Magnetischer Dichroismus in spin- und winkelaufgelöster Rumpfniveauphotoemission von Cr, Fe, Co und Ni

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Cersten Bethke
aus Krefeld

Düsseldorf 2004

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. E. Kisker

Korreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 14.05.2004

Kurzfassung

Dichroismus in der Rumpfniveauphotoemission wird in der Literatur sehr unterschiedlich beschrieben. Bei den Übergangsmetallen mit stark delokalisierten Valenzelektronen wie Cr, Mn und Fe wird die Beschreibung im Einteilchenbild favorisiert. Bei den Seltenerden und wenigen Übergangsmetallen wie z.B. Ni sind die magnetischen Momente jedoch ganz oder teilweise lokalisiert. Wie bei den freien Atomen wird hier ein Mehrelektronenmodell unter Berücksichtigung atomarer Multipletts verwandt. In dieser Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse der 2p- und 3p- Rumpfniveauphotoemission der Übergangsmetalle Cr, Fe, Co und Ni vorgestellt und die Darstellung in beiden Bildern diskutiert. Die starke Übereinstimmung des MLDAD einer ultradünnen magnetisierten Cr-Schicht mit dem MLDAD freier, optisch orientierter Cr Atome weist auf die hohe Bedeutung der intraatomaren Effekte hin. Zusätzliche Auswirkungen auf den Dichroismus durch Photoelektronenbeugung beim Festkörper können jedoch nicht vernachlässigt werden. Hier reicht jedoch zur qualitativen Beschreibung die Näherung der Einfachstreuung in vielen Fällen aus. Das Ziel der spinaufgelösten Messungen ist, den Zusammenhang zwischen Spinpolarisation und Dichroismus zu ergründen, einerseits um die zugrundeliegenden Effekte besser zu verstehen, andererseits um aus den leicht realisierbaren Dichroismus-Messungen Aussagen über die Spinpolarisation zu gewinnen.

Title:
Magnetic Dichroism in Spin- and Angle-resolved Core Level Photoemission of Cr, Fe, Co, and Ni

Abstract

Dichroism in core level photoemission is described very differently in literature. For transition metals with delocalized valence-electrons like Cr, Mn, and Fe a description in a single-electron model is preferred. On the other hand - rare earth metals and some of the transition metals like Ni do have at least partial localized magnetic moments. They were described in a many-body theory taking the atomic multiplets into account. In this work the experimental results of the 2p- and 3p-core-level photoemission of the transition metals Cr, Fe, Co, and Ni were presented and discussed in both pictures. The close similarity of MLDAD in an ultrathin magnetic Cr layer and free, optical oriented Cr atoms emphasizes the importance of intraatomic effects. Additional effects on the dichroism of condensed matter caused by photoelectron diffraction could not be neglected. In general, a single-scattering approximation is sufficient to describe these effects qualitatively in most cases. The aim of spinresolved measurements is to determine the relation of spinpolarization and dichroism. On one hand to understand the basic effects, on the other hand to get information on the spinpolarization by measuring the dichroism, what is much easier to realize.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**
2.1 Magnetischer Dichroismus 5
2.2 Magnetismus 7
2.2.1 Atomarer Magnetismus 7
2.2.2 Festkörpermagnetismus 8
2.2.3 Ferromagnetismus 9
2.3 Experimenteller Aufbau 13
2.3.1 Synchrotronstrahlungsquellen 14
2.3.2 Energieanalysator 16
2.3.3 Fe(001) VLEED-Spinpolarimeter 17

3 Rumpfniveau-Photoemission **21**
3.1 Beschreibung der Photoemission 21
3.1.1 Dreistufenmodell 21
3.1.2 Einelektronennäherung 22
3.1.3 Spektrale Linienform der Rumpfniveau-Photoemission 25
3.1.4 Sekundärelektronenuntergrund 28
3.2 Dichroismus in der Rumpfniveau-Photoemission 30
3.2.1 Einelektronenmodell 36
3.2.2 Atomares Endzustandsmodell 43
3.3 Photoelektronenbeugung 53

4 2p Photoemission von Fe, Co und Ni **57**
4.1 MLDAD bei Fe 2p und Co 2p 58
4.1.1 Fe 2p MLDAD 58
4.1.2 Co 2p MLDAD 71
4.2 Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD) 82
4.2.1 Spinpolarisation und MCD bei Fe 2p 84
4.2.2 Spinpolarisation und MCD bei Co 2p 90
4.2.3 Spinpolarisation und MCD bei Ni 2p 97

5 3p und 3s Photoemission von Fe und Co **103**
5.1 MLD und MLDAD bei Fe und Co 3p 103
5.1.1 MLD und MLDAD bei bcc Fe 3p 104
5.1.2 MLDAD und MLD bei fcc-Fe und fcc-Co 105
5.2 Fe 3s und Co 3s 108

6 Magnetische Cr Schichten auf Fe(110) **117**
6.1 Schichtdickenabhängige Messungen von Cr/Fe 118
6.2 Dichroismus freier und gebundener Cr-Atome 125

7 Zusammenfassung und Ausblick **137**

A Ergänzungen zur Arbeit **141**
A.1 Kopplung von Drehimpulsen 141
A.2 Radialmatrixelemente 143
A.3 Ergebnisse im *jK*-Kopplungsmodell 149
A.4 Präparation der Proben 152
A.4.1 Präparation der Substrate 152
A.4.2 Präparation der dünnen Schichten 154

In der Arbeit verwendete Abkürzungen **157**

Veröffentlichungsliste **159**

Literaturverzeichnis **161**

Kapitel 1

Einleitung

Der Magnetismus ist physikalisch ein „klassisches“ Gebiet der Festkörperphysik, dass heute in der Anwendung von hoher technischer Bedeutung ist. Daher ist die Erforschung magnetischer Strukturen weltweit von anwachsendem Interesse, wie die große Zahl aktueller Publikationen auf diesem Gebiet zeigt.
In den letzten Jahren hat sich die Forschung auf den Magnetismus von Oberflächen, Dünnschichtsystemen und Nanostrukturen verlagert. Physikalische Grundlagen wie die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandes (Giant Magneto Resistance: GMR) und die Entwicklung von sogenannten Spin-Valves wurden technisch umgesetzt und haben z.B. als Leseköpfe in Festplatten und hochempfindlichen Magnetfeldsensoren Anwendung gefunden. In naher Zukunft werden magnetische Schreib-Lese-Speicher (magnetic random acces memory: MRAM) und Spintransitoren, basierend auf dem Tunnelmagnetowiderstand (tunneling magnetoresistance: TMR), dazukommen. Damit werden magnetoelektronische Effekte als Teil der Basistechnologie der Mikroelektronik in praktisch allen Bereichen der zukünftigen Informationstechnik Einzug halten.
Neben vielen anderen Untersuchungsmethoden werden magneto-optische Effekte zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ultradünner magnetischer Schichten und der Abbildung von Domänenstrukturen an der Oberfläche benutzt. Im sichtbaren Spektralbereich sind die magneto-optischen Effekte schon seit über 100 Jahren bekannt. Die wichtigsten beiden magneto-optischen Effekte sind der Faraday-Effekt [25], bei dem es zu einer Drehung der Lichtpolarisation bei der Transmission durch ein magnetisiertes Medium kommt und der magneto-optische Kerr Effekt (MOKE) [46] der eine zum Faraday-Effekt analoge Beobachtung in Reflektion ist. Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich kann man diese Effekte auch an den Rumpfniveaus der einzelnen Komponenten des magnetischen Materials beobachten. Dadurch kann man die magnetischen Eigenschaften elementspezifisch analysieren und erhält zusätzliche strukturelle Informationen.
Seit etwa 20 Jahren stehen leistungsfähige Synchrotronstrahlungsquellen ausreichender Intensität und wohldefinierter Polarisation zur Untersuchung magneto-optischer Effekte auch im Röntgenbereich zur Verfügung. Dennoch ist die Messung von MOKE im Röntgenbereich erst seit wenigen Jahren etabliert [107]. Eine herausragende Rol-

le bei der Untersuchung magnetischer Materialien spielt der zirkulare magnetische Röntgendichroismus (X-Ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD), der vor mehr als 15 Jahren erstmals von Schütz *et al.* [87] an der Fe K-Kante beobachtet wurde. Der MCD ist als Differenz der Absorption von links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung definiert, die ihre Ausbreitungsrichtung in einem Medium entlang der Richtung des angelegten Magnetfeldes hat [27]. Mit Hilfe dieser vergleichsweise einfachen Messmethode und den von Thole und Carra [93, 11] entwickelten Summenregeln ist es möglich, eine quantitative und zugleich elementspezifische Bestimmung von Spin- und Bahnmomenten einer magnetischen Probe vorzunehmen.
Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messmethode des magnetischen Dichroismus in der winkelaufgelösten Photoemission gibt es diese Möglichkeiten nicht direkt. Man kann das relative magnetische Moment jedoch auch hier elementspezifisch bestimmen. Der magnetische Dichroismus ergibt sich dabei aus der Abhängigkeit der Photoemissionsintensitäten von der Polarisation der Strahlung und der Orientierung bzw. Ausrichtung der Magnetisierung der untersuchten Probe. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber Absorptionsmessungen liegt in seiner ungleich höheren Oberflächenempfindlichkeit. Gleichzeitig kann man mit Hilfe der Photoelektronenbeugung (Photoelectron Diffraction: PED) Aussagen über die Kristallstruktur an der Oberfläche gewinnen und durch Messung der Spinpolarisation der Photoelektronen die Wechselwirkung der inneren Schalen mit den Valenzelektronen studieren.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die Grundlagen zum Verständnis der Untersuchungen, wie der Magnetismus, der magnetische Dichroismus sowie das Instrumentarium zur Durchführung spinaufgelöster Photoemissionsmessungen beschrieben. Die weiteren Kapitel behandeln dann ausschließlich die Rumpfniveau-Photoemission. Im dritten Kapitel werden neben den Grundlagen der Photoemission auch die verschiedenen Modelle zur Beschreibung des Dichroismus in der Photoemission und der Zusammenhang mit der Spinpolarisation der Photoelektronen erklärt. Anhand eines konkreten Beispiels werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Photoemissionsspektren von Übergangsmetallen und Übergangsmetallatomen aufgezeigt. Dies ist Teil der aktuellen Forschung, und wird im Hauptteil dieser Arbeit direkt aufgegriffen und vertieft. Im vierten bis sechsten Kapitel werden dann die aktuellen Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert. Dabei werden die Ergebnisse zunächst nach der durch Lichtpolarisation, Geometrie und Magnetisierung gegebenen Dichroismusarten getrennt untersucht. Bei den hier betrachteten Spektren handelt es sich um die Spektren der 2p-Niveaus der Übergangsmetalle. Diese zeichnen sich durch Dominanz der Spin-Bahn Wechselwirkung gegenüber der Coulomb- und Austauschwechselwirkung bei dem Rumpfniveau selber aus. Dies macht eine relativ einfache Betrachtung auch in atomaren Modellen möglich. Lediglich bei den Messungen zum Magnetischen Lineardichroismus (MLD) sind auch 3p Spektren betrachtet worden. Die hier untersuchten Systeme sind durchweg dünne, remanent magnetisierbare ferromagnetische Übergangsmetallfilme (Fe, Co, Ni). Die Betrachtung der Rumpfniveauspektren und des Dichroismus in Einelektronenmodellen wird am Beispiel dünner Fe Filme vorgenommen und den atomaren

Modellen gegenübergestellt. Der Zusammenhang zwischen dem Dichroismus und der Spinpolarisation der Photoelektronen wird sowohl in konkreten Messungen als auch in einer Modellbeschreibung diskutiert.
Eine besondere Stellung nimmt in diesem Zusammenhang die Untersuchung von Cr Adsorbaten auf dünnen Fe Schichten ein. An diesem Modellsystem werden die Parallelen mit den entsprechenden Spektren der freien Cr-Atome aufgezeigt und die verschiedenen Annahmen in einem atomaren Endzustandsmodell diskutiert. Dabei wird gezeigt, inwieweit die gewonnenen Parameter aus Hartree-Fock-(HF)-Rechnungen für die Dünnschichtsysteme angepasst werden müssen und ob zusätzliche Prozesse wie z.B. das Umkoppeln der Valenzelektronen bei der Interpretation der Spektren eine Rolle spielen.

Kapitel 2

Grundlagen

Die Untersuchung magnetischer Proben mit polarisierter Strahlung legt es nahe, sich mit dem Magnetismus dünner Schichten und der hier verwendeten Messmethode zu befassen. Da die Rumpfniveau-Photoemission in Kapitel 3 ausführlich behandelt wird, werden hier nur kurz einige Grundlagen des Magnetismus zusammengefasst, der magnetische Dichroismus eingeführt und die verwendeten experimentellen Apparaturen und Techniken vorgestellt.

2.1 Magnetischer Dichroismus

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern und der Abbildung von Domänenstrukturen an der Oberfläche wird eine Vielzahl von magneto-optische Effekten benutzt. Im sichtbaren Spektralbereich sind die magneto-optischen Effekte schon seit über 100 Jahren bekannt. Die wichtigsten beiden Effekte sind der Faraday-Effekt [25], bei dem es zu einer Drehung der Lichtpolarisation bei der Transmission durch ein magnetisiertes Medium kommt und der magneto-optische Kerr Effekt (MOKE) [46] der eine zum Faraday-Effekt analoge Beobachtung in Reflektion ist.
Der Begriff Dichroismus (griechisch: Zweifarbigkeit) kommt aus der Optik und beschreibt die Abhängigkeit der Absorption eines anisotropen Mediums von der Polarisation des Lichtes. Diese Art von Dichroismus wurde bereits 1848 von Pasteur beschrieben [78]. Bei dem magnetischen Dichroismus wird die Anisotropie durch die Orientierung (oder Ausrichtung) der magnetischen Momente gegeben. Der Begriff „magnetischer Dichroismus“ findet bei Photoabsorptions- und Photoemissionsmessungen magnetischer Materialien Anwendung.

In Tabelle 2.1 sind die Dichroismus-Arten nach Polarisation der Strahlung und Magnetisierung getrennt für die winkelintegrierte und die winkelaufgelöste Photoemission aufgeführt. Dabei bedeutet $\sigma^{\pm}$ zirkulare Strahlung positiver bzw. negativer Helizi-

	winkelintegrierte Photoemission		winkelaufgelöste Photoemission	
	M^+-M^-	$(M\perp E)$-$(M\|E)$	M^+-M^-	$(M\perp E)$-$(M\|E)$
$\sigma^\pm$	MCD	(MLD)	MCD(+MLDAD)	(MLD)
s-pol.	–	MLD	–	MLD
p-pol.	–	MLD	MLDAD	(MLD)
	σ^+-σ^-	*(s-pol.)-(p-pol.)*	σ^+-σ^-	*(s-pol.)-(p-pol.)*
$M^\pm$	MCD	(MLD)	MCD	(MLD)
$M^\leftrightarrow$	–	MLD	–	MLD

Tabelle 2.1: Auftreten der verschiedenen Dichroismus-Typen bei Wechsel der Polarisation der Strahlung bzw. der Magnetisierung in winkelintegrierter und winkelaufgelöster Photoemission.

tät, $M^\pm$ positive bzw. negative Magnetisiserungsorientierung, $M^\leftrightarrow$ eine feste Magnetisierungsausrichtung, $M\perp E$ Magnetisierungsausrichtung und elektrischer Feldvektor der Strahlung senkrecht auf einander, $M\|E$ Magnetisierungaussrichtung und elektrischer Feldvektor parallel. Die in Klammern angegebenen Effekte sind unter den angegebenen Bedingungen zwar (theoretisch) beobachtbar, werden in der Praxis jedoch nicht genutzt (z.B. weil der Effekt zu klein ist oder eine spezielle Geometrie benötigt wird).
Beim *magnetischen Zirkulardichroismus* (MCD, Magnetic Circular Dichroism) ändern sich die Spektren, je nachdem ob die Magnetisierung parallel oder antiparallel zum Polarisationsvektor der anregenden Strahlung orientiert ist. Eine Inversion der Lichthelizität bei fester (paralleler oder antiparalleler) Orientierung der Magnetisierung ist aus Symmetriegründen äquivalent dazu. Dieser Effekt tritt sowohl in Photoemission als auch in Photoabsorption auf. Das MCD-Signal ist abhängig von $\langle M\rangle$.
Beim *magnetischen Lineardichroismus* (MLD, Magnetic Linear Dichroism) kommt es zu einer Änderung der Spektren, je nachdem wie groß die Projektion der Magnetisierungsausrichtung auf die (lineare) Polarisation der Strahlung ist. Die Orientierung der Magnetisierung innerhalb der Ausrichtung (d.h. das Vorzeichen der Magnetisierung) spielt dabei keine Rolle. Insbesondere kann man unterscheiden, ob die Magnetisierung senkrecht oder parallel zum elektrischen Feldvektor $\vec{E}$ der linear polarisierten Strahlung steht. Auch dieser Effekt tritt sowohl in Photoemission als auch in Photoabsorption auf. Das MLD-Signal ist abhängig von $\langle M^2\rangle$ und kann daher auch zur Untersuchung von Antiferromagneten genutzt werden.

Neben den Dichroismus-Arten, die in Photoabsorption und winkelintegrierter Photo-

emission auftreten, kann man mit winkelaufgelöster Photoemission weitere Arten des Dichroismus und Kombinationen davon beobachten. Bei diesen zusätzlichen Dichroismus-Arten spielt die Richtung des Wellenvektors der Photoelektronen eine entscheidende Rolle.
Der *magnetische Dichroismus in winkelaufgelöster Photoemission* (MLDAD, Magnetic Linear Dichroism in Angular Distribution) wurde zuerst von Roth *et al.* [80, 82] in winkelaufgelöster Fe 3p Photoemission beobachtet. Dabei ändern sich die Spektren bei Umkehr der Magnetisierungsorientierung , wenn $\vec{M} \| (\vec{E} \times \vec{k})$ ist. Dabei ist $\vec{M}$ die Magnetisierung, $\vec{E}$ der elektrische Feldvektor und $\vec{k}$ der Wellenvektor der Photoelektronen. Der MLDAD ist, wie der MCD, abhängig von $\langle M \rangle$. Bei winkelaufgelöster Photoemission mit zirkular polarisierter Strahlung und nicht-koplanarer Geometrie von $\vec{M}$, $\vec{E}$ und $\vec{k}$, tritt neben dem MCD auch ein Anteil MLDAD auf [75].

2.2 Magnetismus

Atome mit nicht vollständig aufgefüllten Schalen weisen in der Regel ein magnetisches Moment auf, da sich die Spins nicht vollständig absättigen. Daher zeigen die meisten freien Atome entsprechende magnetische Eigenschaften.
Bei der Betrachtung von Festkörpern hingegen ist Magnetismus eher eine Ausnahme. Die meisten Elemente des Periodensystems und ihre Verbindungen zeigen in kondensierter Form keine ausgeprägten magnetischen Eigenschaften. Auf der anderen Seite ergeben sich bei den magnetischen Festkörpern zusätzliche Effekte durch Selbstorganisation der Momente innerhalb der Kristallstruktur.
Da in Kapitel 6 ein Vergleich des Dichroismus bei freien und an den Festkörper gebundenen Cr-Atomen gezogen wird, ist für dessen Verständnis eine Betrachtung der elektronischen Struktur sowohl für die Atome, als auch den Festkörpern vonnöten. Obwohl in diesem Vergleich nur die Photoemission aus Rumpfniveaus betrachtet wird, zeigt sich auch hier der Einfluss der unabgesättigten Spins der Valenzelektronen über den Dichroismus.
In den nächsten Abschnitten soll dann der Magnetismus von Festkörpern sowie die grundlegenden Begriffe wie Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus behandelt werden, da die hier benutzte Messmethode zur Untersuchung von magnetischen Materialien mit diesen magnetischen Strukturen besonders geeignet ist. Die in dieser Arbeit untersuchten metallischen Dünnschichtsysteme sind ausnahmslos ferromagnetisch geordnet, so dass die Beschreibung des Ferromagnetismus hier den größten Raum einnimmt, während die anderen Begriffe nur phänomenologisch behandelt werden.

2.2.1 Atomarer Magnetismus

Beim Atom ist die Elektronenkonfiguration so, dass im Grundzustand der Gesamtspin S den größtmöglichen Wert annimmt, soweit dies das Pauli-Prinzip zulässt, (1. Hundsche Regel). Die Begründung für diese Gesetzmäßigkeit liegt in der Form der

Gesamtwellenfunktion. Diese läßt sich als Slater-Determinante darstellen, wobei die Einteilchenwellenfunktionen das Produkt aus Ortsfunktion und Spinfunktion sind. Es gilt $\Psi(r_1\sigma_1 \dots r_i\sigma_i) \approx \det|\varphi_{\alpha_j}(r_i)\chi_{s_j}(\sigma_i)|$. Da Ψ vollständig antisymmetrisch ist, sorgen die gleichgestellten Spins (Spinfunktion symmetrisch) dafür, dass auch die resultierende Ortsfunktion $\phi(r_1 \dots r_i)$ maximal antisymmetrisch ist. Das führt zu einer besonders geringen Elektron-Elektron-Wechselwirkung, da ϕ für kleine Abstände besonders klein ist und sorgt damit für eine Minimierung der Gesamtenergie des Atoms. Die 2. Hundsche Regel besagt, dass der Gesamtbahndrehimpuls maximal ist, soweit dies mit der 1. Hundschen Regel zu vereinbaren ist. Auch diese Regel ist in der Minimierung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung begründet, da diese Wechselwirkung für Elektronen mit größtmöglichem Unterschied in den Bahndrehimpulsen besonders klein wird. Für eine bis zur Hälfte aufgefüllte Schale $(n \leq 2l+1)$ ist der Gesamtdrehimpuls $J = |L-S|$, bei einer mehr als halbgefüllten Schale $(n > 2l+1)$ $J = L+S$. Hier wird die Gesamtenergie durch eine antiparallele bzw. parallele Stellung von Spin- und Bahndrehimpuls minimiert. Die magnetischen Momente ergeben sich aus den Drehimpulsen und dem Bohrschen Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$ zu dem Bahnmoment $\vec{\mu}_L = -\mu_B\vec{L}$ und mit dem gyromagnetischen Verhältnis $g_e \cong 2$ zu dem Spinmoment $\vec{\mu}_S = -2\mu_B\vec{S}$. Das mittlere magnetische Moment ist parallel zu $\vec{J}$ orientiert und hat als Amplitude die Sättigungsmagnetisierung M_S, wobei M_S die Projektion von $\vec{L}+2\vec{S}$ auf $\vec{J}$ ist. Mit dem Landé-Faktor:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{2.1}$$

ergibt sich das magnetische Moment zu:

$$\mu_S = g\mu_B J. \tag{2.2}$$

Berücksichtigt man dann noch die thermische Sättigungsmagnetisierung, so erhält man das effektive magnetisches Moment μ_{eff} mit:

$$\mu_{eff} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}. \tag{2.3}$$

2.2.2 Festkörpermagnetismus

Die magnetische Flußdichte $\vec{B}$ ist über die magnetische Feldkonstante μ_0 mit der magnetischen Feldstärke $\vec{H}$ verknüpft. Im Vakuum gilt:

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H}. \tag{2.4}$$

Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs in einem Medium führt man zusätzlich die (makroskopische) Magnetisierung $\vec{M} = \frac{1}{V}\sum_i m_i$ ein, die sich aus der Dichte der magnetischen Dipolmomente ergeben. Somit schreibt sich Gleichung 2.4 für den Festkörper:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi\vec{H}) = \mu_0\mu_r\vec{H} \tag{2.5}$$

wobei das magnetische Moment $\vec{M}$ auch als Produkt der Suszeptibilität χ und $\vec{H}$ ausgedrückt werden kann und somit Gleichung 2.4 um die relative Permeabilität $\mu_r = (1 + \chi)$ ergänzt werden muß. Mit der Suszeptibilität (bzw. der relativen Permeabilität) lassen sich die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Materie beschreiben.

- Diamagnetische Materialien sind aus Atomen mit vollständig gefüllten Elektronenschalen aufgebaut und besitzen damit selbst kein magnetisches Moment. Beim Diamagnetismus ($\chi < 0$ bzw. $\mu_r < 1$) werden durch ein von außen angelegtes Magnetfeld magnetische Momente induziert, die entgegengesetzt zum Magnetfeld orientiert sind.

- Beim Paramagnetismus ($\chi > 0$ bzw. $\mu_r > 1$) werden die im Festkörper bestehenden magnetischen Momente parallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet, so dass das Feld verstärkt wird. Eine geordnete makroskopische Orientierung ist ohne das Feld bei entsprechender Temperatur jedoch nicht möglich.

Durch die Wechselwirkung der Gitteratome und der damit verbundenen magnetischen Momente, die mehr oder weniger lokal ausgeprägt sind, kommt es unterhalb einer kritischen Temperatur zu einer kollektiven Ausrichtung dieser Momente. Die Suszeptibilität kann unter diesen Umständen sehr hohe Werte annehmen. Wenn sich die Ausrichtung eingestellt hat, kann sie ohne äußere Einflüsse wie ein magnetisches Feld Bestand haben. Die unterschiedlichen Arten des kollektiven Magnetismus lassen sich nach der räumlichen Struktur der Spinausrichtung unterscheiden. Bei einer parallelen Spinausrichtung handelt es sich um Ferromagnetismus, bei antiparalleler Spinausrichtung verschiedener (parallel ausgerichteter) Untergitter um Antiferromagnetismus bzw. bei einem nicht verschwindenden Nettomoments um Ferrimagnetismus. Neben der elektronischen Struktur wird der kollektive Magnetismus auch durch die räumliche Struktur (Kristallstruktur, Gitterabstände) bestimmt. Im Folgenden soll der Ferromagnetismus und einige der zur seiner Beschreibung verwendeten Modelle diskutiert werden um die Unterschiede zu der Betrachtung des atomaren Magnetismus zu verdeutlichen.

2.2.3 Ferromagnetismus

Ferromagnetismus ist dadurch gekennzeichnet, dass in entsprechenden Systemen auch ohne äußeres Magnetfeld eine Magnetisierung vorhanden ist, d.h., dass eine kollektive Ausrichtung der magnetischen Momente der Gitteratome auftritt. Bei der Beschreibung der Ferromagneten wird zwischen zwei Gruppen unterschieden: Die Systeme, die „atomare“ magnetische Momente besitzen und die typischen Bandmagneten. Zur ersten Gruppe gehören die Lanthanide (Seltenden Erden oder 4f-Metalle wie z.B. Gadolinium und Europium), zur zweiten Gruppe die Übergangsmetalle (Eisen, Kobalt, Nickel). Da die meisten Untersuchungen mit magnetischem Dichroismus in Rumpfniveau-Photoemission entweder an den Übergangsmetallen (wie in dieser Arbeit) oder den Lanthaniden durchgeführt wurden, möchte ich mich bei der Beschrei-

bung auf die typischen Ferromagneten dieser Metalle beschränken. Die so unterschiedenen ferromagnetischen Substanzen werden in der theoretischen Betrachtung mit unterschiedlichen Ansätzen behandelt.
Die bei den 4f-Metallen und 4f-Metalloxiden (X_2O_3) gemessenen effektiven Momente pro Atom entsprechen bis auf einzelne Abweichungen den Werten, die sich aus den Gleichungen 2.3 und 2.1 ergeben. Diese resultieren aus der Anwendung der Hundschen Regeln für die Drehimpulskombination im Grundzustand freier Atome (vgl. Abschnitt 2.2.1). Der Grund ist die starke Lokalisierung der 4f-Elektronen, wie die Darstellung der radialen Elektronendichte der äußeren Schalen im Gd-Atom zeigt (siehe z.B. bei K. Schroeder in [99]). Beim Festkörper gibt es kaum Überlapp der 4f-Orbitale mit denen der Nachbaratome, so dass für die 4f-Elektronen die atomare Situation durch die Kristallstruktur kaum verändert wird. Damit gelten im Festkörper, wie schon für das Atom selbst, die Hundschen Regeln. Die für den Ferromagnetismus unerläßliche Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander geschieht über indirekten Austausch, d.h. durch die Spinpolarisation delokalisierten s- und p-Elektronen. Bei den Oxiden der Übergangsmetalle ist die Situation in einigen Bereichen sehr ähnlich. Auch hier bilden die 3d-Elektronen keine Bänder aus und können damit nicht nennenswert zum Ladungstransport beitragen. Anders als bei den 4f-Elektronen der Lanthanide sind die 3d-Elektronen der Übergangsmetallionen in den Oxiden jedoch weit weniger stark am Ion lokalisiert, so dass die elektronische Struktur der 3d-Elektronen vornehmlich vom Kristallfeld bestimmt wird [16].

Die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von lokalisierten Momenten ist im Heisenberg-Modell möglich. Dabei gilt:

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \tag{2.6}$$

In diesem Modell wird die Wechselwirkung lokalisierter Spins $\vec{S}_i$ beschrieben, die über die Kopplungskonstanten J_{ij} verknüpft sind. $J_{ij} > 0$ führt zu einer ferromagnetischen, $J_{ij} < 0$ zu einer antiferromagnetischen Kopplung der Spins. Die Ursache der Kopplung ist letztlich die spinunabhängige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Überlappen sich die Wellenfunktionen der Elektronen, die das magnetische Moment tragen, nicht direkt, können indirekten Austauschmechanismen zu einer Kopplung führen. Bei den Selten-Erd-Metallen wird die Wechselwirkung im Rahmen der RKKY-Theorie als Heisenbergartige Kopplung zwischen den lokalen Spins der 4f-Elektronen über das Leitungsband erklärt.
Für Magnete mit itineranten Elektronen wie z.B. die 3d-Elektronen bei den Übergangsmetallen findet das Heisenbergmodell keine Anwendung, da hier die 3d-Elektronen das magnetische Moment und auch die Kopplung der Spins bestimmen.

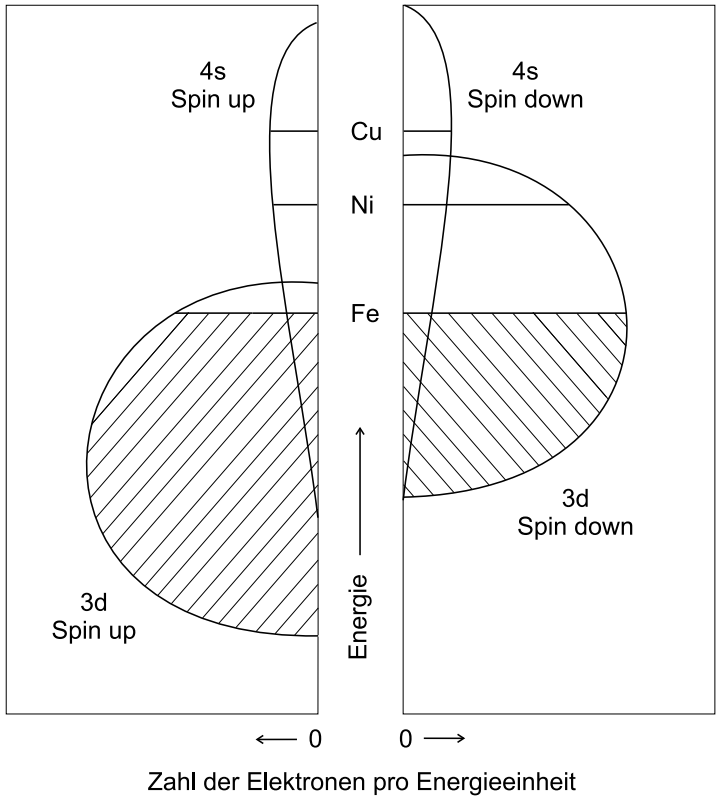


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zustandsdichte D(E) der Elektronen in der 3d- und 4s-Schale bei Eisen, Nickel und Kupfer [8]. Die jeweilige Besetzungssituation für die unterschiedlichen Elemente ergibt sich aus den individuell angegebenen Fermi-Energien.

Bandmagnetismus der Übergangsmetalle

Wie zu Beginn des Abschnitts 2.2 bereits erwähnt, ist das Auftreten von Magnetismus im Festkörper eher eine Ausnahme. Bei einem unmagnetischen Festkörper ist jeder k-Zustand innerhalb der Fermi-Kugel mit Radius $k_f = \sqrt[3]{3\pi^2 n}$ doppelt besetzt (mit Spin↑ und Spin↓) und es ergibt sich eine mittlere kinetische Energie $E_{kin} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_e}k_f^2 N$. Für einen Ferromagneten mit vollständiger Spinpolarisation ist jeder dieser Zustände nur einfach besetzt und das Volumen der Fermikugel ist doppelt so groß. Damit wächst auch k_f um den Faktor $\sqrt[3]{2}$ und damit die kinetische Energie auf den $2^{2/3}$-fachen Wert. Dieser großen Erhöhung der kinetischen Energie steht ein deutlich kleinerer Gewinn an Austauschenergie gegenüber, so dass ein solcher Zustand nicht realisiert wird und damit quasi-freie Elektronen keinerlei Anteil am Ferromagnetismus haben.

Der Bandmagnetismus wir meistens mit der Dichtefunktionaltheorie unter Berücksichtigung der Spinpolarisation beschrieben. Dabei werden die Spindichten $n^+(\vec{r})$ und $n^-(\vec{r})$ eingeführt, aus denen sich die Elektronendichte $n(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) + n^-(\vec{r})$ und

Magnetisierungsdichte $m(\vec{r}) = n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r})$ ergeben. Die Magnetisierungsdichte ist gegenüber der Elektronendichte jedoch sehr klein, so dass das Austauschkorrelationspotential nach $m(\vec{r})$ entwickelt werden kann. Die Beiträge der Bahnmomente und auftretender Spin-Bahn-Wechselwirkung werden dabei vernachlässigt.
Im sogenannten Stonermodell approximiert man daher den effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator $H_{\uparrow\downarrow}$ durch einen spinunabhängigen Hamiltonoperator H_0 und einen ortsunabhängigen Austauschterm, so dass $H_{\uparrow\downarrow} = H_0 \mp \frac{1}{2}IM$ gilt. Dabei ist der Hamiltonoperator der Majoritätselektronen mit Index $\uparrow$, die Minoritätselektronen mit Index $\downarrow$ gekennzeichnet. Beim Austauschterm ist I das Austauschintegral und M das lokale Moment mit $M = \int_{V_{Atom}} m(\vec{r})d\vec{r}$. Daraus ergibt sich ein Absenken der Energieeigenwerte für Spin $\uparrow$ und ein Anheben der Energieeigenwerte für Spin $\downarrow$ um $\frac{1}{2}IM$ und es gilt: $E^{\uparrow\downarrow}_{\vec{k}\nu} = E^0_{\vec{k}\nu} \mp \frac{1}{2}IM$. Damit sind auch die Zustandsdichten $D^{\uparrow\downarrow}(E) = D^0(E) \mp \frac{1}{2}IM$ zu niedrigeren bzw. höheren Energien gegeneinander verschoben. Die Austauschaufspaltung Δ_{ex} aus experimentellen Daten ermittelt lauten für bcc Fe: 1.8 - 2.4 eV, für Co: 0.93 - 1.05 eV und für Ni 0.17 - 0.33 eV [39]. Die Variation von Δ_{ex} spiegelt die $\vec{k}$-Abhängigkeit wieder ist von der untersuchten Oberflächenorientierung abhängig. Das lokale Sättigungsmoment der 3d-Elemente und die gemittelte Austauschaufspaltung sind in erster Näherung direkt proportional zueinander [39], unabhängig davon, ob es sich um Atome oder Festkörper handelt. Natürlich spielen hier auch andere Faktoren eine Rolle, z.B. ob es sich um einen starken oder einen schwachen Ferromagneten handelt (siehe unten).
Vergleicht man nun die Situation für die freien Atome und die Übergangsmetalle selbst, so ergeben sich große Unterschiede hinsichtlich der magnetischen Momente. Bei den freien Atomen ergeben sich die magnetischen Spinmomente μ_s von $4\mu_B$ für Eisen, $3\mu_B$ für Kobalt und $2\mu_B$ für Nickel. Dagegen haben diese Elemente als metallische Festkörper magnetische Sättigungsmomente von $2.22\mu_B$ für Fe, $1.71\mu_B$ für Co und $0.61\mu_B$ für Ni[1] [70]. Für Nickel ist die Zustandsdichte $D^{\uparrow}_{3d}(E)$ voll besetzt, während in $D^{\downarrow}_{3d}(E)$ 0.6 (Minoritätsspin-)Elektronen fehlen [8]. Beim Kobalt ist die Situation entsprechend. Daraus ergibt sich die Abschätzung der mittleren Anzahl der d-Elektronen pro Atom zu 9.4 (Ni) und 8.3 (Co). Da beim Eisen die Zustandsdichte $D^{\uparrow}_{3d}(E)$ nicht voll besetzt ist[2], kann für Eisen die mittlere Anzahl der d-Elektronen/Atom nicht direkt aus den Sättigungsmomenten abgeschätzt werden. Aus Tabelle 2.2 ergibt sich der Wert von $(4.8 + 2.6 =)7.4$ d-Elektronen/Atom. Die angegebenen Werte sind zur Beschreibung von delokalisierten Elektronen jedoch nur bedingt tauglich, ergeben sich jedoch aus der Integration der Zustandsdichte, wie sie z.B. bei [70] für Eisen, Kobalt und Nickel angegeben ist. In einem Einelektronen-Bandmodell ist die Möglichkeit, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Atom n Elektronen hat,

[1] Die angegebenen magnetischen Moment setzen sich aus den Spin- und Orbitalbeiträgen zusammen. Für die reinen Spinbeiträge ergeben sich die Werte zu 2.12, 1.57 und 0.55 $\mu_B/Atom$.

[2] Man spricht in dieser Situation von einem schwachen Ferromagneten.

	$3d\uparrow$	$3d\downarrow$	$4s\uparrow$	$4s\downarrow$	Summe $\uparrow+\downarrow$	Differenz $\uparrow-\downarrow$	Gl.2.2 $[\mu_B]$
$Chrom$	2.7	2.7	0.30	0.30	6	0	4
$Mangan$	3.2	3.2	0.30	0.30	7	0	5
$Eisen$	4.8	2.6	0.30	0.30	8	2.2	4
$Kobalt$	5	3.3	0.35	0.35	9	1.7	3
$Nickel$	5	4.4	0.30	0.30	10	0.6	2
$Kupfer$	5	5	0.50	0.50	11	0	1

Tabelle 2.2: Mittlere Anzahl der 3d- und 4s-Elektronen pro Atom bei den Übergangsmetallen, nach Majoritäts- und Minoritätselektronen ($\uparrow$ und $\downarrow$) getrennt angegeben [8].

durch die Binomialverteilung $P(n)$ gegeben [41], mit

$$P(n) = \frac{z!}{n!(z-n)!}\left(\frac{c}{z}\right)^n\left(1-\frac{c}{z}\right)^{z-n}, \tag{2.7}$$

wobei z die maximal möglich Anzahl der Elektronen pro Atom (in der d-Schale also 10) und c die mittlere Anzahl der Elektronen pro Atom ist. Für Nickel mit etwa $c = 9.4$ ergibt sich damit eine Verteilung bei der nur die d^{10}, d^9 und d^8 Konfigurationen eine nennenswerte Rolle spielen. Bei Chrom, Mangan, Eisen und Kobalt sollten dagegen deutlich mehr Konfigurationen zu berücksichtigen sein. Auf diese Problematik werden wir bei der Deutung der 2p Spektren der einzelnen Übergangsmetalle in Abschnitt 3.2 und bei der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 4 noch einmal eingehen.

2.3 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden mit einer Photoemissionsanlage mit einem im Hause gebauten Spindetektor durchgeführt. Sie ist mit einem PEEM (Photoemissions-Elektronenmikroskop) kombiniert auf einem mobilen Gestell montiert und wird als „Tandem-Anlage“ an unterschiedlichen Synchrotronstrahlungsquellen genutzt.
Im Folgenden wird ein Überblick über die gesamte Apparatur gegeben, die wichtigsten Eigenschaften der Photoemissionsanlage (Energieanalysator und Spinpolarimeter) beschrieben und die Eigenschaften der verwendeten Strahlungsquellen zusammengefaßt. Details zum PEEM dieser Kombinationsanlage kann man [106] entnehmen. Abbildung 2.2 zeigt eine Aufsicht auf das Gestell und die Vakuumkomponenten der gesamten Anlage. An der Kopfseite der PEEM-Kammer (1) wird die Anlage an das Strahlrohr angeflanscht. Für Photoemissionsmessungen wird die Spin-PES-Kammer (3) in den Fokus der Strahlungsquelle gesetzt. Die Geräte zur Probenpräparation (Verdampferquellen, Sputterkanone zur Reinigung und LEED/AES-System zur Analyse) befinden

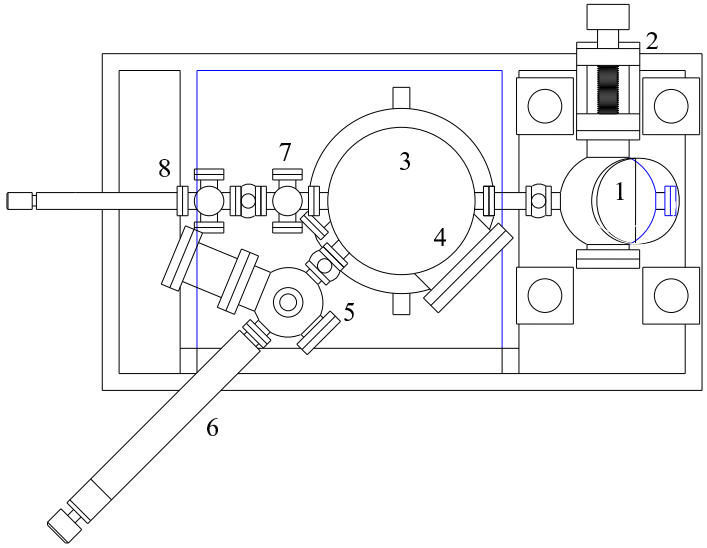


Abbildung 2.2: Aufsicht auf die Vakuumkomponenten der „Tandem-Anlage“, bestehend aus PEEM-Kammer (1) mit Probenmanipulator (2), Spektrometerkammer (3) mit Spektrometer(4), Präparationskammer des Detektors (5) mit Manipulator (6), Probenmagazin (7) und Probenschleuse (8) mit Transfer.

sich im gleichen Rezipienten in einer Ebene oberhalb des Spektrometers. Mit einem vertikalen Manipulator können die Proben zwischen den beiden Ebenen transferiert werden. Das Transferieren zwischen den Kammern und zum Probenmagazin (7) geschieht über einen Magnet-Transfer (8). In einer separaten Kammer wird die Fe Oberfläche des VLEED-Spindetektors präpariert. Der Detektorkristall wird dann über einen eigenen Manipulator (6) in die Streukammer des Spektrometers gefahren.

2.3.1 Synchrotronstrahlungsquellen

Mit dem Bau der ersten Synchrotronbeschleuniger (zunächst zur Durchführung von Hochenergie-Experimenten der Teilchenphysik) ist vor ca. 30 Jahren eine völlig neuartige Art von Strahlungsquellen mit herausragenden Eigenschaften für Experimente, die einen Energiebereich vom fernen Infrarot bis hin zu extrem harter Röntgenstrahlung reicht. Da bei jeder Magnetstruktur des Speicherrings Strahlung entsteht, die einen sehr großen Spektralbereich überstreicht, steht bei Verwendung eines geeigneten Monochromators, Strahlung einer beliebige Energie dieses Bereichs zur Verfügung. Als weitere besondere Merkmale der Synchrotronstrahlung ist die durch die Magnetstruktur wählbare Polarisation der Strahlung, eine hohe Bündelung der Strahlung (da diese stark gerichtet ist) und eine durch die Elektronenpakete (Bunche) vorgegebene klare

Zeitstruktur zu nennen.
An dieser Stelle sollen die hier verwendeten Synchrotronstrahlungsquellen mit ihren wichtigsten Kenngrößen vorgestellt werden.

BW3 - HASYLAB am DESY Hamburg

Das Strahlrohr *BW3* ist am Beipass des Speicherrings *DORIS III* des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB des Deutschen Elektronen Synchrotrons DESY. Die Energie der Positronen im Speicherring beträgt $4.5GeV$. Bei der Injektion werden Positronenbunche bis zu einem maximalen Strom von $150mA$ eingefüllt. Die Strahlungsquelle des BW3 ist ein Revolverundulator mit drei verschiedenen Magnetstrukturen, die parallel zur Ringebene linear polarisiertes Licht liefern. Die in den hier vorgestellten Experimenten benutzte Struktur (Undulator 3) hat sehr hohe Photonenintensität im Bereich von $400 - 1200eV$. Der verwendete Plangittermonochromator (Typ *SX-700*) hat im Bereich von $500 - 900eV$ eine Energieauflösung von $\Delta E/E = 1 : 4500$ [62].

UE56/1 - BESSY II Berlin

Das *BESSY II* hat einen Speicherring mit einer Elektronenenergie von $1.7GeV$. Der Speicherring ist im Gegensatz zu den Speicherringen des *HASYLAB* und der *ESRF* für Experimentierstationen konzipiert, die im VUV-Bereich (bis in den weichen Röntgenbereich) arbeiten. Im Normalbetrieb wird ein Strom von bis zu 300mA in den Speicherring injiziert. Anders als beim *BW3* ist beim *UE56/1* ein helikaler Undulator eingesetzt, bei dem die Magnetstrukturen gegeneinander verschoben werden können. Damit kann man den Elektronen eine helikale Bahn aufzwingen, die zur Aussendung von rechts- wie linkszirkularer Strahlung führt. Man kann jedoch auch linear polarisierte Strahlung erzeugen, wobei die Polarisationsrichtung in Ringebene oder senkrecht dazu stehen kann. In einer zukünftigen Ausbaustufe soll durch die Verwendung zweier identischer Undulatoren ein schneller Wechsel zwischen zwei unterschiedlichen Polarisationen an gleichem Fokuspunkt ermöglicht werden. Dabei sollen die Strahlen der beiden Magnetstrukturen im hinteren Teil der Station vereint werden und die gleichen optischen Elemente durchlaufen.
Der Plangittermonochromator (PGM) ist für die Energieselektion in einem Bereich von $90 - 1300eV$ ausgelegt, bei dem die Quelle entsprechende Intensität hat [83]. Die Energieauflösung im Bereich von $800 - 900eV$ bei denen die XMCD-Messungen gemacht wurden beträgt etwa $50meV$.

ID 12B an der ESRF

Die Messungen an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) wurden am Strahlrohr *BL26* der *ID12B* vorgenommen. Dieses Strahlrohr war 1998 eines der wenigen Strahlrohre am 6 GeV-Speicherring (bei max. Strom von 200 mA), die für den

weichen Röntgenbereich ausgelegt war. Es wurde 2000 durch eine Experimentierstation an anderer Stelle des Rings ersetzt (*ID8*). Auch hier war ein Konzept mit zwei identischen helikalen Undulatoren realisiert, es wurde jedoch bei den hier vorgestellten Experimenten an der *ID12B* nicht genutzt. Die Polarisation der Undulatoremission kann auch hier von linear über elliptisch bis zirkular gewählt werden. Dabei liegt die zirkulare Polarisationsrate bei $80-90\%$ ($\pm 5\%$) bei $700-900eV$ [19]. Der Monochromator mit sphärischem Gitter (Typ *Dragon*) kann einen Energiebereich von $500-1600eV$ abdecken und hat bei $850eV$ eine Energieauflösung von $\Delta E/E = 1:3600$ [19].

