hilfestellung bei der Auswahl der Experimente, ihrer Interpretation und Darstellung gegeben.

Über den gewöhnlichen Rahmen hinaus hat Herr Dr. C. Carbone zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Er hat die Arbeit am Experiment bei BESSY geleitet und mir die Technik der spinaufgelösten Photoemission nahe gebracht.

Aus unserer Arbeitsgruppe haben die Herren Dr. W. Heinen, DP R. Kersjes, O. Rader und Dr. G. S. Sohal an experimentellen Arbeiten mitgewirkt.

In Kollaborationen mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Kisker vom Institut für Angewandte Physik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf haben besonders Frau Dr. R. Rochow und Herr DP R. Jungblut zu den Experimenten beigetragen.

Mit ihrem technischen Verständnis haben mich die Ingenieure des Instituts D. Hoffmann und R. Otto und die Herren P. Wintz und P. Marquard unterstützt.

Viele Kollegen haben mit fachspezifischen Diskussionen Anteil am Entstehen dieser Arbeit. Besonders genannt seien hier die Herren Dr. A. Bringer, Prof. Dr. W. Eberhardt, Dr. H. Gollisch, Dr. J. Krewer, Prof. Dr. D. Pescia und Dr. E. Tamura.

Zuletzt möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts Elektronische Eigenschaften im Institut für Festkörperphysik der KFA Jülich und der Elektronenspeicherringgesellschaft BESSY, die für ein gutes Betriebsklima gesorgt haben, herzlich danken.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2556
November 1991
ISSN 0366-0885