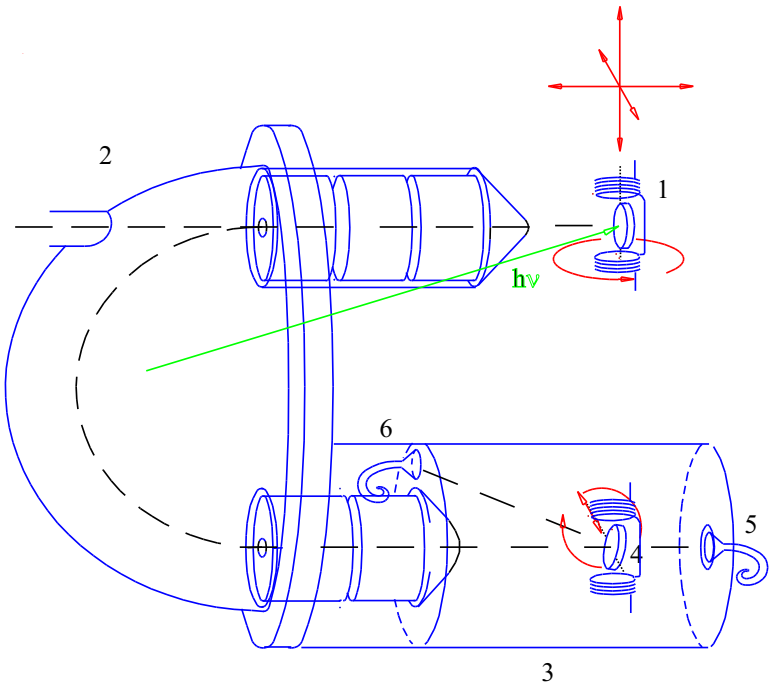
2.3.2 Energieanalysator

Der Energieanalysator basiert auf dem kommerziellen Halbkugelanalysator HA 54 der Fa. VSW. Er kann im FAT-Modus (Fixed Analyser Transmission) oder im FRR-Modus (Fixed Retarding Ratio) betrieben werden. Für die Rumpfniveau-Photoemissionsmessungen wird er ausschließlich mit konstanter Passenergie E_{Pass} benutzt (FAT-Modus). Bei den typischen kinetischen Energien der Photoelektronen in diesen Experimenten von $80-150eV$ wird E_{Pass} bei spinintegrierten Messungen zu $5eV$, bei Spinaufgelösten Messungen zu $10eV$ gewählt. In Abbildung 2.3 kann man den Halbkugelanalysator mit innerer und äußerer Halbkugel, der „Herzogplatte“ und den Linsenelementen am Eingang des Spektrometers erkennen. Die Energieauflösung des Halbkugelanalysators ΔE (hier bezogen auf die Passenergie) ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta E}{E_{pass}} = \frac{d}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{4}. \tag{2.8}$$

Dabei ist d die Breite der Ein- und Austrittsöffnung, r_0 = 50 mm der mittlere Radius und α der Akzeptanzwinkel. Geometrisch ergibt sich α = 8°. Da die Photoelektronen jedoch von 100 eV kinetischer Energie auf 10 eV Passenergie abgebremst werden, ist die tatsächliche Winkelakzeptanz deutlich geringer. In [33] wird sie auf ca. 2° abgeschätzt. Die bei den Messungen angegebene Gesamtauflösung beinhaltet auch die endliche Energieauflösung des verwendeten Monochromators. Bei den Messungen der Rumpfniveau-Spektren ist ΔE meist in der Größenordnung von 700 meV.
Die Spindetektion wird mit einem speziellen Detektortyp, dem VLEED-Spinpolarimeter [94] realisiert, der in der Arbeitsgruppe Hillebrecht/Kisker entwickelt wurde.
Direkt an den Halbkugelanalysator schließt sich die auf dem Herzogplatten-Potential befindliche Streukammer des VLEED-Spinpolarimeters an (s. Abb. 2.3). Zunächst kann das Spektrometer als „normales“ spinintegriert messendes Spektrometer genutzt werden. Dabei werden die Elektronen nach Passieren des Austrittsspalts mit je einem Ablenkplattenpaar in x- und y-Richtung sowie einer Elektronenlinse auf das vorwärtsgerichtete Channeltron(5) fokussiert. Der Silberkristall wird dazu mit einem Manipulator seitlich aus der Streukammer herausgefahren und in die Präparationskammer verbracht ((5) in Abbildung 2.2). In dieser Präparationskammer, die mit einer Sputtergun und einem Fe Verdampferofen ausgestattet ist, kann die Fe(001)-Detektorschicht

Analysator mit VLEED-Spindetektor



1 Probe
2 Halbkugelanalysator (r = 50mm)
3 Streukammer
4 Fe/Ag(001) Detektorschicht
5 Vorwärts-Channeltron
6 Channeltron für reflektierte Elektronen

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Analysators mit VLEED-Spindetektor

präpariert werden. Wenn die Elektronen spinabhängig analysiert werden sollen, muß der Ag-Kristall mit der Fe(001)-Detektorschicht (5) in die Streukammer transferiert und so ausgerichtet werden, dass der (00)-Spot des an der Fe-Oberfläche reflektierten Elektronenstrahls vom Channeltron (6) detektiert wird. Um die Detektorschicht befinden sich zwei Spulenpaare, von denen in Abb. 2.3 nur das vertikale eingezeichnet ist.

2.3.3 Fe(001) VLEED-Spinpolarimeter

Die Spinanalyse beruht darauf, dass das Reflektionsvermögen des remanent magnetisierten Eisenfilms bei Elektronen mit einer geringen kinetischen Energie von $10 - 13eV$ für die Ausrichtung des Spinmoments parallel bzw. antiparallel zur Magnetisierungsrichtung des Fe unterschiedlich ist. Um die Elektronen von der Passenergie auf

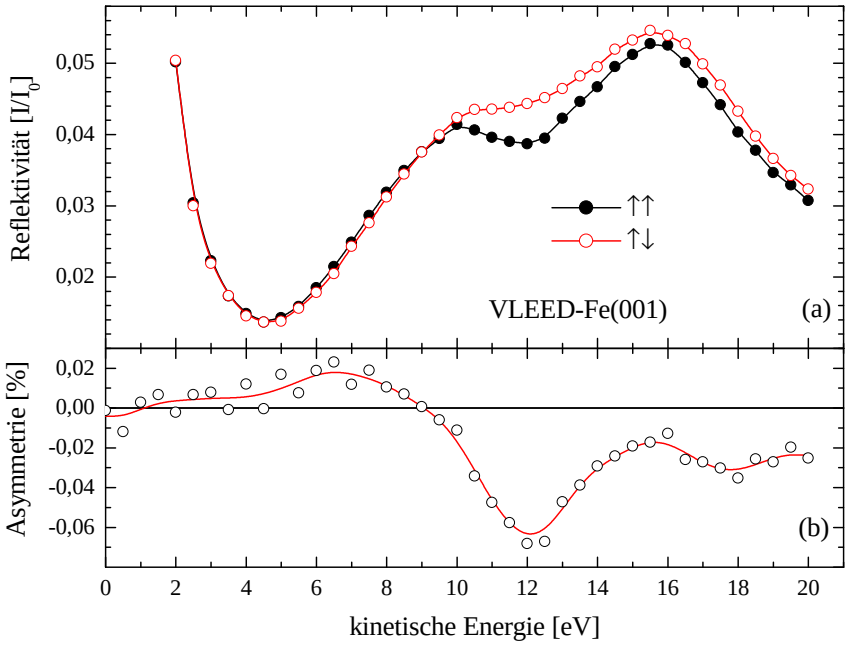


Abbildung 2.4: (a) Reflektivität im (00)-Spot von Fe(001) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen in der Streukammer für parallele(↑↑) und antiparallele(↑↓) Orientierung des Spinmoments und der Magnetisierung. (b) aus (a) resultierende Asymmetrie.

diese Energie zu beschleunigen bzw. zu retardieren, kann die Streukammer auf ein entsprechendes Potential bezüglich der Herzogplatte gelegt werden. Abbildung 2.4 (a) zeigt das Reflexionsspektrum (Spektrum der reflektierten Elektronen bezogen auf das Spektrum der im Vorwärtschanneltron gemessenen Elektronen) für annähernd normale Inzidenz als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen in der Streukammer und die sich daraus ergebende Asymmetrie $A = (I^{\uparrow\uparrow} - I^{\uparrow\downarrow})/(I^{\uparrow\uparrow} + I^{\uparrow\downarrow})$[3]. Bei dieser Messung ist die Spinpolarisation der Valenzelektronen einer magnetisierten, dünnen Fe(110) Schicht bei einer Anregung mit $21.2eV$ (He I) untersucht worden.

Die in Abb. 2.4 erkennbare Struktur ist die Folge einer Bandlücke entlang der $\Gamma - H$-Richtung des bcc Fe [94]. Die Ursache für die Spinabhängigkeit des Reflexionsvermögens liegt an der stark unterschiedlichen Zustandsdichte der unbesetzten Majoritäts- und Minoritätsbänder des Fe. Durch Austauschwechselwirkung ist das Majoritätsband energetisch abgesenkt, so dass dort die Zustandsdichte der Majoritätsspinelektronen dominiert. Damit haben Majoritäts- und Minoritätselektronen eine unterschiedliche Eindringwahrscheinlichkeit und damit auch unterschiedliche Anteile an der Intensität

[3]Die Unterschiede zum in [79] gezeigten Spektrum ergeben sich durch einen veränderten Aufbau und unterschiedliche Spannungssätze der Elektronenoptik, was die Transferfunktion beeinflußt.

des (00)-Reflexes.
Vorangegangene Untersuchungen haben bei diesem Detektortyp eine maximale Asymmetrie A_0 = 0.2 für einen vollständig polarisierten Elektronenstrahl ergeben [35, 44]. Die Effizienz eines Spinpolarimeters wird durch das Produkt aus Reflexionsvermögen I/I_0 und dem Quadrat der Asymmetrie A_0 ("figure of merit") beschrieben. Sie liegt nach [44, 94] bei $3.8 \ldots 5 \cdot 10^{-3}$, ist jedoch bei den in unseren Experimenten verwendeten Fe Schichten leider nur etwa halb so groß gewesen, was ausschließlich auf das schlechte Reflexionsvermögen des Fe Films zurückzuführen ist.
Um die Spinpolarisation möglichst exakt angeben zu können ist die Bestimmung der Asymmetrie der hergestellten Detektorschicht unerlässlich. Eine relativ einfache und schnelle Möglichkeit besteht in der Untersuchung der Sekundärelektronen (SE) eines bekannten Systems wie z.B. bcc Fe. Da die Zählraten für SE extrem hoch sind und gleichzeitig eine sehr deutliche Spinpolarisation meßbar ist, steht auch bei der zu erwartenden Asymmetrie A_0 von ca. 0.25 ein verlässliches Ergebnis innerhalb von Minuten zur Verfügung. Als Beispiel seien hier die Untersuchungen von Kisker *et al.* [47] genannt, bei denen sich für $h\nu = 60eV$ bei bcc Fe für den Energiebereich von E_{kin} = 4 eV aufwärts eine konstante Spinpolarisation von etwa 26% ergeben hat, was der mittleren Spinpolarisation der Valenzelektronen entspricht ($2.1/8 = 0.26$).
Der Abbildung 2.4 zeigt eine solche Messung zur Kontrolle der Asymmetrie. Die Sekundärelektronen einer dünnen Fe(110) Schicht mit 5 eV kinetischer Energie sollten eine Spinpolarisation von etwa 26% besitzen. Bei einer maximalen Asymmetrie von 20% bei vollständig spinpolarisierten Elektronen ergibt sich die in Abbildung 2.4 (b) gezeigte Asymmetrie von bis zu 6%.

Kapitel 3

Grundlagen der Rumpfniveau-Photoemission

3.1 Beschreibung der Photoemission

Die Photoemission beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem die Energie $\hbar\omega$ eines eingestrahlten Photons von einem Elektron absorbiert wird. Bei der Photoionisation eines freien Atoms ergibt sich die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons aus der Differenz der Photonenenergie $\hbar\omega$ und der Bindungsenergie (BE) des Elektrons E_b:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b. \tag{3.1}$$

In der Festkörperphysik wird die Bindungsenergie E_b auf die Fermie-Energie E_F bezogen angegeben, so dass hier noch die ebenfalls auf E_F bezogene Austrittsarbeit Φ des Festkörpers überwunden werden muß. In diesem Fall ist die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b - \Phi. \tag{3.2}$$

Gleichzeitig muß beim Photoemissionsprozess die Impulserhaltung gelten, was bei den Valenzelektronen die Bestimmung der Bandstruktur mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie ermöglicht.

3.1.1 Dreistufenmodell

Beim Festkörper ist die Photoemission ein kohärenter Einstufenprozess, bei dem ein Elektron aus seinem Grundzustand innerhalb des Festkörpers in einen freien Endzustand im Vakuum mit Hilfe eines Photons angeregt wird. Dieser kohärente Prozess wird im Dreistufenmodell der Photoemission in drei inkohärente Teilschritte zerlegt, die anschaulich beschrieben werden können. Eine Beschreibung gibt z.B. [10] oder [42]. Die Teilschritte sind:

1. die Anregung eines Elektrons in einen unbesetzten Zustand im Festkörper durch Absorption eines Photons,

2. der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche und

3. der Übergang des Elektrons durch die Oberfläche ins Vakuum.

Der Gesamtprozess ist dann als Produkt der Einzelprozesse zu verstehen, wobei diese mit charakteristischen physikalischen Phänomenen verknüpft sind. Bei der Absorption eines Photons im Volumen des Festkörpers wird ein Elektron aus seinem Grundzustand in einen unbesetzten Zustand angeregt. Dabei gelten Energie- und Impulserhaltung. Beim anschließenden Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche kommt es zu Streuprozessen, die mit Impulsänderungen und Energieverlusten verbunden sein können. Durch Kaskadenprozesse entstehen Sekundärelektronen und zum Teil auch Augerelektronen. Beim Übergang des Elektrons vom Festkörper ins Vakuum bleibt nur die zur Oberfläche parallele Impulskomponente erhalten. Durch den Potentialsprung an der Oberfläche des Kristalls ändert sich die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche und es tritt Brechung auf. Die Potentialschwelle Φ der untersuchten Proben liegt in der Größenordnung von ca. 5 eV.
Während der Abschnitt 3.1.2 (Einelektronennäherung) die erste Stufe des Modells behandelt und Kapitel 3.2 (Dichroismus in der Rumpfniveau-Photoemission) das Auftreten des Dichroismus dabei zum Thema hat, werden die für diese Arbeit relevanten Konsequenzen aus Teilschritt 2 und 3, wie die Winkelverteilung der Photoelektronen, Auswirkungen auf die spektrale Linienform sowie die Behandlung des Sekundärelektronenuntergrundes in den Abschnitten 3.1.3 (Spektrale Linienform), 3.1.4 (Sekundärelektronenuntergrund) und 3.3 (Photoelektronenbeugung) behandelt.

3.1.2 Einelektronennäherung

Beim Übergang eines Elektrons von einem Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ oder kurz $|i\rangle$ in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$ bzw. $|f\rangle$ unter Absorption eines Photons ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit aus der Störungsrechnung nach Fermi's goldener Regel

$$W \propto |\langle f|\, H'\, |i\rangle|^2\, \delta\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right) \tag{3.3}$$

wobei $|i\rangle$ und $|f\rangle$ Wellenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators sind. M_{if}= $\langle f|\, H'\, |i\rangle$ ist das zum Hamiltonoperator H' gehörige Matrixelement. Ersetzt man den Impulsoperator $\vec{P}$ der Elektronen im ungestörten Hamiltonoperator durch $\vec{P} + (e/c)\vec{A}$, so erhält man den Störoperator H' mit:

$$H' = \frac{e}{2m_e c}\left(\vec{A}\,\vec{P} + \vec{P}\,\vec{A}\right) - e\Phi + \frac{e}{2m_e c^2}\vec{A}\,\vec{A} \tag{3.4}$$

Dabei ist $\vec{A}$ das Vektorpotential und Φ das Skalarpotential der einfallenden Lichtwelle. Durch geringfügige Einschränkungen kann nun der Störoperator deutlich vereinfacht

werden. Sofern nur die Photoemissionsprozesse betrachtet werden bei denen einzelne Photonen beteiligt sind, fällt der Term in $(\vec{A} \cdot \vec{A})$ weg. Das Skalarpotential kann durch Coulomb-Eichung zum Verschwinden gebracht werden. Mit der Vertauschungsrelation $[\vec{A}, \vec{P}] = -i\hbar\nabla\vec{A}$ ergibt sich für H':

$$H' = \frac{e}{2m_e c}\left(2\vec{A}\,\vec{P} + \hbar\nabla \cdot \vec{A}\right) \tag{3.5}$$

Als weitere Vereinfachung wird angenommen, dass $\vec{A}$ dem äußeren Feld entspricht, was aufgrund der Wechselwirkung der Strahlung mit den (quasi-freien) Valenzelektronen und den ionischen Rümpfen nicht korrekt ist, da durch Polarisation auch longitudinale Feldkomponenten induziert werden. Für Energien weit entfernt von Plasmonenanregungsenergien ist diese Annahme jedoch gerechtfertigt, da man lokale Feldkorrekturen durch Inhomogenitäten des Elektronensystems vernachlässigen kann. Letztendlich erhält man für die Wechselwirkung von einem Elektron und dem Vektorpotential $\vec{A}$ den gestörten Hamiltonopoerator H' mit:

$$H' = \frac{e}{m_e c}\vec{A}\,\vec{P}. \tag{3.6}$$

Das Vektorpotential kann dann als $\vec{A} = \hat{\epsilon}A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ geschrieben werden. Aus 3.6 ergibt sich damit

$$|M_{if}|^2 = |\,\langle f|\,\vec{A}\,\vec{P}\,|i\rangle\,|^2 = \hbar^2 A_0^2 |\,\langle f|\,\hat{\epsilon}\,e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}\,|i\rangle\,|^2. \tag{3.7}$$

Die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist sehr viel größer als der Durchmesser des Bereichs, in dem sich das Elektron aufhält, so dass für die Photoemission eines lokalisierten Rumpfelektrons die Dipolnäherung gilt ($e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx 1$). Damit vereinfachen sich die Matrix-Elemente zu:

$$M_{if} = C\,\langle f|\,\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}\,|i\rangle \propto \langle f|\,\vec{E}\vec{r}|i\rangle\,, \tag{3.8}$$

wobei C das Produkt fundamentaler Konstanten und A_0 ist.

Der Grundzustand bei der Photoionisation ist ein atomarer Grundzustand eines N-Elektronen Systems. Beim Festkörper kommt der Einfluß der Umgebung hinzu, so dass der Grundzustand in einem wesentlich komplexeren Mehrteilchen-Modell behandelt werden muß. Bei Systemen mit schwachem Einfluss der Festkörpereigenschaften reicht jedoch oft eine atomare Beschreibung des Anfangszustands durch eine Einteilchen-Wellenfunktion bei Rumpfniveaus aus. Der Endzustand ist ebenfalls durch ein N-Elektronensystem gegeben. Es besteht aus dem (N-1)-Elektronensystem des Ions bzw. Festkörpers mit Rumpfloch und dem Photoelektron, wobei die Kopplung der beiden Systeme normalerweise vernachlässigbar ist, so dass der Endzustand in zwei Teile entkoppelt werden kann [69]:

$$|f\rangle = |\Psi_f^+(N-1); \Phi_f(\vec{k})\rangle. \tag{3.9}$$

Daher können auch zwei Typen von Endzustandseffekten auftreten, die sich entweder aus den Wellenfunktionen des Ions bzw. Festkörpers ($|\Psi_f^+(N-1)\rangle$) oder des Photoelektrons ($|\Phi_f(\vec{k})\rangle$) ergeben. Der erste Typ von Endzustandseffekten ist durch die „Reaktion“ der anderen Elektronen auf den Photoemissionsprozess und das entstandene Rumpfloch geprägt, wie z.B. Abschirmungseffekte durch Valenzelektronen. Die Bindungsenergie des Endzustands hängt dabei von der Coulomb-Energie zwischen Rumpfloch und den Valenzelektronen ab. Dieser Typ von Endzustandseffekten ist verantwortlich für Multiplettaufspaltung und Satelliten.
Der zweite Typ von Endzustandseffekten ergibt sich aufgrund der Streuung der Photoelektronen im Kristall. Die direkte Photoelektronenwelle $|\Phi_f(\vec{k})\rangle$ interferiert mit den gestreuten Elektronenwellen, so dass Modulationen in den Photoemissionsspektren entstehen (vgl. Abschnitt 3.3). Dieser Typ von Endzustandseffekten wird oft in Einelektronen-Näherung betrachtet.

Winkelabhängigkeit der Photoemission

Bei der Photoionisation von freien Atomen werden die Photoelektronen im Allgemeinen nicht isotrop in den Raum emittiert, sondern besitzen eine charakteristische Winkelverteilung. Die Symmetrie dieser Verteilung wird durch die Richtung des elektrischen Feldvektors $\vec{E}$ der einfallenden Strahlung und der Emissionsrichtung der Photoelektronen gegeben. Die Winkelverteilung der Photoelektronen von Atomen ohne zusätzliche (z.B. durch Polarisation) ausgezeichnete Richtung wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ beschrieben. In Dipolnäherung gilt [15] für linear polarisierte Strahlung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi}\left(1 + \beta P_2(\cos\theta)\right) \tag{3.10}$$

und für zirkular polarisierte bzw. unpolarisierte Strahlung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi}\left(1 - \frac{\beta}{2}P_2(\cos\theta)\right) \tag{3.11}$$

wobei $P_2(\cos\theta) = (1/2)(3\cos^2\theta - 1)$ das Legendre-Polynom 2. Ordnung und $\beta = \beta_{nl}$ der Asymmetrieparameter ist. Der Winkel θ ist zwischen der Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung (bzw. der Ausbreitungsrichtung bei unpolarisiertem Licht) und der Ausbreitungsrichtung der Photoelektronen gegeben. Wird bei der experimentellen Geometrie der Winkel $\theta = 54.7^\circ$ („magischer Winkel“) gewählt, wird der differentielle Wirkungsquerschnitt direkt5 proportional zum winkelintegrierten (totalen) Wirkungsquerschnitt σ_{tot}, da $P_2(\cos\theta) = 0$ ist.
Der Asymmetrieparameter β wird durch die Cooper-Zare-Gleichung [15] beschrieben:

$$\beta = \frac{l(l-1)R_{l-1}^2 + (l+1)(l+2)R_{l+1}^2 - 6l(l+1)R_{l+1}R_{l-1}\cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{(2l+1)(lR_{l-1}^2 + (l+1)R_{l+1}^2)} \tag{3.12}$$

Der Wert von β variiert zwischen -1 und 2 und hat für die Anregung eines s-Elektrons $(l = 0)$ den konstanten Wert 2. Bei Drehimpulsen $l > 0$ erfolgt die Anregung (entsprechend der Dipol-Auswahlregel) in zwei Kontinuumszustände mit $(l + 1)$ und $(l - 1)$, die miteinander interferieren.
In der vorliegenden Arbeit wird vornehmlich Photoemission aus p-Niveaus (von Übergangsmetallen) behandelt. Hier hängt der Asymmetrieparameter β also vom Verhältnis der Übergangsmatrixelemente und der Phasendifferenz der s- und d- Elektronenwellen ab. Die Radialmatrixelemente und Phasendifferenzen für typische Photonenenergien ausgewählter Elemente kann man [29] entnehmen. Für Anregungen aus den Fe p-Niveaus erhält man die Werte auch aus [56]. Ein Vergleich der in der Literatur angegebenen Werte zeigt, dass alle diese Größen (R_{l-1}, R_{l+1}, $\Delta\delta$) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen für die Elemente der Übergangsmetalle nahezu gleich sind. Im Anhang A.2 ist R_s, R_p und die Differenz der Phasen der Kontinuumswellenfunktionen $\Delta\delta = (\delta_d - \delta_s)$ zwischen auslaufender s- und d-Elektronenwelle aus [56] für Fe 2p und 3p angegeben.

3.1.3 Spektrale Linienform der Rumpfniveau-Photoemission

Die spektrale Linienform bei der Rumpfniveau-Photoemission bei metallischen Systemen ist durch drei wesentliche Komponenten gegeben:

1. die Lebensdauerverbreiterung Γ und
2. einen Asymmetriefaktor α
3. die instrumentelle Verbreiterung Δ

Die ersten beiden Faktoren sind die Auswirkungen von Mehrelektroneneffekten und der letzte ist durch die Linienbreite der verwendeten Strahlung und die Auflösung des Analysators gegeben.
Betrachtet man zunächst nur die intraatomaren Prozesse, ergibt sich folgendes Bild: Genauso wie sich der dynamische Zustand der übrigen Elektronen und Ionen-Rümpfe über langreichweitige elektrostatische Felder auf das Photoelektron auswirkt, gibt es auch eine Wechselwirkung mit dem primären Lochzustand. Hat das Rumpfloch also nur eine endlich kurze Lebensdauer, trägt das Photoelektron die Information des Endzustands inklusive der Relaxation. Die endliche Lebensdauer des Lochzustands führt dann zu einer Lorentzverbreiterung der Photoemissionslinie mit Halbwerts-Halbbreite (half width at half maximum HWHM) Γ und die δ-Funktion aus Gleichung 3.3 geht in eine Lorentz-Funktion mit intrinsischer Linienbreite Γ_i über:

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rightarrow \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_i}{(E_f - E_i - \hbar\omega)^2 + \Gamma_i^2}. \tag{3.13}$$

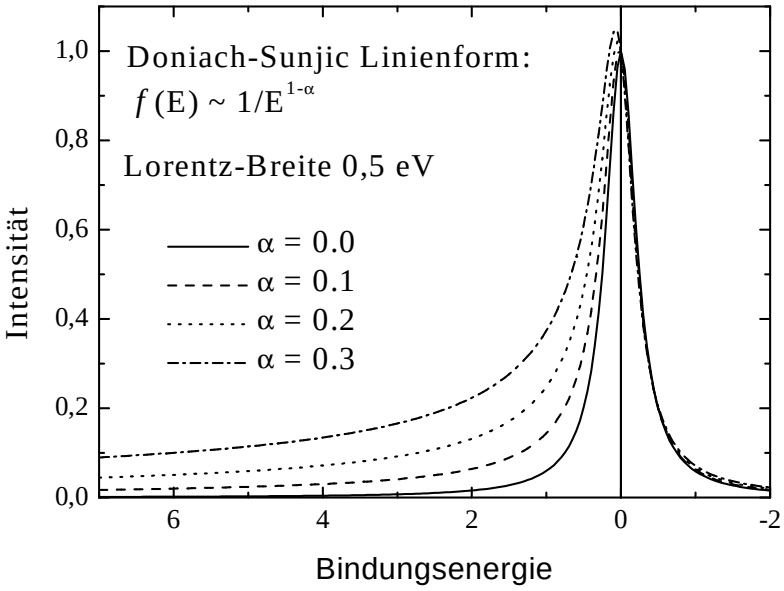


Abbildung 3.1: Doniach-Šunjić Linienform für $\Gamma^* = 0.5eV$ und verschiedene Asymmetrieparameter α.

Die Lebensdauer des Rumpflochs wird im wesentlichen durch Augerzerfall bestimmt. Der konkurrierende Prozess der Röntgenfloureszenz spielt dagegen eine völlig untergeordnete Rolle. Einige der beobachteten Linien sind deutlich stärker verbreitert, wie z.B. die $2p_{1/2}$-Linien gegenüber den $2p_{3/2}$-Linien bei den hier untersuchten Übergangsmetallen, besonders extrem jedoch die Linien der 3p „low-spin"-Zustände bei den Übergangsmetallatomen [101]. Hier öffnen sich neue Relaxationskanäle über Coster-Kronig(CK)- und Super-Coster-Kronig(SCK)-Augerprozesse. Das Besondere an diesen Augerprozessen ist, dass das zweite oder dritte (CK) bzw. zweite und dritte beteiligte Elektron (SCK) aus der gleichen Schale wie das erste Elektron kommt. Diese Augerprozesse treten dann auf, wenn aufgrund einer Aufspaltung (z.B. Spin-Bahn- oder Coulombaufspaltung) ein Niveau deutlich größere Bindungsenergie besitzt als ein anderes Niveau mit gleicher Hauptquantenzahl. In diesem Fall ist die Lebensdauer des entsprechenden Rumpflochs stark reduziert und die gemessene Linie deutlich verbreitert.

Die Photoemission aus lokalisierten Rumpfzuständen zeigt neben der Lebensdauerverbreiterung der Linien sogenannte Satellitenstrukturen. Bei zusätzlichen elektronischen Anregungen unterscheidet man zwischen Shake-up- und Shake-off-Satelliten. Beim Shake-up-Prozess kommt es bei der Photoemission zur Anregung eines weiteres Elektrons in ein höheres Niveau, beim Shake-off-Prozess kommt es sogar zu einer weiteren Ionisation. In beiden Fällen fehlt dem Photoelektron die für diesen zu-

sätzlichen Anregungsprozess benötigte Energie und es entstehen Satelliten im Spektrum. Beim Festkörper und insbesondere bei Metallen ergeben sich noch weitere Anregungsmöglichkeiten. Die Valenzelektronen schirmen das zurückbleibende Rumpfloch ab und reduzieren damit die Energie, die nötig ist, um das Rumpfelektron zu entfernen. Die Wechselwirkung zwischen Rumpfloch und den verbleibenden Elektronen führt zwangsläufig zu der Möglichkeit elektronischer Anregung. Dies kann bei den nahezu freien Leitungselektronen der Metalle zur Anregung von Plasmonen aber auch zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren führen (Wertheim und Citrin in [10]). Neben dem verlustfreien Peak können also Satelliten entstehen, die mit der Anregung eines Plasmons oder mehrerer Plasmonen der Plasmafrequenz ω_p verbunden sind und bei der entsprechend reduzierten kinetischen Energie auftreten.
Bei den Elektron-Loch-Paaren ist die Situation etwas anders. Hier gibt es keine Mindest-Anregungsenergie. Im Prinzip schließt sich der Satellit kontinuierlich an den Peak an. Zudem modifiziert der Einfluß des Rumpfloches auf das Elektronengas in seinem Grundzustand jede Einelektronen-Wellenfunktion. Dies hat zur Folge, dass es kein Überlappen der als Slater-Determinante notierten Gesamtwellenfunktion des Mehrelektronensystems mit und ohne Rumpfloch gibt [3]. Dadurch wird die δ-Funktion zu kleineren kinetischen Energien hin ausgeschmiert und hat mit dem Singularitätsindex α die Form:

$$f(E) = \frac{1}{E^{1-\alpha}} \tag{3.14}$$

Die Größe von α wird durch Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau bestimmt. In der Formel ist jedoch die Lebensdauer des Rumpflochs vernachlässigt. Die spektrale Gesamtfunktion kann man durch Faltung des Ansatzes unendlicher Lebensdauer mit der Lorentzverteilung gewinnen. Es ergibt sich die Linienform nach Doniach und Šunjić [18]:

$$f(E) = \frac{\tilde{\Gamma}(1-\alpha)}{(E^2+\Gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\arctan\left(E/\Gamma\right)\right], \tag{3.15}$$

wobei Γ weiterhin die Lebensdauerverbreiterung ist, und die Gamma-Funktion als $\tilde{\Gamma}$ notiert wird. Abbildung 3.1 zeigt die Spektrale Linienform für $\Gamma^* = 2\Gamma = 0.5eV$[1] und verschiedene Werte von α. Wie man an dieser Abbildung deutlich sehen kann ergeben sich zwei weitere Konsequenzen: Mit zunehmendem α verschiebt sich das Maximum der Struktur zu höheren Bindungsenergien und gleichzeitig nimmt die totale Halbwertsbreite dramatisch zu.
Neben den intrinsischen Effekten, die zu Linienverbreiterung, Entstehung von Satellitenstrukturen, etc. beitragen, gibt es in der Photoemission aus Festkörpern auch die extrinsischen Effekte, die das Photoelektron auf dem Weg zur Festkörperoberfläche erleidet. Dabei kommt es zu Energieverlusten und Impulsänderungen.

[1] Während Γ^* die Halbwertsbreite beschreibt ist mit Γ in den Formeln die Halbwerts-Halbbreite (half width at half maximum) gemeint.

Die instrumentelle Auflösung ist durch die Linienbreite der Lichtquelle bzw. der Auflösung des verwendeten Monochromators und der Energieauflösung des Elektronenspektrometers gegeben. Diese ergibt sich zu:

$$G(E_f - E_i - \hbar\omega) \propto exp\left(-4\,ln2((E_f - E_i - \hbar\omega)/\Delta)^2\right) \tag{3.16}$$

und muß mit dem Spektrum der Linien mit natürlicher Linienbreite gefaltet werden, um das gemessene Spektrum zu erhalten.

3.1.4 Sekundärelektronenuntergrund

Bei den Photoemissionsspektren aus Festkörpern ergibt sich, aufgrund der auftretenden Streuung (vgl. Dreistufenmodell - Kapitel 3.1.1) ein - je nach kinetischer Energie der Photoelektronen, verschieden starker Untergrund. Dieser rührt von Sekundärelektronen her, die von Photoelektronen höherer kinetischer Energie erzeugt werden. Um nun die zu untersuchenden Spektren der primären Photoelektronen von den Sekundärelektronen gleicher kinetischer Energie in der Energieverteilungskurve (EDC) zu trennen, müssen geeignete Algorithmen zur Untergrundkorrektur benutzt werden, da eine experimentelle Trennung bislang nicht möglich ist. Da die meisten der Sekundärelektronen niedrige kinetischen Energien besitzen, liegen die primären Strukturen bei Photoelektronen bis etwa 50 eV kinetischer Energie auf einem hohen, dominierenden Untergrund-Sockel. Hier ist ein linearer oder maximal ein parabelförmiger Untergrundabzug vernünftig. Für höhere kinetische Energien ist der Untergrund vor und nach der Peakstruktur nahezu flach, aber von unterschiedlichem Niveau. Bei niedrigeren kinetischen Energien ist der Untergrund höher, da ja die Photoelektronen im Peak durch inelastische Stöße ihrerseits Sekundärelektronen erzeugen, die geringere kinetische Energien besitzen.
Um die primären spektralen Strukturen zu erhalten, die Aussagen über die exakten Positionen der Niveaus, Lebensdauern, etc. zulassen, braucht man einen stetigen Untergrund. Einen Ansatz bietet das Iterationsverfahren nach Shirley [88]: Dabei wird angenommen, dass die Anzahl der Sekundärelektronen, die von Zuständen geringerer Bindungsenergie als der zu betrachtenden Bindungsenergie herrühren, über den gesamten Bereich der Energieverteilungskurve konstant ist und sich aus der Zählrate bei höheren kinetischen Energien (= konstanter Untergrund U_k) bestimmen läßt. Dieser Untergrund U_k wird daher entfernt. Weiterhin wird bei diesem Verfahren davon ausgegangen, dass der durch den Emissionsprozess erzeugte Untergrund proportional zur gesamten Peakintensität bei niedrigerer Bindungsenergie ist. Der „Shirley-Untergrund“ $U(E_{kin})$ errechnet sich nach Abzug von U_k, indem man für jeden Energiekanal i der Energieverteilungskurve den Untergrund $U(E^i_{kin})$ aus Untergrund U und Gesamtintensität des Spektrums S der nächsten Kanäle wie folgt berechnet:

$$U(E^i_{kin}) \propto A(E^i_{kin}) = \sum_{j=i}^{i_{max}} [S(E^j_{kin}) - U(E^j_{kin})] \tag{3.17}$$

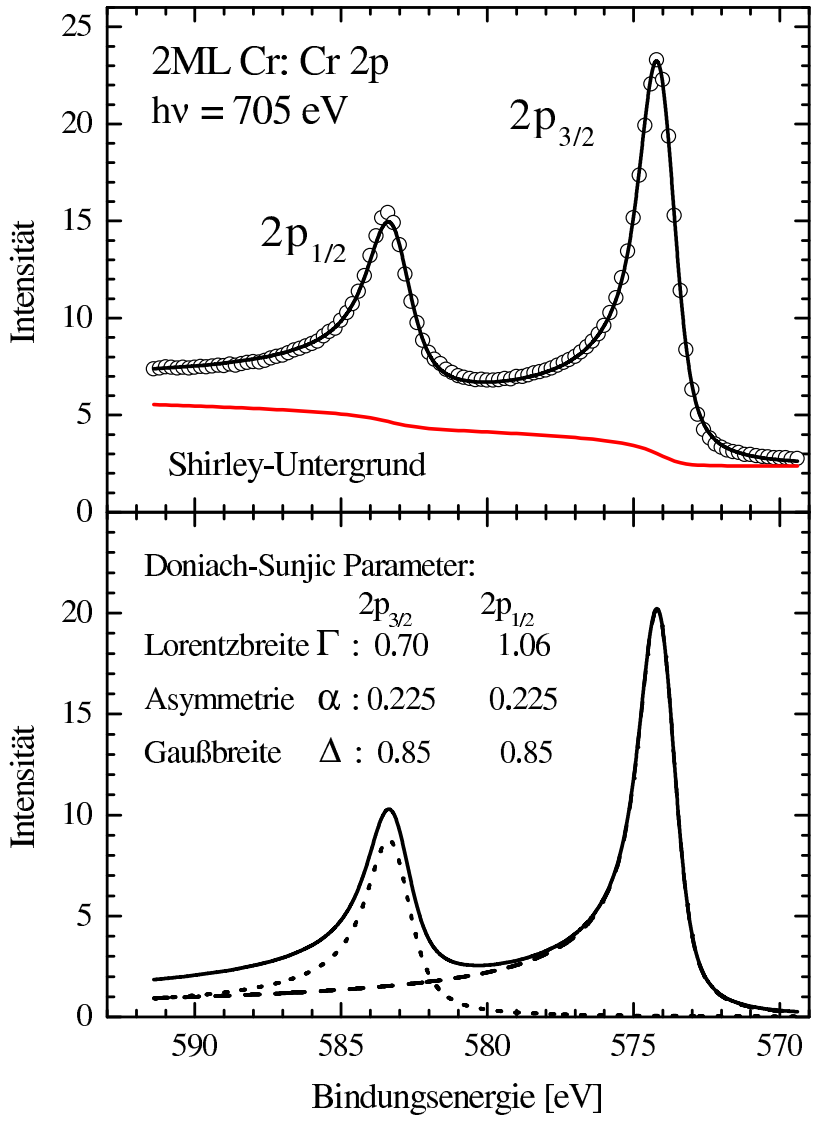


Abbildung 3.2: (a)Cr 2p Spektrum einer 2ML dicken Cr Schicht auf Fe(110). Die offenen Kreise zeigen das gemessene Spektrum. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus dem Fit der $2p_{3/2}$ und der $2p_{1/2}$-Linie mit Doniach-Šunjić Linienform bei den angegebenen Linienbreiten. Der Untergrund wurde hier als Shirley-Untergrund angenommen.(b) Die beiden Linien separat und ihre Summe.

Damit ergibt sich eine Aufintegration der Fläche A des eigentlichen Peaks zum Sekundärelektronenuntergrund. Der dazugehörige Proportionalitätsfaktor Q mit $Q = U(E^i_{kin})/A(E^i_{kin}) \forall\ i$ ergibt sich durch Skalieren des Untergrunds $U(E^{i_{min}}_{kin})$ an die Meßkurve $Z(E^{i_{min}}_{kin})$ bei dem Energiekanal i_{min}. Dieses Verfahren muß solange iterativ durchlaufen werden, bis ein fester Wert Q berechnet ist, der die oben angegebenen Bedingungen erfüllt. Zuguterletzt erhält man damit eine glatte, differenzierbare Kurve, die den stufenartigen Anstieg des (Sekundärelektronen-)Untergrunds aufgrund des (Primäranregungs-)Peaks repräsentiert. Vielfach führt die Anwendung dieses Algorithmus leider nicht zu dem Ziel, den eigentlichen Peak von dem Untergrund eindeutig zu trennen. Dies kann daran liegen, dass ein zu kleiner Bereich vor bzw. nach dem Peak gemessen wurde oder dort bereits weitere primäre Strukturen zu finden sind. Bei den 2p-Spektren der Übergangsmetalle hat man z.B. einen hohen Asymmetrieparameter α (vgl. Kapitel 3.1.3) von ungefähr 0.2 bis 0.3, so dass ein großer Teil der Primärpeak-Intensität gar nicht in der deutlich sichtbaren Struktur, sondern auch in einem weiten Bereich niedrigerer kinetischer Energie ($\hat{=}$ höherer Bindungsenergie) liegt. Dieser Anteil sorgt dafür, dass auch der Sekundärelektronenuntergrund über einen weiten energetischen Bereich ansteigt. Der Unterschied zu einem linear angenommenen Untergrund ist dann nicht mehr so gravierend. Kennt man den Asymmetrieparameter α selbst nicht genau, so empfiehlt es sich mit dem Peak gleichzeitig auch den Untergrund (linear oder quadratisch) anzupassen[2].

3.2 Dichroismus in der Rumpfniveau-Photoemission

Der magnetische Dichroismus in der Rumpfniveau-Photoemission ist der Unterschied der Photoemissionsintensität bei Änderung der Polarisation der Strahlung oder der Magnetisierungsrichtung. Er basiert auf einem komplexen Wechselwirkungsmechanismus, bei dem Magnetisierung, anregende Strahlung und ihre Polarisation, sowie Valenz- und entsprechende Rumpfelektronen mit ihren Spins und Bahndrehimpulsen beteiligt sind. Entscheidend für das Auftreten von Dichroismus ist die Geometrie, die sich aus Polarisation der Strahlung, der Magnetisierungsrichtung und zum Teil auch aus der Emissionsrichtung der detektierten Photoelektronen ergibt. Letzteres gilt insbesondere für die Dichroismusarten, die nur in der winkelaufgelösten Photoemission meßbar sind, wie z.B. dem MLDAD. Die Frage, unter welchen Bedingungen magnetischer Dichroismus auftreten kann, beantwortet Henk [31] mit einer Faustformel des Dichroismus: Wenn für eine gegebene Geometrie eine Komponente der Spinpolarisation der emittierten Photoelektronen auch für den nichtmagnetischen Fall vorhanden ist und diese dann in Richtung der Magnetisierung steht, stellt sich magnetischer Dichroismus ein.

[2] Zu diesem Zweck ist das Fit-Programm *FitXPS* [2] benutzt worden.

Notation	in dieser Arbeit	nach [91, 92]
$Lichthelizität\ bzw.$	$\sigma^+, \sigma^-, (\sigma^0)$	$q = 1, -1, 0$
$lineare\ Polarisation$	*s-pol. p-pol.*	$-$
$Magnetisierung$	M^+, M^-	$M, -M$
$Spin$	$maj. = \uparrow, min. = \downarrow$	$\sigma = \uparrow, \downarrow$
$Spinpolarisation$	$P = \frac{\uparrow - \downarrow}{\uparrow + \downarrow}$	$-$

Tabelle 3.1: Notation von Lichthelizität, Magnetisierung und Spinpolarisation beim magnetischen Dichroismus in der Photoemission.

Um diese Zusammenhänge zu verstehen, sollen hier zunächst die einzelnen Wechselwirkungsmechanismen und die sich daraus ergebenden meßbaren Einzeleffekte diskutiert werden. Dabei werden die Symmetriebetrachtungen von Thole und van der Laan [91, 92] für eine nichtchirale, atomare Geometrie die Grundlage bieten. Tabelle 3.1 gibt eine Liste der möglichen Orientierungen der Strahlungspolarisation, der Magnetisierung und des Photoelektronenspins, die bei den konkreten Messungen des Dichroismus und der Spinpolarisation in den Kapiteln 4 - 6 zum Tragen kommen. Die in dieser Arbeit gewählte Notation der Polarisationen wird dabei der Schreibweise von Thole und van der Laan gegenübergestellt. Bei der Beschreibung der linearen Dichroismen MLDAD und MLD wird die lineare Polarisation der Strahlung, wie bei der Festkörperspektroskopie üblich, in der auf die Oberfläche bezogenen Schreibweise als *p*- bzw. *s*-polarisiert beschrieben.

Fundamentale Spektren

Thole und van der Laan [91] haben zur vollständigen Beschreibung spinaufgelöster Rumpfniveauphotoemissionsspektren magnetisch orientierter Materialien bei Anregung mit polarisierter Strahlung die Verwendung von sechs „fundamentalen“ Spektren vorgeschlagen[3]. Diese Anzahl ergibt sich aus der Anzahl der Einstellmöglichkeiten der Orientierung der drei Polarisationen (Magnetisierung, Polarisation der Strahlung und Spins der Photoelektronen). In dieser Betrachtung werden winkelabhängige Effekte nicht berücksichtigt. Die auftretenden Wechselwirkungen bei einem solchen Photoemissionsprozess sind schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt.

Es zeigt die Drehimpulse der Valenzelektronen L_v und S_v und des Rumpflochs L_c und S_c, d.h. die Drehimpulse der offenen Schalen des Systems[4]. In einem atomaren Modell gibt es dann Austausch-Wechselwirkung zwischen S_v und S_c, Coulomb-

[3] Streng genommen sind es acht fundamentale Spektren [92], wobei zwei der sechs Spektren aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind, die sich in den meßbaren Spektren nicht ohne weiteres trennen lassen.

[4] Da bei der Rumpfniveauphotoemission nur ein einzelnes Rumpfbch entsteht, kann man in diesem Fall auch l_c und s_c notieren.

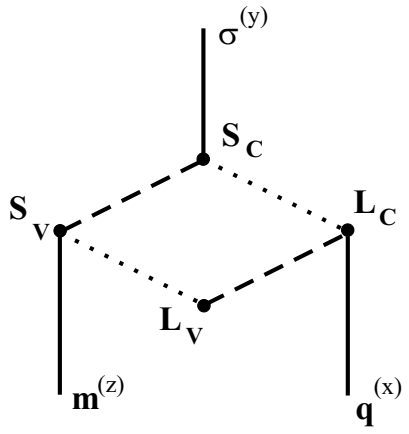


Abbildung 3.3: Schematisches Bild von Dichroismus und Spinpolarisation in der Photoemission aus [92]. Gepunkteten Linien: Spin-Bahn-Wechselwirkung bei Rumpf- und Valenzelektronen. Gestrichelte Linien: Austausch-Wechselwirkung zwischen S_v und S_c und Coulomb-Wechselwirkung zwischen L_v und L_c. Hinzu kommen die Polarisationsgrößen q, m und σ. Während die Strahlungspolarisation q beim Bahndrehimpuls L_c angreift, bestimmt das magnetische Moment m die Polarisation des Spins S_v. Mit der Spinpolarisation der Photoelektronen σ erhält man die direkte Information über die Orientierung von S_c.

Wechselwirkung zwischen L_v und L_c und Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen L und S der jeweiligen Schalen. Welches Wechselwirkungsmodell bei den unterschiedlichen Rumpfniveaus anzuwenden ist (*LS*-, *jj*-, *jK*-Kopplung, etc.), hängt von der Stärke der einzelnen Wechselwirkungen ab. Nun muß noch der Einfluß der von außen vorgegebenen bzw. meßbaren Polarisationsgrößen q, m und σ einbezogen werden. Die Polarisation der anregenden Strahlung (rechts- ($\sigma^+ \hat{=}\ q = 1$) bzw. linkszirkular ($\sigma^- \hat{=}\ q = -1$) oder in z-Richtung[5] ($\sigma^0 \hat{=}\ q = 0$) polarisiert) koppelt an den Bahndrehimpuls L_c. Auf der anderen Seite polarisiert das magnetische Moment m über das Austausch-Feld den Spin S_v der Valenzelektronen des Grundzustands, was zu nichtisotropen Werten von $\langle M^z \rangle$ mit $z = 0, 1, 2$ führt. Die Spinpolarisation σ des Photoelektrons ist durch den Spin S_c des Rumpflochs vorgegeben. Die meßbaren „primitiven“ Spektren $I_{q\sigma}$ werden in der Notation von [91, 92] durch q = 1, 0, -1, d.h. linkszirkular, in z-Richtung und rechtszirkular polarisierte Strahlung und $\sigma = \uparrow$ und $\downarrow$ im Sinne von Majoritäts- und Minoritäts-Spin definiert. Aus Symmetriegründen ergeben sich durch Umkehr der Magnetisierung zunächst keine zusätzlichen Spektren und es gilt $I_{-q-\sigma-M} = I_{q\sigma M}$. Am Ende dieses Abschnitts wird kurz auf die sich zusätzlich ergebenden fundamentalen Spektren bei winkelaufgelöster Messung eingegangen. In Tabelle 3.2 sind die daraus resultierenden fundamentalen Spektren I^{xy} angegeben, wobei x = 0, 1, 2 isotrope, zirkular- und linearpolarisierte Strahlung und y = 0,1 ohne

[5] Die z-Richtung ist durch die Richtung von m bzw. σ gegeben.

	$Zusammensetzung$	I^{xy}	z
isotropes Spektrum	$I_{1\uparrow}(+I_{0\uparrow}) + I_{-1\uparrow} + I_{1\downarrow}(+I_{0\downarrow}) + I_{-1\downarrow}$	I^{00}	0
Austauschpolarisation	$I_{1\uparrow}(+I_{0\uparrow}) + I_{-1\uparrow} - I_{1\downarrow}(-I_{0\downarrow}) - I_{-1\downarrow}$	I^{01}	1
magnet. Zirkulardichroismus	$I_{1\uparrow} - I_{-1\uparrow} + I_{1\downarrow} - I_{-1\downarrow}$	I^{10}	1
Spin-Bahnpolarisation	$I_{1\uparrow} - I_{-1\uparrow} - I_{1\downarrow} + I_{-1\downarrow}$	I^{11}	0,2
(magnet.) Lineardichroismus	$I_{1\uparrow} - 2I_{0\uparrow} + I_{-1\uparrow} + I_{1\downarrow} - 2I_{0\downarrow} + I_{-1\downarrow}$	I^{20}	2
„anisotrope Spinpolarisation“	$I_{1\uparrow} - 2I_{0\uparrow} + I_{-1\uparrow} - I_{1\downarrow} + 2I_{0\downarrow} - I_{-1\downarrow}$	I^{21}	1,3

Tabelle 3.2: Die sechs fundamentalen Photoemissionsspektren I^{xy} aus [91] als Linearkombinationen der meßbaren „primitiven“ spinaufgelösten Spektren. Weitere Erläuterungen siehe Text.

bzw. mit Messung der Spinpolarisation bedeutet.
Das I^{00}-Spektrum ist das isotrope Spektrum. Hier wird weder mit Stahlung einer bevorzugten Polarisation angeregt, noch wird die Spinpolarisation der Photoelektronen detektiert. Bei der Austauschpolarisation (spin spectrum) I^{01} mißt man über die Spinpolarisation der Photoelektronen ($y = 1$) die direkte Orientierung des Rumpflochspins S_c durch den Spin der Valenzelektronen S_v mittels Austauschwechselwirkung. Eine Polarisation des Bahndrehimpulses L_c über die Polarisation der Strahlung und anschließende Spin-Bahnkopplung des Rumpfniveaus L_cS_c, die für eine Orientierung von S_c sorgt, ist dazu nicht notwendig. Daher ist $x = 0$. Wie bei der Austauschpolarisation mißt man auch beim magnetischen Zirkulardichroismus (orbit spectrum) I^{10} ein durch die Orientierung von m ($z = 1$) hervorgerufenes Signal, bei dem die Differenz in der spinunabhängigen Intensität gemessen wird. Die dazu notwendige Kopplung von S_v und L_c ist indirekt: Der Spin der Valenzelektronen S_v koppelt über elektrostatische Wechselwirkung (Coulomb und Austausch) und Spin-Bahnwechselwirkung der beteiligten Schalen an den durch die polarisierte Strahlung orientierten Bahndrehimpuls L_c des Rumpflochs. Die Interpretation der Spin-Bahnpolarisation (spin-orbit spectrum) I^{11} sei hier auf den Fall $z = 0$ reduziert. Bei Anregung eines Rumpfniveaus mit zirkular polarisierter Strahlung erhält man ohne Wechselwirkung mit anderen Niveaus aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung L_cS_c eine Spinpolarisation der Photoelektronen (vgl. Bild 3.3). Man kann auch sagen, dass der Photonenspin über Spin-Bahn-Kopplung an den Elektronenspin σ ankoppelt. Da die Drehimpulse der anderen Schalen nicht beteiligt sind, kann dieser Effekt auch bei nichtmagnetischen Systemen beobachtet werden. Bei dem magnetischen Lineardichroismus (anisotropic spectrum) I^{20} wird die Differenz der Intensitäten der mit parallel und senkrecht linear polarisierter Strahlung ($\| - \perp$) angeregten Photoemission ohne Spinanalyse gemessen. Diese Differenz kann im übrigen sowohl bei Ferro- als auch bei Antiferromagneten gemessen werden, da das magnetische Quadrupolmoment eingeht ($z = 2$). Für Antiferromagneten gilt zwar $\langle M \rangle = 0$, aber $\langle M^2 \rangle - J(J+1)/3 \neq 0$, wenn J bzw. $S > \frac{1}{2}$

	$Zusammensetzung$
isotropes Spektrum	$(I_{\sigma^+M^+} + I_{\sigma^-M^+} + I_{\sigma^+M^-} + I_{\sigma^-M^-})/2$
MCD	$(I_{\sigma^+M^+} - I_{\sigma^-M^+} - I_{\sigma^+M^-} + I_{\sigma^-M^-})/2$
MLDAD	$(I_{\sigma^+M^+} + I_{\sigma^-M^+} - I_{\sigma^+M^-} - I_{\sigma^-M^-})/2$
CDAD	$(I_{\sigma^+M^+} - I_{\sigma^-M^+} - I_{\sigma^-M^-} + I_{\sigma^+M^-})/2$

Tabelle 3.3: Die 4 fundamentalen Spektren eines „kompletten“ MCD Experiments in Photoemission ohne Spinauflösung ($y = 0$).

ist[6] d.h. S_v ist zwar nicht orientiert, aber doch ausgerichtet. Die Kopplung zwischen L_c und S_v wird wie beim magnetischen Zirkulardichroismus über elektrostatische- und Spin-Bahn-Wechselwirkung realisiert. Der Vollständigkeit halber sei hier noch die anisotrope Spinpolarisation (anisotropic spin magnetic spectrum) I[21] erwähnt, obwohl sie in dieser Arbeit nicht behandelt wird. Sie ergibt sich aus der Differenz des Photoelektronenspins für parallel und senkrecht zur Magnetisierungsrichtung linear polarisierte Strahlung ($\| - \perp$)($\uparrow - \downarrow$), wobei hier das magnetische Dipol- bzw. Oktopolmoment eingeht. In Kapitel 4.2 werden darüber hinaus noch zwei weitere fundamentale Spektren diskutiert: der magnetische Lineardichroismus in der Winkelverteilung (MLDAD ($\hat{=}$ LMDAD)) und der Zirkulardichroismus in der Winkelverteilung (CDAD). Wie im Namen der Effekte schon erkennbar, treten sie nur bei winkelaufgelöster Detektion der Photoelektronen auf. Dazu kommt, dass normalerweise noch eine chirale (= „händige“) Geometrie gegeben durch Lichtpolarisation, Magnetisierungsrichtung und Emissionsrichtung der Photoelektronen vorliegen muß, wie man in den Abbildungen zur Geometrie der MLDAD (z.B. 4.1) im folgenden Kapitel sehen kann. So weisen große meßbare CDAD- und MLDAD-Effekte auf eine versteckte Chiralität hin. Abweichend von der oben angegebenen Symmetrie $I_{-q-\sigma-M} = I_{q\sigma M}$ für eine nichtchirale, atomare Geometrie kann es durch Photoelektronenbeugung zu einem Auftreten dieser Effekte kommen [75]. Die Dichroismus-Spektren ergeben sich aus den in Tabelle 3.3 angegebenen Differenzen: der MLDAD aus der Magnetisierungsumkehr über beide Helizitäten gemittelt und der CDAD bei Umkehr der Helizität und Mittelung über die Magnetisierung. Beim MCD geht damit nur die Differenz ein, bei dem eine Umkehr von Lichtheliziät und Magnetisierung ein identisches Signal ergeben.

Differenz und Asymmetrie

Neben der Definition des Dichroismus als Differenz von Intensitäten für zwei entgegengesetzt orientierte remanente Magnetisierungen in der Form $I_{M^+} - I_{M^-}$ bei fester

[6] Ob nun J oder S einzusetzen ist, hängt davon ab, ob die 2. Hundsche Regel für das System von Belang ist, oder nicht (vgl. Kapitel 1.1.2).

Polarisation der Strahlung wird der Dichroismus oft auch als Asymmetrie

$$A(I) = \frac{I_{M^+} - I_{M^-}}{I_{M^+} - I_{M^-}} \tag{3.18}$$

definiert, die zusätzlich auf die Gesamtintensität bezogen ist. Beim Vergleich der Festkörperspektren mit Spektren, die an freien Atomen gemessenen wurden oder mit Berechnungen (z.B. Hartree-Fock Rechnungen) bietet sich die Differenzdarstellung an. Hier gibt es im Gegensatz zum Festkörperspektrum kaum Untergrund auf den normiert werden kann. Beim magnetischen Zirkulardichroismus kann man, völlig analog, die Asymmetrie statt durch Ummagnetisieren auch durch Umkehren der Lichthelizität erreichen. Die Asymmetrie wird dann als

$$A(I) = \frac{I_{\sigma^+M^+} - I_{\sigma^-M^+} - I_{\sigma^+M^-} + I_{\sigma^-M^-}}{I_{\sigma^+M^+} + I_{\sigma^-M^+} + I_{\sigma^+M^-} + I_{\sigma^-M^-}} \tag{3.19}$$

definiert, wobei σ^+ und σ^- rechts- bzw. linkszirkular polarisiertes Licht repräsentiert. Treten keine zusätzlichen Effekte wie MLDAD oder CDAD auf (s. oben), so genügt es, die Magnetisierung oder die Helizität umzukehren. Auf gleiche Weise läßt sich die Spinpolarisation der Photoelektronen definieren. Sie ergibt sich aus einer Vorzugsrichtung des Elektronenspins bezüglich einer vorgegebenen Quantisierungsachse. Beim magnetischen Dichroismus ist diese durch die Magnetisierungsachse gegeben. Da jedoch auch Spinpolarisation ohne Magnetisierung möglich ist, z.B. durch Spin-Bahnpolarisation, kann die Quantisierungsachse auch fest im Raum stehen und von der experimentellen Geometrie vorgegeben sein.

Modelle zur Beschreibung des Dichroismus

Zur Beschreibung der Spektren selbst, als auch der Beschreibung des Dichroismus, werden in der Literatur zwei konkurrierende Modelle herangezogen. In dem einen Modell ergibt sich eine Multiplettaufspaltung im Endzustand durch die Kopplung der unvollständig gefüllter Schalen (Endzustandsmodell)[58, 67, 68, 98, 105]. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Beobachtung von Photoemission aus 2p-Niveaus der Übergangsmetalle. Hier koppelt also das durch die Photoemission entstandene p-Rumpfloch mit den Valenzelektronen, d.h. insbesondere mit den 3d-Elektronen, die die magnetischen Eigenschaften bestimmen. Eine alternative Beschreibung der experimentell gewonnenen Ergebnisse liefert ein Einelektronen-Grundzustandsmodell [55, 57, 66, 31]: Hier findet eine Aufspaltung der $j = 3/2$ - und $j = 1/2$ -Niveaus in ihre m_j -Unterniveaus durch ein Spinfeld bereits im Anfangszustand statt. Es ergibt sich eine Aufspaltung ähnlich der des Zeemann-Effekts, nur wird hier das magnetische Feld durch die ausgerichteten Spins der 3d-Elektronen einer remanent magnetisierten Probe gegeben. In diesem Modell wird der Einfluß der Magnetisierung auf die direkte Wechselwirkung zwischen Valenzelektronenspin S_v und Spin des Rumpflochs S_c (Austausch-Wechselwirkung) reduziert. Dies erscheint bei den Übergangsmetallen sinnvoll, da Spin- und Bahndrehimpuls der Valenzelektronen nicht wie beim

Atom koppeln (vgl. Bild 3.3). Damit spielt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen L_v und L_c eine untergeordnete Rolle.
Ist in diesem Modell die Spin-Bahnwechselwirkung des Rumpflochs sehr klein gegenüber dem Einfluß des Spinfeldes, so wird die Aufspaltung durch *LS*-Kopplung adäquat beschrieben. Hier tritt eine zusätzliche Aufspaltung des „low-spin-“ bzw. „high-spin-“Zustands aufgrund der relativ schwachen Spin-Bahn-Wechselwirkung des Rumpflochs auf. In dem angegebenen Modell ergibt sich der Übergang vom *jj*- zum *LS*-Kopplungsschema bei entsprechender Wahl der Parameter (ζ und ξ - vgl. Abschnitt 3.2.1). Bei den einfachen Endzustandsmodellen betrachtet man nur die Fälle, bei denen entweder die Spin-Bahn-Wechselwirkung oder die Coulomb- und Austauschwechselwirkung dominant sind. Intermediäre Kopplung muß hier mit numerischen Methoden wie dem Hartree-Fock-Verfahren behandelt werden.

3.2.1 Einelektronenmodell

In diesem Teil wird ein einfaches Einelektronenmodell eingeführt, dass den magnetischen Dichroismus der Rumpfniveau-Photoemission beschreibt. Es basiert auf den Arbeiten von Ebert [21, 22], Cherepkov [13] und van der Laan [55]. Dieses Modell dient zur Beschreibung itineranter ferromagnetischer Systeme, bei denen Mehrelektroneneffekte nicht zum Tragen kommen. Eine leicht zugängliche Beschreibung geben Henk *et al.* [31] in einer Arbeit, die zusätzlich noch die Auswirkungen der Photoelektronenbeugung aufzeigt. Daher ist hier die Notation aus [31] mit einer Ausnahme weitgehend übernommen: Da der Spin-Bahnparameter sowohl im Grundzustandsmodell als auch im Endzustandsmodell sehr oft mit ζ (ζ_{2p}, ζ_{3p}) bezeichnet wird, habe auch ich diese Notation einheitlich in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 gewählt.
Zur Beschreibung einer inneren Schale mit Bahndrehimpuls l finden in diesem Modell nur die Terme Beachtung, die zu einer energetischen Aufspaltung führen. Dazu wird der auf die wesentlichen Terme reduzierte Hamiltonoperator

$$H = \zeta \vec{l} \cdot \vec{\sigma} + \xi \vec{\sigma_z} \tag{3.20}$$

eingeführt. Der erste Term entspricht der Spin-Bahn-Kopplung des Rumpfniveaus und hat die Stärke ζ; der zweite Term entspricht einem homogenen Spinfeld $H_s = \xi \vec{\sigma_z}$ entlang der Quantisierungsachse. Dieses Spinfeld wird durch das Moment $\vec{M}$ der Valenzelektronen hervorgerufen. Da der Photoemissionsprozess in diesem Modell keinen Einfluss auf die Valenzelektronen hat, sind dies die magnetischen Momente des Grundzustands [55][7] Terme, die die Lage des Rumpfniveaus bestimmen, oder diese Lage nur verschieben, werden hier nicht berücksichtigt. Die Pauli-Zentralfeldspinoren (Central Field Spinors CFS) lauten damit:

$$\Psi_{\kappa\mu}(\vec{r}) = R_l(r)\chi_{\kappa\mu}(\hat{r}). \tag{3.21}$$

[7] Daher wird dieses Modell bei Henk *et al.* [31] auch als Einelektronen-Grundzustandsmodell bezeichnet.

Dabei ist R_l der Radialanteil und $\chi_{\kappa\mu}$ eine relativistische Spin-Bahn-Funktion. Die Quantenzahlen κ und μ ergeben sich aus $\kappa = -j - \frac{1}{2}$ und $\mu \equiv m_j$. Die Eigenfunktion $\Phi_{\kappa\mu}$ der Hamiltonfunktion kann dann als Linearkombination der Pauli Zentralfeld-Spinoren geschrieben werden:

$$\Phi_{\kappa\mu} = c^{(+)}_{\kappa\mu}\Psi_{\kappa\mu} + c^{(-)}_{\kappa\mu}\Psi_{-\kappa-1,\mu}. \tag{3.22}$$

Für die $\kappa = -l-1$ $(j = l + \frac{1}{2})$ und $\mu = \pm(l + \frac{1}{2})$-Niveaus sind die Eigenenergien

$$E_{-l-1,\pm(l+1/2)} = l\zeta \pm \xi. \tag{3.23}$$

Die Aufspaltung dieser Niveaus skaliert somit direkt mit dem Austauschparameter ξ. Für die anderen Fälle ergeben sich mit $S_\kappa = \kappa/\left|\kappa\right|$ die Eigenenergien zu

$$E_{\kappa\mu} = -\frac{1}{2}\left[\zeta + S_\kappa\sqrt{4\xi(2\mu\zeta + \xi) + \zeta^2(2l+1)^2}\right]. \tag{3.24}$$

In Abbildung 3.4 sind die sich daraus ergebenden Energien (in Einheiten des Spin-Bahnparameters ζ) für die Unterniveaus der $(l = 1)$-Rumpfelektronen (p-Niveaus) dargestellt. Die Abbildung ist ganz analog zur Fig. 5 in [55] und ergibt sich aus den Gleichungen 3.23 und 3.24. Ohne Spinfeld $(H_s = 0)$ spaltet das Rumpfniveau in einen $2p_{3/2}$- und einen $2p_{1/2}$-Niveau mit einer relativen Bindungsenergie von $\frac{1}{2}\,\zeta$ bzw. $-\zeta$ auf [8]. Für einen gegenüber dem Spin-Bahnpararameter vergleichsweise kleinen Austauschparameter $(\xi/\zeta \ll 1)$ spaltet sowohl das $j = \frac{3}{2}$ als auch das $j = \frac{1}{2}$ -Niveau in $2j + 1$ Unterniveaus, deren energetischer Abstand $\xi/3$ beträgt. Ein Umkehren der Magnetisierung, d.h. ein Vorzeichenwechsel von ξ läßt $E_{\kappa\mu}$ nach $E_{\kappa,-\mu}$ übergehen. Beim anderen Extrem $(\zeta = 0)$, wenn es keine Spin-Bahnaufspaltung gibt, spaltet das Spinfeld das ${}^2P$ -Niveau (wie wir später sehen werden) in einen reinen spin-up und einen reinen spin-down Zustand, die um den Faktor ξ energetisch getrennt sind. Ist eine Spin-Bahnaufspaltung vorhanden aber verhältnismäßig klein $\xi/\zeta \gg 1$ werden diese beiden Zustände in drei Unterniveaus mit einem energetischen Abstand von $\zeta/2$ aufgespalten. Oft werden reduzierte Energien $\tilde{E}_{\kappa\mu} = E_{\kappa\mu}/(\zeta + \xi)$ eingeführt (z.B. bei Henk *et al.* [31]), die in den beiden Grenzfällen den Einfluß der untergeordneten Wechselwirkung als Störung der dominierenden Kopplung zeigt.
Die Aufspaltung (ähnlich der Zeemann-Aufspaltung) haben Ebert et al. [21, 22] im Rahmen einer relativistischen Kalkulation der elektronischen Bandstruktur magnetisierter Übergangsmetalle mit Hilfe eines Spin-Dichte-Formalismus berechnet. Van der Laan [55] setzt die Aufspaltung der Unterniveaus $m_j = -3/2$ und $m_j = +3/2$ des $j = 3/2$ der p-Niveaus aus [21] gleich dem Spinfeld H_s. Tabelle 3.4 gibt einen Überblick, welche Austausch- und Spin-Bahn-Parameter sich aus den Rechnungen und der Interpretation der gemessenen Spektren ergeben. Für das Ni 2p zeigen [57, 58], dass das Einelektronenmodell hier vollständig versagt. Beim Ni 3p ergibt sich erst durch den Einfluß von Streuung der Photoelektronen eine mehr oder weniger sinnvolle Angabe der Parameter für die intraatomaren Effekte.

[8] Betrachtet man nur die 2p Schale, so kann man auch ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ notieren.

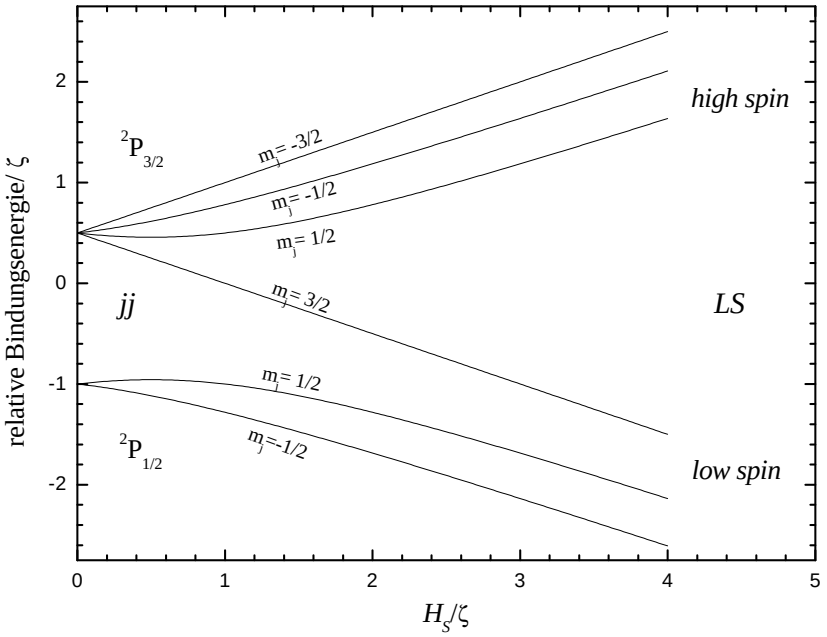


Abbildung 3.4: Die relativen Bindungsenergien der einzelnen Unterniveaus in Einheiten der Spin-Bahn-Aufspaltung ζ in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Austauschfeld zu Spin-Bahn-Parameter H_S/ζ.

		Fe			Co		Ni	
		$exp.1$	$exp.2$	$theo.$	$exp.$	$theo.$	$exp.$	$theo.$
$2p$	ζ	8.67	8.4	$8.2-8.3$	9.93	9.75	–	11.63
	ξ	1.2	1	$0.8-0.98$	0.75	–	–	(0.31)
	ξ/ζ	0.138	0.12	$0.10-0.12$	0.076	–	–	(0.027)
		[66]	$hier$	[21, 55]	$hier$	[60]		[57]
$3p$	ζ	0.87	0.94	0.95	0.9?	–	1.47	1.25
	ξ	1.17	0.99	1.3	1.3	–	0.78	0.25
	ξ/ζ	1.35	1.05	1.37	1.44	–	0.53	0.20
	x	0.56*	0.51	(0.42)	0.59	–	0.65	0.83
		[31]	[36], $hier$	[21, 55]	$hier$		[31]	[31]

Tabelle 3.4: Theoretisch und experimentell ermittelte Spin-Bahn-Parameter ζ und Austausch-Parameter ξ (in eV) für 2p- und 3p-Rumpfniveaus der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni. Für das 2p-Niveau gilt mit $\zeta \gg \xi : x \simeq 1$. Die in Klammern gesetzten Werte sind aus den in den Referenzen angegebenen Energieaufspaltungen extrahiert.

j	m_j	jj	$\langle m_l \rangle$	$\langle \sigma_z \rangle$	LS
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\lvert Y_1^{-1} \downarrow\rangle$	-1	$1\downarrow$	$(-1)\downarrow$
	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\lvert Y_1^{0} \downarrow\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\lvert Y_1^{-1} \uparrow\rangle$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\downarrow$	$0\downarrow$
	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}\lvert Y_1^{1} \downarrow\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\lvert Y_1^{0} \uparrow\rangle$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}\uparrow$	$1\downarrow$
	$\frac{3}{2}$	$\lvert Y_1^{1} \uparrow\rangle$	1	$1\uparrow$	$1\uparrow$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\lvert Y_1^{1} \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\lvert Y_1^{0} \uparrow\rangle$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\downarrow$	$0\uparrow$
	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}\lvert Y_1^{0} \downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\lvert Y_1^{-1} \uparrow\rangle$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}\uparrow$	$(-1)\uparrow$

Tabelle 3.5: Links: Die $|j,\ m_j\rangle$ Spin-Bahn-Zustände eines p-Rumpfniveaus als Linearkombination von $|l\, m_l\rangle\ |s\, m_s\rangle$ im Grenzfall der *jj*-Kopplung. Zusätzlich sind die Erwartungswerte $\langle m_l \rangle$ und $\langle \sigma_z \rangle$ angegeben. Rechts: Die Situation für *LS*-Kopplung.

Konsequenzen im Bereich der *jj*-Kopplung von p-Niveaus

Die $|j,\ m_j\rangle$ Spin-Bahn-Zustände eines p-Rumpfniveaus sind im Grenzfall der *jj*-Kopplung die geeigneten Basis-Zustände und können der Tabelle 3.5 entnommen werden. Durch das Spinfeld H_s in Gleichung 3.20 wird die Rotationssymmetrie gebrochen und die *j = 3/2* und *j = 1/2* Niveaus mischen, was sich in den Außerdiagonal-Elementen der Hamiltonfunktion in Gleichung 3.25 zeigt [66]. Die Rotationssymmetrie um die Magnetisierungsachse ist auch weiterhin gegeben, so dass m_j als Quantenzahl erhalten bleibt.

$$\mathbf{H} = \frac{1}{6}\begin{pmatrix} 3\zeta+3\xi & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\zeta+\xi & 0 & 0 & 0 & \sqrt{8}\xi \\ 0 & 0 & 3\zeta-\xi & 0 & \sqrt{8}\xi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3\zeta-3\xi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{8}\xi & 0 & -6\zeta+\xi & 0 \\ 0 & \sqrt{8}\xi & 0 & 0 & 0 & -6\zeta-\xi \end{pmatrix} \tag{3.25}$$

Intermediäre Kopplung

Für die 3p-Niveaus der Übergangsmetalle kann die Kopplung nicht einheitlich interpretiert werden. Im Gegensatz zum 2p-Niveau, wo der Einfluß der Austauschaufspaltung als kleine Störung im *jj*-Kopplungsmodell gesehen werden kann, gibt es nun auch deutliche Wechselwirkung zwischen den μ- ($\equiv m_j$ -)Unterniveaus des $j = 1/2$ und $j = 3/2$ Niveaus, wenn man j hier überhaupt noch als sinnvolle Quantenzahlen gebrauchen kann. Beim 3p-Niveau ist der Spin-Bahn-Parameter etwa eine Größenordnung kleiner als beim 2p und damit von gleicher Größe wie der Austauschparameter

(vgl. Tabelle 3.4), so dass für Metalle mit größerem Austauschparameter wie etwa Fe und Co eine intermediäre Kopplung zur Beschreibung der Energieaufspaltung herangezogen werden muß. In Bild 3.4 entspricht das einer Energieaufspaltung bei H_s/ζ in der Größenordnung von 1. In den meisten Fällen wird diese Situation in einem von Spin-Bahn-Wechselwirkung dominiertem Bild beschrieben und die Bezeichnungen *j = 3/2* und *j = 1/2* beibehalten [55]. An dieser Stelle sei schon einmal darauf hingewiesen, dass die im Endzustandsmodell diskutierten 3p-Spektren freier Übergangsmetallatome von der Coulombwechselwirkung dominiert werden und daher reine *LS*-Kopplung zur Beschreibung ausreicht (vgl. Kap. 3.2.2).

Photoelektronenzustände und Dipoloperator

Bei Magnetisierung entlang der z-Achse und Lichtausbreitung innerhalb der (xz)-Ebene kann man die Geometrie wie in Abbildung 3.5 beschreiben. Die Ausbreitung der Photoelektronen ist in Richtung des Wellenvektors $\vec{k}$, mit

$$\vec{k} = k[sin\theta_k(\vec{e}_x \sin\phi_k + \vec{e}_y \sin\phi_k) + \vec{e}_z \cos\theta_k]. \tag{3.26}$$

Der Polarwinkel θ_k und der Azimuth ϕ_k definieren die Detektionsrichtung. Die z-Achse ist dabei durch die Magnetisierungsrichtung gegeben (vgl. Abbildung 3.5).

Bei Lichtausbreitung in der (xz)-Ebene $(\phi_q = 0)$ genügen die folgenden 3 Parameter zur Beschreibung der anregenden Strahlung:
Polarwinkel θ_q, Elliptizität α des Feldes und die Phase δ zwischen den Partialwellen $E_\parallel$ und $E_\perp$.
Linear (zirkular) polarisiertes Licht wird charakterisiert durch $\delta = 0$ und $\alpha = 0, \frac{\pi}{2}$ ($\delta = \pm\frac{\pi}{2}$ und $\alpha = \frac{\pi}{4}$). Mit der Definition

$$E_\pm = \frac{E}{\sqrt{2}}(\cos\theta_q \cos\alpha e^{i\delta} \mp i \sin\alpha) \tag{3.27}$$

$$E_0 = -E \sin\theta_q \cos\alpha e^{i\delta} \tag{3.28}$$

lautet der Dipoloperator T_ϵ:

$$\vec{E} \cdot \vec{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r \left(-E_+ Y_1^1(\hat{r}) + E_0 Y_1^0(\hat{r}) + E_- Y_1^{-1}(\hat{r})\right). \tag{3.29}$$

Die zugehörige Geometrie ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Dichtematrix der Photoelektronen mit Anfangszustand $\Psi_{\kappa\mu}$ hat die Elemente $\rho_{\kappa\mu\sigma'} = M_{\kappa\mu\sigma}(M_{\kappa\mu\sigma'})^*$, wobei mit Spin $\sigma = \pm 1$ für die Übergangsmatrixelemente die Beziehung $M_{\kappa\mu\sigma} = \langle\Psi_\sigma|\vec{E} \cdot \vec{r}|\Psi_{\kappa\mu}\rangle$ gilt. Die Intensität ist $I_{\kappa\mu} = sp(\rho_{\kappa\mu})$ und die Spinpolarisation der Elektronen $\vec{P}_{\kappa\mu} = sp(\vec{\sigma}\rho_{\kappa\mu})/I_{\kappa\mu}$. Dabei ist $\vec{\sigma}$ der Vektor der

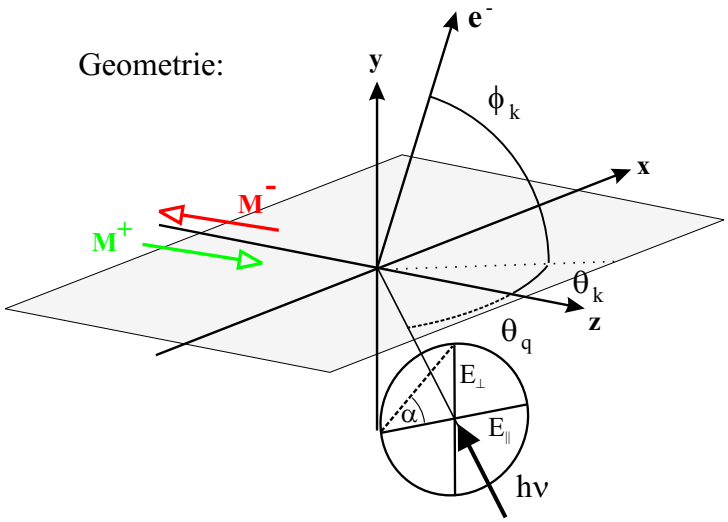


Abbildung 3.5: Beschreibung der Geometrie: Im Ursprung des Koordinatensystems befindet sich das Atom mit in z-Richtung orientiertem oder ausgerichtetem magnetischen Moment. Strahlung mit $h\nu$ wird aus beliebiger Richtung innerhalb der (xz)-Ebene eingestrahlt. Der elektrische Feldvektor wird in eine parallele und eine senkrechte Komponente (mit Phasenwinkel δ) aufgeteilt. Die Detektionsrichtung der Photoelektronen (e^-) ist frei wählbar.

Pauli-Matrizen [31].
Mit der Wellenfunktion $|\Psi_{k\sigma}\rangle$ des Photoelektrons mit Wellenvektor $\vec{k}$ und Spin σ und der Wellenfunktion $|\Psi_{core}\rangle$ (hier $|\Psi_{\kappa\mu}\rangle$) des Rumpfelektrons im Anfangszustand wird die Intensität durch

$$I^{\epsilon}_{k\sigma} = \left|\left\langle \Psi_{k\sigma}|\vec{E}\cdot\vec{r}|\Psi_{\kappa\mu}\right\rangle\right|^2 \delta(E_b - E_{kin} - \hbar\omega) \tag{3.30}$$

gegeben [66]. Henk et al. haben ein Computerprogramm erstellt (pe.core: siehe Ref. 68 in [31]), mit dessen Hilfe man die Energieaufspaltung, die Intensitäten und Spinpolarisationen für die (j, m_j)-Unterniveaus bei gegebenen Werten für l, ζ, ξ, θ_k, ϕ_k, θ_q, δ, α, R_{l-1}, R_{l+1} und $\Delta\delta = \delta_{l-1} - \delta_{l+1}$ berechnen kann. Die entsprechenden Größen und Zusammenhänge sind in diesem Kapitel eingeführt worden. Sie entsprechen den in [31] verwendeten Größen bis auf kleine Abweichungen in der Nomenklatur. Das Programm ist bei der Diskussion der Ergebnisse im Einteilchenbild in Kapitel 4 zum Einsatz gekommen.

Resultate

Nach [58] ist der magnetische Dichroismus (MLDAD und MCD als Differenz bzw. das I^{10}-Spektrum) proportional zu den Werten von $\langle m_l\rangle$. Im Bereich der *jj*-Kopplung

(ζ » ξ) gelten folgende Vereinfachungen: Die Energieaufspaltung zwischen den m_j-Unterniveaus ist für j = 3/2, 1/2 jeweils $\xi/3$. Die Ummagnetisierung ändert hier nicht die Intensität der Niveaus, sondern vertauscht die energetische Position der $|j; m_j\rangle$ und $|j; -m_j\rangle$ Eigenzustände. Damit kann man den Dichroismus aus der Differenz $I_{|j;m_j\rangle}$ - $I_{|j;-m_j\rangle}$ für eine feste Magnetisierungsrichtung bestimmen.
Für das $2p_{3/2}$-Niveau der Übergangsmetalle ergibt sich damit ein Dichroismus-Muster von $-3\Delta : -1\Delta : 1\Delta : 3\Delta$ und für das $2p_{1/2}$-Niveau von $2\Delta : -2\Delta$, wie man Tabelle 3.5 entnehmen kann. Die Intensitätsdifferenz Δ ergibt sich dabei aus der Differenz $I_{|3/2;1/2\rangle}$ - $I_{|3/2;-1/2\rangle}$. Dieses Verhältnis innerhalb des Spektrums ist unabhängig von der Messgeometrie und der verwendeten Photonenenergie.
Die Austauschpolarisation bzw. das I^{01}-Spektrum ergibt sich dann aus $\langle\sigma_z\rangle$ zu $-3\Delta : -1\Delta : 1\Delta : 3\Delta$ ($2p_{3/2}$) und $-1\Delta : 1\Delta$ ($2p_{1/2}$). Die Spin-Bahn-induzierte Spinpolarisation bzw. das I^{11}-Spektrum ergibt eine Aufspaltung nach *j = 3/2* und *j = 1/2*. Während das *j = 3/2*-Niveau eine (über alle m_j-Unterniveaus konstante) Spinpolarisation in die eine durch das $\vec{q}$ des Photons vorgegebene Richtung hat, hat das *j = 1/2*-Niveau eine Spinpolarisation in die entgegengesetzte Richtung doppelter Größe. Da das Intensitätsverhältnis $I_{3/2}$:$I_{1/2}$ = 2:1 ist, ist $I^{11}_{j=3/2}$ = - $I^{11}_{j=1/2}$.
Daraus folgt der Zusammenhang zwischen Dichroismus und austauschinduzierter Polarisation der Photoelektronen in diesem Modell. Für innere Schalen, wie z.B. das 2p-Niveau der Übergangsmetalle, gilt *jj*-Kopplung und mit Tabelle 3.5 :

$$\langle m_l\rangle = 2\,\langle l\cdot s\rangle\,\langle\sigma_z\rangle\,, \tag{3.31}$$

mit der Spin-Bahn-induzierten Spinpolarisation $\langle l\cdot s\rangle = 1/2$ für das $2p_{3/2}$-Niveau und $\langle l\cdot s\rangle = -1$ für das $2p_{1/2}$-Niveau. Die Größe der Spinpolarisations- und Dichroismus-Effekte hängt dann noch von der Photonenenergie (über die Übergangsmatrixelemente), vom Spinfeld bzw. dem magnetischen Moment der Probe (über die Aufspaltung der Unterniveaus) und von der Geometrie ab. Das Wissen um die Zusammenhänge zwischen Austauschpolarisation und Dichroismus ist sehr wichtig, da man damit aus den meßtechnisch weit weniger aufwendigen Dichroismusmessungen Rückschlüsse auf die Spinpolarisation der Rumpfniveaus ziehen kann.

Magnetischer Dichroismus in der Winkelverteilung

Den magnetischen Dichroismus in der Photoemission kann man sowohl mit zirkularer Strahlung MCD(AD) als auch mit linear polarisierter Strahlung MLDAD beobachten. Bei zirkular polarisierter Strahlung ergibt sich der Dichroismus bei Ummagnetisierung oder Helizitätswechsel in der Winkelauflösung nach [66] zu:

$$\Delta_{MCDAD} = \frac{1}{3}\left(3R_d^2 sin^2\theta_k - R_s^2 - R_d^2 - R_s R_d(3cos^2\theta_k - 1)\cos\Delta\delta\right) \tag{3.32}$$

Die Geometrie des Experiments (gegeben durch: $\theta_q, \theta_k, \phi_k$) bestimmt die Kopplung der Magnetisierung der Probe $\vec{M}$ und der Lichthelizität $\vec{\sigma}$. Die Dipolmatrix (gegeben

durch: $R_s, R_l, \Delta\delta$) die durch die zirkularpolarisierte Anregung induzierte (Spin-Bahn-)Spinpolarisation. MCDAD bei Ummagnetisierung und bei Helizitätswechsel entsprechen jedoch nur dann einander, wenn die Polarisation der anregenden Strahlung und die Magnetisierungsrichtung so angeordnet sind, dass keine Magnetisierungskomponente den magnetischen Lineardichroismus in der Winkelauflösung (MLDAD) entstehen lässt.
Auch mit linear polarisierter Strahlung kann man bei Niveaus mit Spin-Bahn-Aufspaltung winkelaufgelöst eine spinpolarisation der Photoelektronen erreichen. Es gilt:

$$MLDAD = I_{M^+} - I_{M^-} \propto \left|\vec{M} \cdot (\vec{k} \times \vec{E})\right| \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) \cdot R_s R_d \sin(\Delta\delta). \tag{3.33}$$

Mit $\vec{M}$ entlang $\vec{e}_z$, $\vec{q}$ entlang $\vec{e}_x$ und sowohl $\vec{E}$ als auch $\vec{k}$ des Photoelektrons in der (xy)-Ebene ergibt sich dann die resultierende Winkelabhängigkeit des MLDAD

$$\Delta_{MLDAD} = R_s R_d sin^2\theta_k sin(2\phi_k) sin(\Delta\delta), \tag{3.34}$$

die für $\theta_q = \theta_k = 90^\circ$ und $\phi_k = 45^\circ$ maximal wird. Der MCDAD und der MLDAD sind daher in diesem Modell, bis auf eine von der Geometrie abhängige Skalierung und eine von den Radialmatrixelementen R_s und R_d und der relativen Phase $\Delta\delta$ bestimmten Skalierung, gleich.

3.2.2 Atomares Endzustandsmodell

Im Endzustandsmodell werden sowohl das Rumpfniveau-Spektrum selbst als auch der Dichroismus durch die Kopplung zweier unvollständig gefüllter Schalen und die sich daraus ergebende Multiplettaufspaltung bestimmt. Um die resultierenden Strukturen verstehen zu können, muß auch hier der Hamilton-Operator auf die wesentlichen Terme reduziert werden. Bei einem Atom mit nur einem Elektron setzt sich der Hamiltonoperator H aus dem Anteil der kinetischen Energie des Elektrons, einem Anteil der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern und einer relativistischen Korrektur zusammen. Für Atome mit mehreren Elektronen ergibt sich der Hamilton-Operator, indem man jeden Anteil des Operators für das Atom mit nur einem Elektron über die Gesamtzahl der Elektronen N summiert und zusätzlich die Coulombwechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen berücksichtigt. Von den relativistischen Korrekturen soll hier nur die Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Betrachtung eingehen, da sich aus den anderen Korrekturen (Darwin-Term, rel. Massenkorrektur) lediglich eine Verschiebung der Niveaus ergibt. Damit setzt sich der Hamilton-Operator wie folgt zusammen:

$$H = \sum_{i=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N} \xi_i(r_i)(\vec{l_i} \cdot \vec{s_i}) \tag{3.35}$$

Da die Schrödingergleichung für dieses System nicht lösbar ist, kann man nur mit Verfahren arbeiten die von weiteren Näherungen ausgehen, wie zum Beispiel der Hartree-Fock-Methode (HF). In dieser Zentralfeldnäherung wird angenommen, dass sich jedes Elektron in einem mittleren Zentralfeld bewegt. Dieses Zentralfeld ergibt sich aus der Ladungsverteilung der restlichen $N-1$ Elektronen des Systems und der Kernladung. Damit läßt sich der Zustand Ψ als Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen φ_i schreiben, die ihrerseits aus den Radialfunktionen R, den Winkelfunktionen Y und den Spinfunktionen χ zusammengesetzt sind.

$$\varphi_i = \frac{1}{r} R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\Theta_i, \phi_i) \chi_{m_{s_i}}(s_{i_z}) \tag{3.36}$$

Um dem Pauli-Prinzip zu genügen, muß die Gesamtwellenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrisch sein. Dies wird gewährleistet, wenn die Gesamtwellenfunktion in Form einer Slater-Determinante notiert wird. Sowohl eine Beschreibung des zugrunde liegenden HF-Verfahrens als auch der numerischen Methoden gibt Cowan [14]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten bzw. zitierten Berechnungen sind allesamt mit Programmen erstellt worden, die auf diesem „Cowan Code“ beruhen. Die sich daraus ergebenden Wechselwirkungsparameter bestimmen die Energieaufspaltung und zeigen an, in welcher Weise die Drehimpulse der offenen Schalen miteinander koppeln. Es sind im einzelnen die Spin-Bahn-Parameter $\zeta_{n_i l_i}$ und die Integrale $F^k(n_i l_i, n_j l_j)$ sowie $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$ der Coulombwechselwirkung. Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Verhältnis zur Coulomb-Wechselwirkung recht klein, kann Russell-Saunders Kopplung (LS-Kopplung) angenommen werden. Dies ist bei den Valenzelektronen der Übergangsmetallatome der Fall. Der Zustand einzelner dieser Schalen als auch der Gesamtzustand wird dann durch Angabe der Summe aller Bahndrehimpulse $\vec{L} = \sum_i \vec{l_i}$ und Spins $\vec{S} = \sum_i \vec{s_i}$ und des resultierenden Gesamtdrehimpulses $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ in der Form

$$^{2S+1}L_J$$

beschrieben. Arbeiten über die 3p-Photoionisation freier Übergangsmetallatome zeigen, dass die beobachteten Zustände in LS-Kopplung gut wiedergegeben werden (z.B. [100, 101]). Spin-Bahn-Wechselwirkung spielt dort eine untergeordnete Rolle. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu den Interpretationen der 3p-Photoemission im Einteilchenmodell. Dort ist $\zeta(3p)$ und Spinfeld-Parameter $\xi(3p)$ in etwa gleicher Größenordnung. Demgegenüber ist bei den 2p-Niveaus der Übergangsmetalle - wie beim Grundzustandsmodell - die Spin-Bahn-Wechselwirkung des 2p-Lochs für eine Aufspaltung in zwei Hauptlinien verantwortlich. In erster Näherung können diese Linien jeweils einem bestimmten Gesamtdrehimpuls des bei der Photoemission entstandenen 2p-Lochs zugeordnet werden. Bei niedrigerer Bindungsenergie ist dies die $2p_{3/2}$-Linie, bei höherer Bindungsenergie die $2p_{1/2}$-Linie. Wie beim Einteilchenmodell ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\zeta(2p)$ hier dominierend. Da jedoch für die

unvollständig gefüllten Valenzelektronenschale(n) die Spin-Bahnwechselwirkung verhältnismäßig klein ist, scheidet *jj*-Kopplung als allgemein gültige Beschreibung aus[9]. Eine Beschreibung in *LS*-Kopplung ist ebensowenig sinnvoll, da beim 2p-Rumpfloch die Spin-Bahn-Wechselwirkung dominiert. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die 3d-Elektronen der Übergangsmetalle natürlich als delokalisierte Elektronen beschrieben werden müssen. Bei den „itineranten“ 3d-Elektronen versagt das Bild der lokalen magnetischen Momente was sich unter anderem darin zeigt, dass die magnetischen Momente pro Atom kleiner sind als das reine Spinmoment nach der 1. Hundschen Regel (vgl. Abschnitt 2.2.2).
Die Spektren freier Atome zeigen nun bei hinreichend guter experimenteller Auflösung (etwa $\Delta = 0.5 - 1eV$) direkt sichtbare Multiplettstrukturen [103, 104]. Beim metallischen Festkörper bzw. einer metallischen Dünnschicht ist dies durch den itineranten Charakter der Valenzelektronen und zusätzlich auftretende Streumechanismen weit weniger eindeutig. Wie schon in Abschnitt 2.2.3 angeführt, ergibt sich jedoch bei ultradünnen Lagen von Übergangsmetallen auf Metallsubstraten (oder auch bei Verunreinigungen mit Übergangsmetallen) eine Situation, bei dem das magnetische Moment der 3d-Fremdatome weit stärker lokalisiert ist, so dass eine Betrachtung der Rumpfniveauspektren in einem atomaren Modell möglich ist. Als Beispiel sei hier nur das Mn $L_{2,3}$-Absorptionsspektrum von 0.25 Monolagen Mn auf Fe/Cu(110) aus [20] angeführt.
Bei der Photoionisation freier Atome wird das Elektron über die Ionisationsschwelle gehoben und es bleibt ein einfach positiv geladenes Ion zurück. Der Photoionisationsprozess stellt sich dann allgemein wie folgt dar:

$$\alpha_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [\alpha_f J_f + lj]\, J$$

Das Atom in seinem Grundzustand wird durch den Gesamtdrehimpuls J_0 beschrieben (alle anderen Quantenzahlen des Grundzustand sind in α_0 zusammengefaßt). Durch Anregung mit einem Photon der Energie $\hbar\omega$ wird ein Photoelektron der kinetischen Energie E_{kin} mit Bahndrehimpuls l und Gesamtdrehimpuls j emittiert. Das Ion im Endzustand wird durch den Gesamtdrehimpuls J_f beschrieben (wieder werden alle anderen Quantenzahlen in α_f zusammengefaßt). Der Gesamtdrehimpuls J des gesamten Systems im Endzustand bestehend aus Ion und Photoelektron wird aus den einzelnen Gesamtdrehimpulsen J und j gebildet. In Dipolnäherung mit $\Delta l = \pm 1$ ergeben sich die möglichen Drehimpulse des Gesamtsystems zu $J = J_0, J_0 \pm 1$.

Beschreibung der 2p Photoemissionsspektren

Im Folgenden soll die theoretische Beschreibung der 2p Photoemissionsspektren der Übergangsmetalle im atomaren Endzustandsmodell am Beispiel des Spektrums der Cr

[9] Bei dem hier diskutierten Beispiel Cr wie auch beim Mn (mit Bahndrehimpuls der Valenzelektronen $L_0 = 0$)ist eine solche Betrachtung als Spezialfall sehr wohl möglich, wie später ausgeführt wird.

2p Photoionisation erläutert werden. In Kapitel 6.2 wird dann das 2p Photoemissionsspektrum und der Dichroismus einer dünnen Cr-Schicht mit den Ergebnissen einer Hartree-Fock-Rechnung und einem sehr stark vereinfachenden Modell (*jK*-Modell[10]) verglichen.
Der Grundzustand der freien Cr-Atome wird als $Cr\ 3d^5 4s\ (^7S_3)$ sehr gut beschrieben. Hartree-Fock-Rechnungen bestimmen den Anteil der ^7S-Konfiguration zu 99.9% [102]. Beim Experiment von Wernet et al. [103, 104, 105] wird der Grundzustand der freien Cr Atome polarisiert, was dem Ausrichten der magnetischen Momente beim Festkörper entspricht. Dies geschieht mit Hilfe von Laserstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 429.09\ nm$, mit der der optische Übergang $Cr 3d^5 4s\ ^7S_3 \rightarrow 3d^5 4p\ ^7P_2$ gepumpt wird. Bei Verwendung von zirkular bzw. linear polarisierter Laserstrahlung kann man eine Ungleichbesetzung der $m_{J_0} = -3, \ldots, +3$ Unterniveaus erreichen. Diese magnetischen Unterniveaus m_{J_0} sind ohne Einwirkung äusserer Felder entartet. Das Pumpen mit rechts- (bzw. links-)zirkular polarisierter Strahlung führt zu einer asymmetrischen Besetzung, bei der die Unterniveaus mit positivem (negativem) m_{J_0} bevorzugt besetzt sind. Da $L_0 = 0$ ist, entspricht die so erreichte Orientierung des Grundzustandes der Atome einer Orientierung der Spins S_v der Cr Atome. Bei Anregung mit linear polarisierter Laserstrahlung werden die äußeren Unterniveaus $m_{J_0} = \pm 3$ (symmetrisch) bevorzugt besetzt. Der Grundzustand der freien Cr Atome ist damit ausgerichtet[11]. Eine ausführliche Beschreibung des Pumpprozesses und des experimentellen Aufbaus zur Polarisation der Cr Atome geben [102, 103]. Eine theoretische Beschreibung der Polarisation durch die Multipolelemente $\rho(J_0)_{k_0 0}$ findet man z.B. in Kapitel 4 von [102].

Abbildung 3.6 (a) zeigt das Spektrum der 2p Photoionisation von atomarem Cr bei $h\nu = 706$ eV und einer instrumentellen Auflösung von 0.6 eV. Bei etwa 580 eV Bindungsenergie ist das $2p_{3/2}$-, bei ca. 589 eV Bindungsenergie das $2p_{1/2}$-Spektrum zu finden. Die breite Struktur bei 584 eV ist ein Satellit des $2p_{3/2}$, bei dem ein Spin der 3d-Elektronen umgekoppelt ist. Das 2p Spektrum wird von drei verschiedenen Komponenten bestimmt:

1. Der Spin-Bahn Aufspaltung des Rumpfloches, die das Spektrum in eine Komponente mit j_0=1/2 ($2p_{1/2}$) und eine mit j_0=3/2 ($2p_{3/2}$) aufspaltet.

2. Der Multiplettaufspaltung (Coulomb- und Austauschaufspaltung), die die einzelnen Komponenten nach J_f aufspalten.

3. Umkopplungsprozessen bei der Photoemission, die zur Ausbildung von Satellitenstrukturen mit unterschiedlichem Drehimpuls der Valenzelektronen führen.

[10] Die *jK*-Kopplung wird gelegentlich auch *jl*-Kopplung genannt, wie z.B. in [89].

[11] Bei Verwendung von rechts-, linkszirkularer bzw. linearer Laserstrahlung zur Anregung der Atome gelten die Auswahlregeln $\Delta m_{J_0} = +1,\ -1$ bzw. 0 [9]. Beim anschließenden Zerfall zurück in den Grundzustand sind alle drei Möglichkeiten $\Delta m_{J_0} = 0, \pm 1$ gegeben, so dass nach mehreren Pumpzyklen eine Polarisation des Grundzustandes erreicht ist.

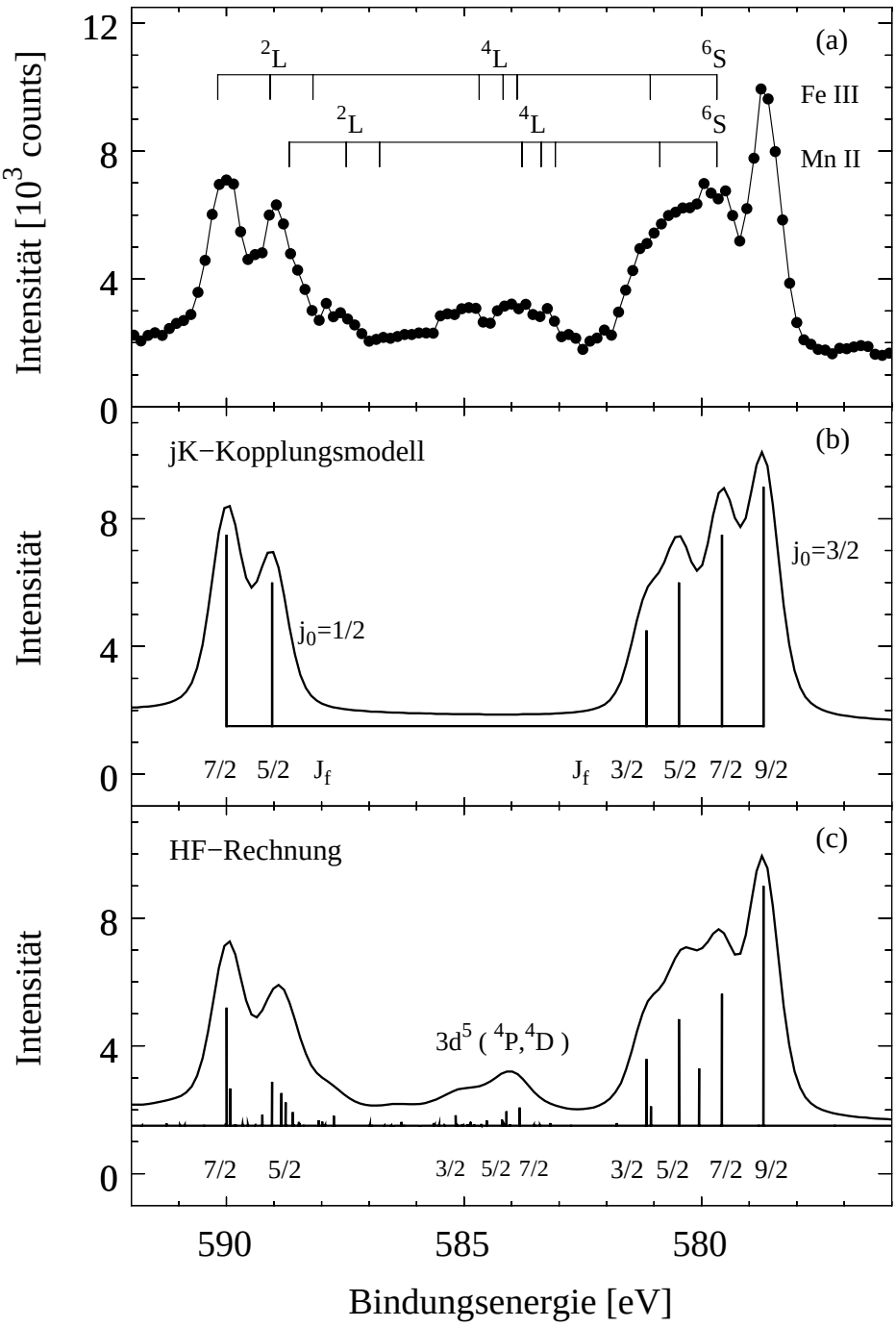


Abbildung 3.6: (a) Spektren der 2p Photoionisation von atomarem Cr bei $h\nu = 706\ eV$ und einer instrumentellen Auflösung von *0.6 eV*.(b) Balkendiagramm und Linienspektrum im Rahmen eines einfachen Modells in *jK*-Kopplung.(c) Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung in intermediärer Kopplung als Balkendiagramm und Linienspektrum (Abb. 8 aus [103]).

Für die theoretische Beschreibung der Photoemissionsspektren und des damit verbundenen Dichroismus der untersuchten Übergangsmetalle in den Kapiteln 4 und 6 ist es notwendig, ein geeignetes Verfahren zu finden, mit dem man die Dipolamplituden und Asymmetrieparameter β bestimmen kann. Diese Parameter enthalten jedoch Matrixelemente, die in der Regel nur mit Hilfe von numerischen Verfahren wie z.B. dem Hartree-Fock-Verfahren bestimmt werden können.
Berücksichtigt man nur die ersten beiden Komponenten (die Spin-Bahn- und die Multiplettaufspaltung), so geht man davon aus, dass die Valenzschalen „eingefroren“ sind. Dies bedeutet, dass sich die Konfiguration der Valenzelektronen beim Photoionisationsprozess nicht ändert und die zur Beschreibung benötigten Quantenzahlen im Anfangs- wie Endzustand gleich sind. Die Valenzelektronen von Cr-Atomen werden dabei sehr gut in *LS*-Kopplung beschrieben.
Da die Spin-Bahnwechselwirkung des 2p Rumpfniveaus dominiert, ist die Beschreibung des Rumpfloches durch den Drehimpuls j_0 gewährleistet. In der Näherung der *jK*-Kopplung wird nun j_0 mit dem Bahndrehimpuls der Valenzelektronen L_0 zu K_f und K_f seinerseits mit dem Spin S_0 der Valenzelektronen zum Drehimpuls J_f des ionischen Endzustands gekoppelt. Da im Grundzustand des Cr Atoms für den Bahndrehimpuls $L_0 = 0$ gilt, ist bei eingefrorenen Valenzschalen natürlich auch im Endzustand $L_0 = 0$. Damit sind die Wellenfunktionen $\langle j_0 J_0 : J_f|$ und die Wellenfunktionen $\langle (j_0 L_0) K S_0 : J_f|$ des *jK*-Kopplungsmodells für Chrom mit $L_0 = 0$ gleich, da $j_0 = K_f$ und $S_0 = J_0$ gesetzt werden kann. Im Folgenden wird dieser Fall auch einfach als *jj*-Kopplung bezeichnet.
In erster Näherung kann der Cr 2p Photoionisationsprozess also durch

$$Cr\ 2p^6\ 3d^5 4s(^7S_3) + h\nu \rightarrow Cr^+ \left[2p^5\ (j_0^{-1} = 3/2, 1/2)\ 3d^5 4s(^7S_3)\right] J_f + \epsilon s, \epsilon d$$

in *jj*-Kopplung beschrieben werden [14]. Das Rumpfloch j_0^{-1} koppelt mit dem Gesamtdrehimpuls J_0 der Valenzelektronen zu J_f. Für Cr $2p^6\ 3d^5 4s(^7S_3)$ koppelt also $J_0 = 3$ mit $j_0 = 1/2$ zu $J_f = 7/2, 5/2$ und mit $j_0 = 3/2$ zu $J_f = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$. Die entsprechenden Multiplett-Linien sind in Abbildung 3.6 (b) dargestellt. Die Bindungsenergien der einzelnen Linien sind aus der HF-Rechnung übernommen. Die Intensitäten sind in diesem Modell proportional zu dem statistischen Gewicht $(2J_f + 1)$, was später in diesem Abschnitt gezeigt wird. Die Annahme eingefrorener Valenzschalen ist jedoch nur bedingt gerechtfertigt, da die Spektren der freien Atome erkennbare Satellitenstrukturen zeigen.
Während im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells nur die Strukturen mit unveränderten („eingefrorenen“) Valenzzuständen $3d^5(^6S)4s(^7S)$ wiedergegeben werden (Abb. 3.6 (b)), berücksichtigt die Hartree-Fock-Rechnung (Abb. 3.6 (c)) auch das Umkoppeln der Valenzelektronen beim Photoionisationsprozess, da bei den hier gezeigten Ergebnissen der HF-Rechnungen von intermediärer Kopplung ohne weitere Einschränkungen, jedoch ebenfalls in einer Einkonfigurationsnäherung, ausgegangen worden ist.
Zusätzlich sind in 3.6 (a) in einem Balkendiagramm die Bindungsenergien eingezeichnet, bei denen nach dem *Z+1*-Modell Satelliten auftreten sollen. Diese Bindungsenergien werden beim *Z+1*-Modell durch die tabellierten Bindungsenergien der Valenz-

anregungen des im Periodensystem folgenden Elements abgeschätzt. Das zusätzliche Proton des Kerns entspricht dabei in etwa der Wirkung des Innerschalenloches. Die angegebenen Bindungsenergien sind auf den Schwerpunkt des $2p_{3/2}$ bezogen, bei denen die Valenzelektronen im Grundzustand ($3d^5(^6S)4s(^7S)$) sind. Beim Energieniveau 1.5 eV oberhalb dieses Grundzustandes liegt eine Konfiguration vor, bei dem der 4s-Spin umgeklappt ist. Bei den Zuständen 4 eV oberhalb des Grundzustandes ist der Spin eines der 3d-Elektronen umgekoppelt (^4G, ^4P, ^4D in Richtung steigender Bindungsenergie), bei den Zuständen 7-8 eV oberhalb des Grundzustandes ist die 3d Schale zu ^2S, ^2D, ^2G umgekoppelt [103]. Die angegebenen LS-Terme beziehen sich jeweils auf die Symmetrie der 3d-Schale. Die entsprechenden Satelliten gibt es auch für das $2p_{1/2}$. Aus der Hartree-Fock-Rechnung ergeben sich die Dipolamplituden und Bindungsenergien 3.6 (c) aller Multipletts der Haupt- und Satellitenlinien. In [103, 105] sind die einzelnen Linien, die sich aus der HF-Rechnung ergeben, den Endzuständen zugeordnet worden (z.B. in Tabelle 1 in [105]). Dazu ist für jedes berechnete Energieniveau die Zusammensetzung des zugehörigen Eigenvektors in den verschiedenen Kopplungsschemata bestimmt worden. Zusätzlich erhält man aus der HF-Rechnung die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$, die zur Berechnung des magnetischen Dichroismus (MCD, (M)LD, MLDAD) nötig sind.

Magnetischer Dichroismus in der 2p Photoemission

Bei der Messung des 2p MLDAD orientierter, freier Cr Atome muß mit kleinem Dampfdruck gearbeitet werden, um einen hohen Grad an Orientierung zu erreichen. Daher haben die in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren eine instrumentellen Auflösung von nur 1.4 eV. Abbildung 3.7 (a) zeigt das Cr 2p Spektrum für entgegengesetzte Orientierung der freien Atome. Dabei ist eine für die Messung des MLDAD nötige händige Geometrie gewählt (Näheres siehe [103]). Der resultierende MLDAD($\hat{=}$LMDAD) ist als Differenz in (b) dargestellt. Sowohl in der $2p_{3/2}$- als auch in der $2p_{1/2}$-Struktur ist die charakteristische MLDAD-Kurve mit positivem und negativem Anteil in der Differenz zu erkennen. Der Kurvenverlauf des MLDAD ist beim $2p_{1/2}$ gegenüber dem $2p_{3/2}$ invertiert: Mit zunehmender Bindungsenergie folgt beim $2p_{3/2}$ der negative auf den positiven Teil, während beim $2p_{1/2}$ der positive auf den negativen Teil der Kurve folgt. Bei beiden Strukturen ist der positive Anteil etwas höher, während der MLDAD zwischen den Strukturen negativ ist.
Eine allgemeine Beschreibung des Dichroismus in der Photoionisation polarisierter Atome findet man in [98, 105]. Die hier relevanten Teile daraus sind im Anhang (Abschnitt A.2) zusammengefasst.
An diese Stelle soll nur beschrieben werden, wie die Asymmetrieparameter und Dichroismus-Kurven der 2p Spektren mit Hilfe der dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ ermittelt werden. Dabei werden die Modellannahmen der unterschiedlichen Modelle (HF-Rechnung und *jK*-Kopplungsmodell) beschrieben und die Ergebnisse am Beipiel des 2p Spektrums der freien (orientierten) Cr Atome diskutiert.

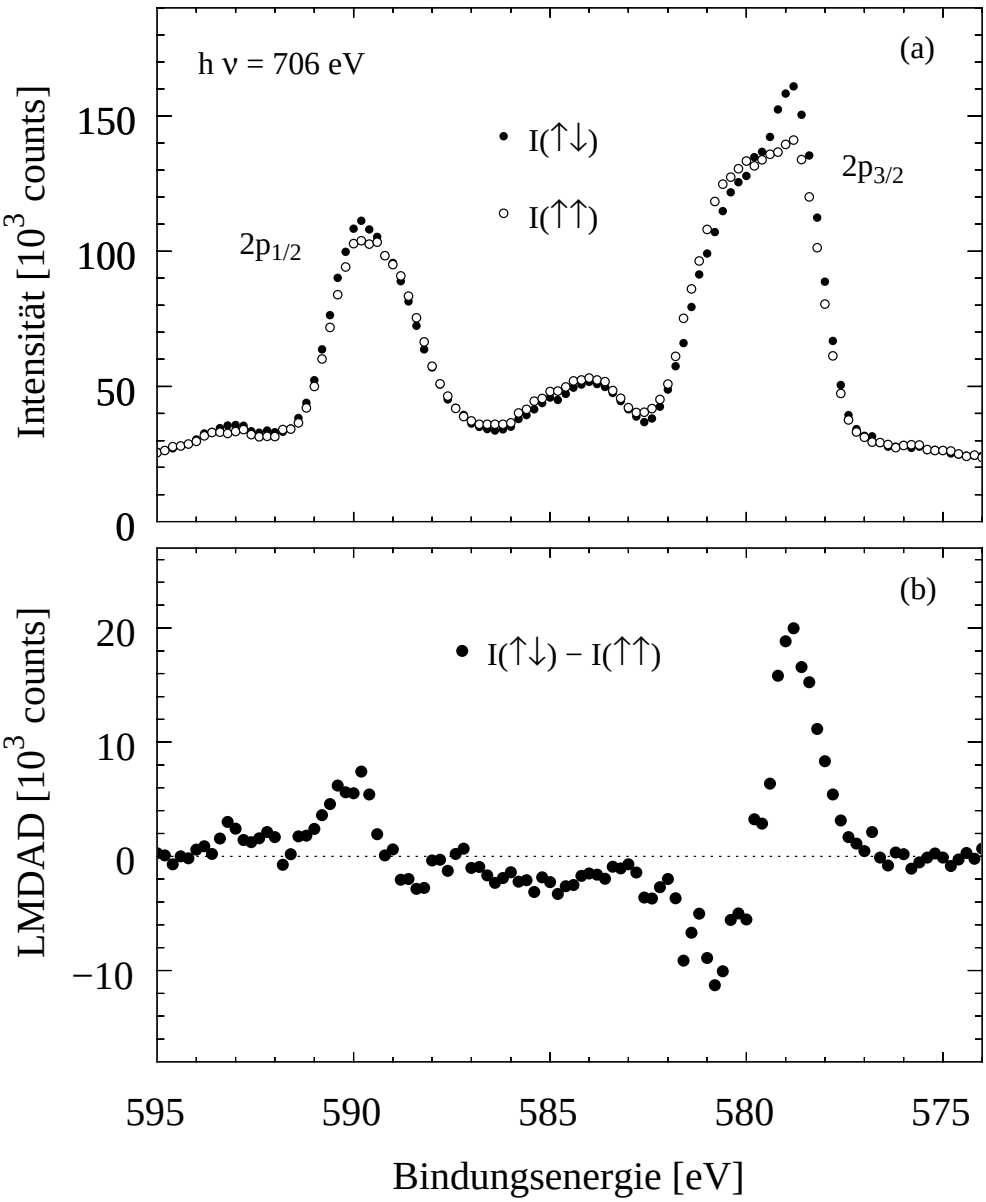


Abbildung 3.7: (a) 2p Photoelektronenspektren entgegengesetzt orientierter Cr Atome. (b) MLDAD (≙ LMDAD) als Differenz (Abb. 10 aus [103]).

Das *jK*-Kopplungsverfahren umfaßt eine Reihe von Näherungen: die Einkonfigurationsnäherung, die *jK*-Kopplung, zusätzlich jedoch eingefrorene Valenzschalen und die nichtrelativistische Näherung. Diese Näherungen erlauben, die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ soweit zu vereinfachen, dass sie sich in zwei Faktoren aufspalten lassen (Gleichung A.23 bzw. A.24). Der Faktor $C_{k_0}(j_0, K_f, J_f)$ bzw. $C_{k_0}(j_0, J_f)$ gibt die Kopplung der Drehimpulse des Endzustands wieder. Dabei gilt nach Gleichung A.25 bzw. A.26:

$$\begin{aligned} C_{k_0}(j_0, K_f, J_f) &= 3\hat{J}_0^3 \hat{K}_f^2 \hat{J}_f^2 \hat{j}_0^2 (-1)^{k_0+J_f+J_0-1/2+l_0} \\ &\times \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & \frac{1}{2} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & L_0 & S_0 \\ K_f & J_f & j_0 \end{array} \right\}^2 \end{aligned} \tag{3.37}$$

und

$$\begin{aligned} C_{k_0}(j_0, J_f) &= \sum_{K_f} C_{k_0}(j_0, K_j, J_f) \\ &= 3\hat{J}_0 \hat{J}_f^2 \hat{j}_0^2 (-1)^{k_0+J_f+J_0-1/2+l_0} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}. \end{aligned} \tag{3.38}$$

Der zweite Faktor $b_{k_0 k k_\gamma}$ ist konstant über dem gesamten Photoemissionsspektrum und beschreibt die Dynamik des Photoionisationsprozesses (Gleichung A.27). Er beinhaltet die Einelektronen-Dipolmatrixelemente $\langle \epsilon l \,\|d\|\, l_0 \rangle$.

Sowohl die Dipolamplituden (die relativen Intensitäten) als auch der Dichroismus lassen sich mit den Koeffizienten C_{k_0} bestimmen. Diese Koeffizienten werden entscheidend von den 6j-Symbolen bestimmt, die die Kopplung der Drehimpulse j_0, J_0 und J_f enthalten[12].

Die Parameter $C_{k_0}(j_0, J_f)$, $b_{k_0 k k_\gamma}$ und die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ (Gleichung A.10) für die Cr 2p Photoionisation des $Cr\ 3d^5 4s\ (^7S_3)$ sind im Anhang B von [103] aufgeführt. Dabei ergibt sich $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ mit A.10 (im Rahmen der besprochenen Näherung) zu:

$$\beta_{k_0 k k_\gamma} = \sqrt{3} \frac{C_{k_0}(j_0, J_f) b_{k_0 k k_\gamma}}{C_{k_0=0}(j_0, J_f) b_{000}}. \tag{3.39}$$

Damit ergibt sich bei *jj*-Kopplung der Asymmetrieparameter β_{122} für den MLDAD mit

$$\beta_{122} \propto \frac{C_{k_0=1}(j_0, J_f)}{2J_f + 1} \frac{R_s R_d \sin(\delta_d - \delta_s)}{R_s^2 + 2R_d^2}. \tag{3.40}$$

Entsprechend ergeben sich die Asymmetrieparameter des MCD (ebenfalls $\propto C_{k_0=1}$) und des MLD ($\propto C_{k_0=2}$). Die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ aus der HF-Rechnung für das Cr findet man ebenfalls in [103].

Diese Größen führen zu den in Abbildung 3.8 dargestellten Balkendiagrammen und

[12] Bei *jK*-Kopplung nicht direkt über J_0, sondern über L_0, K_f und S_0.

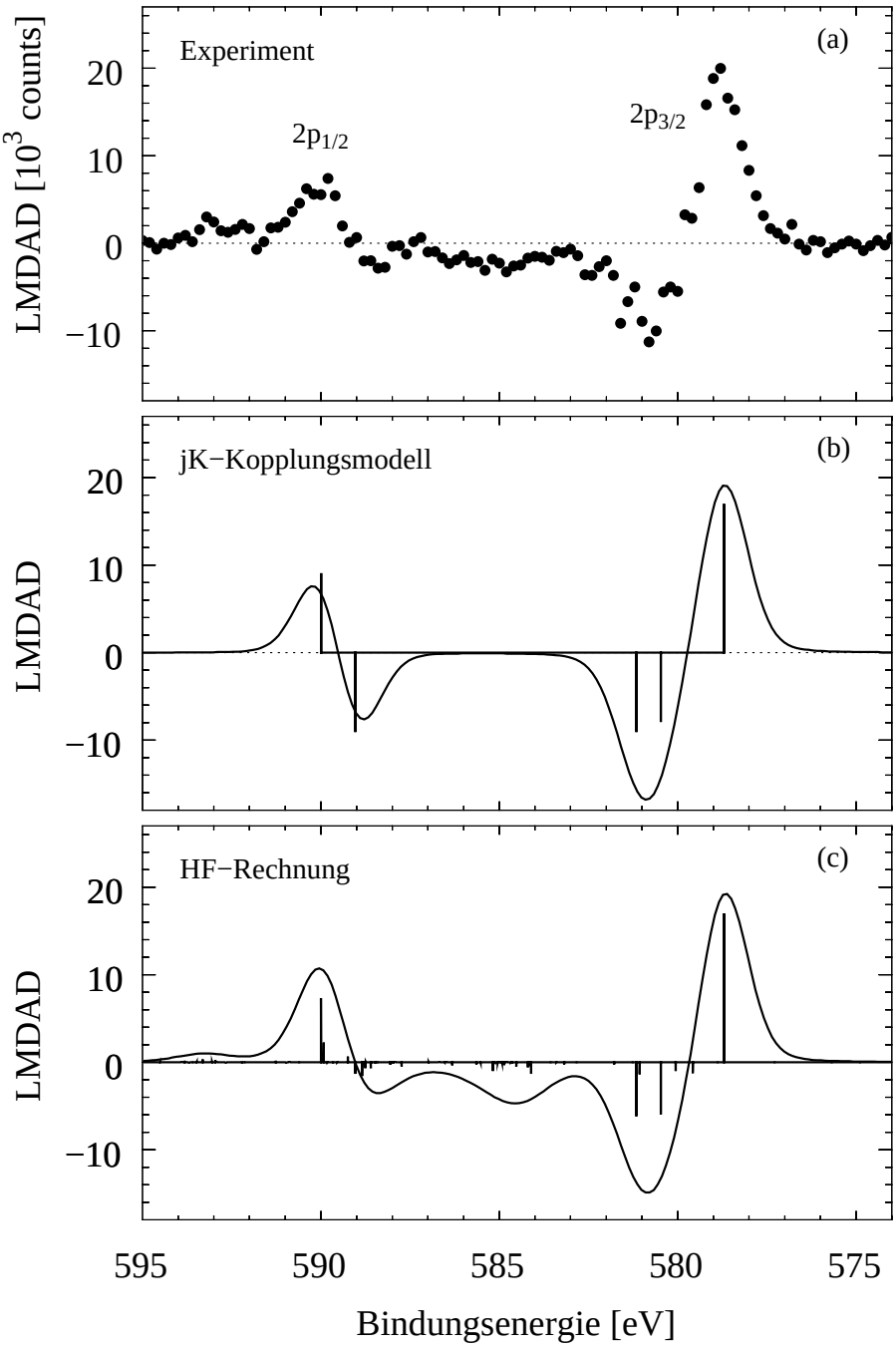


Abbildung 3.8: (a) MLDAD ($\hat{=}$ LMDAD) der 2p Photoionisation von orientierten Cr-Atomen bei $h\nu = 706\ eV$ und einer instrumentellen Auflösung von *1.4 eV*. (b) Balkendiagramm und Linienspektrum im Rahmen eines einfachen Modells in *jK*-Kopplung. (c) Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung in intermediärer Kopplung zum MLDAD als Balkendiagramm und Differenz der gefalteten Spektren (Abb. 12 aus [103]).

Linienspektren. In (b) sind dabei die Ergebnisse der *jK*-Kopplung, in (c) die der HF Rechnung gezeigt. Die MLDAD-Kurve im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells hat die beiden relativ zueinander invertierten positiv/negativ bzw. negativ/positiv Strukturen, wobei die positiven und negativen Strukturen bei jedem einzelnen der beiden Multipletts gleich groß sind. Daher ist der MLDAD integriert über das jeweilige Teilspektrum (*j* = 3/2 bzw. *j* = 1/2) im *jK*-Modell gleich Null (Summenregel). Im Vergleich zum Experiment (3.8 (a)) zeigt sich, dass der negative Teil des MLDAD im $2p_{3/2}$ bei den Feinstrukturkomponenten J_f = 5/2 und 3/2 zu groß ist. Im $2p_{1/2}$ ist der Dichroismus insbesondere bei J_f = 5/2 im *jK*-Modell zu groß.
Das Balkendiagramm in (c) stellt die Werte von B_{122} für die ionischen Endzustände nach der allgemeinen Formel in Gleichung A.11 dar [103]. Das gefaltete Linienspektrum des MLDAD als Ergebnis der HF-Rechnung (c) beschreibt den experimentell ermittelten MLDAD (a) sehr gut. Der negative Anteil des Dichroismus in beiden Multiplettstrukturen ist gegenüber den Ergebnissen des *jK*-Modells reduziert und es ergibt sich ein negativer Dichroismus der Satelliten zwischen den Multipletts.

3.3 Photoelektronenbeugung

Das aus einem bestimmten Atom im Festkörper emittierte primäre Photoelektron muß auch als Elektronenwelle betrachtet werden. Diese auslaufende Elektronenwelle kann man dann in erster Näherung durch eine Kugelwelle mit dem Zentrum im emitierenden Atom beschreiben, wobei die Amplitude durch die Wurzel des differentiellen Wirkungsquerschnitts $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ der Anregung bestimmt wird. Die Kugelwelle läßt sich schreiben als Amplitude am Ort $\vec{r}$:

$$\Psi_0(r) \propto \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{1/2} \frac{exp\,(ikr)}{r} \tag{3.41}$$

Dabei ist $\vec{r}$ der Vektor vom Emitter zum Detektor [13]. Wird eine solche Primärwelle von einem Atom aus einer Festkörpermatrix emittiert, so wird sie an den Nachbaratomen gestreut. Die Nachbaratome sind dann ihrerseits Emitter von Elektronenwellen, die man als Kugelwellen betrachten kann und deren Intensität von der Primärwelle und der komplexen Streuamplitude $|f(\theta_j)|$ bestimmt wird (siehe Abbildung 3.9). Der Streuwinkel θ ergibt sich aus Detektionsrichtung $\vec{r}$ und der Achse zwischen Emitter- und Streuatom (siehe Abbildung 3.10). Zusätzlich ist eine Phasenverschiebung γ aufgrund des Streuprozesses zu berücksichtigen. Die gestreute Welle des j. Atoms kann dann als

$$\Psi_j(r_j, \theta_j) \propto \Psi_0(r_j, \alpha_j)\,|f(\theta_j)|\,\frac{exp\,[i(k|\vec{r} - \vec{r_j}| + \gamma(\theta_j))]}{|\vec{r} - \vec{r_j}|} \tag{3.42}$$

[13] Daneben geht auch der Winkel zwischen $\vec{r}$ und dem einfallenden Licht und $\vec{k}$ der Wellenvektor der Elektronenwelle ein.

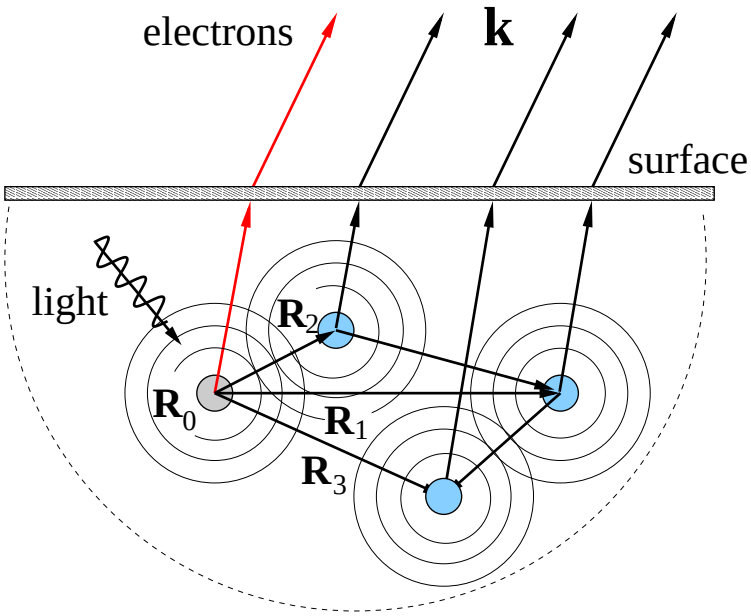


Abbildung 3.9: Cluster-Modell der Mehrfachstreuung. Die Interferenz der bei der Photoemission aus einem Atom in R_0 emittierten Elektronenwelle und der in den umliegenden Atomen (in R_1, R_2, R_3, ...) gestreuten Wellen erzeugen Modulationen in der Winkelabhängigkeit der Intensität der Photoelektronen (Fig. 2 aus [12]).

geschrieben werden. Im Fall der Einfachstreuung läßt sich die Intensität wie folgt notieren:

$$I(\vec{k}) \propto |\Psi_0(r) + \sum_j \Psi_j(r_j, \theta_j)|^2 \tag{3.43}$$

Abbildung 3.10 aus [12] zeigt diese Reduktion auf die Einfachstreuung. Als weitere Näherung kann die Kugelwelle des Emitters beim Streuzentrum bereits als ebene Welle behandelt werden.
Bei kleiner kinetischer Energie (z.B. $\leq$ 100eV) ist die Streuung nicht eindeutig gerichtet. Für große Winkelbereiche des Streuwinkels θ ist die Streuamplitude $|f(\theta)|$ von gleicher Größenordnung wie man [26] entnehmen kann. Für kinetische Energien größer 500eV herrscht Vorwärtsstreuung vor. Dabei werden erhöhte Intensitäten entlang der interatomaren Achsen beobachtet, die die primären Emitteratome mit ihren nächsten und übernächsten Nachbaratomen verbinden. In einem semi-klassischen Modell wird die Vorwärtsstreuung als Brechung der Elektronenwelle des Photoelektrons in Vorwärtsrichtung (Vorwärts-Fokussierung) durch das anziehende Potential des Nachbaratoms beschrieben [95]. Da diese gestreute Welle in Phase mit der direkten Elektronenwelle ist, kommt es dabei zu konstruktiver Interferenz. In den niedrig indizierten Kristallrichtungen ist die Intensität der Photoemissionspeaks daher resonant überhöht. Gleichzeitig hat die Photoelektronenbeugung auch einen Einfluß auf den magnetischen

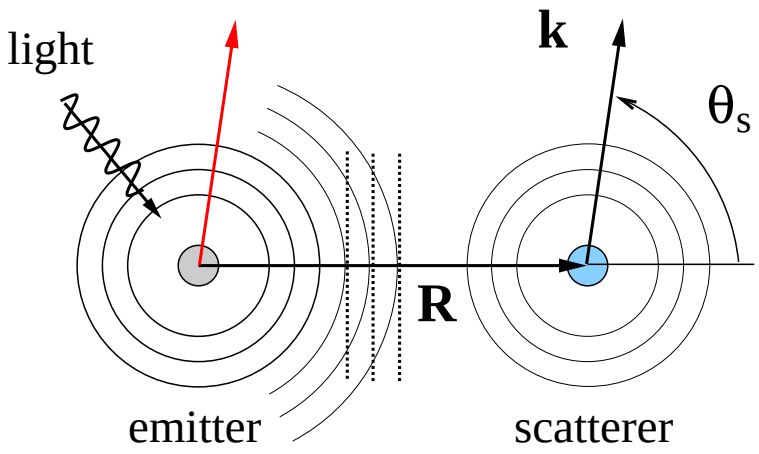


Abbildung 3.10: Reduktion der Geometrie der Photoelektronenbeugung auf den einfachsten Fall: Es findet nur Einfachstreuung statt, wobei die Kugelwelle des Emitters in einer weiteren Näherung beim Streuzentrum bereits als ebene Welle betrachtet wird (Fig.3 aus [12]).

Dichroismus. Fanelsa et al. [23] haben am Beispiel von Fe(100)/Ag gezeigt, dass es bei Betrachtung eines eingeschränkten Winkelbereichs um diese niedrig indizierten Richtungen mit α = 0 eine Modulation des Dichroismus gibt[14]. Dabei ist der Dichroismus bei kleineren Emissionswinkeln (α < 0) erhöht und bei größeren Emissionwinkeln (α > 0) gegenüber der niedrig indizierten Richtung selbst verringert. Diese Asymmetrie läßt sich mit einem simplen Modell mit nur einem Emitter und einem Streuatom erklären. Für einen größeren Emissionswinkelbereich muß eine Theorie mit Mehrfach-Streuung herangezogen werden [84]. Abbildung 3.9 zeigt die Situation bei Mehrfachstreuung. Zusätzlich ist der Einfluß der Oberflächenbarriere eingezeichnet (vgl. Abschnitt 3.1.1). Dem verwendeten Modell liegt die Aufspaltung der Unterniveaus nach m_j (Einteilchenmodell - Abschnitt 3.2.1) zugrunde. Da der Effekt beim $m_j = 3/2$ Unterniveau am stärksten ausgeprägt ist, wird der Dichroismus als Differenz der Intensitäten bei diesem Niveau angegeben [84].

$$\begin{aligned} I_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}} - I_{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}} &= 12\,(|f(\alpha)|/R)\,R_d^2 \sin\delta(\alpha)(1-\cos 2\alpha-\sin 2\alpha) \\ &-24R_sR_d\sin\Delta\left(1+(|f(\alpha|)/R)^2\cos 2\alpha\right) \\ &+48R_sR_d(|f(\alpha)|/R)(\cos^2\alpha\sin(\delta-\Delta)-\cos\Delta\sin\delta) \end{aligned} \tag{3.44}$$

Dabei sind R_s und R_d die Radialmatrixelemente und Δ die Phasendifferenz zwischen ausgehender s- und d-Welle wie sie auch beim Dichroismus im atomaren Modell definiert sind. Dazu kommt die Amplitude des Streufaktors $|f(\alpha)|$ und die totale Phasendifferenz $\delta(\alpha)$, die sich aus Streuung und Weglängendifferenz zusammensetzt.

[14] Im Weiteren werden die winkelabhängigen Größen auf den Emissionswinkel α (zwischen Oberflächennormale und Detektionswinkel) bezogen angegeben.

Der erste Term von Gleichung 3.44 ist für die zu $\alpha = 0$ punktsymmetrische Rechts-Links-Asymmetrie des MLDAD verantwortlich und hängt nur von R_d ab. Würde nur in den s-Kanal angeregt ($R_d = 0$), träte überhaupt kein MLDAD auf. Der zweite Term ist abhängig von der Interferenz zwischen den beiden Kanälen. Wenn keine Streuung auftritt ($|f(\alpha)| = 0$) reduziert sich der Term auf die aus dem rein atomaren MLDAD bekannte Form: $R_s R_d sin\Delta$. Für $\alpha = 0$ kann sich mit dem zweiten Term ein nicht-verschwindener MLDAD ergeben. Der dritte Term beschreibt eine noch komplexere Mischung aus Streuung und Interferenz der beiden Kanäle als der zweite Term.
Neben der winkelabhängigen Intensitäts- und Asymmetrieabhängigkeit kann sich mit der Photoelektronenbeugung auch ein Einfluß auf die spektrale Linienform ergeben. So zeigt Henk [31] mit Mehrfachstreuungsrechnungen den Einfluß der Photoelektronenbeugung am Beispiel der Fe und Ni 3p-Spektren in normaler Emission. Dabei ergeben sich Änderungen in der Linienform der Spektren, aus denen deutlich veränderte Dichroismus-Signale resultieren.

Kapitel 4

2p Photoemission dünner Fe, Co und Ni Filme

Die Photoelektronenspektroskopie an Rumpfniveaus gibt Auskunft über die Wechselwirkungen der Elektronen in einem Atom oder über das einzelne Atom hinaus im Festkörper. Die verschiedenen Möglichkeiten der Kopplung von Spins und Bahndrehimpulsen der offenen Schalen führt zu der zuerst bei den s-Niveaus beobachteten Multiplettaufspaltung (z.B. [23]). Bei magnetischen Materialien ist die Aufspaltung sowie die damit verbundene Spinpolarisation zur quantitativen Bestimmung lokaler magnetischer Momente genutzt worden [1, 32]. Kommt eine Spin-Bahn Aufspaltung dazu, wie bei den p-Niveaus, kann man die lokalen Momente mit Hilfe des magnetischen Dichroismus bestimmen und erhält Aufschluß über spinabhängige Korrelationseffekte, ohne eine aufwendige Polarisationsanalyse der Photoelektronen.
Nach der Beobachtung des magnetischen Dichroismus in der Röntgenabsorption [59, 87] wurden magnetische Dichroismus-Effekte auch für die Rumpfniveauphotoemission vorhergesagt. Dabei sind die Grundlagen aller Arten von magnetischem Dichroismus in der Rumpfniveau-Photoemission bereits bei Thole und van der Laan [91, 92] beschrieben und für die 2p Spektren von Fe-, Co- und Ni-Atomen im Rahmen von Hartree-Fock Rechnungen berechnet worden. Als erster Dichroismus in der Rumpfniveauphotoemission an Übergangsmetallen wurde 1990 der magnetische Zirkulardichroismus von Baumgarten et al. [4] am Fe 2p beobachtet. Bereits in dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit des magnetischen Dichroismus von dem gleichzeitigen Auftreten von Spin-Bahn- und Austauschwechselwirkung gedeutet. In Zusammenabeit mit Ebert [22] sind die Daten dann in einem Einteilchen-Bild interpretiert worden. Später haben Roth et al. [82] magnetischen Dichroismus auch unter Verwendung linear polarisierter Synchrotronstrahlung, den MLDAD (magnetic linear dichroism in angular distribution) und den MLD [80] für das Fe 3p Rumpfniveau beobachtet. Etwa zeitgleich begannen die Untersuchungen von ferromagnetischen Übergangsmetallen mit spinaufgelöster Photoemission von Klebanoff et al. [49]. Ab 1995 haben Hillebrecht et al. begonnen die Untersuchung von Dichroismus und Spinpolarisation zu kombinieren [33]. Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen sind eine Fortsetzung

dieser Untersuchungen. Sie geben einen detaillierten Überblick über die Abhängigkeit des magnetischen Dichroismus von Kopplungsschema, verwendeter Polarisation der Strahlung und gemessener Spinpolarisation für die 2p Spektren von Fe, Co und Ni. Dabei ist dieses Kapitel nach den Untersuchungsmethoden (Anregung mit linear und zirkular polarisierter Strahlung) und nicht nach den untersuchten Materialien gegliedert, da ein solcher Vergleich ursprünglich nicht geplant war. Die Messungen des MLDAD und des MCD haben an unterschiedlichen Orten mit unterschiedlichen Strahlungsquellen stattgefunden und die untersuchten Schichten sind nicht in Hinblick auf die Vergleichbarkeit präpariert worden. Dennoch gibt es in Abschnitt 4.2.1 einen Vergleich des MCD und des MLDAD im Fe 2p Photoemissionsspektrum von dünnen Fe Schichten auf W(110).

4.1 Magnetischer Lineardichroismus (MLDAD) bei Fe 2p und Co 2p

Während der MLDAD bei den Fe 2p Spektren durchweg im Einteilchen-Modell diskutiert wird [22, 33, 56, 66], wird der Dichroismus beim Ni in Modellen diskutiert, bei denen die Valenzelektronenkonfiguration und Elektronen-Korrelationseffekte eingehen [59, 67]. Beim einfachen Einteilchenmodell generiert das magnetische Moment ein Spinfeld, das für eine Austauschaufspaltung der $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Niveaus nach m_j sorgt. Bei einem atomaren Modell koppeln dagegen die offenen Schalen zu unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls J_f. Im Fall der 2p Spektren der 3d-Metallatome sind dies die Valenzelektronen und das 2p-Rumpfloch. Das zugrundeliegende Kopplungsschema (*jK*- bzw. *jj*-Kopplung) ist in Kapitel 3.2.2 ausführlich dargestellt. Dieses Modell läßt sich (anders als das Einteilchenmodell) durch Elektronen-Korrelation der Valenzelektronen mehrerer Atome im Festkörper ergänzen.
Eine zusätzliche Quelle des Dichroismus in der Photoemission ist die Photoelektronenbeugung [12, 17, 31, 84]. Dieser Effekt kann bei epitaktischen Schichten für bestimmte Emissionswinkel dominant werden. Bei den meisten hier diskutierten Spektren ist eine Betrachtung in einem „atomaren“ Modell des Dichroismus (ohne den Einfluß von Streuatomen) möglich, da es sich um Messungen bei senkrechter (normaler) Emission handelt.

4.1.1 Fe 2p MLDAD

In diesem Abschnitt werden die hochaufgelöste Fe 2p Spektren vorgestellt. Diese Spektren und der MLDAD werden im Einteilchenmodell und einem atomaren Modell diskutiert. Dabei wird die Aufspaltung der Unterniveaus und das Kopplungsschema ermittelt. Das Auftreten von Korrelationseffekten beim Fe 2p Spektrum analog zum Ni 2p wird diskutiert.

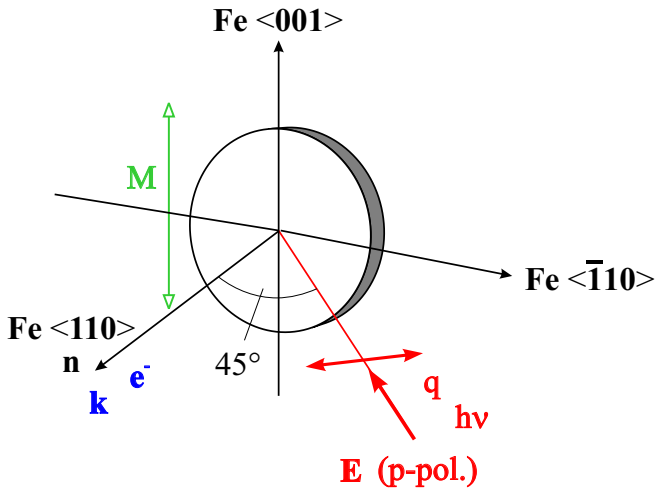


Abbildung 4.1: Geometrie der Messung des MLDAD beim Fe 2p. Leichte Magnetisierungsrichtung ist hier die $\langle 001 \rangle$-Richtung.

Die Messungen der Fe 2p Spektren und des MLDAD wurden am Undulator-Strahlrohr BW3 [62] des HASYLAB (DESY) durchgeführt. Die wichtigsten Kenngrößen dieses Strahlrohrs kann man dem Abschnitt 2.3.1 entnehmen. Die Eisenschichten wurden im Ultrahochvakuum durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit elektronenstrahlinduzierten Verdampferquellen hergestellt. Der Basisdruck betrug dabei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa, der Druck beim Aufdampfen etwa $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Details der Präparation sind in Anhang A.4 (Präparation der Proben) aufgeführt. Um die Verspannungen des dünnen Eisenfilms auf dem Wolframsubstrat zu unterdrücken, ist in diesem Experiment vor dem Aufdampfen des Fe erst eine 2 ML dünne Cr-Schicht auf das W(110) gedampft worden, so dass die Verspannungen nicht innerhalb der Eisenschicht abgebaut werden müssen [28]. Die hier verwendete Fe Schicht von 12 ML hat damit die leichte Magnetisierungsachse entlang der $\langle 001 \rangle$-Richtung in der Oberfläche des Fe(110) (vgl. Abb. 4.1). Die Qualität der LEED-Strukturen der Eisenschicht waren ähnlich gut wie die des W(110)-Substrates. Eine Kontamination der Oberfläche durch Sauerstoff und Stickstoff kann ausgeschlossen werden, da die Schichten während des Experimentes mit Hilfe der Photoemission überprüft wurden.

Um den MLDAD beobachten zu können, benötigt man eine chirale Geometrie, bei der die Richtung der Polarisation der Strahlung **E**, der Wellenvektor der Photoelektronen **k** und die Magnetisierungsrichtung **M** nicht koplanar sind. Die bei diesem Experiment verwendete Geometrie (Abbildung 4.1) erfüllt diese Voraussetzungen.

Abbildung 4.2 (a) zeigt die Fe 2p Spektren einer 12 ML dicken Fe Schicht auf W(110) bei Anregung mit p-polarisierter Strahlung mit einer Photonenenergie von 850 eV. Die beiden Spektren ergeben sich durch entgegengesetzt remanente Magnetisierung der Fe Schicht mit Hilfe eines kurzen, ca. 80 Oe starken Magnetfeld-Pulses. Das Fe 2p Spektrum (siehe auch Abb. 4.2) besteht aus einer $2p_{3/2}$-Struktur bei 706.9 eV Bindungs-

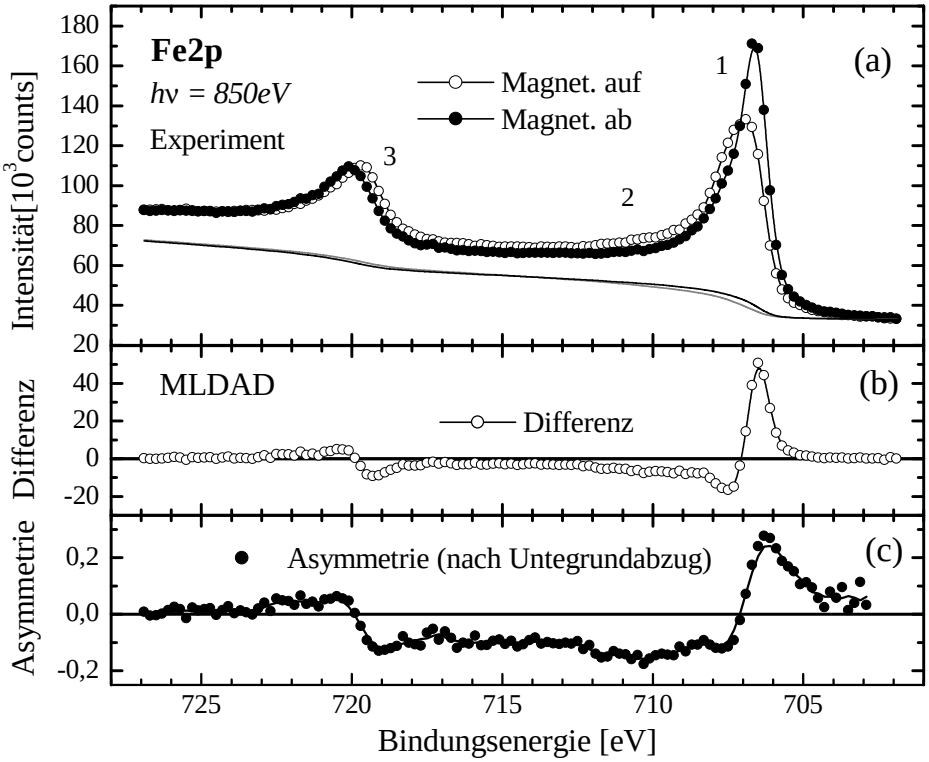


Abbildung 4.2: (a) Fe 2p-Photoelektronenspektrum von 12 ML Fe/W(110) für entgegengesetzte remanente Magnetisierungen der Fe Schicht. Aus (a) ergibt sich der MLDAD als Differenz (b) bzw. als Asymmetrie (c).

$Expt. \pm 0.2eV$	j_0	m_j	I^0	I^1	I^1_{korr}
706.35	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	3	0.675	1.35
706.67		$-\frac{1}{2}$	1	0.225	0.45
707.0		$\frac{1}{2}$	1	-0.225	-0.45
707.35		$\frac{3}{2}$	3	-0.675	-1.35
719.45	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	-0.45	-0.9
719.78		$-\frac{1}{2}$	2	0.45	0.9

Tabelle 4.1: Relativen Intensitäten (I^0) und MLDAD (I^1) nach dem Einelektronenmodell (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Bindungsenergien der einzelnen Unterstrukturen ergeben sich mit $\zeta = 8.5$ eV und $\xi = 0.98$ eV. Die aus diesem Modell resultierenden Spektren ist in Abb. 4.3 dargestellt.

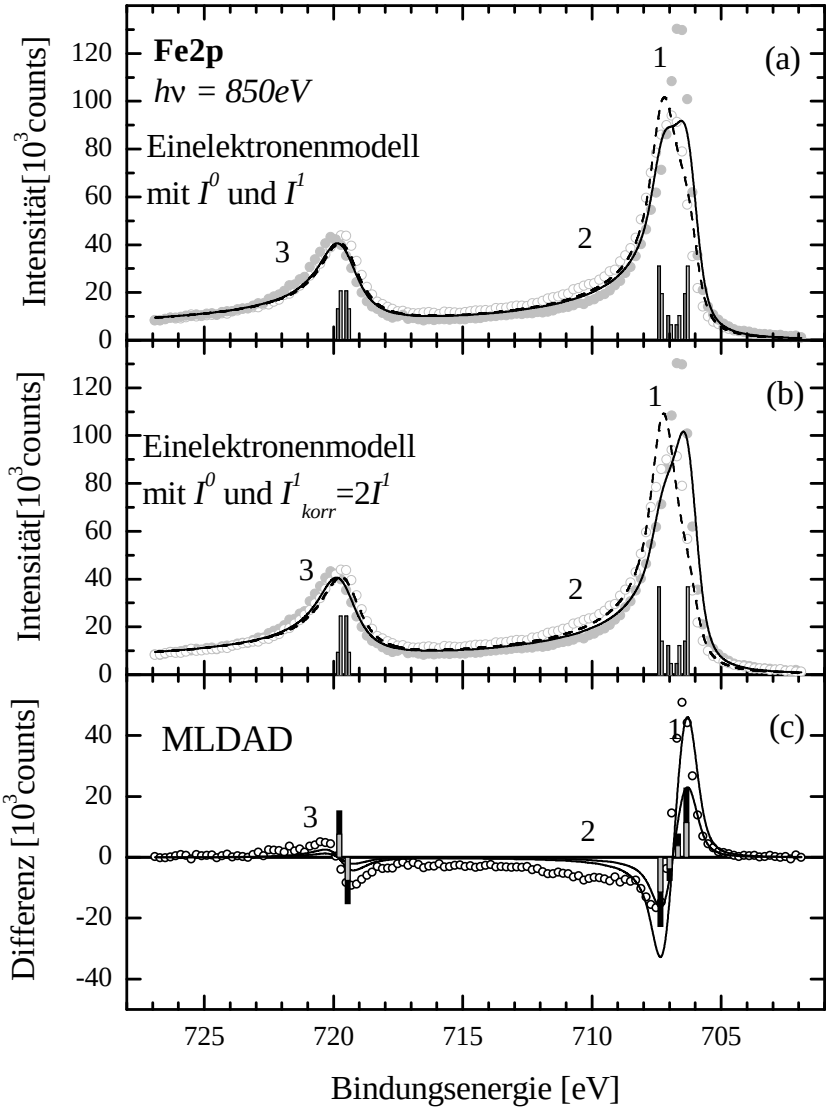


Abbildung 4.3: graue Symbole: Fe 2p Photoemissionsspektrum aus Abb. 4.2 nach Untergrundabzug. (a) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des Einelektronenmodells für beide Magnetisierungsrichtungen. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des Einelektronenmodells bei doppelt so großem Dichroismus. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Messung und der Rechnungen aus (a) und (b).

energie und einer $2p_{1/2}$-Struktur bei einer 12.75 eV höheren Bindungsenergie. Dies entspricht einem Spin-Bahn-Parameter von $\zeta = 8.5$ eV und stimmt recht gut mit dem theoretischen Wert von $\zeta = 8.3$ eV aus [31] überein. Der für weitere Analysen angenommene Shirley-Untergrund ist ebenfalls eingezeichnet. Legt man die von Ebert und van der Laan [21, 55] berechneten Werte für das Austauschfeld zugrunde, so kommt man auf $\xi(Fe) = 0.98$ eV (vgl. Tabelle 3.4). Mit den Gleichungen 3.23 und 3.24 ergibt sich eine Energieaufspaltung von -4.75, -4.43, -4.10, -3.75 für das $j = 3/2$ und +8.35, +8.69 für das $j = 1/2$. Der Schwerpunkt des Fe 2p Spektrums liegt bei 711.2 eV. Relative Intensitäten (I^0), MLDAD (I^1) und Energieniveaus sind in Tabelle 4.1 angegeben. Sie können mit dem von Henk *et al.* in [31] angegebenen Programm „pe.core“ generiert werden und ergeben sich aus dem Schwerpunkt des Spektrums, den angegebenen Werten für ζ und ξ und den Werten für Radialmatrixelemente und Phasendifferenz von Ni bei 1000 eV aus [29]. Die Spektren in Abb. 4.3 (a), basieren auf diesem Einelektronenmodell. Bei diesen Spektren sind die Parameter: $\Delta = 0.5$eV, $\Gamma_{3/2} = 0.5$eV, $\Gamma_{1/2} = 1.25$eV und $\alpha = 0.25$ eingegangen. Dieses Modell ergibt die gleichen Intensitätsverhältnisse wie bei bei Hillebrecht et al. [33]. Wichtigster Unterschied von Abb. 4.3 (a) zu Abbildung 6 aus [33] ist, dass dort die Aufspaltung der m_j-Unterniveaus anderthalb mal so groß wie hier gewählt wurde (entspricht $\xi = 1.5$ eV). Diese Aufspaltung ist dort direkt aus den Maxima des $2p_{1/2}$ ermittelt worden. Auffallend ist auch der Unterschied in der Größe des Dichroismus-Effekts für die beiden Messungen. Vergleicht man Abb. 4.3 (a) mit Abbildung 6 aus [33], so ist der Dichroismus dort nur halb so groß, was sich mit der geänderten Geometrie im Einelektronenmodell erklären läßt. Während bei [33] der Winkel zwischen einfallender p-polarisierter Strahlung und Oberflächennormalen $75°$ betrug, ergibt sich dieser Winkel in unserem Experiment zu $45°$. Abbildung 4.4 zeigt die berechnete Abhängigkeit von Intensität und Dichroismus von der Elektronenemissionsrichtung bezogen auf den Einfallswinkel der p-polarisierten Strahlung. Bei einem Winkel von $75°$ (entspricht einem Emissionswinkel von $330°$ in Abb. 4.4) ergibt sich zwar eine relativ hohe Gesamtintensität, die MLDAD-Asymmetrie ist jedoch recht klein. Die größte Asymmetrie des MLDAD ergibt sich in diesem Modell bei den hier realisierten $45°$ (entspricht dem Emissionswinkel $0°$ in Abb. 4.4). Das zugrundeliegende „atomare“ Modell berücksichtigt nur den Photoemissionsprozess bei Einzelatomen, sekundäre Prozesse wie Streuung des Photoelektrons und Oberflächenbarriere bleiben unberücksichtigt.
Trotz der guten Beschreibung des Dichroismus durch das Einelektronenmodell gibt es auch Abweichungen dieses Modells von dem gemessenen Spektrum:

1. Die Unterstruktur des $2p_{3/2}$ wird nicht richtig wiedergegeben. Die Unterniveaus mit niedriger Bindungsenergie haben im Modell zu geringe Intensität. Gleichzeitig ist die positive Struktur im Dichroismus bei den Messungen deutlich größer. Der Dichroismus ergibt sich hier im Einelektronenmodell insgesamt zu niedrig.

2. Bei den gemessenen Spektren ist eine zusätzliche breite Satellitenstruktur des $2p_{3/2}$ bei etwa 3.5 eV höherer Bindungsenergie erkennbar. Diese Struktur hat einen rein negativen Dichroismus, der sich über einen weiten Bereich zwischen

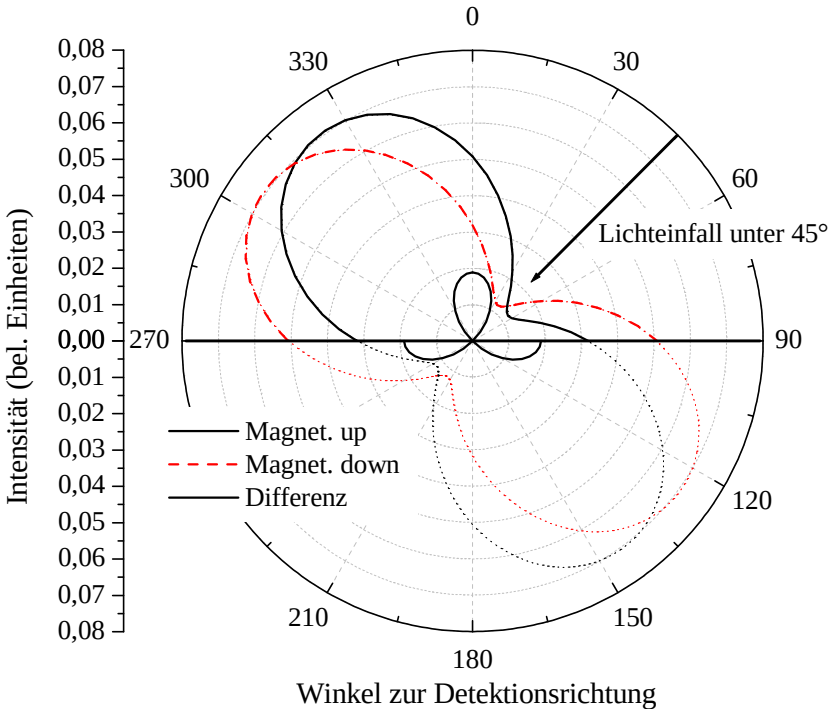


Abbildung 4.4: Berechnete Winkelabhängigkeit der Intensität für die 2p Photoemission der Übergangsmetalle in rein atomerem Modell für eine kinetischen Energie von ca. 150 eV (Matrixelemente und Phase für Ni 2p bei $h\nu = 1000eV$ aus [29]), wie es bei den hier beschriebenen Messungen des MLDAD in der Photoemission der Fall ist. Lichteinfall unter $45°$, Emissionswinkel der Photoelektronen bei $0°$.

den beiden Linien erstreckt. Ein entsprechender Satellit beim $2p_{1/2}$ ist nicht eindeutig erkennbar[1].

3. Die Aufspaltung im $2p_{1/2}$ ist im gemessenen Spektrum mit etwa 0.5 eV etwas größer als im Modell, was auch den etwas größeren Dichroismus erklärt. Die Intensität der gemessenen $2p_{1/2}$ Struktur ist geringfügig größer als aufgrund des Intensitätsverhältnisses *I(3/2)* zu *I(1/2)* gleich $2:1$ anzunehmen ist.

Wie bei den Betrachtungen anderer Gruppen [22, 33, 66] ergibt sich auch hier im Einelektronenmodell ein etwa um den Faktor 2 zu kleiner Dichroismus des Fe 2p Spektrums, obwohl bei Messung in normaler Emission der Dichroismus die geringsten Abweichungen vom „atomaren“ Einelektronenmodell aufweisen sollte. Eine in diesem Modell zu klein angenommene Aufspaltung der Unterniveaus oder eine geringere Verbreiterung der Linien kann diesen Unterschied im Dichroismus nicht erklären.

[1] In Abb. 4.7 kann man eine schwach ausgeprägte Schulter bei 721.6 eV erkennen.

$Expt. \pm 0.2eV$	j_0	J_f	I^0	I^1	j_0	J_f	I^0	I^1
706.35	$\frac{3}{2}$	3.5	8	4.68	$\frac{3}{2}$	3	7	3.83
706.67		2.5	6	−0.60		2	5	−0.91
707.0		1.5	4	−2.35		1	3	−2.01
707.35		0.5	2	−1.76		0	1	−0.91
710.3		$Sat.$	–	–			–	–
719.45	$\frac{1}{2}$	1.5	4	−2.34	$\frac{1}{2}$	1	3	−1.82
719.78		2.5	6	2.34		2	5	1.82

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Anpassung der relativen Intensitäten (I^0) und des MLDAD (I^1) nach dem *jj*-Kopplungsmodell (Fe $2p^5 3d^6$ links und Fe $2p^5 3d^7$ rechts) an die experimentell ermittelten Werte. Die Bindungsenergien der einzelnen Unterstrukturen ergeben sich mit $\zeta = 8.5$ und $\xi = 0.98$ (s. Tabelle 3.4). Die resultierenden Spektren sind in Abb. 4.5 (b). Näheres s. Text.

Die Ursache der Abweichung ist vielmehr in der Photoelektronenbeugung zu suchen, deren Einfluß in [12, 31, 84] und in Abschnitt 3.3 beschrieben wird. Die Spektren in Abb. 4.3 (b) ergeben sich aus dem Einelektronenmodell mit einem um den Faktor zwei korrigierten MLDAD. Die Gesamtgröße des Dichroismus ist richtig, die spektrale Linienform des Fe 2p Spektrums I^0 ist jedoch nicht richtig wiedergegeben. Insbesondere beim $2p_{3/2}$-Spektrum ist deutlich erkennbar, dass die Linienform klar vom gemessenen Spektrum abweicht. Das Auftreten von Satelliten kann in diesem Modell überhaupt nicht berücksichtigt werden, da es sich um ein Einelektronenmodell handelt.

Die gemessenen Fe 2p Spektren lassen sich daher wesentlich besser im Endzustandsmodell (vgl. Abschnitt 3.2.2) verstehen. Diesen Ansatz kann man dahingehend erweitern, dass die starke Elektron-Elektron Korrelation und die auftretenden Satellitenstrukturen berücksichtigt werden. Dabei wird der Dichroismus in den einzelnen Strukturen (Hauptlinien und Satelliten) durch den jeweiligen Endzustand bestimmt. Im Fall des Fe 2p (mit einer mittleren Anzahl von 7.4 3d-Elektronen pro Atom [8]) hauptsächlich durch den Endzustand mit $2p^5 3d^7$- und $2p^5 3d^8$-Konfiguration. Dazu kommen die Auswirkungen der Abschirmung des Rumpfloches durch Valenzelektronen auf das Spektrum.

Bei der Interpretation des Fe 2p Spektrums im Endzustandsmodell ergeben sich zwei wichtige Fragen: 1. Welche Konfiguration haben die Fe 2p Hauptlinien? 2. Kann man

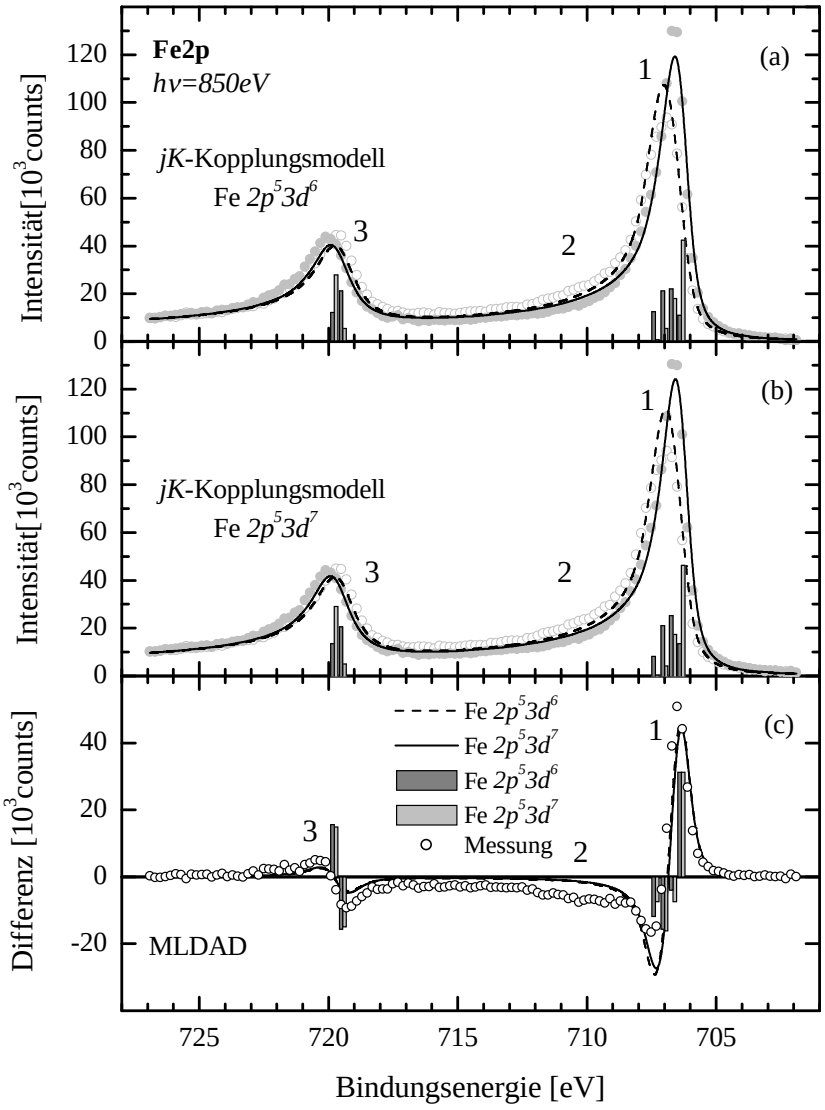


Abbildung 4.5: (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells bei $2p^5 3d^6$-Konfiguration für beide Magnetisierungsrichtungen. (b) wie (a), jedoch für die $2p^5 3d^7$-Konfiguration. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Rechnungen aus (a) und (b). Jeweils in grau unterlegt: das gemessene Spektrum aus Abb 4.2.

Satellitenstrukturen analog zu den Satelliten in den Co 2p und Ni 2p Spektren erkennen?
Dazu werden nur die Hauptlinien ($2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-) bei 706.9 eV und 719.7 eV in Einkonfigurationsnäherung als $2p^5 3d^7$ betrachtet[2]. Diese beiden Niveaus sind im *jj*- bzw. *jK*-Kopplungschema nach dem möglichen Gesamt-J_f der beteiligten offenen Schalen (Kopplung von Rumpfloch und Valenzelektronen - z.B. $Fe(2p^5 3d^7)^+$) aufgespalten. Ganz analog zu den meisten anderen Rumpfniveauphotoemissionsspektren dünner Übergangsmetallschichten, wie z.B. den spinaufgelösten Fe 3s Spektren [45, 77] reicht es, den Drehimpuls des Rumpflochs direkt an den Gesamtspin S_0 der Valenzelektronen zu koppeln (*jj*-Kopplung). In einem simplen „atomaren" Bild wird für das Fe 3s von einer $3d^8$ Konfiguration ausgegangen (vgl. Abschnitt 5.2 und Referenzen [45, 77]). Dies ergibt bei der Anregung eines Photoelektrons aus dem Fe 3s Niveau einen Dublett low-spin und einen Quartett high-spin Endzustand $3s^1 3d^8 ({}^2X, {}^4X)$. Diese Zustände resultieren aus dem mittleren magnetischen Moment des bcc Fe ($2.3\mu_B \approx 2\mu_B$) durch den ${}^3X$ Anfangszustand. Auch bei der Beschreibung des Fe 2p Photoemissionsspektrums in diesem Modell bleibt der Bahndrehimpuls der Valenzelektronen aufgrund seiner geringen Größe bei den Übergangsmetallen in erster Näherung unberücksichtigt. Die 4s Elektronen sind unpolarisiert und liefern keinen Beitrag zur spinabhängigen Struktur und dem magnetischen Dichroismus. Die 4s-Schale wird daher in diesem Modell als abgeschlossene Schale betrachtet. Ein Umkoppeln der Valenzelektronen beim Photoemissionsprozess wird ebenfalls nicht berücksichtigt (die Valenzschalen sind „eingefroren" - ihre Quantenzahlen im Anfangs und Endzustand sind gleich). In Anhang A.3 ist das Kopplungsmodell mit entsprechenden Intensitäten und Dichroismus exemplarisch für das atomare $Fe(2p^5 3d^6)^+$ mit $L_0 = 2$ und $S_0 = 2$ dargestellt (*jK*-Kopplung), bei dem der Gesamt-Bahndrehimpuls der Valenzelektronen eingeht. Die Rechnungen von Thole und v. d. Laan [92] für den Grundzustand nach Hundscher Regel (Fe $3d^6$ ${}^5D_4$) zeigen, dass die atomare Multiplettstrukturen sich bis maximal 8 eV oberhalb der $2p_{3/2}$-Struktur ausdehnen. Sie können damit den bis an die $2p_{1/2}$-Struktur heranreichenden Dichroismus ebenfalls nicht erklären. Eine solche Konfiguration hätte jedoch deutlich breitere Strukturen im isotropen Spektrum zur Folge als tatsächlich beobachtbar sind.

Kann der Bahndrehimpuls L_0 jedoch vernachlässigt werden, so ergeben sich auch in diesem Modell vier Linien beim $2p_{3/2}$ und zwei Linien beim $2p_{1/2}$ mit unterschiedlich gekoppelten Gesamtdrehimpulsen im Endzustand J_f.
Beim $Fe(2p^5 3d^6)^+$ koppelt das $2p_{3/2}$-Rumpfloch an das $J_0 = S_0 = 2$ (mit $L_0 = 0$) zu $J_f = 7/2, 5/2, 3/1, 1/2$ und das $2p_{1/2}$-Rumpfloch zu $J_f = 3/2, 5/2$ und beim $Fe(2p^5 3d^7)^+$ koppelt das $2p_{3/2}$-Rumpfloch an das $J_0 = S_0 = 3/2$ (mit $L_0 = 0$) zu $J_f = 3, 2, 1, 0$ und das $2p_{1/2}$-Rumpfloch zu $J_f = 1, 2$. Im Gegensatz zu [45, 77] wird im weiteren von einem ${}^4X$ Anfangszustand der $3d^7$ Konfiguration ausgegangen, da die durchschnittliche Anzahl der 3d-Elektronen mit Majoritätsspin pro Atom 4.8 und die

[2] Zum Vergleich auch in $2p^5 3d^6$-Konfiguration.

der 3d-Elektronen mit Minoritätsspin pro Atom 2.6 beträgt [8]. Damit liegt die mittlere Gesamtzahl bei 7.4 3d-Elektronen pro Atom. Als Ergebnis ist eine Hybridisierung der $3d^7$- und $3d^8$-Konfigurationen zu erwarten. Die Spektren werden der Einfachheit halber jedoch in einem reinen $2p^5 3d^7$ Endzustand diskutiert. Die Fe 2p Photoemission kann dann in einem atomaren Modell durch die Photoionisation

$$Fe\, 2p^6\, 3d^7(^4X) + h\nu \rightarrow Fe^+ \left[\, 2p^5\, (j_0^{-1} = 3/2, 1/2)\, 3d^7(^4X)\right] J_f + \epsilon s, \epsilon d$$

im *jj*-Kopplungsmodell beschrieben werden. Die Kopplungskoeffizienten aus Gleichung A.25 vereinfachen sich zu Gleichung A.26:

$$C_{k_0}(j_0, J_f) = \\ 3\hat{J}_0 \hat{J}_f^2 \hat{j}_0^2 (-1)^{k_0 + J_f + J_0 - 1/2 + l_0} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}$$

Dabei ergeben sich die relativen Werte für die Gesamtintensität $I^0 \propto C_{k_0=0}$ und für der MLDAD $I^1 \propto C_{k_0=1}$. Bei den absoluten Größen gehen über den Faktor $b_{k_0 k k_\gamma}$ die Werte für die Einelektronendipolmatrixelemente und die Phasendifferenz ein (z.B. aus [29, 56]) und es gilt für den MLDAD die Gleichung 3.40. Geht man von der gleichen Energieaufspaltung wie beim Einelektronenmodell aus, und paßt die Gesamtgröße des Dichroismus an die Messwerte aus Abbildung 4.2 an, so ergeben sich die Werte für I^0 und I^1 aus Tabelle 4.2. In Abbildung 4.5 sind die aus diesem Modell resultierenden Spektren dargestellt. In 4.5(a) für den $Fe(2p^5 3d^6)^+$-Endzustand und in (b) für den $Fe(2p^5 3d^7)^+$-Endzustand. In 4.5(c) wird der Dichroismus (als Differenz) für beide Endzustände verglichen. Bei diesen Spektren sind die Parameter wie schon beim Einelektronenmodell: $\Delta = 0.5$eV, $\Gamma_{3/2} = 0.5$eV, $\Gamma_{1/2} = 1.25$eV und $\alpha = 0.25$. Die Unterschiede beim *jj*-Modell für das $Fe3d^6$ und das $Fe3d^7$ sind dabei nicht gravierend. Lediglich die Intensitätsverteilung und der Schwerpunkt des Dichroismus innerhalb des $2p_{3/2}$ verschiebt sich ein wenig. Verglichen mit dem Einelektronenmodell ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Messung in der spektralen Linienform. Andere Abweichungen von den gemessenen Spektren bleiben jedoch erhalten: Der Dichroismus ist in diesem Modell (wie schon beim Einelektronenmodell) nur auf die $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Hauptlinie beschränkt, was im gemessenen Spektrum aus Abb. 4.2 nicht der Fall ist. Dort ist der Anteil des Dichroismus für j_0 = 3/2; J_f = 2.5, 1.5, 0.5 (bzw. j_0 = 3/2; J_f = 2, 1, 0) nur etwa 60% des im Modell angenommenen Wertes. Das reduzierte Dichroismus-Signal ist durch den in [67, 68] beschriebenen Intensitätstransfer zwischen Satellit und Hauptlinie zu erklären. Wie beim Ni 2p Spektrum ist der negative Dichroismus an der hochenergetischen Flanke der Fe $2p_{3/2}$-Hauptlinie und der positive Dichroismus der niederenergetischen Flanke des zugehörigen Satelliten unterdrückt. Dadurch bleibt im Satelliten bei 710.3 eV nur der negative Teil der Dichroismus-Kurve (siehe auch Abbildung 4.6).
Die Abbildung 4.5 zeigt in (b) und (c), dass sich das Fe 2p Spektrum und der magnetische Dichroismus in *jK*-Kopplung der $2p^5 3d^7$-Endzustandskonfiguration sehr gut

beschreiben lassen. Die Betrachtung der Fe 2p-Hauptlinien in diesem einfachen Modell reicht aus, um die Grundlagen des Dichroismus in der Rumpfniveauphotoemission zu verstehen und dabei die Zusammenhänge von Dichroismus und Spinpolarisation zu studieren (siehe Abschnitt 4.2.1).

Nimmt man eine etwas größere Multiplettaufspaltung innerhalb der $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektren bei gegebener Spin-Bahn-Aufspaltung ζ an, so erreicht man im *jK*- bzw. *jj*-Modell eine sehr gute Anpassung an das gemessenen Spektrum. In [6] ist für das Fe 2p Spektrum bei Anregung mit zirkularer Strahlung die Aufspaltung innerhalb des $2p_{3/2}$ (und des $2p_{1/2}$) als Fitparameter frei gehalten und die Anpassung an die Messung optimiert worden. Als Resultat ergab sich im $2p_{3/2}$ eine um ca. 30% erhöhte Aufspaltung gegenüber der im Einelektronenmodell angenommenen Aufspaltung, wobei das Energieschema selbst nicht mehr streng gilt.
In Abbildung 4.6 ist eine entsprechende Anpassung nach Abziehen des Shirley-Untergrundes für das Fe$2p_{3/2}$ Spektrum einer 15 ML Schicht Fe/W(110) bei Anregung mit p-polarisierter Strahlung mit $h\nu$ = 850 eV gezeigt. Das Spektrum zeichnet sich durch hohe Auflösung im Bereich der $2p_{3/2}$-Linien aus. Beim Fit dieses Teilspektrums wurde wie folgt vorgegangen: Der Shirley-Untergrund wurde zunächst für das komplette Fe 2p Spektrum erstellt. Dann wurde das Summenspektrum I^0 über beide Magnetisierungsrichtungen als Fe$(2p^5 3d^7)^+$ in *jj*-Kopplung gefittet. Dabei ist die Energieaufspaltung der Unterniveaus und die Gesamtintensität für die Anpassung variabel gehalten worden. Alle anderen Parameter sind aus den vorherigen Anpassungen übernommen worden ($\Delta = 0.5$eV, $\Gamma_{3/2} = 0.5$eV). Lediglich der Asymmetrieparameter α ist leicht variiert worden (α=0.233). Die Anpassung an das Summenspektrum liegt im gesamten Messbereich innerhalb der Messgenauigkeit. Die Energieniveaus der Endzustände j_0 = 3/2; J_f = 3, 2, 1, 0 ergeben sich damit zu: 706.45 eV, 706.65 eV, 707.25 eV und 707.8 eV, was einer um 33% erhöhten Energieaufspaltung entspricht. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in guter Übereinstimmung mit der Anpassung aus [6] für Anregung mit zirkular polarisierter Stahlung. Die Aufspaltung zwischen den beiden Niveaus niedrigster Energie ist dort 0.27 eV und die der anderen Niveaus 0.62 eV und 0.53 eV [6]. Bei der Skalierung des MLDAD (I^1) wurden die Werte I^1/I^0 für Fe$(2p^5 3d^7)^+$ gegenüber den in Tabelle 4.2 dokumentierten Werten um 5% erhöht, um eine optimale Anpassung zu erreichen. Die Spektren für die beiden Magnetisierungsrichtungen sind nicht separat gefittet, sondern haben sich direkt aus dem Fit des Summenspektrums und dem Modell ergeben.
In Abbildung 4.6 (a) ist das hochaufgelöste Fe $2p_{1/2}$ Photoemissionsspektrum für entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen und der Shirley-Untergrund für diesen Teilbereich des Spektrums dargestellt. Abbildung 4.6 (b) zeigt die Anpassungen als Fe$3d^7$ bei *jK*-Kopplung (hier nur *jj*-Kopplung - vgl. Gleichung A.26) an das Spektrum durch die entsprechenden Doniach-Šunjić Linienformen für beide Magnetisierungsrichtungen. Abweichungen lassen sich nur auf der Flanke höherer Bindungsenergie, sowie im anschließenden Bereich von 709-716 eV erkennen. Die asymmetrische Doniach-Šunjić Linienform sorgt in diesem Energiebereich für den korrekten Kurvenverlauf des

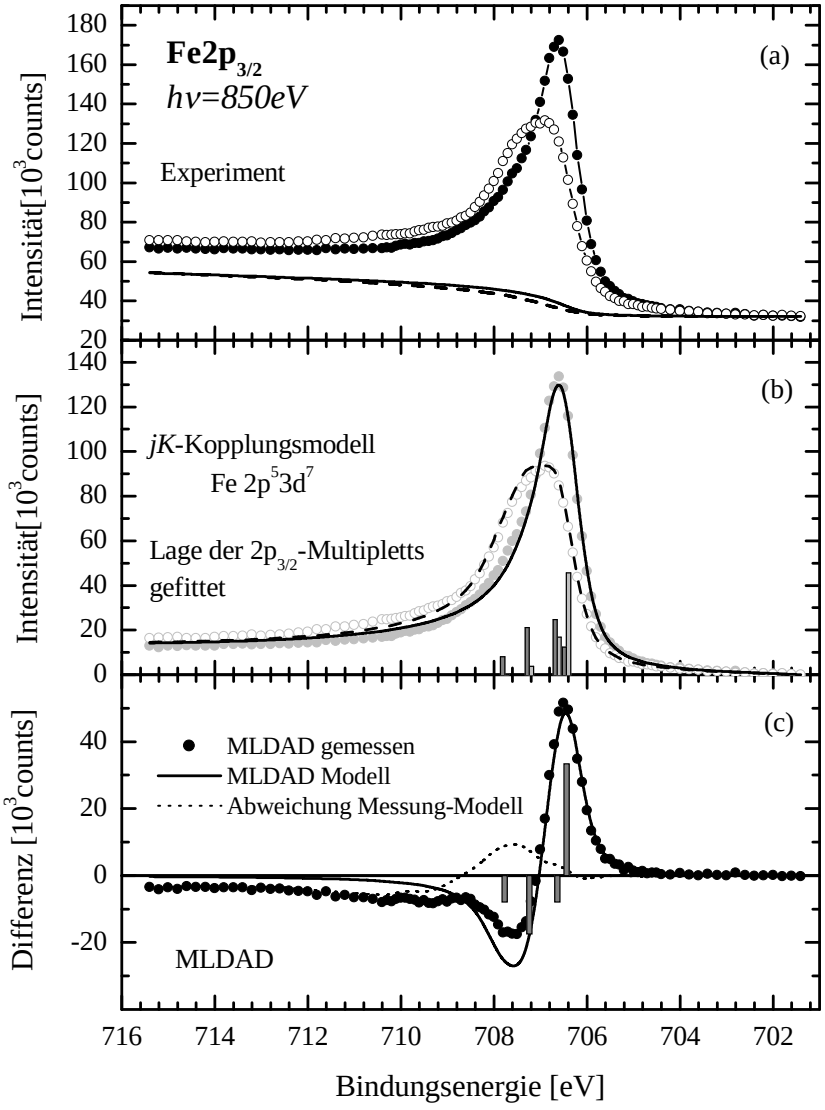


Abbildung 4.6: (a) Fe $2p_{3/2}$ Photoelektronenspektrum von 15 ML Fe/W(110) für auf/ab magnetisierte Fe Schicht. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells bei $2p^5 3d^7$-Konfiguration für beide Magnetisierungsrichtungen. Die Lage der Multipletts hat sich aus einem Fit ergeben. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Messung aus (a) und dem Modell aus (b) sowie deren Abweichung von einander.

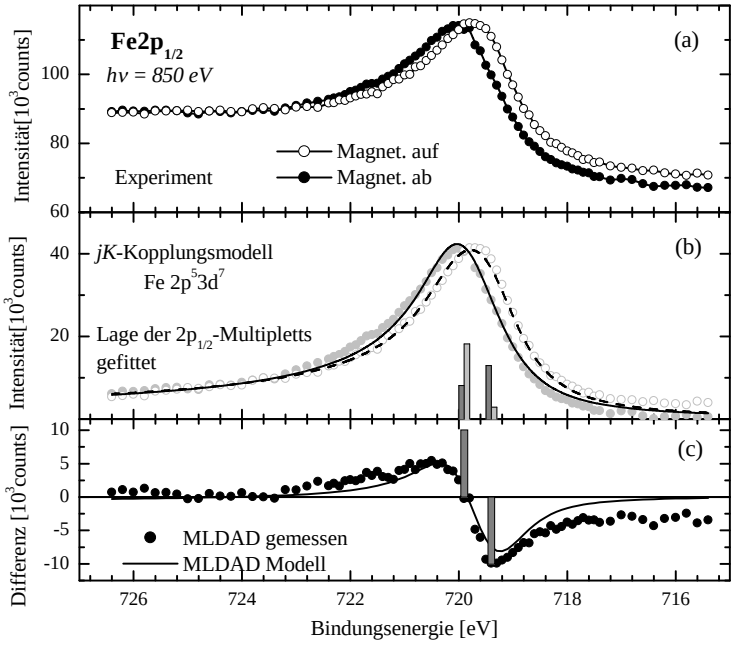


Abbildung 4.7: (a) Fe $2p_{1/2}$ Photoelektronenspektrum für auf/ab Magnetisierung. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum. (c) MLDAD.

Spektrums, kann den durchgehend vorhandenen Dichroismus zwischen den Hauptlinien jedoch nicht erklären. Die Abweichungen sind für beide Magnetisierungsrichtungen (Magnetisierung auf/ab) mit jeweils umgekehrtem Vorzeichen vorhanden und werden durch die $2p_{3/2}$-Satelliten in diesem Energiebereich hervorgerufen. Daher zeigt das Modell in diesen Bereichen auch die größten Abweichungen des MLDAD (Abb. 4.6 (c)). Die Abweichungen in der Flanke des $2p_{3/2}$ und im Bereich der schwachen Satellitenstruktur bei 709.5 - 710.3 eV kompensieren sich jedoch größtenteils, wie der eingezeichneten Abweichung von Messung-Modell zu entnehmen ist.
Das Fe $2p_{1/2}$ Spektrum (Abb. 4.7) ist aufgrund der höheren Lebensdauerverbreiterung relativ strukturarm und daher einfach zu fitten. Die Struktur ergibt sich aus den beiden Linien j_0 = 1/2; J_f = 3, 5 bei 719.4 eV und 719.9 eV mit $\Delta = 0.5$ eV, $\Gamma_{1/2} = 1.32$ eV und $\alpha = 0.2\overline{3}$. Die Energieaufspaltung von 0.5 eV ist auch direkt aus den Maxima des Fe$2p_{1/2}$ für die beiden Magnetisierungsrichtungen ersichtlich [33]. Der Fit zeigt die größten Abweichungen im Bereich zwischen der Fe$2p_{3/2}$- und Fe$2p_{1/2}$-Linie. An der Flanke höherer Bindungsenergie des Fe$2p_{1/2}$ sind bei 721.6 eV und 722.5 eV zwei schwach ausgeprägte Satelliten erkennbar. Diese Abweichungen sind auch im MLDAD der $2p_{3/2}$-Struktur erkennbar.

Der Vergleich des Fe 2p Photoemissionsspektrums mit der Beschreibung in einem lokalen Endzustandsmodell mit $2p^5 3d^7$-Konfiguration zeigt große Übereinstimmung. Gleichzeitig weisen die Ergebnissen bei *jK*-Kopplung und „eingefrorenen Valenzscha-

len“ deutliche Parallelen zur Aufspaltung im Einelektronenmodell auf. Die Substrukturen des Fe 2p Spektrums lassen sich im *jK*-Kopplungsmodell auf 4 Multiplett-Linien im $2p_{3/2}$- und 2 Multiplett-Linien im $2p_{1/2}$-Niveau reduzieren. Beim Einelektronenmodell ergibt sich eine Aufspaltung des $2p_{3/2}$-Niveaus in 4 und des $2p_{1/2}$-Niveaus in 2 Linien nach nach m_j. Beide Modelle ergeben die typische Struktur des magnetischen Dichroismus im 2p Spektrum ((+/-)-Struktur im $2p_{3/2}$- und (-/+)-Struktur im $2p_{1/2}$-Niveau), wobei der Dichroismus vornehmlich in den beiden Hauptstrukturen auftritt. Ist die Multiplettaufspaltung des Endzustandsmodells und die Austauschaufspaltung des Einelektronenmodells von gleicher Größe, so erklärt dies, warum sich beim Fe 2p der Dichroismus auch in einem einfachen Einelektronenmodell [66, 55] richtig beschreiben lässt.
Die Abweichungen der Messungen des Fe 2p Spektrums von den Ergebnissen des lokalen Endzustandsmodells mit $2p^5 3d^7$-Konfiguration (Einkonfigurationsnäherung) bei *jK*-Kopplung zeigen die Existenz von Satellitenstrukturen analog zu den Satelliten im 2p Photoemissionsspektrum von Ni [50, 58], die mit Elektronenkorrelationseffekten aufgrund von Mischung mehrerer Konfigurationen erklärt werden können.

4.1.2 Co 2p MLDAD

Die in diesem Abschnitt präsentierten Co 2p Spektren sind am Undulator-Strahlrohr BW3 [62] des HASYLAB (DESY) entstanden. Die Oberfläche des Cu(100)-Einkristalls wurde zunächst durch mehrere Sputter- und Temperzyklen präpariert. Die Kobaltschichten wurden anschließend im UHV durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Die spinaufgelösten Co 2p Spektren sind an einer 6 ML dicken Co Schicht auf Cu(001) gemessen worden, die emissionswinkelabhängigen Messungen an einer 17 ML dicken Co Schicht auf Cu(001). Die Oberflächen wurde während der Experimentreihen mit Hilfe der Rumpfniveauphotoemission auf Kontamination durch Sauerstoff und Stickstoff überprüft, das epitaktische Aufwachsen der Co Schicht durch LEED.
Um den MLDAD beobachten zu können, benötigt man eine chirale Geometrie, bei der die Richtung der Polarisation der Strahlung **E**, der Wellenvektor der Photoelektronen **k** und die Magnetisierungsrichtung **M** nicht in einer Ebene liegen. Abbildung 4.8 zeigt die Geometrie der Messungen des MLDAD beim Co 2p Photoemissionsspektrum. Bei den Messungen bleibt der Winkel ϑ zwischen **k** und **E** stets unverändert bei 45°. Der Winkel α zwischen der Oberflächennormale **n** und **k** ist bei den Messungen in normaler Emission gleich Null.

Im Folgenden soll das Co 2p Spektrum im Einelektronenmodell diskutiert werden, dass zur Beschreibung des Dichroismus der Fe 2p und 3p Spektren erfolgreich genutzt werden konnte [22, 31, 66].
Abbildung 4.9 (a) zeigt die Co 2p Spektren einer 17 ML dicken Co Schicht auf Cu (100) bei Anregung mit p-polarisierter Strahlung einer Photonenenergie von 898eV. Die beiden Spektren ergeben sich durch entgegengesetzt remanente Magnetisierung

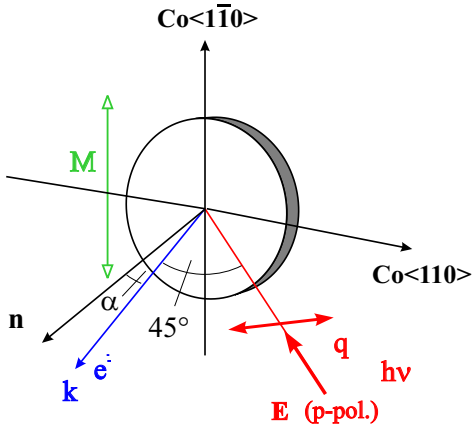


Abbildung 4.8: Geometrie der Messung des MLDAD beim Co 2p Spektrum in Abhängigkeit vom Emissionswinkel α. Bei normaler Emission: α = 0.

der Co Schicht mit Hilfe eines kurzen, ca. 80 Oe starken Magnetfeld-Pulses. Die experimentelle Geometrie ist analog zu der Messung in Abschnitt 4.1.1. Wie beim Eisen ist eine deutliche Aufspaltung in ein *j* = 3/2- und ein *j* = 1/2-Niveau erkennbar. Der für weitere Analysen angenommene Shirley-Untergrund ist ebenfalls eingezeichnet. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ergibt sich aus dem Spektrum zu $\zeta = 9.93$. Dies entspricht etwa dem theoretischen Wert von $\zeta = 9.75$ aus [60].
Geht man davon aus, dass die Austauschaufspaltung ξ mit dem magnetischen Moment skaliert und legt die von Ebert [21, 55, 60] berechneten Werte für Fe und Ni zugrunde, so kommt man auf $\xi(Co) = 0.75$ (vgl. Tabelle 3.4). Mit den Gleichungen 3.23 und 3.24 ergibt sich eine Energieaufspaltung von -5.34, -5.10, -4.85, -4.59 für das $j = 3/2$ und +9.81, +10.06 für das $j = 1/2$. Der Schwerpunkt des Co 2p Spektrums liegt bei 783.1 eV, so dass die $2p_{3/2}$-Komponente des Spektrums bei 778.2 eV, die $2p_{1/2}$-Komponente bei 793.1 eV liegt. In Abbildung 4.9 (b) ist das Ergebnis des Einelektronenmodells mit dem gemessenen Spektrum nach Untergrundabzug verglichen. Beim Dichroismus (Abb. 4.9 (c)) sind wieder die Werte für Radialmatrixelemente und Phasendifferenz aus [29] eingegangen.
Das Modell gibt das Co 2p Spektrum und den MLDAD in vielen Eigenschaften richtig wieder. Die Diskussion des gemessenen Co 2p Spektrums und des resultierenden Dichroismus im Einelektronenmodell zeigt:

1. Die Spin-Bahn-Aufspaltung und die Aufspaltung der Unterstrukturen in den $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Komponenten sowie die daraus resultierenden Linienbreiten können in diesem Modell gut beschrieben werden. Auch die Gesamtgröße des Dichroismus ergibt sich aus dem Modell richtig.

2. Die Unterstruktur des $2p_{3/2}$ wird jedoch nicht ganz richtig wiedergegeben. Die Unterniveaus mit höherer Bindungsenergie haben im Modell zu große Intensi-

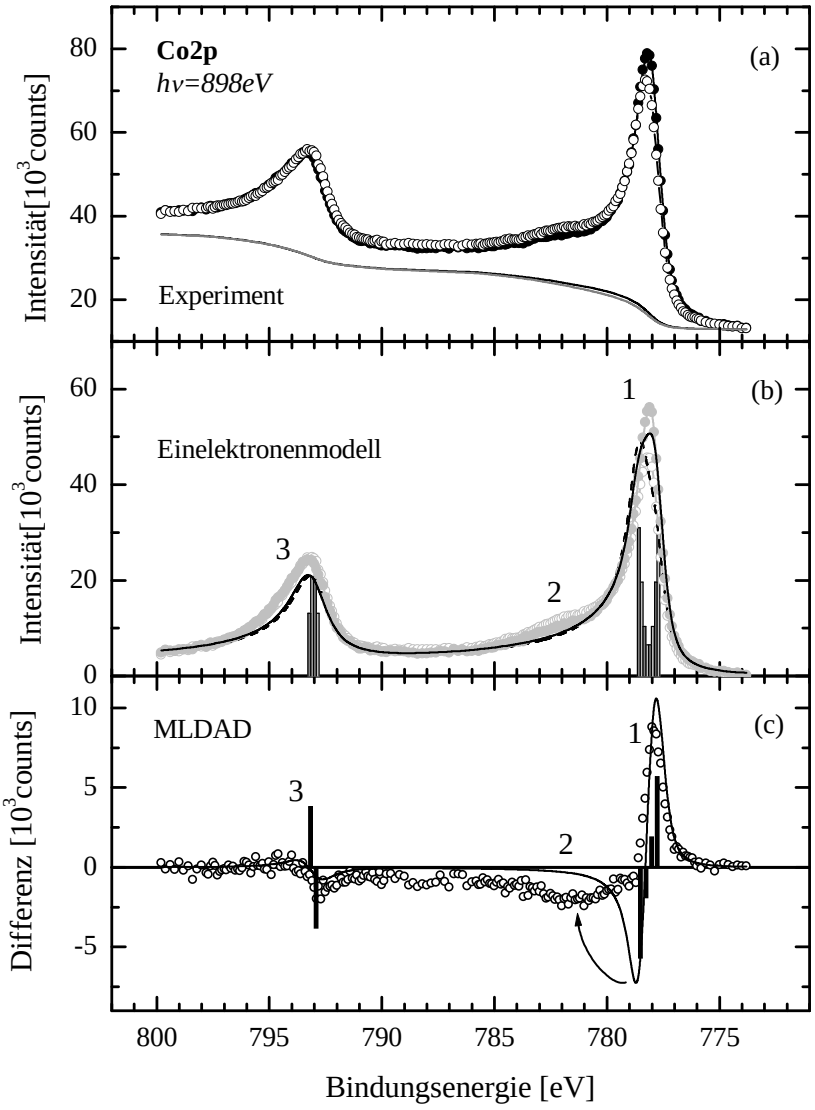


Abbildung 4.9: (a) Co 2p-Photoelektronenspektrum von 17 ML Co/Cu(100) für entgegengesetzte remanente Magnetisierungen der Co Schicht. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des Einelektronenmodells für beide Magnetisierungsrichtungen. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Messung (a) und der Rechnung (b). Näheres siehe Text.

tät. Gleichzeitig ist die negative Struktur dieser Strukturen im Dichroismus fast vollständig unterdrückt. Dafür ist bei den gemessenen Spektren eine zusätzliche breite Satellitenstruktur des $2p_{3/2}$ bei 4 eV höherer Bindungsenergie (782.0 eV) erkennbar. Diese Struktur hat einen rein negativen Dichroismus von der Größe des positiven Dichroismus in der $2p_{3/2}$-Hauptlinie. Ein weiterer Satellit ist in allen Datensätzen bei 788.3 eV im Dichroismus erkennbar.

3. Die Aufspaltung im $2p_{1/2}$ ist im gemessenen Spektrum mit etwa 0.35 eV etwas größer als im Modell, was auch den etwas größeren Dichroismus erklärt. Das hier verwendete Energieschema ist zu simpel. Die Intensität der gemessenen $2p_{1/2}$ Struktur ist größer als aufgrund des Intensitätsverhältnisses $I_{3/2}$ zu $I_{1/2}$ gleich $2:1$ anzunehmen ist.

Entscheidend bei der Diskussion ist das Auftreten der Satellitenstrukturen. Die Satelliten beim Co 2p Photoemissionsspektrum sind bei Schneider *et al.* [86] als Einfluß von Elektronen-Korrelationseffekten analog zur Situation beim Ni 2p interpretiert worden. Auch Nath *et al.* [73] haben die Satelliten als Indiz auf lokalisierte elektronische Strukturen in Dünnschicht-Proben von Übergangsmetallen gesehen.
Das Einelektronenmodell dagegen kann die Satellitenstrukturen nicht beschreiben, da bei diesem Modell die Valenzelektronen nur einen indirekten Einfluss auf das Spektrum des Rumpfniveaus haben. Die spinpolarisierten 3d-Elektronen generieren das Spinfeld H_s, das für eine Aufspaltung der $2p_{3/2}$- und $2p_{3/2}$-Komponente nach m_j-Unterniveaus sorgt [55, 66]. Diese Aufspaltung führt jedoch nur zu einem magnetischen Dichroismus innerhalb der Hauptstrukturen (vgl. Abbildung 4.9 (c)).
Auch in einem atomaren Modell mit einer festen Endzustandskonfiguration kann der Dichroismus nur innerhalb der Hauptstrukturen erklärt werden. Würde man das Co 2p Spektrum analog zum Fe 2p Photoemissionsspektrum in Abschnitt 4.1.2 z.B. als $\mathrm{Co}(2p^5 3d^6)^+$ in einem *jK*-Kopplungsmodell interpretieren, so sollte auch hierbei nur auf den Flanken der $2p_{3/2}$- und der $2p_{1/2}$-Struktur ein Dichroismus beobachtbar sein. Das gleiche gilt für HF-Rechnungen von Co mit Grundzustand nach Hundscher Regel (Co $3d^7\ {}^4F_{9/2}$) [92], wobei sich die atomare Multiplettstruktur dabei über etwa 8 eV erstreckt. Oberhalb dieser Bindungsenergie bis zur $2p_{1/2}$-Struktur sollte jedoch auch bei diesem atomaren Einkonfigurationsmodell kein Dichroismus beobachtbar sein. In [75] ist ein direkter Vergleich des MCD in Co 2p Photoemission mit den Rechnungen aus [92] gezeigt, der die Unterschiede aufzeigt.
Dagegen ergeben sich bei einem lokalen Endzustandsmodell mit den unterschiedlichen lokalen $2p^5 d^n$-Endzustandskonfigurationen auch unterschiedliche Strukturen (Hauptstrukturen und Satelliten). Diese ergeben sich aus der Verteilung der unterschiedlichen d^n-Konfigurationen im Grundzustand. Beim Co haben die Konfigurationen mit *n = 8* und *n = 9* den größten Anteil[3]. Analog zum Vorgehen beim Fe 2p sollte man hier von einem ${}^3X$ bzw. ${}^2X$ Anfangszustand ausgehen. Die Zusammensetzung im Grundzustand und die elektrische Abschirmung des Rumpfloches durch die itineranten

[3]Das Übergangsmetall Co hat eine durchschnittliche Anzahl von 8.3 d-Elektronen/Atom [8].

Elektronen machen die Endzustandskonfigurationen aus, aus denen sich die einzelnen Rumpfniveau-Strukturen mit entsprechendem Dichroismus und Spinpolarisation ergeben. Damit kann das Co 2p Photoemissionsspektrum und der Dichroismus analog zum Ni 2p Spektrum diskutiert werden.

MLDAD in spinaufgelöster Co 2p Photoemission

Alternativ zur Nutzung des magnetischen Dichroismus, kann man bei der Photoemission auch den Spin der detektierten Photoelektronen analysieren, um Aussagen über die magnetischen Momente eines Ferromagneten zu gewinnen. Entsprechende Messungen sind von Klebanoff *et al.* [48, 49, 50, 51] an den Rumpfniveaus der Übergangsmetalle Fe, Co, Ni durchgeführt worden. Dabei sind die Rumpfniveauspektren (u.A. auch die 2p Spektren) nach Majoritäts- und Minoritäts-Spin der Photoelektronen getrennt aufgenommen und die Differenz ($\hat{=}I^{01}$) analysiert worden.
Um nun den Zusammenhang zwischen MLDAD bzw. MCD (I^{10}), Austausch- (I^{01}) und Spin-Bahnpolarisation (I^{11}) zu bestimmen[4], braucht man ein Experiment, bei dem alle diese Größen simultan ermittelt werden. Die ersten Experimente dieser Art sind die Messungen des Fe 2p MLDAD mit spinaufgelöster Photoemission von Hillebrecht et al. [33]. Den hier vorgestellten Messungen des MLDAD der Co 2p Photoemissionsspektren einer 6 ML dicken Co Schicht auf Cu(001) liegt das gleiche Messprinzip zugrunde. Lediglich der Winkel, unter dem die p-polarisierte Strahlung auf die Oberfläche fällt, ist von 75° (gegen die Oberflächennormale) auf 45° reduziert worden. Die hohe Energieauflösung bei gleichzeitiger Spinanalyse wurde mit der in Abbildung 2.3 dargestellten Anordnung von Energieanalysator und hocheffizientem VLEED-Spinpolarimeter mit vertikal angeordneten Spulenpaar erreicht. Durch Ummagnetisieren der Co Probe und des Fe Films des Spinpolarimeters erhält man vier Spektren: Jeweils die zwei Spinpolarisationen (Majorität $\uparrow$ und Minorität $\downarrow$) für die beiden Magnetisierungsrichtungen der Probe ($+$ und $-$). Die Intensitäten sind daher mit zwei Indizes versehen. Der erste Index beschreibt die Magnetisierungsrichtung der Probe, der zweite Index die Spinausrichtung der detektierten Photoelektronen bezogen auf diese Magnetisierung. Die Definition der Photoelektronenspins im Laborsystem ergibt sich parallel ($+\uparrow$ bzw. $-\downarrow$) oder antiparallel ($+\downarrow$ bzw. $-\uparrow$) zur Ausrichtung der Probenmagnetisierung.
In Abbildung 4.10 sind die nach Majoritätsspin und Minoritätsspin der Photoelektronen getrennten Co $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Spektren für Magnetisierung auf (a) und Magnetisierung ab (c). Dabei ist die Effizienz des Detektors über die Asymmetrie A_0 = 1/4 (vgl. Abschnitt 2.3.3) bereits in die dargestellten Spektren eingegangen. Die Differenz der beiden Spinpolarisationen für die Magnetisierung auf ($I_{(+\uparrow)}$-$I_{(+\downarrow)}$) ist in (b), die Differenz für Magnetisierung ab ($I_{(-\uparrow)}$-$I_{(-\downarrow)}$) ist in (d) dargestellt. Zusätzlich ist die

[4]Dies sind zusammen mit dem isotropen Spektrum I^{00} die ersten vier fundamentalen Spektren aus [91].

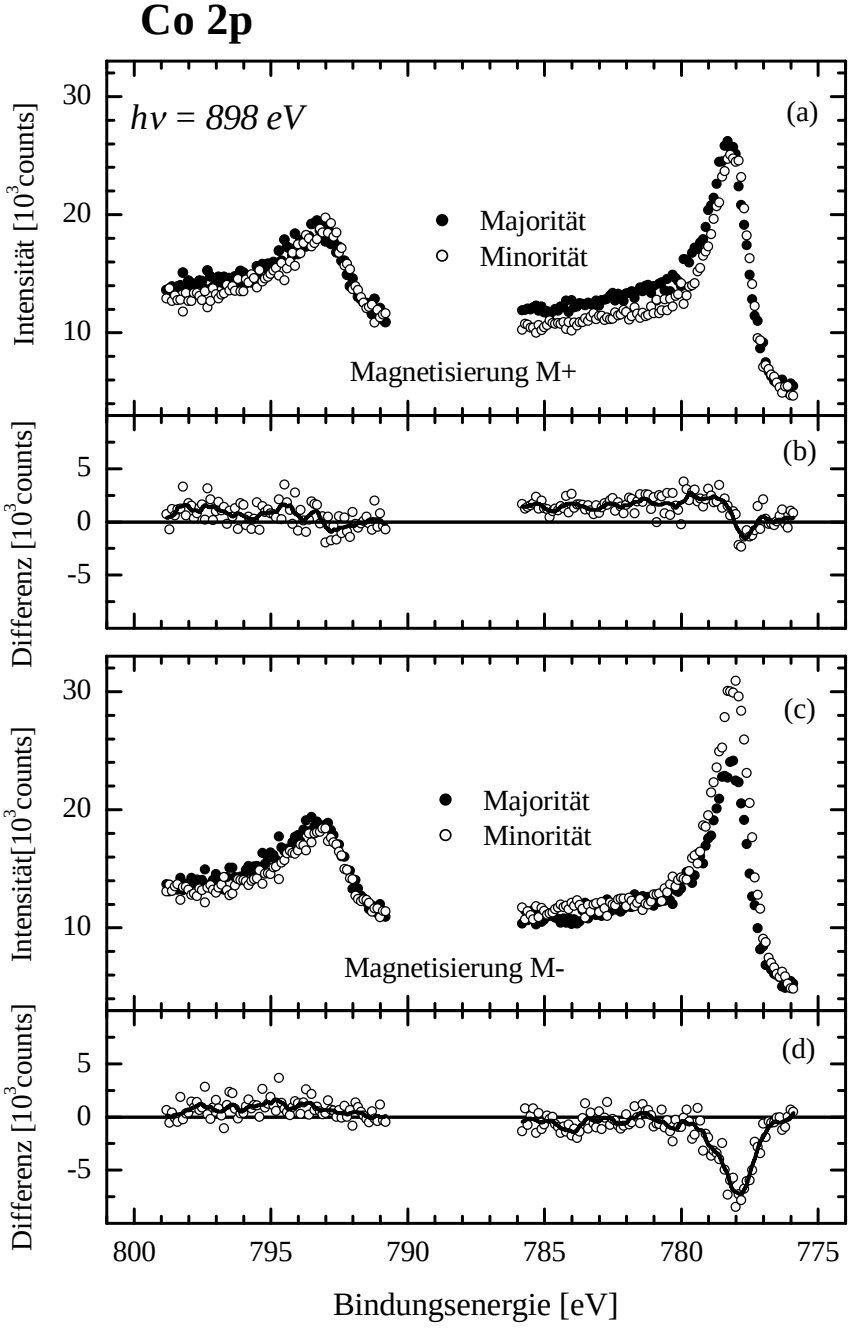


Abbildung 4.10: Nach Majoritäts- und Minoritätsspin getrenntes Co 2p-Spektrum bei aufwärts (M+) und abwärts (M-) magnetisierter Co Schicht.

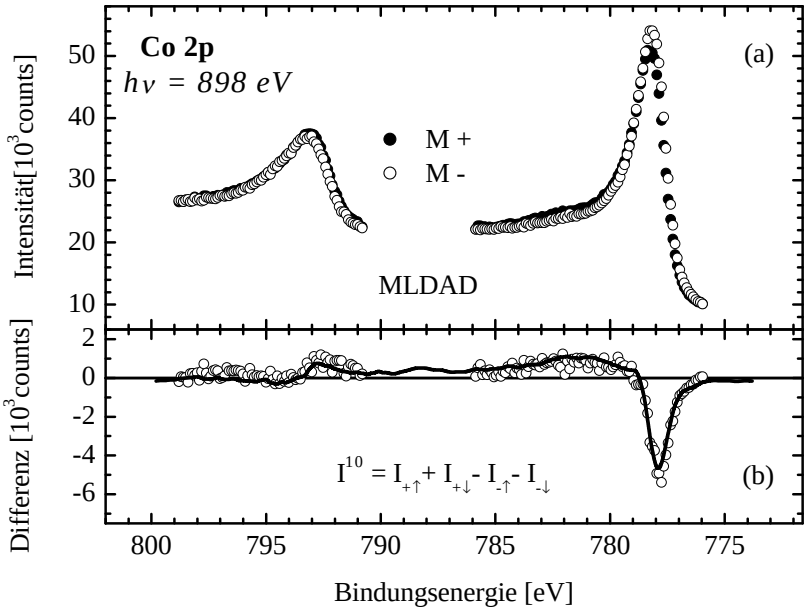


Abbildung 4.11: (a) Co $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektrum für die entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen. (b) Symbole: MLDAD als Differenz ($\hat{=}I^{10}$) aus (a) Linie: gemessener MLDAD aus 4.9.

Differenz der über drei Punkte gemittelte Spektren der unterschiedlichen Spinpolarisationen als Linie eingezeichnet.

Bildet man die Differenz aus den Spektren der unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen, die jeweils über die Spinpolarisation integriert sind, so erhält man den magnetischen Dichroismus $I^{10} = I_{(+\uparrow)} + I_{(+\downarrow)} - I_{(-\downarrow)} - I_{(-\uparrow)}$, der in Abbildung 4.11 dargestellt ist. Zum Vergleich ist in 4.11 (b) der ohne Spinanalyse gemessene MLDAD aus 4.9 als Linie eingezeichnet. Die Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

Selbst bei unmagnetischen Proben wie z.B. Cu ist in dieser Geometrie eine Polarisation der 2p Rumpfniveau-Photoelektronen beobachtbar [81]. Diese Spinpolarisation ist auf die Anregung der Photoelektronen eines Rumpfniveaus mit Spin-Bahn Wechselwirkung mit polarisierter Stahlung zurückzuführen und wird daher Spin-Bahn induzierte Spinpolarisation $\langle l \cdot s \rangle$ genannt. Das entsprechende Spektrum I^{11} entsteht bei magnetischen Proben durch die Differenz: $I_{(+\uparrow)}$+$I_{(-\downarrow)}$-$I_{(+\downarrow)}$-$I_{(-\uparrow)}$. Die Spinpolarisation ist dabei auf die Ausrichtung im Laborsystem bezogen und keine Majoritäts-/Minoritätsspinpolarisation. Sie entsteht durch Anregung des 2p Niveaus mit p-polarisierter Strahlung bei chiraler Geometrie aufgrund der Spin-Bahnwechselwirkung. Dabei ist zu erwarten, dass die $2p_{1/2}$-Komponente des Spektrums eine etwa doppelt so große Polarisation mit umgekehrtem Vorzeichen aufweist, wie die $2p_{3/2}$-Komponente. Bei einem Intensitätsverhältnis $I_{3/2} : I_{1/2}$ von 2:1 ist damit die Summenregel über das gesamte 2p-Niveau $\sum_{j=\frac{1}{2},\frac{3}{2}} \left(\langle l\ s \rangle_j \cdot I_j\right) = 0$ erfüllt.

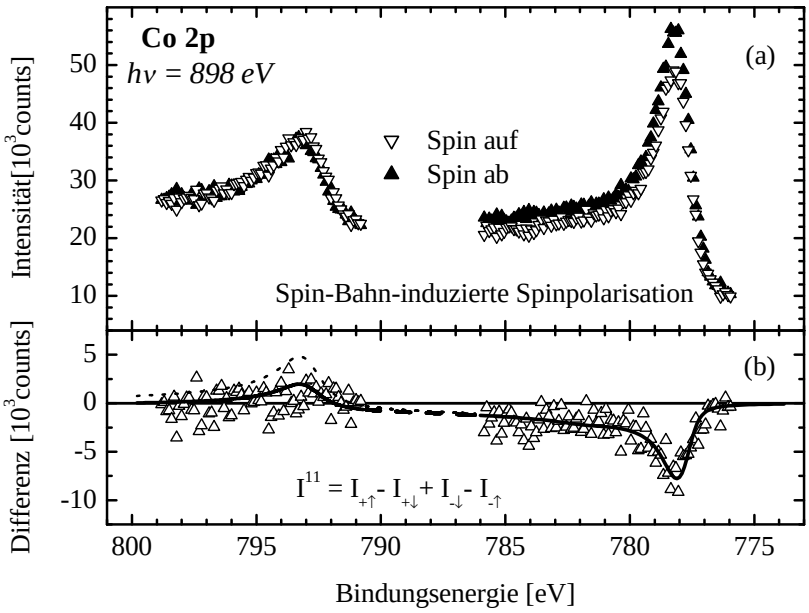


Abbildung 4.12: (a) Nach Ausrichtung des Spins (+/-) getrenntes Co $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektrum. (b) Differenz der Spektren mit Spin auf und Spin ab.

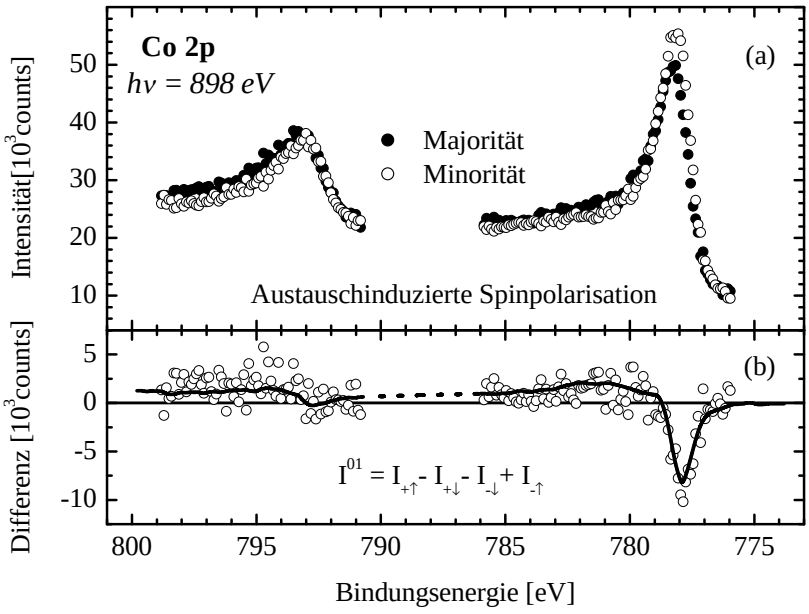


Abbildung 4.13: (a) Nach Majoritäts- (↑) und Minoritätsspin (↓) getrenntes Co $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektrum. (b) Differenz aus Majoritäts- und Minoritässpin ($\uparrow - \downarrow$).

Da die Satelliten des $2p_{3/2}$-Niveaus jedoch bis an die Hauptstruktur des $2p_{1/2}$ heranreichen, ist die Spinpolarisation dieser Struktur bei 793 eV reduziert. Abbildung 4.12 (a) zeigt die nach Ausrichtung des Spins (+/-) getrennten Co $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektren. Die resultierende Differenz 4.12 (b) der Spektren mit Spin + und Spin -, das I^{11}-Spektrum ist proportional zum Isotropen Spektrum I^{00}. Zusätzlich ist als Linie eine Spinpolarisation (nach Abzug eines unpolarisierten Shirley-Untergrunds) von -10% für das $2p_{3/2}$- und +10% für das $2p_{1/2}$-Niveau eingezeichnet. Entsprechende Messungen beim Fe 2p Photoemissionsspektrum haben Spin-Bahn-induzierte Spinpolarisationen von gleicher Größe ergeben [33]. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.12 (b) zeigt, wie groß die Differenz bei doppelt so großer Polarisation (20%) im $2p_{1/2}$ sein würde.
In Abschnitt 4.2.2 ist das Co 2p Spektrum der Spin-Bahn induzierten Spinpolarisation bei Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung gezeigt (Abbildung 4.25). Bei diesem Spektrum ist die Spinpolarisation (nach Untergrundabzug) im $2p_{3/2}$-Teilspektrum -25% und im $2p_{3/2}$-Teilspektrum etwa 40%. Abbildung 4.13 (a) zeigt die nach Majoritäts- ($\uparrow$) und Minoritätsspin ($\downarrow$) getrennte Co $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektren. Bei beiden Strukturen überwiegt in der Flanke niedrigerer Bindungsenergie Minoritätsspin, bei der die Flanke höherer Bindungsenergie Majoritätsspin. Bei 781.0 - 782.0 eV ist zusätzlich der majoritätsspinpolarisierte Satellit des $2p_{3/2}$-Niveaus deutlich zu erkennen. Ein entsprechender Satellit beim $2p_{1/2}$-Niveau ist nicht erkennbar.
Die Differenz ($\uparrow$-$\downarrow$) = I^{01} in Abbildung 4.13 (b) zeigt in der $2p_{3/2}$-Komponente des Spektrums eine deutliche Ähnlichkeit mit der als Linie eingezeichnete MLDAD-Differenz (=I^{10}). Geht man davon aus, dass der Energiebereich zwischen den beiden Hauptlinien von $2p_{3/2}$-Satelliten und den hochenergetischen Ausläufern der Doniach-Sunjić-Linienform der $2p_{3/2}$-Hauptstruktur bestimmt wird, so wird auch dieser Teil der I^{01}-Kurve analog zur I^{10}-Kurve (hier als gestrichelte Linie eingezeichnet) verlaufen. Erst ab etwa 791 eV dominiert der Einfluß des $2p_{1/2}$-Niveaus, für den der Zusammenhang $I^{01} \propto -I^{10}$ gilt. Invertiert das I^{10}-Spektrum für Bindungsenergien oberhalb von 781 eV und passt es an die Majoritätsspinpolarisation bei 781 eV an, so ergibt sich die eingezeichnete Linie bei 781-800 eV.
Aus den Spektren ergibt sich eine Proportionalität zwischen der austauschinduzierten Spinpolarisation I^{01} und dem Dichroismus I^{10} (hier dem MLDAD), sowohl für das $2p_{3/2}$- als auch das $2p_{1/2}$-Niveau, obwohl die von uns gemessene Spin-Bahnpolarisation I^{11}, die den Proportionalitätsfaktor vorgeben sollte, im $2p_{1/2}$-Niveau etwas niedriger ist, als im *jj*-Kopplungsmodell erwartetet wird.

Einfluß der Photoelektronenbeugung

Bei den bisher diskutierten Spektren handelt es sich ausschließlich um Messungen bei normaler (senkrechter) Emission, bei denen der Dichroismus in einem atomaren Bild zu verstehen sein sollte. Dieser atomare Effekt ist abhängig von den relativen

Richtungen des elektrischen Feldvektors **E**, des Winkels ϑ zwischen Photonenquelle und Detektionsrichtung und der Magnetisierungsrichtung **M** (händige Geometrie beim MLDAD). Der Dichroismus wird bei nicht senkrechter Emissionsrichtung durch Photoelektronenbeugung (vgl. Abschnitt 3.3) stark modifiziert.
Um die Photoelektronenbeugung (PED) zu studieren, ist der Dichroismus in Abhängigkeit des Emissionswinkels aus der Oberfläche des Kristalls untersucht worden. Dabei ist der Winkel zwischen einfallender p-polarisierter Strahlung und detektiertem Emissionswinkel bei $\vartheta = 45^\circ$ konstant gehalten, so dass die Variation des magnetischen Dichroismus ausschließlich auf die PED zurückzuführen ist. Durch Drehen der fcc Co(001) Oberfläche um die $\langle 110 \rangle$ Richtung ändert sich nur die Position der Streuatome, die das Emitteratom umgeben und der Einfluß der Oberflächenbarriere. Der Emissionswinkel α gibt dabei die Drehung gegen die normale Emission an ($\langle 001 \rangle$ Richtung).
Abbildung 4.14 oben zeigt die auf den Untergrund normierte Intensität der Co $2p_{3/2}$-Hauptstruktur in Abhängigkeit vom Emissionswinkel α für Photoelektronen mit kinetischer Energie von 112 eV. Neben den Messpunkten selbst ist eine um den Emissionswinkel α = 0° symmetrisierte Spline-Interpolation der Meßpunkte (nach 3-Punkt-Glättung) eingezeichnet. Anders als die Elektronen mit kinetischer Energie $> 500eV$, die vorwärts gerichtet in einen verhältnismäßig kleinen Raumwinkel um α = 0° gestreut werden, ist der Winkelbereich der Streuung bei etwa 100eV deutlich breiter [26], so dass die niedrig indizierten Richtungen aus den emissionswinkelabhängigen Messungen nicht direkt abzulesen sind. Die Intensität weist hier jedoch ein eindeutiges Maximum bei 0° und zwei weitere Maxima bei $\pm 37^\circ$ mit Schultern bei $\pm 51^\circ$ auf. Diese Winkel stimmen in etwa mit den Winkeln der kristallographischen Richtungen: $\langle 001 \rangle$, $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ und $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ aus Tabelle 4.3 überein.
Für kinetische Energien im Bereich von etwa 500 eV, bei denen Vorwärtsstreuung dominanter ist, haben Schellenberg et al. [84] für eine Fe(001)-Schicht gezeigt, dass sich der Dichroismus nach Glg. 3.44 entwickeln läßt.
Die emissionswinkelabhängigen Messungen am Co 2p kann man auf dieser Grundlage ebenfalls deuten. Die Größe des magnetischen Dichroismus (MLDAD) in Abhängigkeit vom Emissionswinkel ist in Abb. 4.14 unten dargestellt. Bei der angegebenen normierten Differenz ist für jeden Emissionswinkel die Differenz der größten positiven und negativen Dichroismus-Signale auf das Intensitätsmaximum des $2p_{3/2}$ angegeben. Der über die gemessenen Emissionswinkel gemittelte Wert der normierten Differenz liegt bei ca. 0.05. Dies entspricht hier gerade dem Wert, der sich aus dem Einelektronenmodell bei Berücksichtigung der Aufspaltung und Verbreiterung der einzelnen Linien ergibt. Dieser von α unabhängige Wert ergibt sich für $|f(\alpha)| \to 0$ aus dem verbleibenden Teil des zweiten Terms in Glg. 3.44. Vermutlich ist in diesem speziellen Fall für α um 0° $(|f(\alpha)|/R)^2 \ll 1$. Der „atomare“ Anteil ist unabhängig vom Emissionswinkel α, da dieser nur die Lage der das Emitteratom umgebenden Streuatome ändert, die in einem atomaren Modell keine Bedeutung haben. Im Bereich kleiner Emissionswinkel α sorgt der erste Term von 3.44 für den zu α = 0° punktsymmetrisch erhöhten bzw. erniedrigten MLDAD („Rechts-Links-Asymmetrie“). Dieser An-

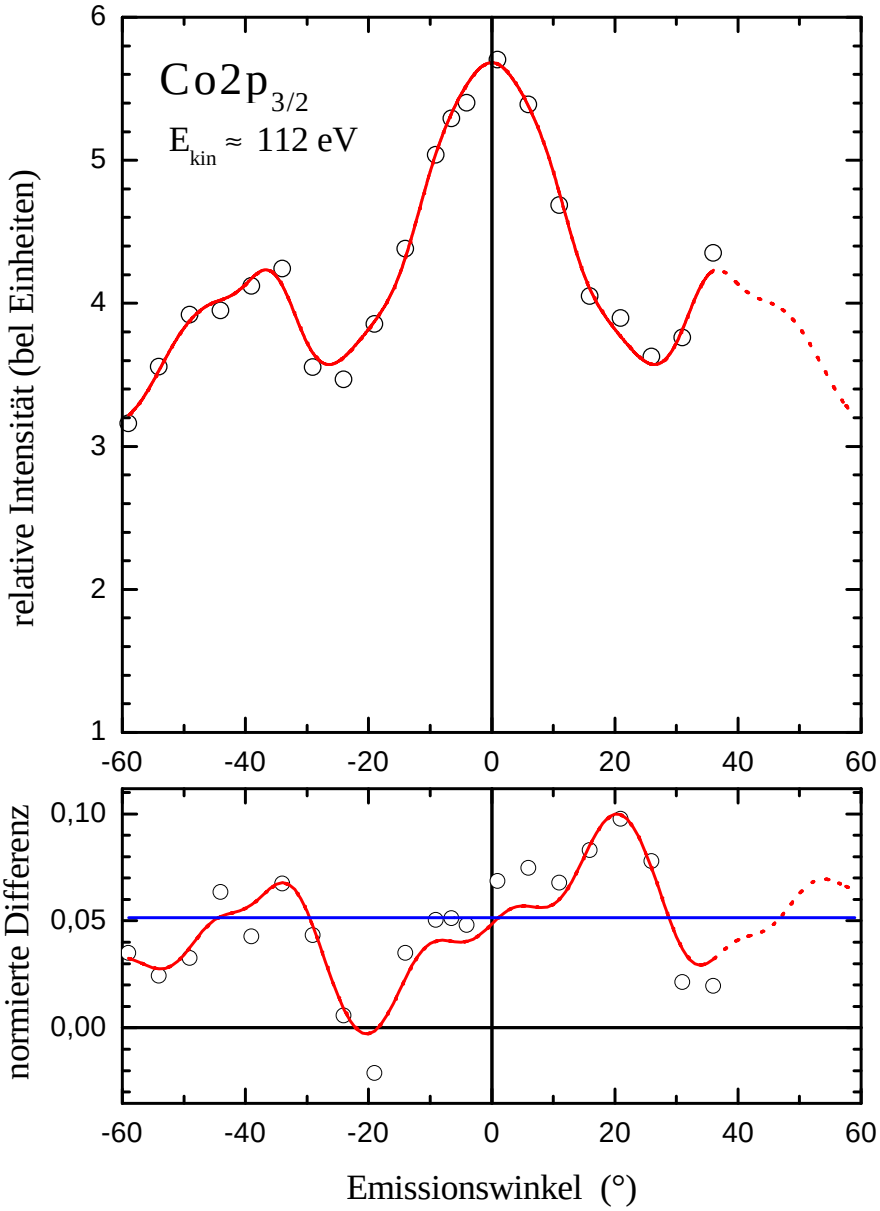


Abbildung 4.14: oben: Normierte Intensität des Photoelektronenbeugungsspektrums vom Co $2p_{3/2}$ bei einer kinetischen Energie von 112 eV. Unten: Dichroismus als normierte Differenz. Emissionswinkel $0°$ entspricht normaler Emission. Variation des Emissionswinkels durch Drehen der fcc Co(100)-Oberfläche. Näheres siehe Text.

$kristallograph. Richtung$	Winkel α
$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$54.7°$
$\langle 1\bar{1}2 \rangle$	$35.3°$
$\langle 001 \rangle$	$0°$
$\langle \bar{1}12 \rangle$	$-35.3°$
$\langle \bar{1}11 \rangle$	$-54.7°$

Tabelle 4.3: Zuordnung der kristallographischen Richtungen von Co(001) zu dem Emissionswinkel α bei Drehung um die Co$\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung (s. Abb. 4.8).

teil führt zu einer winkelabhängigen Modulation des Dichroismus um bis zu ± 0.06, so dass der resultierende Dichroismus im betrachteten Winkelbereich ($-59°$ - $+36°$) zwischen -0.02 und +0.10 variiert. Die größten Abweichungen vom Durchschnitt des MLDAD sind für die Winkelbereiche zu messen, bei denen keine niedrig indizierten Kristallrichtungen vorliegen ($\pm 21°$). Die in Abb. 4.14 unten eingezeichnete Kurve ist eine Anpassung an die Messpunkte unter der Vorraussetzung, dass eine solche Symmetrie vorliegt. Die gravierensten Abweichungen von dieser Kurve sind die Messpunkte bei $1°$ und $6°$. Dennoch zeigt das Experiment, dass es auch für niedrigere kinetische Energien der Photoelektronen eine „Rechts-Links-Asymmetrie“ des Dichroismus um niedrigst indizierte Richtungen gibt und dass die (spinaufgelösten) Messungen bei normaler Emission tatsächlich die geringsten Abweichungen von einer atomaren Situation aufweisen.

4.2 Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)

Bereits 1990 wurde der Magnetische Zirkulardichroismus (MCD) von Baumgarten *et al.* [4] als erster Dichroismus in der Rumpfniveauphotoemission an Übergangsmetallen beim Fe 2p beobachtet. Dabei wurde bereits der Zusammenhang des magnetischen Dichroismus mit dem gleichzeitigen Auftreten von Spin-Bahn- und Austauschwechselwirkung aufgezeigt und der MCD später in einem Einteilchenbild interpretiert [22]. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der 2p Photoemissionspektren von Fe, Co und Ni, sowie des dazugehörigen MCD in spinaufgelöster Photoemission gehen weit über diese ersten Messungen hinaus. Sie zeichnen sich durch deutlich bessere Energieauflösung bei zeitgleicher Spinanalyse aus.
Alle Messungen der 2p Photoemissionspektren, sowie des dazugehörigen MCD in spinaufgelöster Photoemission wurden am helikalen Undulator der ID12B der ESRF durchgeführt. Die Strahlung im dabei verwendeten Energiebereich ist für beide Helizitäten zu ca. 85% zirkular polarisiert [19]. Weitere wichtigsten Kenngrößen des Strahlrohrs kann man dem Abschnitt 2.3.1 entnehmen.

Die Messung des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) in der Photoemission scheint im Vergleich zum MLDAD einfacher, da der MCD auch winkelintegriert auftritt. Tatsächlich können jedoch bei winkelaufgelösten Rumpfniveau-Photoemissionsmessungen mit zirkular polarisierter Strahlung auch andere Arten von Dichroismus anteilig auftreten. In einem solchen Fall gilt es den MCD eindeutig zu separieren.
Der magnetische Zirkulardichroismus (MCD) ergibt sich aus der Umkehr der Magnetisierung **M** (M^+, M^-) oder der Polarisation der Strahlung **P** (σ^+, σ^-). Neben dem MCD kann in der Photoemission mit zirkular polarisierter Strahlung in einer nichtkoplanaren Geometrie auch der CDAD und der MLDAD mitgemessen werden. Beide Effekte rühren von der Interferenz der beiden Endzustandskanälen ϵd und ϵs her und sollten im winkelintegrierten Spektrum verschwinden. Da der Detektor nur einen kleinen Winkelbereich der emittierten Photoelektronen registriert, ist es unter Umständen sehr schwierig, den MCD eindeutig zu separieren. Bei spinaufgelösten Messungen ist dies noch bedeutend schwieriger. Zusätzlich ergibt sich ein großer Einfluss der Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus und die Spinpolarisation [40].
Für die spinintegrierten Spektren lassen sich die fundamentalen Spektren wie folgt separieren [75]:
Der zirkulare Dichroismus (CD) wird bei Mittelung über beide Magnetisierungsrichtungen, d.h. für eine gegebene Magnetisierungsausrichtung $M^\pm$ durch Umkehr der Polarisation gegeben, so dass

$$(M^\pm\sigma^+) - (M^\pm\sigma^-) \cong CDAD \pm MCD \tag{4.1}$$

gilt. Entsprechend erhält man den magnetischen Dichroismus (MD) in der Photoemission bei Mittelung über beide Polarisationsrichtungen der Strahlung durch Umkehr der Magnetisierungsorientierung mit

$$(M^+\sigma^\pm) - (M^-\sigma^\pm) \cong MLDAD \pm MCD. \tag{4.2}$$

Mit den beiden Gleichungen (4.1 und 4.2) ergeben sich für den CDAD, den MLDAD und den MCD die folgenden Gleichungen (vgl. Tabelle 3.3) :

$$\begin{aligned}(M^+\sigma^+) + (M^-\sigma^+) - (M^+\sigma^-) - (M^-\sigma^-) &\cong 2CDAD,\\ (M^+\sigma^+) - (M^-\sigma^+) + (M^+\sigma^-) - (M^-\sigma^-) &\cong 2MLDAD,\\ (M^+\sigma^+) - (M^-\sigma^+) - (M^+\sigma^-) + (M^-\sigma^-) &\cong 2MCD.\end{aligned} \tag{4.3}$$

Damit ist der CDAD die Differenz zwischen den Spektren mit entgegengesetzten Polarisationsrichtungen der anregenden Strahlung, summiert über die Magnetisierungsrichtungen. Der MLDAD ist die Differenz zwischen den Spektren entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung, summiert über beide Helizitäten der zirkularen Strahlung und der MCD ist nur die Differenz zwischen den Spektren mit parallelem und antiparallelem **M** und **P**.
Gleichung 4.3 zeigt, dass man zur Messung des MCD in einer beliebigen Messgeometrie alle vier Spektren benötigt. In einer koplanaren (nicht chiralen) atomaren Geometrie verschwinden sowohl der CDAD als auch der MLDAD und man benötigt nur

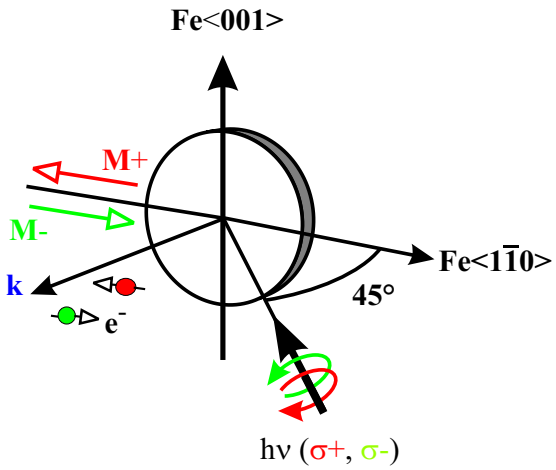


Abbildung 4.15: Geometrie der Messungen am Fe/W(110) mit zirk. pol. Strahlung (Helizität plus/minus) und Magnetisierung plus/minus.

noch zwei Spektren. In diesem Fall sind die Differenzen $(M^+\sigma^\pm) - (M^-\sigma^\pm) = (M^\pm\sigma^+) - (M^\pm\sigma^-) \cong MCD$ equivalent. Dies ist die herkömmlich verwendete Messgeometrie [4, 36]. Selbst bei kleinen Abweichungen von der koplanaren Geometrie hat der gemessene Dichroismus, u. a. durch Photoelektronenbeugung, neben dem MCD auch zusätzliche Anteile von CDAD und MLDAD [75]. Daneben kann der MLDAD-Anteil auch durch einem linearen Polarisationsanteil der Undulatorstrahlung kommen. Die hier verwendete Geometrie (z.B. Abbildung 4.15 für die Messung des Fe 2p) zur Messung des MCD weicht deutlich von einer Messgeometrie ab, bei der die Polarisation der Strahlung und die Magnetisierungsrichtung kollinear sind (Die Geometrie ist jedoch insgesamt koplanar). Der Winkel zwischen **q** und **M** beträgt in unserem Experiment $45°$. Die Größe des MCD Effekts ist in dieser Geometrie zwar kleiner, man kann jedoch eine deutlich höhere Strahlungsdichte auf der Probe erreichen als mit streifenderem Lichteinfall. Die Magnetisierungsrichtung und die Quantisierungsachse der detektierten Spinpolarisation sind in diesen Experimenten jedoch identisch. Der relativ große Akzeptanzwinkel des verwendeten Halbkugelanalysators (siehe Abschnitt 2.3.2) sorgt dafür, dass der Einfluss der Photoelektronenbeugung durch Mittelung reduziert wird.

4.2.1 Spinpolarisation und MCD bei Fe 2p

In diesem Abschnitt werden die hochaufgelösten Fe 2p Photoemissionsspektren vorgestellt, die bei Verwendung von zirkular polarisierter Strahlung entstanden sind.
Die untersuchten bcc Fe(110)-Schichten wurden im Ultrahochvakuum durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit elektronenstoßbeheizten Verdampferquellen auf einem

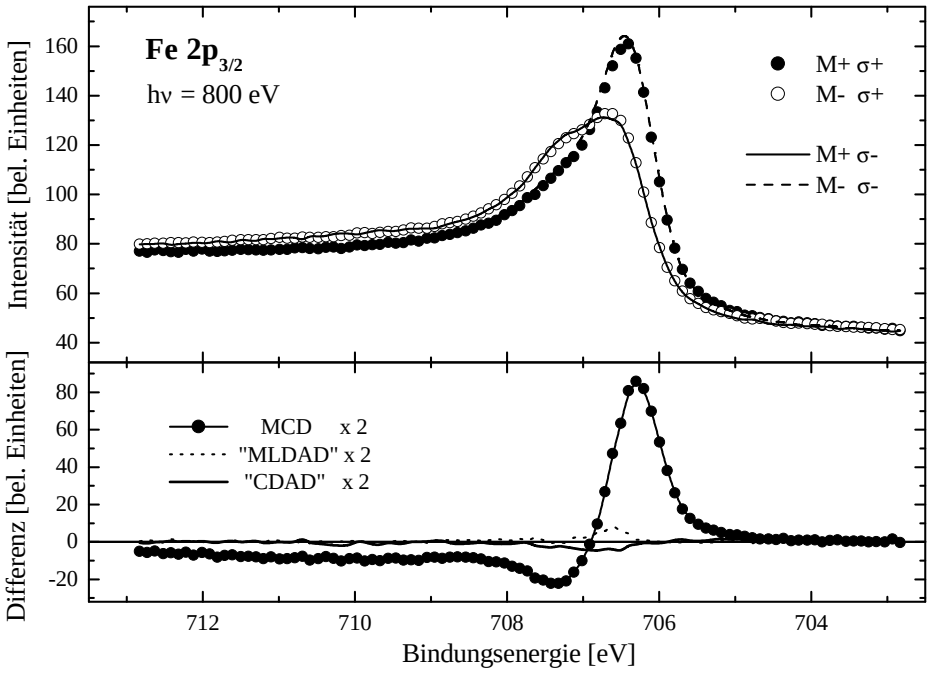


Abbildung 4.16: (a) Fe $2p_{3/2}$ Photoemissionsspektrum mit zirk. pol. Strahlung (Helizität plus/minus) und Magnetisierung plus/minus. (b) Resultierender MCD und Abweichungen nach CDAD- und MLDAD-Definition.

W(110) Substrat hergestellt. Der Basisdruck betrug dabei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa, der Druck beim Aufdampfen etwa $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Details der Präparation sind in Anhang A.4 (Präparation der Proben) aufgeführt. Die hier verwendete Fe Schicht von 15 ML hat die leichte Magnetisierungsachse entlang der $\langle 1\bar{1}0\rangle$-Richtung in der Oberfläche des Fe(110).

MCD im spinintegrierten Fe 2p Photoemissionsspektrum

Abbildung 4.16 zeigt die Fe $2p_{3/2}$ Photoemissionsspektren der 15 ML Fe/W(110) Schicht bei Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung einer Photonenenergie von $h\nu$ = 800 eV und normaler (senkrechter) Emission. Die verwendete Meßgeometrie ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Die Spektren sind unmittelbar nacheinander für beide Helizitäten (σ^+, σ^-) aufgenommen worden und bei jedem einzelnen spektralen Durchlauf ist die Probe ummagnetisiert worden. In Abbildung 4.16 (a) sind die mit Strahlung positiver Helizität aufgenommenen Spektren als Symbole, die mit negativer Helizität aufgenommenen Spektren als Linien dargestellt. In (b) sind die Differenzen nach Gleichungen 4.3 dargestellt. Dabei ist der MCD der eindeutig dominierende Effekt und die Dichroismus-Kurven mit $M^+\sigma+$ und $M^-\sigma-$ bzw. $M^+\sigma-$ und $M^-\sigma+$ entsprechen

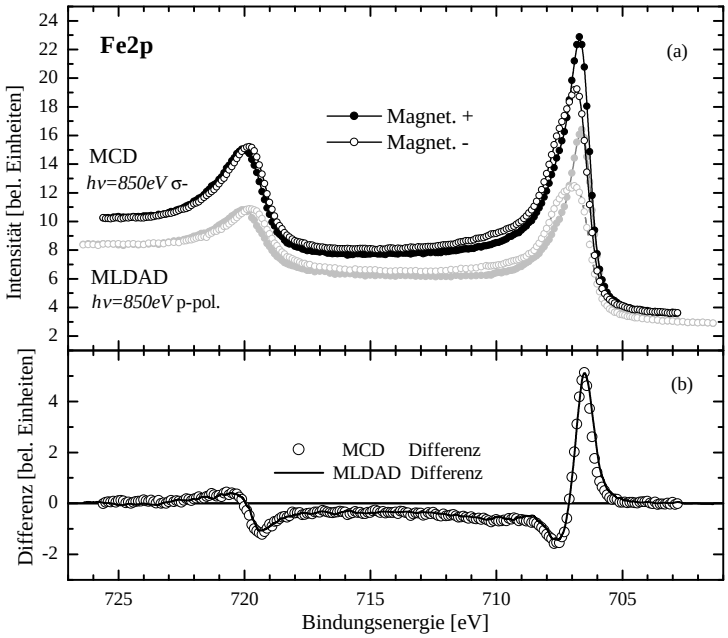


Abbildung 4.17: (a) Fe 2p Photoemissionsspektrum mit zirkular polarisierter Strahlung (Helizität minus) bzw. p-pol. Strahlung und Magnetisierung plus/minus. (b) Resultierender MCD (Kreise) bzw. MLDAD (Linie).

einander sehr gut.
Die vorhandenen Effekte nach CDAD- und MLDAD-Definition sind in dieser Geometrie durch Messfehler bestimmt, die durch das getrennte Messen der Spektren mit unterschiedlicher Helizität entstehen. Die zu erwartenden „echten“ Signale des MLDAD und des CDAD sollten eine deutlich andere Form haben. Der MLDAD sollte einen Kurvenverlauf entsprechend dem MCD haben und das CDAD Spektrum sollte im $2p_{3/2}$ Niveau einen „w“-förmige (- + -)Kurvenverlauf haben [55]. Die gemessenen Abweichungen in MLDAD- und CDAD-Konfiguration entsprechen eher dem integrierten (isotropen) Spektrum und haben eine Größe von unter 1%. Der MCD ist jedoch mehr als 20 mal größer als diese Effekte, was darauf schließen lässt, dass die Magnetisierung **M** und die Wellenvektoren **q** und **k** von Photon und Photoelektron koplanar angeordnet sind und apparative Fehler vernachlässigbar klein sind. Damit kann auf den Wechsel der Helizität zur Messung des MCD verzichtet werden.

Nachdem sichergestellt ist, dass mit dieser Messgeometrie nur der MCD gemessen wird, soll ein Vergleich mit der Messung des MLDAD (Abschnitt 4.1.1) zeigen, ob die Spektrale Form des MLD und des MLDAD für das 2p Spektrum, im Rahmen der erreichbaren Messgenauigkeit, identisch sind.
Abbildung 4.17 (a) zeigt das komplette Fe 2p Photoemissionsspektrum einer 15 ML Schicht Fe/W(110) bei Anregung mit linkszirkular polarisierter Strahlung (σ-) mit $h\nu$

= 850 eV. Die Messung erfolgt in normaler Emission. Zum Vergleich ist ein Photoemissionsspektrum aus Abschnitt 4.1.1 normiert eingezeichnet, so dass der magnetische Dichroismus (MCD bzw. MLDAD in Abb. 4.17 (b)) in der Darstellung als Differenz von gleicher Größe ist. Dabei ist eine nahezu gleiche spektrale Auflösung gewählt worden, um die Dichroismus-Spektren direkt vergleichen zu können.
Geht man von dem in Abschnitt 4.1.1 für das Fe 2p Photoemissionsspektrum eingeführten Endzustandsmodell (mit den im Anhang A.2 beschriebenen Vereinfachungen) aus, so kann man die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$, die in diesen Experimenten die Dipolamplitude und die Asymmetrieparameter bestimmen, in zwei unabhängige Faktoren teilen ($C_{k_0}(j_0, K_f, J_f)$ und $b_{k_0kk_\gamma}$, vgl. Gleichung A.23). Der Faktor $C_{k_0=1}$ beschreibt dabei die spektrale Linienform des magnetischen Dichroismus, und ist in diesem Modell für den MCD und den MLDAD identisch[5].
Die experimentell ermittelte spektrale Form des Dichroismus ist für den MCD und den MLDAD tatsächlich ebenfalls nahezu identisch. Die in Abbildung 4.17 erkennbaren Unterschiede bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit.
Bei der gegebenen Photonenenergie von 850 eV ergeben sich für die beschriebenen Geometrien unterschiedlich große Dichroismus-Effekte. Der MLDAD hat bei 706.3 eV Bindungsenergie eine maximale Asymmetrie von -28% (s. Abbildung 4.2 (c)), der MCD bei gleicher Bindungsenergie 20% (jeweils nach Untergrundabzug). Die Unterschiede in der Größe und dem Vorzeichen der Effekte ergeben sich aus dem Faktor $b_{k_0kk_\gamma}$, der die Dynamik des Photoemissionsprozesses in Form der Einelektronen-Matrixelemente enthält (vgl Abschnitt A.2).
Ein entsprechender Vergleich von MCD und MLDAD für das Fe 3p Niveau mit $h\nu$ = 90 eV ist in [79] angestellt. Dabei ergab sich ein, bis auf das Vorzeichen und die Größe, nahezu identischer Kurvenverlauf.

MCD im spinaufgelösten Fe 2p Photoemissionsspektrum

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen Dichroismus, Austausch- und Spin-Bahn-Spinpolarisation, wie er sich aus dem Einelektronenmodell ergibt (siehe „Resultate“ in Abschnitt 3.2.1), überprüft werden. Nach v. d. Laan [55, 58] ist die austauschinduzierte Spinpolarisation proportional zum Erwartungswert des Spin-Operators $\langle\sigma_z\rangle$ und der Dichroismus (MCD) proportional zur Projektion des Bahndrehimpulses $\langle m_l\rangle$. Bei *jj*-Kopplung ergibt sich für jedes einzelne m_j-Unterniveau nach Gleichung 3.31 der Zusammenhang $\langle m_l\rangle = 2\langle l\cdot s\rangle\langle\sigma_z\rangle$ mit der Spin-Bahn-Spinpolarisation $\langle l\cdot s\rangle$ als Skalierungsfaktor. Dieser Faktor ist für alle Unterniveaus des $2p_{3/2}$-Niveaus 1/2, und für alle Unterniveaus des $2p_{1/2}$-Niveaus -1. Somit gelten die Zusam-

[5] Im Allgemeinen sind sich die dynamischen Parameter, die den MCD ausmachen (B_{101} und B_{121}), sowie die des MLDAD (B_{242}, B_{202} und B_{222}) recht ähnlich, jedoch nicht identisch [98, 105].

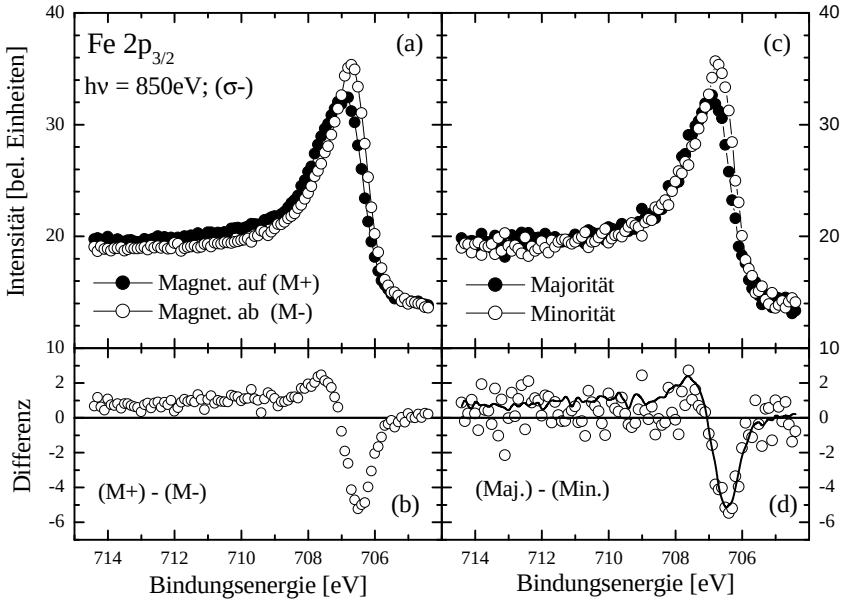


Abbildung 4.18: oben: (a) Fe $2p_{3/2}$ Photoemissionsspektrum ($h\nu$ = 850 eV; zirk. pol. Strahlung σ-) bei Magnetisierung M^+ und M^- bzw. (c) nach Majoritäts- ($\uparrow$) und Minoritätsspin ($\downarrow$) getrenntes Spektrum. unten: (b) Resultierende MCD-Differenz bzw. (d) Differenz aus Majoritätsspin und Minoritätsspin ($\uparrow - \downarrow$).

menhänge[6]:

$$I^{01} = I^{10}(j = 3/2),$$
$$-2I^{01} = I^{10}(j = 1/2).$$

Entsprechende Zusammenhänge sind bei *jj*-Kopplung auch im atomaren Endzustandsmodell zu erkennen [92]. Um diesen Zusammenhang bei Betrachtung der Spektren im *jK*-Kopplungsmodell verstehen zu können, sind im Abschnitt A.3 des Anhangs die gekoppelten Wellenfunktionen $\left|j_0 J_0 : J_f m_{J_f}\right\rangle$ für die sechs (ionischen) Endzustände des $Fe(2p^5 3d^7)^+$ gebildet worden. Die daraus resultierenden Erwartungswerte $\langle\sigma_z\rangle$ und $\langle m_l\rangle$ ergeben den gleichen Zusammenhang wie beim Einelektronenmodell.

Die hohe Energieauflösung bei gleichzeitiger Spinanalyse wurde mit dem in Abbildung 2.3 dargestellten Aufbau aus Energieanalysator und hocheffizientem VLEED-Spinpolarimeter mit den horizontal angeordneten Spulenpaaren erreicht[7]. Durch Ummagnetisieren der Probe, d.h. der Fe Schicht auf W(110), und des Fe Films des Spinpolarimeters erhält man vier Spektren: Jeweils die zwei Spinpolarisationen (Majorität

[6]Die angegebenen Zusammenhänge beziehen sich auf den Teil der dynamischen Parameter, der die spektrale Form der fundamentalen Spektren angeben.

[7]In Abbildung 2.3 sind die vertikal angeordneten Spulenpaare eingezeichnet.

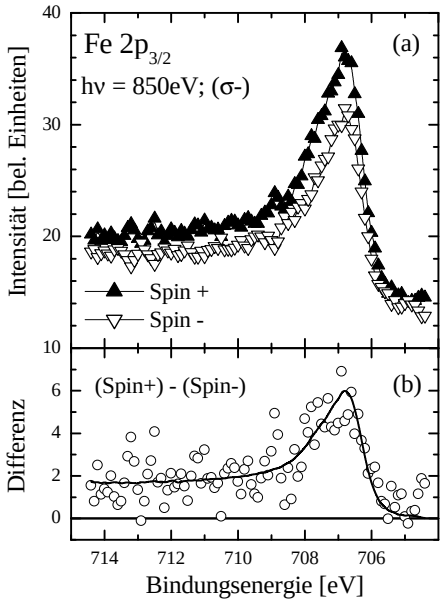


Abbildung 4.19: (a) Nach Ausrichtung des Spins im Laborsystem (+/-) getrenntes Fe $2p_{3/2}$ Photoemissionsspektrum (mit Helizität σ-). unten: (b) Resultierende Differenz (Symbole) und skaliertes I^{00}-Spektrum (Linie).

$\uparrow$ und Minorität $\downarrow$) für die beiden Magnetisierungsrichtungen der Probe ($+$ und $-$). Die Intensitäten sind daher mit zwei Indizes versehen. Der erste Index beschreibt die Magnetisierungsrichtung der Probe, der zweite Index die Spinausrichtung der detektierten Photoelektronen bezogen auf diese Magnetisierung. Die Definition der Photoelektronenspins im Laborsystem ergibt sich parallel ($+\uparrow$ bzw. $-\downarrow$) oder antiparallel ($+\downarrow$ bzw. $-\uparrow$) zur Ausrichtung der Probenmagnetisierung.
Abbildung 4.18 (a) zeigt das Fe $2p_{3/2}$-Teilspektrum bei Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung (Helizität σ-) und remanenter Magnetisierung M^+ bzw. M^-. Die Differenz dieser beiden Spektren ist das I^{10}-Spektrum (der MCD als Differenz) in (b). 4.18 (c) zeigt das nach Majoritäts- ($\uparrow$) und Minoritätsspin ($\downarrow$) getrenntes Spektrum. Dabei ist die Effizienz des Detektors über die Asymmetrie A_0 = 1/4 (vgl. Abschnitt 2.3.3) bereits in die dargestellten Spektren eingegangen. Die Differenz der beiden Spinpolarisationen (I^{01} = $I_{(+\uparrow)}$-$I_{(+\downarrow)}$+$I_{(-\uparrow)}$-$I_{(-\downarrow)}$) ist in (d) dargestellt. I^{01} hat die gleiche spektrale Form wie der Dichroismus I^{10}. Zum Vergleich ist das I^{10}-Spektrum als Linie ebenfalls in (d) eingezeichnet.
Dieser Vergleich zeigt, dass in diesem speziellen Fall (durch Geometrie und Photonenenergie bestimmt) die MCD-Asymmetrie und die Spinpolarisation tatsächlich gleich sind.
Abbildung 4.19 (a) zeigt die nach Spinausrichtung im Laborsystem getrennten Fe $2p_{3/2}$ Spektren mit Spin(+) und Spin(-). Die Differenz dieser beiden Spektren ist das I^{11}-

Spektrum der Spin-Bahn-Spinpolarisation. Zusätzlich ist das isotrope Spektrum I^{00} (nach Untergrundabzug) um den Faktor 6.67 herunterskaliert eingezeichnet. Damit ergibt sich die Spin-Bahn-Spinpolarisation im $2p_{3/2}$ zu etwa 15%.

Bei Anregung mit zirkularer Strahlung positiver Helizität (σ+; $h\nu$ = 850 eV) zeigt sich ein entsprechendes Bild: Abbildung 4.20 (a) zeigt die Fe $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektren für die entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen M+ und M-. Der daraus resultierende MCD in 4.20 (b) entspricht dem MCD bei Anregung mit zirkularer Strahlung negativer Helizität (σ-) aus Abbildung 4.17, der ebenfalls eingezeichnet ist. Die nach Majoritäts- ($\uparrow$) und Minoritätsspin ($\downarrow$) getrennten Fe $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Teilspektren in Abbildung 4.21 (a) zeigen eine vergleichsweise hohe Polarisation (etwa doppelt so hoch wie die Asymmetrie des MCD), so dass für den Kurvenverlauf der Differenz I^{01} = ($\uparrow - \downarrow$) in (b) beim $2p_{3/2}$ Teilspektrum I^{01} = 2 $\cdot I^{10}$ gilt. Beim $2p_{1/2}$ Teilspektrum ist der Zusammenhang I^{01} = -I^{10} gegeben. Damit ist die Austausch-Spinpolarisation über das gesamte Spektrum doppelt so groß wie nach Gleichung 3.31 anzunehmen ist. Gleichzeitig ist dabei eine stark reduzierte Spin-Bahn Spinpolarisation von unter 5% zu beobachten. Eine so geringe Spinpolarisation liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen des Spindetektors. Die Reduktion der Spin-Bahn Spinpolarisation ist jedoch ein Indiz dafür, dass sich der Skalierungsfaktor der I^{10}- und I^{01}-Spektren auch hier aus der Spin-Bahn Spinpolarisation ergibt.

4.2.2 Spinpolarisation und MCD bei Co 2p

In diesem Abschnitt werden die hochaufgelösten Co 2p Photoemissionsspektren vorgestellt, die bei Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung entstanden sind.
Die hcp Co(0001)-Schichten wurden im Ultrahochvakuum durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit elektronenstoßbeheizten Verdampferquellen hergestellt. Der Basisdruck betrug dabei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa, der Druck beim Aufdampfen etwa $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Details der Präparation sind in Anhang A.4 (Präparation der Proben) aufgeführt. Die hier verwendete Co Schicht von 25 ML hat damit die leichte Magnetisierungsachse entlang der $\langle 1\bar{1}00\rangle$-Richtung in der Oberfläche des Co(0001).

MCD im spinintegrierten Co 2p Photoemissionsspektrum

Auch beim Co 2p Photoemissionsspektrum ist der MCD in koplanarer Geometrie gemessen worden, da bei den spinaufgelösten Messungen auf das Wechseln der Helizität bei jedem Durchfahren des Spektrums verzichtet werden sollte. Dazu ist, wie beim Fe 2p Spektrum, überprüft worden, ob es messbare Effekte nach CDAD- und MLDAD-Definition gibt.
Abbildung 4.22 zeigt die Co 2p Photoemissionsspektren einer 25 ML Co Schicht auf W(110) bei normaler Emission für beide Helizitäten ($\sigma+$, $\sigma-$) und beide Magnetisierungsrichtungen (M^+, M^-). Zwischen den beiden Messungen mit unterschiedlicher Helizität ($\sigma+$, $\sigma-$) liegen einige Minuten. In Abbildung 4.22 (a) sind die mit

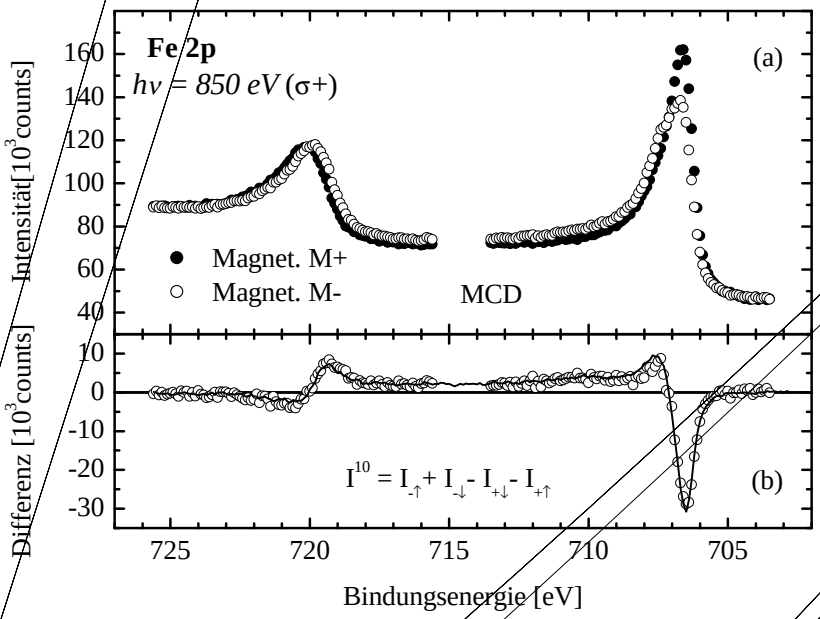
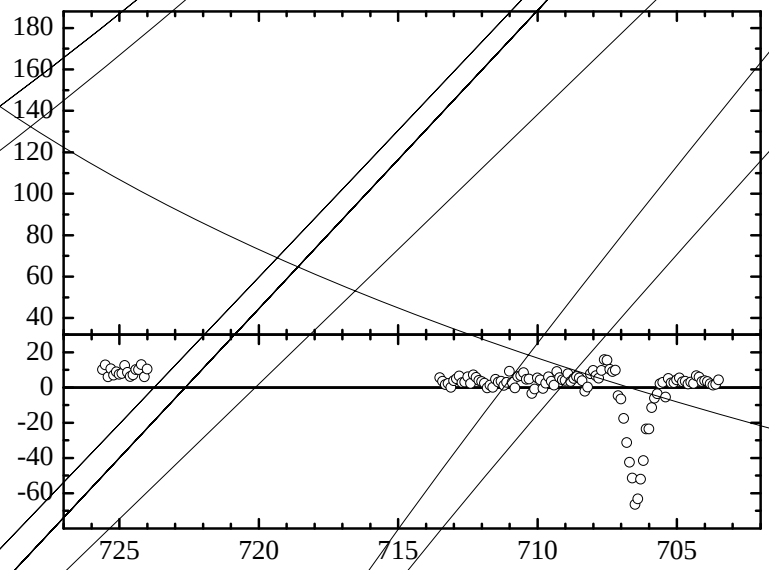


Abbildung 4.20: (a) Fe $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Spektrum für die entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen M+ und M- ($h\nu$ = 850 eV; zirk. pol. Strahlung σ+). (b) Symbole: MCD als Differenz ($\hat{=} I^{10}$) aus (a), Linie: MCD aus Abb. 4.17.



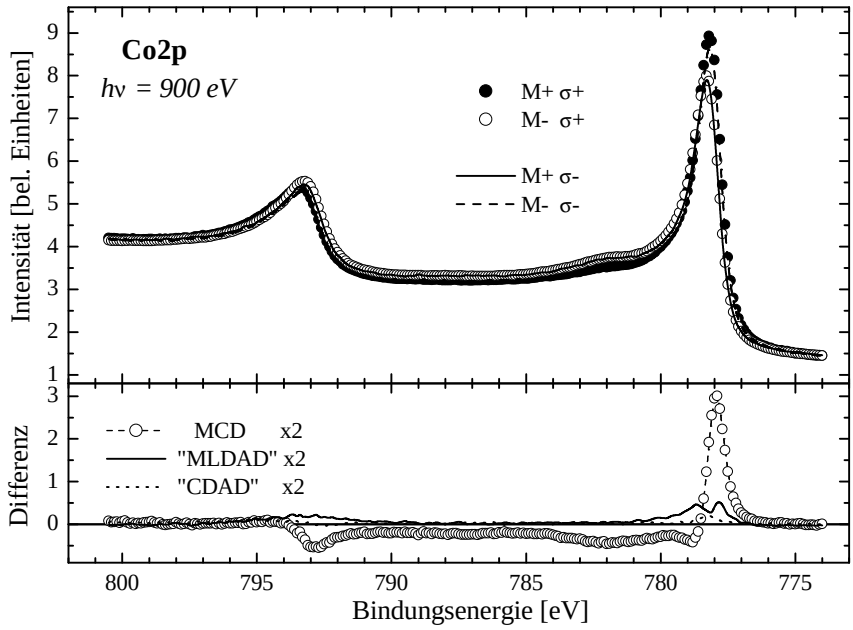


Abbildung 4.22: (a) Co 2p Photoemissionsspektrum mit zirk. pol. Strahlung (Helizität plus/minus) und Magnetisierung plus/minus. (b) Resultierender MCD und Abweichungen.

Strahlung positiver Helizität aufgenommenen Spektren als Symbole, die mit negativer Helizität aufgenommenen Spektren als Linien dargestellt. In (b) sind die Differenzen nach Gleichung 4.3 dargestellt. Dabei ist der MCD der dominierende Effekt und die Dichroismus-Kurven mit $M^+\sigma+$ und $M^-\sigma-$ bzw. $M^+\sigma-$ und $M^-\sigma+$ entsprechen einander gut. Der verbleibende Unterschied ist von systematischen Meßungenauigkeiten dominiert. Die Abweichung, die durch den Wechsel der Helizität entsteht ist dabei deutlich größer, da die Spektren nicht unmittelbar nacheinander gemessen wurden.
Die vorhandenen Effekte nach CDAD- und MLDAD-Definition sind in dieser Geometrie jedoch relativ klein. Damit ist auch bei diesem Experiment sichergestellt, dass mit der gewählten Messgeometrie auch bei Verwendung einer einzelnen Helizität (σ+ oder σ-) nur der MCD gemessen wird.
Vergleicht man den Dichroismus (MCD) der 25 ML dicken Co Schicht auf W(110) mit dem Dichroismus (MLDAD) einer 6 ML (bzw. 17 ML) dicken Co Schicht auf Cu(001) (vgl. Abschnitt 4.1.2), so stellt man einen deutlichen Unterschied auf der hochenergetischen Flanke der $2p_{3/2}$-Hauptstruktur fest. Bei 778.8 eV Bindungsenergie gibt es im MCD des hcp-Co eine kleine, aber deutlich messbare negative Struktur des Dichroismus, die bei der dünnen fcc-Co Schicht nicht erkennbar ist. Dieser Unterschied wird jedoch eher von den Unterschieden in der Kristallstruktur und der Schichtdicke bestimmt sein, als von Unterschieden zwischen MCD und MLDAD, wie die Schichtdickenabhängigen Messungen von Nath *et al.* zeigen [73].

MCD im spinaufgelösten Co 2p Photoemissionsspektrum

Bei den spinaufgelösten Messungen ist das Photemissionspektrum bei zeitgleicher Spinanalyse der detektierten Photoelektronen aufgenommen worden. Wird dabei mit zirkularer Strahlung angeregt, so kann man durch Ummagnetisieren der Probe gleichzeitig den MCD messen, und damit den Zusammenhang zwischen MCD (I^{10}), Austausch- (I^{01}) und Spin-Bahnpolarisation (I^{11}) bestimmen. Bei den hier vorgestellten spinaufgelösten Co 2p Photoemissionsspektren ist mit zirkularer Strahlung einer festen Helizität (σ-) gemessen worden. Entsprechende Messungen dieser Art für das Fe 2p Photoemissionsspektrum sind im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt worden.
In Abbildung 4.23 sind die nach Majoritätsspin und Minoritätsspin der Photoelektronen getrennten Co 2p Spektren für Magnetisierung M+ (a) und Magnetisierung M- (c). Dabei ist die Effizienz des Detektors über die Asymmetrie A_0 = 1/4 (vgl. Abschnitt 2.3.3) bereits in die dargestellten Spektren eingegangen. Zusätzlich ist der jeweilige Shirley-Untergrund als Linie eingezeichnet. Die Differenz der beiden Spinpolarisationen für die Magnetisierung auf ($I_{(+\uparrow)}$-$I_{(+\downarrow)}$) ist in (b), die Differenz für Magnetisierung ab ($I_{(-\uparrow)}$-$I_{(-\downarrow)}$) ist in (d) dargestellt.
Bildet man die Differenz aus den Spektren der unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen, die jeweils über die Spinpolarisation integriert sind, so erhält man den magnetischen Dichroismus (MCD) $I^{10} = I_{(+\uparrow)} + I_{(+\downarrow)} - I_{(-\downarrow)} - I_{(-\uparrow)}$, der in Abbildung 4.24 dargestellt ist. Bei den Spin-Bahn aufgespaltenen 2p Rumpfniveaus sind die mit polarisierter Strahlung angeregten Photoelektronen spinpolarisiert. Dabei koppelt der Spin des Photons direkt an den Bahndrehimpuls des Rumpfloches, der über die Spin-Bahn-Wechselwirkung den Spin des Rumpfloches und damit die Spinpolarisation des Photoelektrons bestimmt [91, 92]. Diese Spinpolarisation wird Spin-Bahn induzierte Spinpolarisation $\langle l \cdot s \rangle$ genannt. Das entsprechende Spektrum I^{11} entsteht bei magnetischen Proben durch die Differenz: $I_{(+\uparrow)}$+$I_{(-\downarrow)}$-$I_{(+\downarrow)}$-$I_{(-\uparrow)}$. Die Spinpolarisation ist dabei auf die Ausrichtung im Laborsystem bezogen und keine Majoritäts- bzw. Minoritätsspinpolarisation. Dabei ist bei reiner *jj*-Kopplung zu erwarten, dass die $2p_{1/2}$-Komponente des Spektrums eine etwa doppelt so große Polarisation mit umgekehrtem Vorzeichen aufweist, wie die $2p_{3/2}$-Komponente. Dieser Zusammenhang gilt sowohl im Einelektronenmodell [55, 66] als auch in einem Endzustandsmodell: dem *jK*-Kopplungsmodell (siehe Abschnitt A.3). Bei einem Intensitätsverhältnis $I_{3/2} : I_{1/2}$ von 2:1 ist damit die Summenregel $\sum_{j=\frac{1}{2},\frac{3}{2}} (\langle l\ s \rangle_j \cdot I_j) = 0$ erfüllt.
Da die Satelliten des $2p_{3/2}$-Niveaus jedoch bis an die Hauptstruktur des $2p_{1/2}$ heranreichen, ist die Spinpolarisation dieser Struktur bei 793 eV reduziert. Abbildung 4.25 (a) zeigt die nach Ausrichtung des Spins (+/-) getrennten Co 2p-Spektren und den jeweiligen Untergrund. Die resultierende Differenz (nach Untergrundabzug) der Spektren mit Spin (+) und (-) ist in 4.25 (b) dargestellt. Da die Spin-Bahn Spinpolarisation für $j_0 = 1/2$ und $j_0 = 3/2$ jeweils konstant ist, ist das I^{11}-Spektrum für jedes Teilspektrum proportional zum isotropen Spektrum I^{00}. Um diesen Zusammenhang ausnutzen zu können, muß man jedoch den Untergrund korrekt abziehen und das $2p_{3/2}$- vom $2p_{1/2}$-Spektrum trennen können. Zu diesem Zweck ist das I^{00}-Spektrum

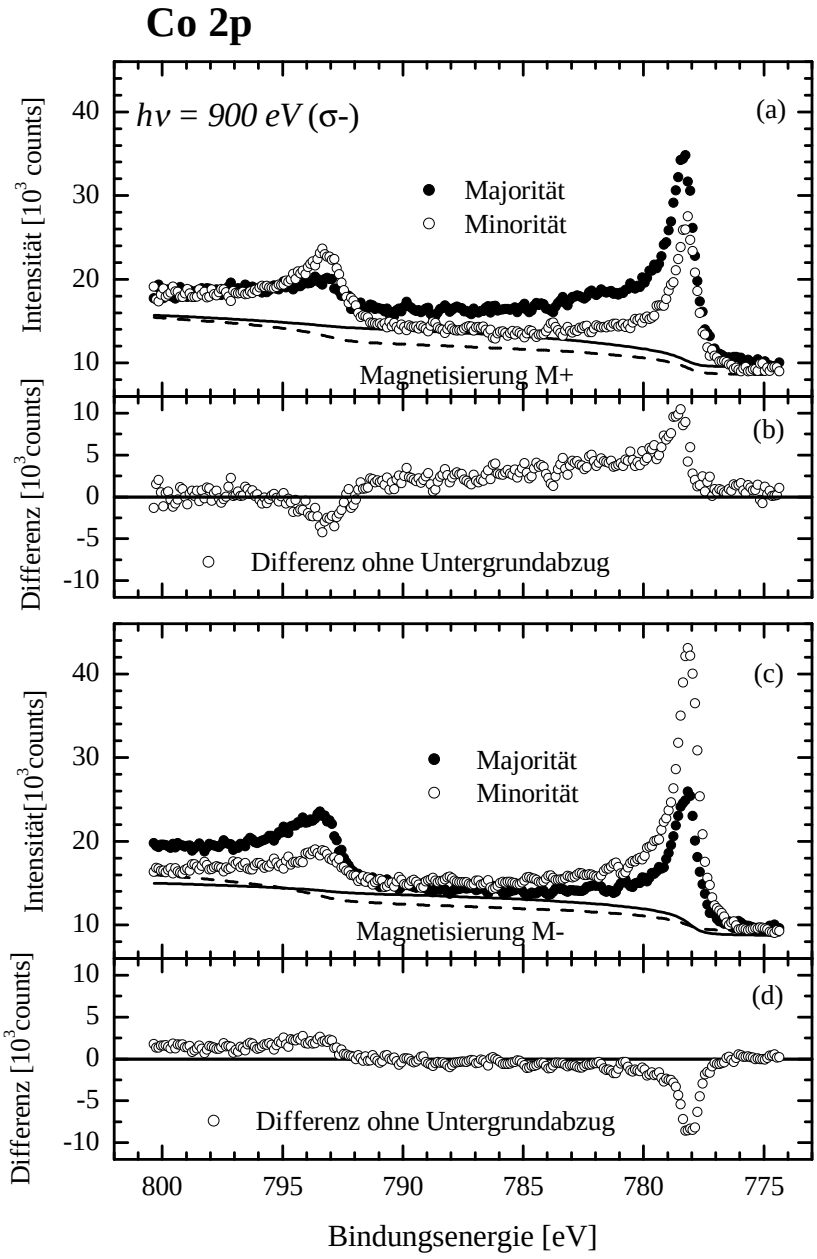


Abbildung 4.23: Nach Majoritäts- und Minoritätsspin getrenntes Co 2p-Spektrum bei (a): M+ und (c): M- magnetisierter Co Schicht und jeweilige Differenz (ohne Untergrundabzug) in (b) und (d).

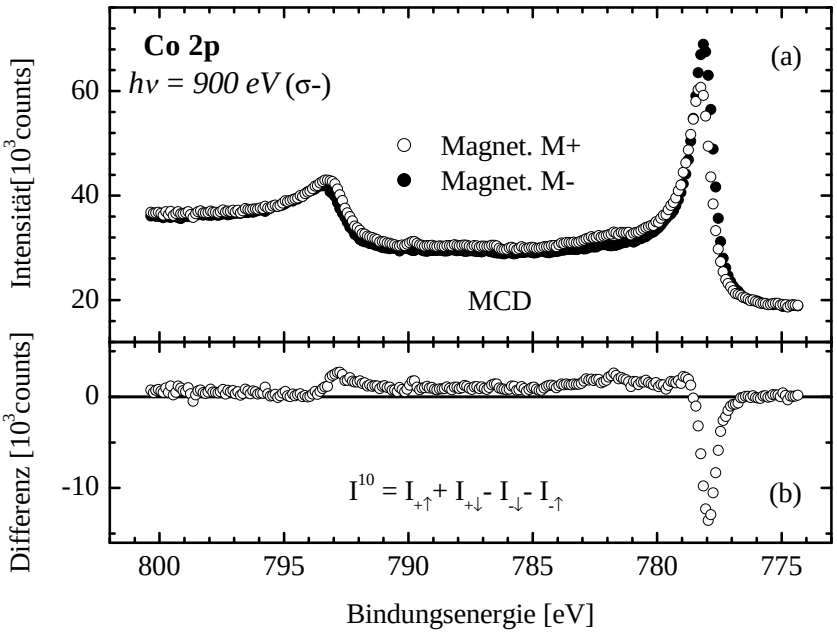


Abbildung 4.24: (a) Co $2p$-Spektrum für die entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen (M+, M-). (b) Symbole: MCD als Differenz ($\hat{=} I^{10}$) aus (a).

durch eine Anpassung (einen „Fit“) als $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Linien (Hauptlinie und Satellit) mit Doniach-Šunjić Linienform erstellt worden[8]. Anschließend ist das Spektrum nach j_0 = 1/2 und 3/2 getrennt mit der jeweiligen Spinpolarisationen (hier: -25% und +50%) skaliert worden. Das Ergebnis ist zum Vergleich als Linie in Abbildung 4.25 (b) eingezeichnet. Es zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen I^{11}-Spektrum, denn dort ist die Spinpolarisation (nach Untergrundabzug) im $2p_{3/2}$-Teilspektrum -25% und im $2p_{3/2}$-Teilspektrum maximal 40%.
Abbildung 4.26 (a) zeigt die nach Majoritäts- (↑) und Minoritätsspin (↓) getrennte Co 2p-Spektren. Bei beiden Strukturen ($2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$) überwiegt in der Flanke niedrigerer Bindungsenergie Minoritätsspin, bei der die Flanke höherer Bindungsenergie Majoritätsspin. Bei 781.0 - 782.0 eV ist zusätzlich der majoritätsspinpolarisierte Satellit des $2p_{3/2}$-Niveaus deutlich zu erkennen. Ein entsprechender Satellit beim $2p_{1/2}$-Niveau ist nicht erkennbar.
Die Differenz $I^{01} = I_{+\uparrow} - I_{+\downarrow} - I_{-\downarrow} + I_{-\uparrow}$ in Abbildung 4.26 (b) zeigt in der $2p_{3/2}$-Komponente des Spektrums eine deutliche Ähnlichkeit mit der als Linie eingezeichnete MLDAD-Differenz (=I^{10}). Geht man davon aus, dass der Energiebereich zwischen den beiden Hauptlinien von $2p_{3/2}$-Satelliten und den hochenergetischen Ausläufern der Doniach-Šunjić-Linienform der $2p_{3/2}$-Hauptstruktur bestimmt wird, so wird auch

[8]Die Anpassung hat ein Intensitätsverhältnis von 88% $I_{Hauptl.}$ und 12% $I_{Sat.}$ an der Gesamtintensität der $2p_{3/2}$-Struktur ergeben. Der Asymetrieparameter war dabei α = 0.25.

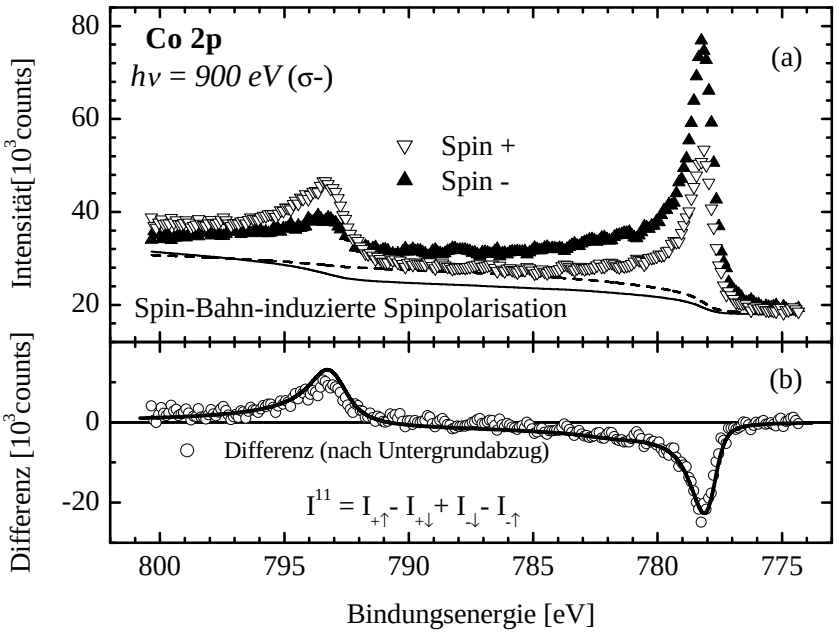
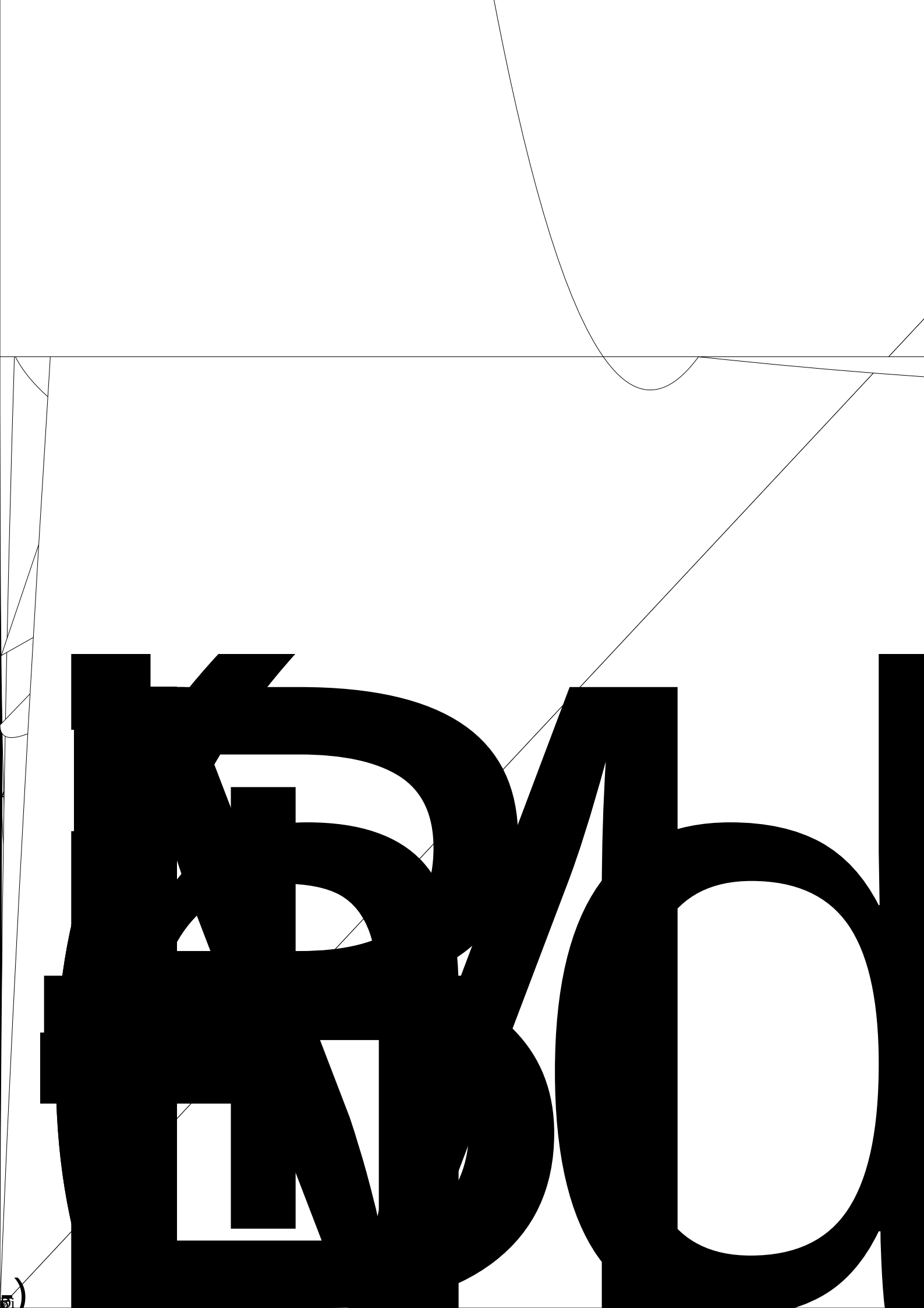


Abbildung 4.25: (a) Nach Ausrichtung des Spins (+) bzw. Spin (-) getrenntes Co $2p$-Photoemissionsspektrum. (b) Differenz der Spektren mit Spin (+) und Spin (-).

dieser Teil der I^{01}-Kurve analog zur I^{10}-Kurve verlaufen. Erst ab etwa 791 eV dominiert der Einfluß des $2p_{1/2}$-Niveaus, für den der Zusammenhang $I^{01} = -\frac{1}{2}I^{10}$ gilt. Invertiert das I^{10}-Spektrum für Bindungsenergien oberhalb von 781 eV und passt es an die Majoritätsspinpolarisation (ohne Skalierung) bei 781 eV an, so ergibt sich die eingezeichnete Linie bei 781-800 eV. Diese Linie stimmt im gesamten Kurvenverlauf mit der Differenz der Austausch-Spinpolarisation überein. Dies bedeutet jedoch, dass das I^{01}-Spektrum für j_0= 1/2 hier größer ist, als man aufgrund von Gleichung 3.31 erwartet. Möglicherweise sind auch diese Abweichungen auf Elektronenkorrelationseffekte zurückzuführen.
Trotz der bestehenden Abweichungen ist aus den spinaufgelösten Spektren klar zu erkennen, dass es eine Proportionalität zwischen der austauschinduzierten Spinpolarisation I^{01} und dem Dichroismus I^{10} (MCD) gibt. Dies gilt sowohl für das $2p_{3/2}$- als auch das $2p_{1/2}$-Niveau. Dabei ist die von uns gemessene Spin-Bahn-Spinpolarisation I^{11} (die den Proportionalitätsfaktor ausmacht) im $2p_{1/2}$-Niveau etwas niedriger, und die austauschinduzierte Spinpolarisation im $2p_{1/2}$-Niveau höher als im *jj*-Kopplungsmodell zu erwarten ist.



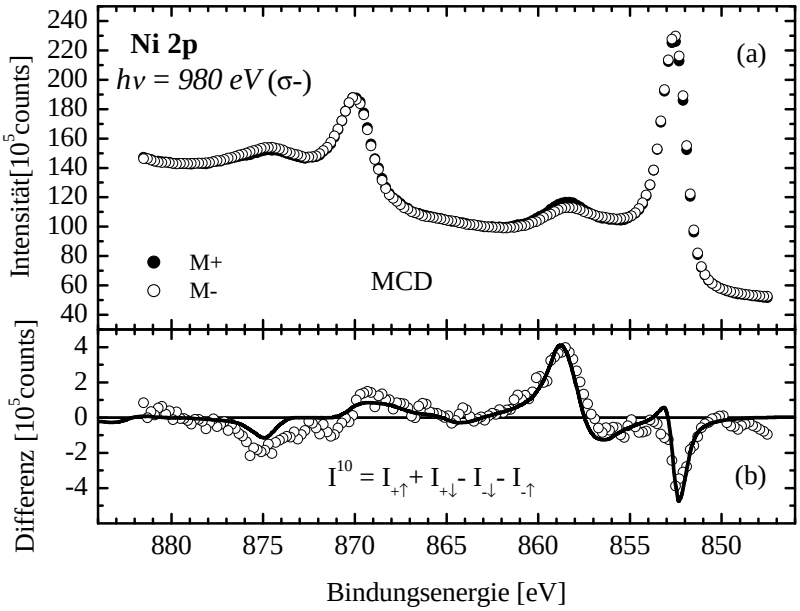


Abbildung 4.27: (a) Ni 2p-Spektrum für die entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen. (b) Symbole: MCD-Differenz ($\hat{=}I^{10}$) aus (a); Linie: Mit FSI Modell berechneter MCD als Differenz aus [58].

Elektron-Elektron Korrelation berücksichtigt. Dazu sind zwei unterschiedliche Modelle etabliert: Menchero [67, 68] benutzt ein Cluster-Modell, van der Laan et al. [58] das Anderson Impurity Modell, bei dem Ni als „Fremdatom“ in einem Ni Festkörper behandelt wird.

Um den Photoemissionsprozess richtig zu deuten, benötigt man als Basis eine korrekte Beschreibung des Grundzustandes. Atomares Nickel hat im Grundzustand eine Elektronenkonfiguration von $3d^8 4s^2$. Zur Beschreibung dieser Konfiguration kann man, wie bei der Beschreibung des freien Cr Atoms in [103, 104], von einer Einkonfigurationsnäherung ausgehen.
Aufgrund des magnetischen Momentes von Ni liegt eine Beschreibung als Mischung aus $3d^9$ und $3d^{10}$ nahe. Für den $3d^{10}$-Anteil wird kein Dichroismus erwartet, da die 3d-Schale voll besetzt ist. Die 4s Elektronen im Ni können als unpolarisiert betrachtet werden und liefern daher keinen Beitrag zu der spinabhängigen Struktur und dem magnetischen Dichroismus. Menchero [67, 68] beschreibt den Grundzustand in seinem Modell eines vier-Atom-Clusters als Mischung aus 50% $3d^9$ und 50% $3d^{10}$. Er räumt jedoch eine Beimischung von ca. 15% $3d^8$ ein. Nach van der Laan [58] sorgt der lokale Triplett Spin-Zustand für eine ferromagnetische Ordnung durch Ladungsfluktuationen der Art: $d^9(\downarrow) + d^9(\downarrow) \leftrightarrow d^8(\downarrow\downarrow) + d^{10}$. Es ergibt sich auch hier eine ähnliche Zusammensetzung im Grundzustand: 16% $3d^8$, 50% $3d^9$ und 34% $3d^{10}$.

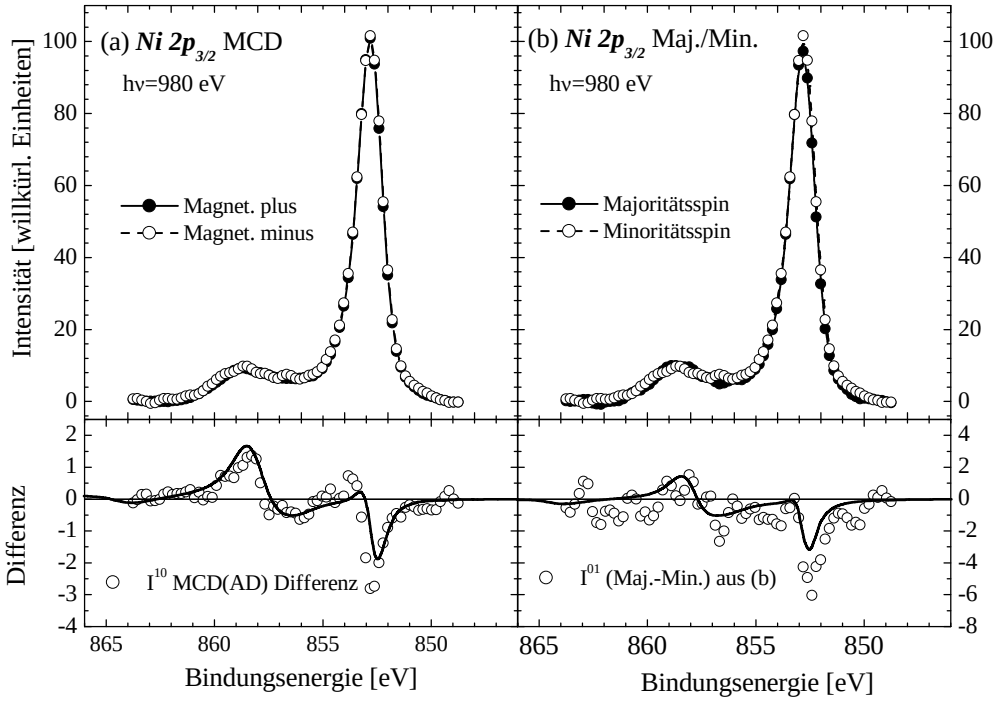


Abbildung 4.28: (a) Oben: Ni $2p_{3/2}$-Spektrum für entgegengesetzte Magnetisierung. Unten: Symbole - MCD-Differenz ($\hat{=}I^{10}$) aus (a); Linie - berechnete MCD-Differenz aus [58]. (b) Oben: Ni $2p_{3/2}$-Spektrum getrennt nach Majoritäts- und Minoritätsspin. Unten: Symbole - Differenz I^{01} aus (a); Linie - berechnete Differenz I^{01} aus [58].

Geht man von völlig lokalisierten Valenzelektronen aus, so dass keine Fluktuationen der Valenzelektronen von einem Atom zum nächsten erlaubt ist, ergibt sich keine interatomare Ladungsabschirmung und der Endzustand würde Satelliten mit reiner $2p^5 3d^9$- und Hauptlinien mit reiner $2p^5 3d^{10}$-Konfiguration ergeben. Während die Hauptlinien aus je einer einzigen Linie bestehen, würden sich die Satelliten in die charakteristische Multiplett-Struktur des $2p^5 3d^9$ aufspalten. In den Hauptlinien würde daher kein magnetischen Dichroismus beobachtbar sein, in den Satelliten die typische Kurve mit positivem/negativem Verlauf im $2p_{3/2}$ und einem entgegengesetzten Kurvenverlauf im $2p_{1/2}$. Gleichzeitig haben bei den multiplettaufgespaltenen Strukturen (hier den Satelliten) die Elektronen aus Niveaus niedrigerer Bindungsenergie eher Minoritätsspin, die der höheren Bindungsenergien eher Majoritätsspin. Van der Laan et al. [58] gehen von weiteren Satelliten mit $2p^5 3d^8$-Konfiguration etwa 14 eV oberhalb der Hauptlinien des $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ aus. Damit hat der d^8-Satellit des $2p_{3/2}$ die gleiche Bindungsenergie wie die niederenergetische Flanke der $2p_{1/2}$ Hauptstruktur.
Mit Valenzbändern einer endlich großen Bandbreite kann ein Valenzloch des zur Pho-

toemission angeregten Atoms durch ein Valenzelektron eines Nachbaratoms gefüllt werden, so dass das entstandene Rumpfloch abgeschirmt wird [68]. Diese interatomare Abschirmung erhöht die Intensität der Hauptlinien auf Kosten der Satelliten. Dabei zeigt sich, das dieser „Intensitätstransfer“ um so stärker ist, je näher die Bindungsenergie des Multiplett-Zustandes des Satelliten an der Bindungsenergie der Hauptlinie ist. Da die Multipletts der Satelliten mit Minoritätspolarisation näher an der Hauptlinie sind, verbleibt beim Satelliten eine Majoritäts-Spinpolarisation im Bereich höherer Bindungsenergie [68].
Die Hauptlinien und Satelliten sind nach Rechnungen von Menchero [67, 68] nicht auf eine reine $3d^{10}$- bzw. $3d^9$-Konfiguration im Endzustand zurückzuführen. Eine geringe Beimischung von $3d^9$ sorgt auch in den Strukturen der Hauptlinie für eine kleine Aufspaltung und entsprechende Spinpolarisation. Durch die Abschirmung verbleibt in den Hauptlinien jedoch nur die Minoritätsspinplarisation auf den Flanken niedrigerer Bindungsenergie. Bei beiden Satelliten ergibt sich eine Hybridisierung von 65% $3d^9$ und 35% $3d^{10}$ [68], die eine eindeutige Zuordnung der Multipletts in den Satelliten erschweren.

Beim Vergleich des MCD im Ni 2p-Spektrum einer 15 ML dicken Ni(111)-Schicht mit den normierten Ergebnissen der Rechnungen (im „Anderson Impurity“-Modell) aus [58], ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Kurven. Sowohl in der Hauptstruktur als auch dem Satelliten des $2p_{3/2}$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit eine direkte Übereinstimmung der Differenzen erkennbar. Bei der $2p_{1/2}$-Struktur ist die Differenz über dem gesamten Bereich etwas höher als bei der berechneten Differenz, die charakteristische Kurvenform ist jedoch gleich.
Der Kurvenverlauf des MCD ist wie die Spinpolarisation durch die Abschirmung erklärbar: Der „Intensitätstransfer“ sorgt dafür, dass der Dichroismus an den niederenergetischen Flanken der Satelliten sowie an den hochenergetischen Flanken der Hauptlinien unterdrückt wird. Dadurch verbleibt beim Satelliten des $2p_{3/2}$-Niveaus der positive Teil der Dichroismus-Kurve, bei der Hauptlinie der negative Teil. Beim $2p_{1/2}$-Niveau ergibt sich durch die Abschirmung ein analoger Kurvenverlauf des Dichroismus, aufgrund der entgegengesetzten Spin-Bahn-induzierten Spinpolarisation jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Daneben reicht der spinpolarisierte d^8-Satellit des $2p_{3/2}$-Niveaus energetisch bis an die Hauptlinie des $2p_{1/2}$ heran [58].
Der Zusammenhang zwischen Spinpolarisation und MCD kann für das $2p_{3/2}$-Niveau mithilfe der I^{01}- und I^{10}-Kurven aus Abbildung 4.28 überprüft werden. Obwohl die Spinpolarisation im Ni 2p-Spektrum sehr gering ist, können die Messungen aus Abbildung 4.28 (b) die berechnete I^{01}-Kurvenform der Spinpolarisation qualitativ bestätigen. Die I^{01}-Kurve entspricht der MCD-Differenz, zeigt im Satelliten jedoch eine leicht überwiegende Minoritätspolarisation (insbesondere auf der niederenergetischen Flanke des Satelliten). Die Differenz der Spinpolarisation ist sehr viel ausgeprägter als die I^{10}-Kurve des MCD. Sieht man von der Skalierung ab, so kann man in erster Näherung auch für das Ni $2p_{3/2}$-Spektrum eine Identität zwischen I^{01}- und I^{10}-Kurvenform finden, obwohl sich das Spektrum aus (mindestens) zwei multiplettauf-

gespaltenen Strukturen zusammensetzt (Hauptlinie und Satellit), die ihrerseits aus der Hybridisierung mehrerer Endzustände resultieren. Dieser Zusammenhang wird in den einfachsten Modellen (Einelektronenmodell und *jK*-Kopplungsmodell) richtig wiedergegeben, bei denen $\langle \sigma_z \rangle = \langle m_l \rangle$ ($I^{01} = I^{10}$) für das $p_{3/2}$ gilt. Die Situation beim Ni $2p_{1/2}$-Spektrum ist komplizierter, da der $3d^8$-Satellit des $2p_{3/2}$-Niveaus auf der niederenergetischen Flanke der $2p_{1/2}$-Hauptlinie liegt.

Die Fe 2p und Co 2p Spektren in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 zeigen ebenfalls Satellitenstrukturen, die als Einfluß von Elektronen-Korrelationseffekten analog zur Situation beim Ni 2p interpretiert werden müssen [73, 86]. Eine Diskussion in einem Mehr-Elektronenmodell ist bei Fe und Co aufgrund des komplexeren Grundzustandes und der schwächer ausgeprägten Satelliten wesentlich komplizierter. Daher wird das Fe 2p Spektrum oft im Einelektronenmodell interpretiert. Das Versagen des Einelektronenmodells für Ni [57] und (wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt) für Co, sowie die vergleichbaren Satellitenstrukturen der Spektren von Fe, Co und Ni zeigen, dass alle drei Spektren nur im Mehrelektronen-Endzustandsmodell richtig beschrieben werden können. Dabei werden die Photoemissionsspektren und vor allem der Dichroismus hauptsächlich von den aus der Hybridisierung resultierenden Endzuständen und den Abschirmungseffekten bestimmt. Lediglich beim Fe tritt der Dichroismus hauptsächlich in den $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Hauptstrukturen auf, die sich gut in Einkonfigurationsnäherung beschreiben lassen.
Die spinaufgelösten Messungen zeigen die Zusammenhänge zwischen dem Dichroismus, der Spin-Bahn- und der Austausch-Spinpolarisation auf.

Kapitel 5

3p und 3s Photoemission dünner Fe und Co Filme

Im ersten Abschnitt (5.1) dieses Kapitels wird am Beispiel der 3p Spektren von Fe und Co gezeigt, inwieweit sich mit der Kristallstruktur die Aufspaltung der Unterniveaus des 3p Niveaus und damit die spektrale Linienform ändern. Zu diesem Zweck sind zwei grundverschiedene Arten des magnetischen Dichroismus in der Photoemission, der MLDAD und der MLD, untersucht worden.
Der zweite Abschnitt (5.2) beschreibt den Einfluss der Photoelektronenbeugung auf das Verzweigungsverhältnis („Branching Ratio“) der 3s Spektren von Fe und Co.

5.1 MLD und MLDAD bei Fe und Co 3p

Bei diesen Experimenten wird der Einfluss der Kristallstruktur auf die 3p Photoemissionsspektren sowie deren Dichroismus untersucht, und die Ergebnisse im Einelektronenmodell diskutiert.
Zu diesem Zweck haben wir fcc Fe(100) als ultradünnen Film auf Co(100) und zum Vergleich bcc Fe auf Ag(100) aufgewachsen. Bei beiden Systemen ist der magnetische Lineardichroismus (MLDAD und MLD) in $3p$ Photoemission untersucht worden. Ziel des Experiments ist es, den Einfluss des unterschiedlichen magnetischen Moments auf das Photoemissionsspektrum und den magnetischen Dichroismus zu untersuchen. Dabei ist auch der MLD in Co 3p Photoemission erstmals gemessen worden.
Die Experimente wurden am Strahlrohr *UE56/1-PGM* des Speicherrings *BESSY II* in Berlin durchgeführt. Dieses Strahlrohr bietet die Möglichkeit zwischen waagerecht und senkrecht linear polarisierter Strahlung wählen zu können[1]. Der MLD ist dabei mit s-polarisierter Strahlung gemessen worden, da bei p-polarisierter Strahlung der hier um ein vielfacheres größere MLDAD (vgl. Abbildung 5.1) das Ergebnis verfälschen könnte. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich den MLD mit fester Magnetisierungsausrichtung bei Wechsel der linear polarisierten Strahlung zwischen p- und

[1] Das UE56/1-PGM ist in Abschnitt 2.3.1 kurz beschrieben.

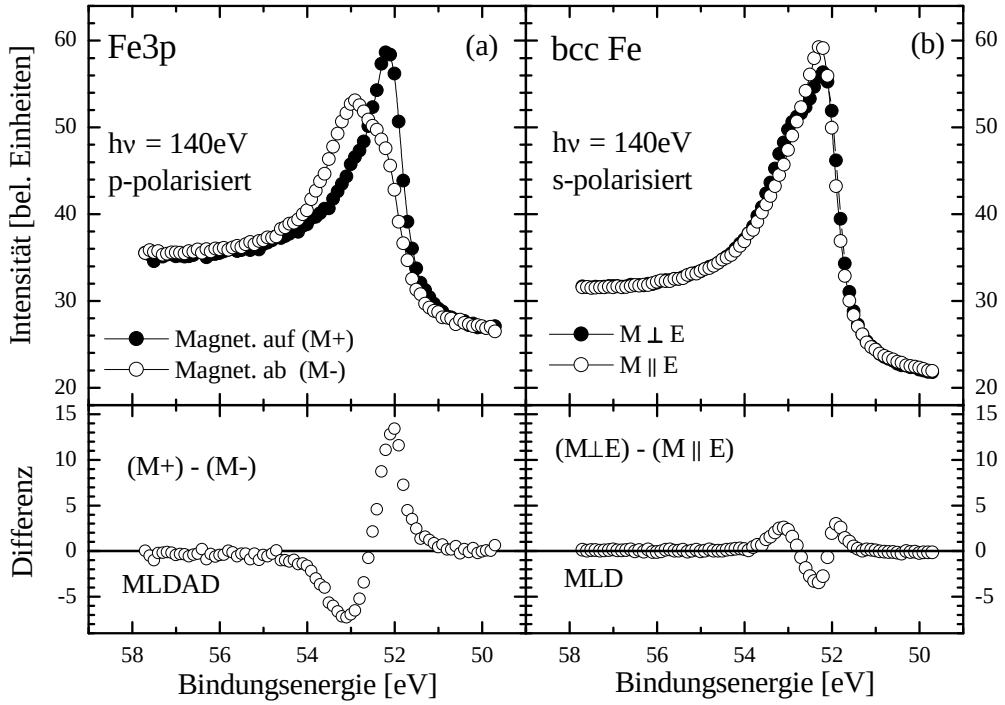


Abbildung 5.1: Oben: (a) Fe 3p Spektrum bei p-polarisierter Strahlung für Magnetisierung auf/ab; (b) Fe 3p Spektrum bei s-polarisierter Strahlung für Magnetisierung **M** parallel **E** (offene) und **M** senkrecht **E** (volle Symbole). Beide Messungen in normaler Emission. Unten: Differenz zwischen den Magnetisierungsorientierungen (MLDAD) bzw. Magnetisierungsausrichtungen (MLD).

s-Polarisation zu messen.

5.1.1 MLD und MLDAD bei bcc Fe 3p

Während der magnetische Zirkulardichroismus (MCD) und der magnetische Linerdichroismus in der Winkelauflösung (MLDAD) in der Rumpfniveauphotoemission an den unterschiedlichsten magnetischen Proben detailliert untersucht wurde, sind Untersuchungen zum MLD in der Photoemission eher selten. Anders als beim MLDAD oder MCD hängt dieser magnetische Dichroismus nicht von der Orientierung der Magnetisierung **M** auf einer durch die Polarisation der Strahlung vorgegebenen Quantisierungsachse ab, sondern nur von der Ausrichtung auf dieser Achse. Man kann also insbesondere die Fälle **E** $\perp$ **M** und **E** $\parallel$ **M** unterscheiden. Dieser Effekt und der entsprechende Effekt in Photoabsorption werden daher auch zur Untersuchung von Antiferromagneten genutzt [90] bzw. [38].

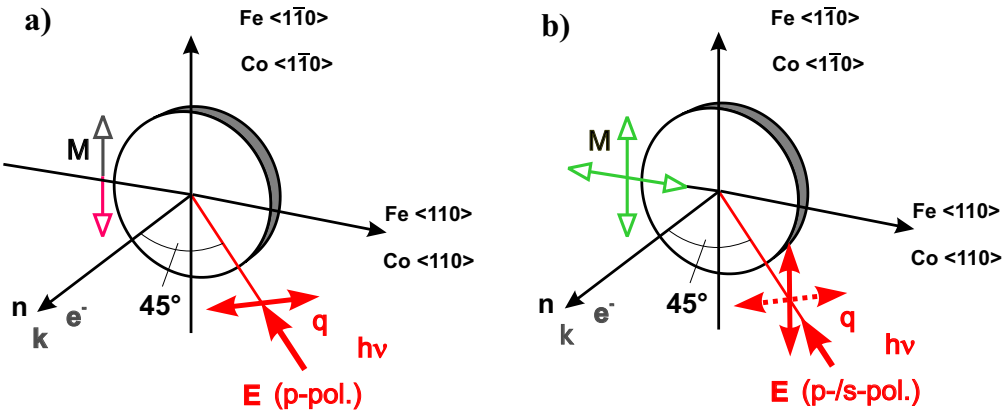


Abbildung 5.2: Geometrie der Messungen am Fe/Co/Cu(100): (a) Messung des MLDAD mit p-pol. Strahlung und Magnetisierung auf/ab. (b) Messung des MLD mit s-pol. Strahlung und Magnetisierung waagerecht und senkrecht. Alternativ auch s- und p-pol. Strahlung bei senkrechter Magnetisierung.

Die beiden positiven Strukturen des MLD kommen bei der Interpretation im Einelektronenmodell von den Unterniveaus j = 3/2, m_j = $\pm$3/2, die negative Struktur dazwischen von den Unterniveaus j = 3/2, m_j = $\pm$1/2 [79]. In Abbildung 5.1 (b) sind die beiden Maxima des MLD 1.2 eV voneinander entfernt. Die Unterniveaus j = 3/2, m_j = $\pm$3/2 liegen jedoch etwas näher zusammen (etwa 1.0 - 1.1 eV), da die Linienbreite der Unterstrukturen größer ist als ihre Aufspaltung. Zwischen den Unterniveaus j = 3/2, m_j = $\pm$3/2 liegt die starke negativen MLD-Struktur der Unterniveaus j = 3/2, m_j = $\pm$1/2, die dafür sorgt, dass die Maxima der positiven MLD Strukturen weiter auseinander liegen. Die aus dem MLD ermittelte Austauschaufspaltung ist von gleicher Größe wie bei Henk et al. [31], die den MLDAD und MCD des Fe 3p im Einelektronenmodell betrachten. In erster Näherung sollte in diesem Modell die Aufspaltung der beiden positiven Strukturen beim MLD mit der Aufspaltung der positiven und negativen Struktur beim MLDAD/MCD übereinstimmen, was experimentell auch zu beobachten ist.

5.1.2 MLDAD und MLD bei fcc-Fe und fcc-Co

Fe in fcc Struktur kann durch MBE epitaktisch auf einem passenden fcc Substrat hergestellt werden und ist so auch bei Raumtemperatur stabil. Bei bis zu 4 Monolagen (ML) Bedeckung wächst Fe in tetragonal verzerrter fcc Struktur und zeigt ein erhöhtes magnetisches Moment [85]. Bei Bedeckungen bis zu 10 ML sind die Filme nicht ferromagnetisch geordnet, was auf eine antiferromagnetischen Ordnung im Film oder einen nichtmagnetischen Grundzustand mit einer ferromagnetischen obersten Lage zu-

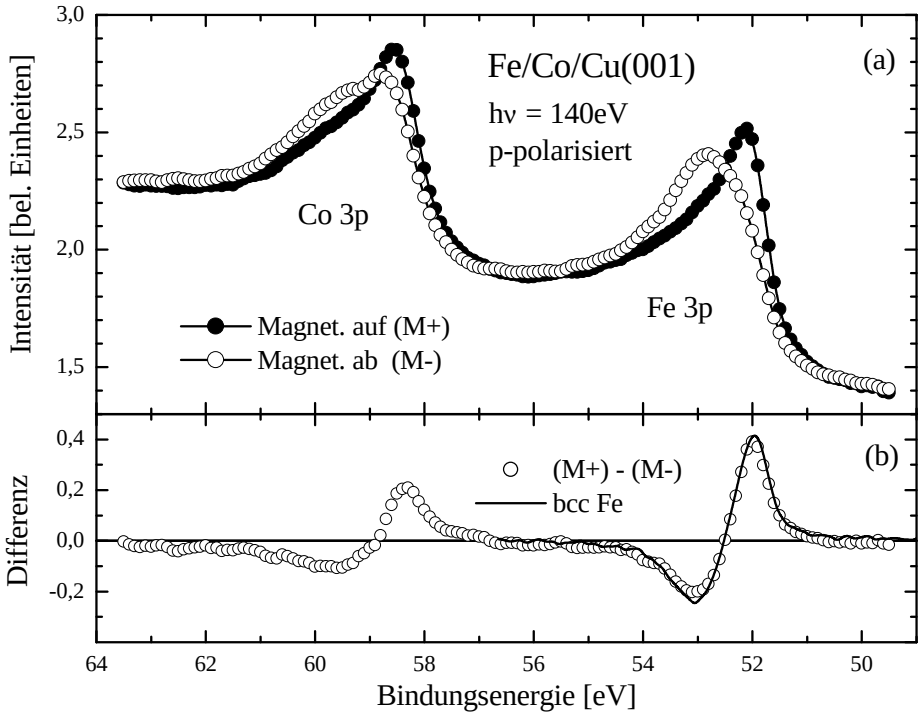


Abbildung 5.3: (a) Fe und Co 3p Spektren bei 140 eV Photonenenergie für auf (offene) und ab (volle Symbole) Magnetisierung. Messung in normaler Emission mit p-polarisierter Strahlung. (b) Differenz zwischen den beiden Magnetisierungsorientierungen (MLDAD) und das MLDAD-Signal von bcc Fe.

rückgeführt wird [71]. Über 10 ML Bedeckung kehrt der ganze Film zur thermodynamisch stabilen bcc Struktur zurück. In diesem Fall ist das magnetische Moment nahezu gleich dem Moment von bcc Fe Volumenmaterial. Experimentellen Studien von fcc Fe/Co/Cu(100) [85] zeigen die gleichen Eigenschaften des Fe wie bei Dünnschichten, die direkt auf Cu(100) aufgewachsen wurden.

Anschließend an die Experimente mit bcc Fe wurde der MLD und der MLDAD am Fe 3p- und Co 3p-Niveau des Systems 2 ML fcc Fe(100)/Co/Cu gemessen. Dazu wurde eine 6 ML dicke Co-Schicht auf Kupfer präpariert, auf die anschließend eine 2ML dicke Fe Schicht aufgebracht wurde. Details der Präparation dieses Systems findet man im Anhang A.4.1.

Wie MCD-Messungen in Absorption zeigen, ist das magnetische Moment einer 2 ML dicken Fe Schicht auf fcc Co nur geringfügig gegenüber dem Moment einer bcc Fe Schicht erhöht. Bei einer Interpretation im Einelektronenmodell sollte daher in den Spektren eine leichte Erhöhung der Austauschaufspaltung festzustellen sein. Diese Erhöhung der Austauschaufspaltung ist dann im MLDAD und im MLD besonders deut-

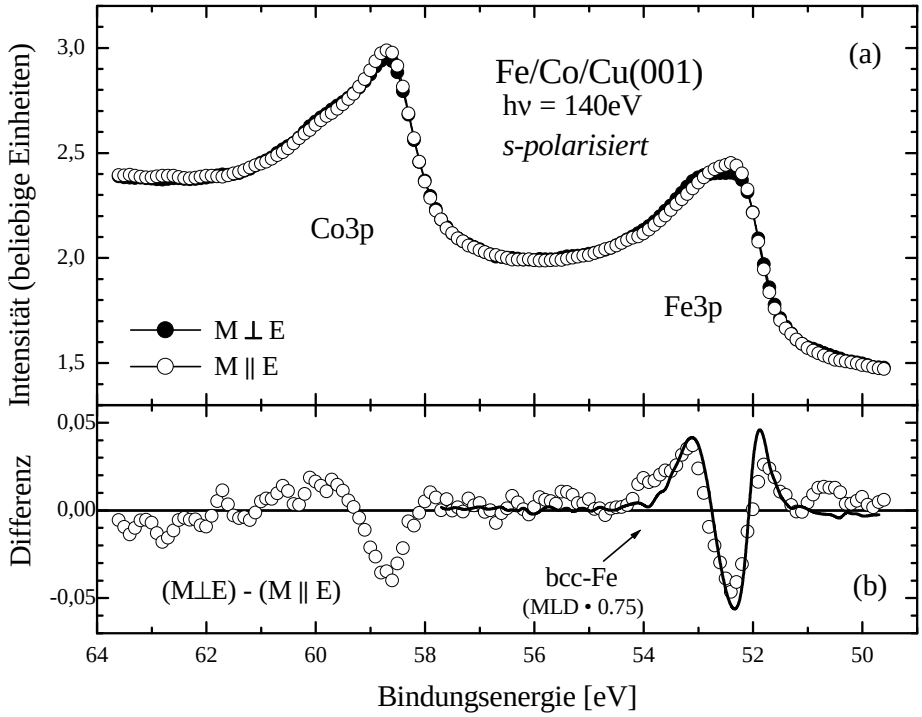


Abbildung 5.4: (a) Fe und Co 3p Spektren bei 140 eV Photonenenergie für Magnetisierung **M** parallel **E** (offene) und **M** senkrecht **E** (volle Symbole). Messung in normaler Emission mit s-polarisierter Strahlung. (b) Differenz zwischen den beiden Magnetisierungsausrichtungen (MLD) und das MLD-Signal von bcc Fe.

lich sichtbar.
Abbildung 5.3 zeigt den MLDAD der 3p-Photoemissionsspektren von Co und Fe des Systems 2ML Fe/Co(100). Die genutzte Messgeometrie ist in Abbildung 5.2 (a) gezeigt. In beiden 3p-Spektren ist ein deutlicher magnetischer Dichroismus erkennbar, wobei der MLDAD im Fe 3p etwa 1.75 mal so groß ist, wie im Co 3p Spektrum. Der Abstand von positivem und negativem Teil des Dichroismus ist beim MLDAD des Co 3p Spektrums mit 1.3 eV etwas größer als beim Fe 3p Spektrum mit 1.1 eV.
Vergleicht man den abgebildeten MLDAD im Fe 3p-Spektrum nach Untergrundabzug und Normierung mit dem MLDAD von bcc Fe, so sind diese von gleicher Größe. Auch die Kurvenform ist nahezu identisch. Das Spektrum des fcc Fe erscheint nicht, wie im Einelektronenmodell erwartet, aufgespreizt. Eine größere Austauschaufspaltung ist beim MLDAD daher nicht erkennbar.
Abbildung 5.4 zeigt den MLD der 3p-Photoemissionsspektren von Co und Fe des gleichen Systems 2ML Fe/Co(100). Zum Vergleich ist das MLD-Signal von bcc Fe als durchgezogene Linie mit eingezeichnet. Normiert man den MLD jeweils auf das isotrope Spektrum (nach Untergrundabzug), so ist das Signal des bcc Fe um den Faktor

1.3 höher. Die spektrale Form des MLD ist jedoch in beiden Fällen gleich. Die Aufspaltung zwischen den beiden positiven Maxima beträgt 1.2 eV. Auch im Co 3p ist ein MLD Signal erkennbar. Der MLD beim Co 3p ist jedoch kleiner und die positiven Strukturen sind nicht so deutlich ausgeprägt, wie bei dem Fe 3p. Trotz des kleineren MLD im Co 3p Photoemissionsspektrum ist die Aufspaltung zwischen den beiden positiven Maxima mit 1.6 eV größer als die Aufspaltung beim Fe 3p.

Obwohl der MLDAD und MLD der 3p Photoemissionspektren im Einelektronenmodell nach [21, 55, 31] qualitativ richtig erklärt werden kann [79, 80], zeigt der Vergleich der Fe und Co 3p Spektren, dass eine Beschreibung der 3p Niveaus der Übergangsmetalle alleine auf der Basis dieses Einelektronenmodells nicht möglich ist. Weder der MLDAD noch die Austausch-Aufspaltung skalieren direkt mit dem magnetischen Moment. Die Aufspaltung des Co 3p Spektrums ist sogar größer als die des Fe 3p. Beim Vergleich der Fe 3p Spektren einer bcc Fe Schicht und von 2 ML Fe/Co(100) zeigen sich, nach Untergrundabzug, nur sehr geringe Unterschiede in der Form des Spektrums, sowie der spektralen Form des magnetischen Dichroismus (sowohl MLDAD als auch MLD).
Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die 3p Photoemissionsspektren von Fe und Co mit ihren Unterstrukturen wie bei den 2p Spektren durch lokalisierte elektronische Strukturen erklärt werden müssen. Die Größe des Dichroismus ist zusätzlich noch stark von der Photoelektronenbeugung beeinflusst.

5.2 Beugung von Photoelektronen aus Fe 3s und Co 3s

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, zeigen die Photoemissionsspektren aus inneren Schalen magnetisch geordneter Materialien neben der Spin-Bahn-Aufspaltung eine Feinstruktur, die durch Wechselwirkung des Drehimpulses des entstandenen Rumpfloches mit dem Spin (bzw. dem Gesamtdrehimpuls) der Valenzelektronen entsteht. Die zugrundeliegenden Wechselwirkungen sind Austausch- und Coulombwechselwirkung. Allgemein manifestiert sie sich am stärksten in den am schwächsten gebundenen s-Schalen, da diese den größten Überlapp mit den Valenzelektronen und somit die größte Austauschwechselwirkung haben. Dies sind im Falle der Übergangsmetalle also die 3s Schalen.
Bei den Übergangsmetallionen in Oxiden und Flouriden kann man die beobachtbaren Multiplett-Strukturen der 3s Spektren in einem atomaren Modell einfach zuordnen. Fadley *et al.* [23] haben bereits 1969 u. A. FeF_3 und metallisches Fe untersucht. Die Feinstruktur besteht in der Aufspaltung des Spektrums in eine Hauptlinie 3s(1) und einen Satelliten 3s(2), der eine der Austauschaufspaltung entsprechend höhere Bindungsenergie als die Hauptlinie aufweist. Das beobachtete 3s(1):3s(2) Intensitätsverhältnis von $1.5 : 1$ bei FeF_3 entspricht recht gut dem ${}^7S$:${}^5S$ Verhältnis von $1.4 : 1$. Bei anderen Übergangsmetallionen gleicher Elektronenkonfiguration (z.B. MnF_2, MnO)ist dies jedoch nicht der Fall. Auch die mit dem Hartree-Fock Verfahren

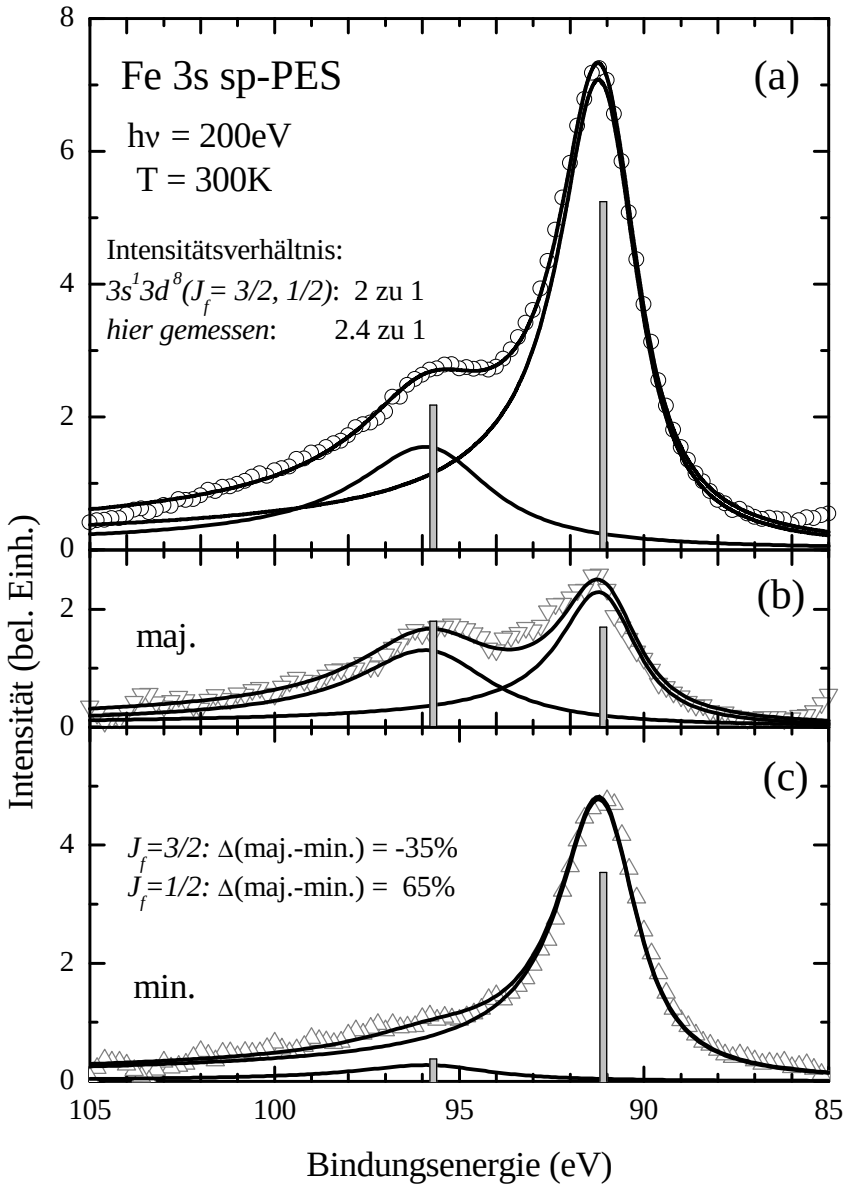


Abbildung 5.5: Fit des spinaufgelösten Fe 3s Spektrums aus [37] als „Hauptlinie“ und „Satellit“. (a) Spinintegriertes Spektrum. (b) Majoritätsspektrum. (c) Minoritätsspektrum. Im atomaren Modell wird dies am Besten durch Fe $3s^1 3d^8 ({}^2X, {}^4X)$ mit $S_0 = 1$ wiedergegeben.

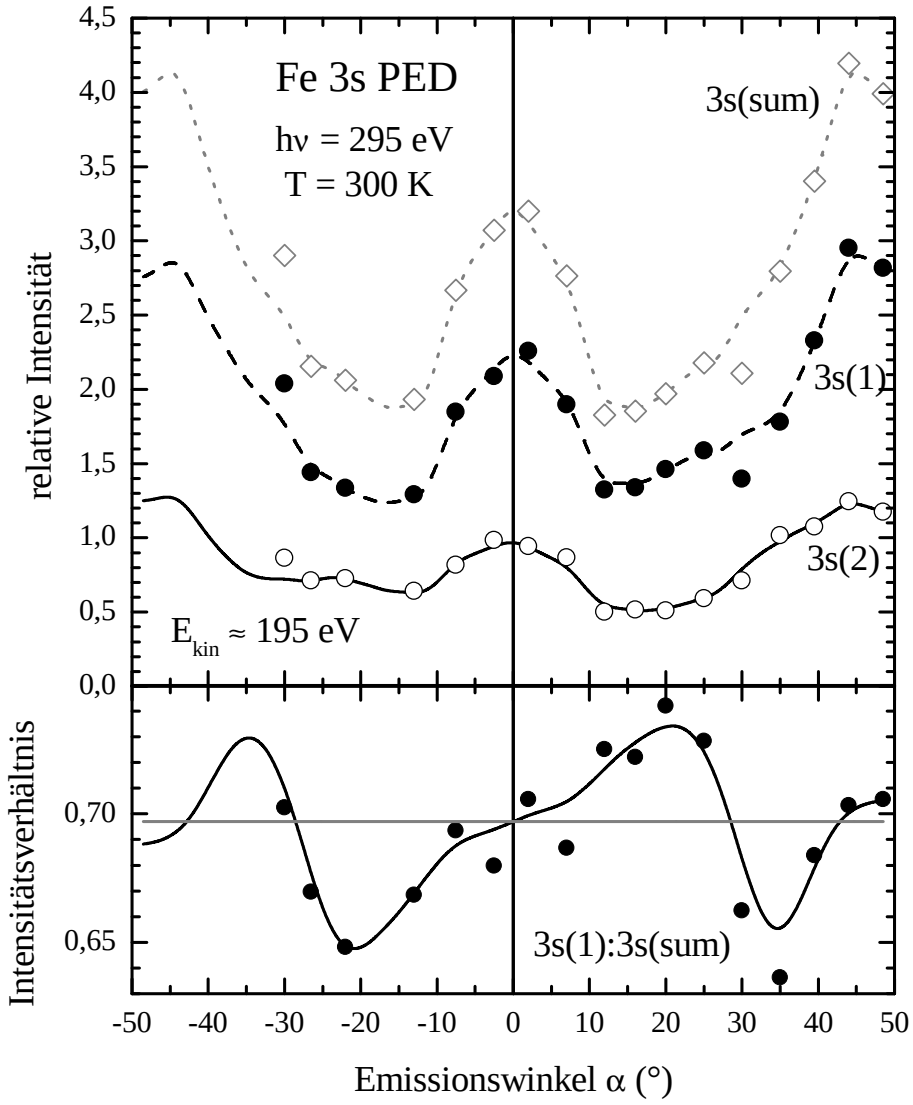


Abbildung 5.6: Oben: Winkelabhängigkeit der Fe 3s Gesamtintensität, der Intensität der Hauptlinie 3s(1) und des Satelliten 3s(2) bei Drehung der Probenoberfläche und gleichbleibenden Winkel zwischen **q** und **k**. Unten: Variation des „Branching Ratio“ 3s(1)/3s(sum) mit dem Emissionswinkel α.

berechnete Bindungsenergie-Aufspaltung ist mit über 10eV (z.B. 11.1eV für Mn^{3+}) deutlich zu hoch. Hartree-Fock Rechnungen eines $(MnF_6)^{4-}$-Clusters ergeben mit 6.8 eV Aufspaltung dagegen ein zufriedenstellendes Ergebnis.
Die 3s Spektren des metallischen Fe in [23] haben eine Aufspaltung von 4.4eV und ein Intensitätsverhältnis von $2.6 : 1$. Die Halbwertsbreiten der Peaks sind bei diesem Experiment mit 3.5 eV (3s(1)) und 4.0 eV (3s(2)) angegeben.
Aufgrund der Austauschpolarisation sind die Photoelektronen spinpolarisiert, und aus dem Polarisationsgrad lassen sich Aussagen über die Größe des magnetischen Momentes gewinnen [37].
Die Untersuchungen der 3s Spektren von Fe und Co befassen sich natürlich nicht direkt mit dem Magnetischen Dichroismus in der Photoemission, da bei diesen Niveaus der Bahndrehimpuls des Rumpflochs immer Null ist $(l = 0)$. Da der Dichroismus für jedes einzelne Unterniveau mit $\langle m_l \rangle$ skaliert und es aufgrund fehlender Bahnmomente der 3s-Elektronen zu keiner Spinpolarisation aufgrund von Spin-Bahnwechselwirkung kommen kann, gibt es keinen dem magnetischen Dichroismus in der 2p- bzw. 3p-Photoemission entsprechenden Effekt. Dennoch haben Lademan und Klebanoff sehr schwachen magnetischen Lineardichroismus (MLDAD) in Fe 3s Photoemission mit unpolarisiertem Licht einer Röntgenröhre beobachtet [61]. Der Dichroismus wird hier mit Spin-Bahn Wechselwirkung der Kontinuumswellen der p-Photoelektronen bzw. einer möglichen Konfigurationswechselwirkung erklärt, die Eigenschaften eines 3p-Loches in die 3s Photoemission einbringt. Da der Effekt jedoch in der Größenordnung von 10^{-3} liegt, ist es nicht möglich, diese Daten quantitativ auszuwerten. Statt dessen soll in diesem Kapitel der Einfluß der Photoelektronenbeugung auf das „Branching ratio“ der beobachtbaren Multipletts untersucht werden. Zu diesem Zweck sind die Spektren als zwei Linien mit festgehaltenen Parametern Bindungsenergie, Halbwertsbreiten und Asymmetrieparameter angepasst worden. Lediglich die Intensitäten und der als linear angenommene Untergrund wurde variiert. In Abb. 5.5 ist das Resultat einer Anpassung an ein spinaufgelöstes Fe 3s Spektrum gezeigt (Messdaten aus [37] Abb. 3 oben). Der Fit ergibt ein Intensitätsverhältnis $I_{3s(1)} : I_{3s(2)}$ = 2.4 : 1, was in guter Übereinstimmung mit [23] ist. Dies entspricht einem „Branching Ratio“ von 0.706. In einem simplen atomaren Multiplett-Modell würde man die Situation wohl am Besten durch eine $3s^1 3d^8$-Konfiguration ($S_0 = 1$) beschreiben, bei der der Bahndrehimpuls der Valenzelektronen keine Rolle spielt. Bei dieser Annahme ergibt sich mit dem Dublett low-spin und dem Quartett high-spin Endzustand (^2X, ^4X) [45, 77] ein „Branching Ratio“ von $0.\overline{6}$. In diesem Modell sind die spinaufgelösten Daten aus [32] bereits in [77] diskutiert worden. Berechnet man die $|s_0 J_0 : J_f\rangle$ Zustände als Linearkombination $|s_0 m_{s_0}\rangle|J_0 m_{J_0}\rangle$ und gewichtet sie mit den jeweiligen Intensitäten, so weist die Summe über das 3s Spektrum keine verbleibende Spinpolarisation auf. Dies gilt unabhängig von der Grundzustandskonfiguration der Valenzelektronen. In diesem Modell ergibt sich als Summenregel die Gesamtspinpolarisation zu Null. Da die minoritätsspinpolarisierte Hauptlinie doppelt so viel Intensität besitzt wie der majoritätsspinpolarisierte Satellit, ist ihre Spinpolarisation daher nur halb so groß. Diese Situation ist mit den ermittelten Spinpolarisationen von -35% (3s(1)) und +64% (3s(2)) recht gut

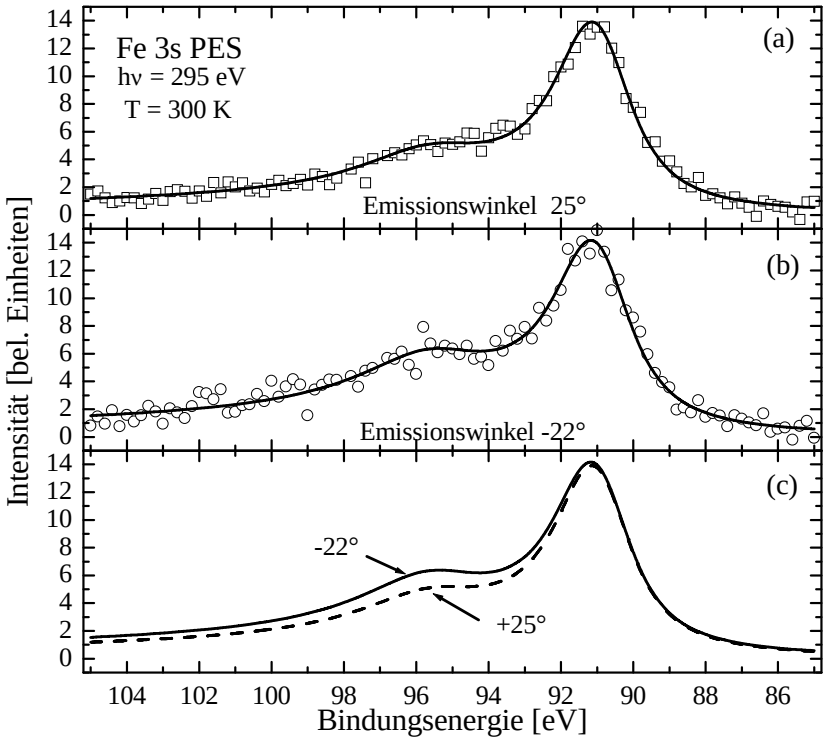


Abbildung 5.7: Fit der genmessenen Fe 3s Spektren für ausgewählte Winkel als „Hauptlinie“ und „Satellit“. (a) Emissionswinkel $25°$. (b) Emissionswinkel $-22°$. (c) Vergleich der beiden gefitteten Spektren.

erfüllt. Da das ermittelte „Branching Ratio“ um 20% vom Wert $2/3$ abweicht, ist die Summenregel $\sum(\langle\sigma\rangle I) = 0$ jedoch nicht erfüllt. Damit die Gesamtspinpolarisation des Fe 3s Spektrums Null ergibt, müsste es eine zusätzlichen zweiten, voll majoritätsspinpolarisierten Satelliten mit $I_{3s(3)} = 5.6\%$ geben. Der in [37] mit $I_{3s(3)} = 8.2\%$ angegebene Wert ist nur unwesentlich höher. Dieser zusätzliche, majoritätsspinpolarisierte Satellit (oder zusätzliche Satelliten) wurden von Bagus und Mallow [5] mit einem Auger-Prozess mit $3s^2 3p^4 3d^n$-Endzustand erklärt. Bei den atomaren Rechnungen zu den spinaufgelösten Fe 3s Spektren wird bei [5] von einem emittierenden Fe Atom mit d^7-Konfiguration im Grundzustand nach Hundscher Regel (^4F) ausgegangen. Dabei ergibt sich, dass Hauptlinie (^5F) und Satellit (^3F) um 2.9eV energetisch getrennt sind und zwei schwache, zusätzliche Satelliten bei 21.9eV und 36.4 eV höherer Bindungsenergie auftreten, die entsprechend majoritätsspinpolarisiert sind.

Die Experimente zur spinabhängigen Streuung der Photoelektronen wurden am Undulatorstrahlrohr BW3 des HASYLAB (DESY) durchgeführt. Die Strahlungsquelle ist mit unterschiedlichen Magnetstrukturen ausgestattet, die einen Energiebereich von weniger als 100 eV bis über 1500eV abdeckt. Fe wie Co Schichten wurden auf einem Wolfram(110)-Kristall mit MBE aufgewachsen. Der Basisdruck betrug dabei ca.

$1 \cdot 10^{-10}$ hPa, der Druck beim Aufdampfen etwa $5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Details der Präparation kann man Anhang A.4 (Präparation der Proben) entnehmen. Die Oberflächen wurde während der Experimentreihen mit Hilfe der Rumpfniveau-Photoemission auf Kontamination durch O_2 und N_2 überprüft. Die Fe 3s Spektren wurden an einer 10ML dicken bcc-Fe(110) Schicht auf W(110) gemessen. Die Winkelabhängigen Messungen wurden dergestalt realisiert, dass bei festem Winkel von 45° zwischen einfallender Synchrotronstrahlung und Emissionsrichtung der registrierten Photoelektronen die Probe gedreht wurde. Details findet man im Abschnitt 4.1.2, wo der Einfluß der Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus beschrieben wird. Die experimentelle Geometrie ist hier ganz analog, die Fe/W(110) Probe wurde bei diesem Beugungsexperiment um die $\langle 1\overline{1}0\rangle$-Achse (= magnetisch leichte Achse) gedreht. Abbildung 5.6 zeigt oben die winkelabhängigkeit der normierten Intensitäten in der Summe über Hauptlinie und Satellit (I_{sum}), der Hauptlinie ($I_{3s(1)}$) und dem Satelliten ($I_{3s(2)}$) bei Raumtemperatur und einer Photonenenergie von $h\nu = 295eV$. Wegen der relativ geringen kinetischen Energie von etwa 195 eV sind die Intensitätsüberhöhungen nicht eindeutig in Richtung der niedrigst indizierten Kristallrichtungen. Dies liegt daran, dass bei kinetischen Energien von dieser Größe die Vorwärtsstreuung nicht so dominierend (wie etwa bei 1keV) ist. Bei der Drehung um die $\langle 1\overline{1}0\rangle$-Achse treten folgende kristallographische Richtungen auf: Bei 0° die $\langle 110\rangle$-Richtung, bei $\pm 35.3^\circ$ die $\langle 111\rangle$ bzw. $\langle 11\overline{1}\rangle$-Richtung, sowie bei $\pm 54.7^\circ$ die $\langle 112\rangle$ bzw. $\langle 11\overline{2}\rangle$-Richtung. Betrachtet man nun das „Branching Ratio“ (BR) in Abb. 5.6 unten, so erkennt man eine in der Winkelverteilung zur senkrechten Emission punktsymmetrische Variation des BR um den Mittelwert von 0.7. Dieser Mittelwert entspricht exakt dem aus Abb. 5.5 ermittelten Wert. Die winkelabhängige Variation des BR liegt zwischen 0.65 und 0.74 und zeigt ihre Extrema bei ca. $\pm 20^\circ$ und bei ca. $\pm 35^\circ$. Dagegen ist das „Branching Ratio“ in Richtungen der Intensitätsüberhöhung in etwa bei dem Durchschnittswert von 0.7. Diese Winkelabhängigkeit ähnelt dem Einfluß der Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus in den p-Spektren der Übergangsmetalle, wie sie z.B. in [24, 84] beschrieben wird. Aber auch der Vergleich mit dem MLDAD des Co $2p_{3/2}$ in Abhängigkeit vom Emissionswinkel (Abbildung 4.14 unten) zeigt die Parallelen: Bei gleichen Richtungen niedrig indizierter Kristallachsen ($0^\circ, \pm 35.3^\circ, \pm 54.7^\circ$) zeigt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf. Der Entscheidende Unterschied zwischen den beiden Signalen (MLDAD aus p-Spektren und BR aus s-Spektren) ist, dass es bei den s-Niveaus zu keiner Spinpolarisation durch direkte Spin-Bahnwechselwirkung kommen kann. Ausserdem spielt die in dem Einelektronen-Modell zum Dichroismus in den p-Niveaus angenommene Aufspaltung nach m_j hier keine Rolle, denn bei den 3s-Spektren ergibt sich eine Multiplett-Aufspaltung mit spinpolarisierten Peaks. Auch die beim Dichroismus der 2p- und 3p- Spektren entscheidende Interferenz von s- und d-artige Photoelektronen findet hier keine Entsprechung, da beim s-Niveau nur Anregungen in den Kontinuumszustand mit $l = 1$ stattfinden. Dennoch greift hier das Modell der Einfachstreuung von Fanelsa *et al.* [24], das den Vorzeichenwechsel beim Dichroismus um die niedrig indizierten Richtungen beschreibt und hier zur Erklärung der Variation des Intensitätsverhältnisses für die niedrigst indizierten Richtungen herangezogen werden kann. Der für

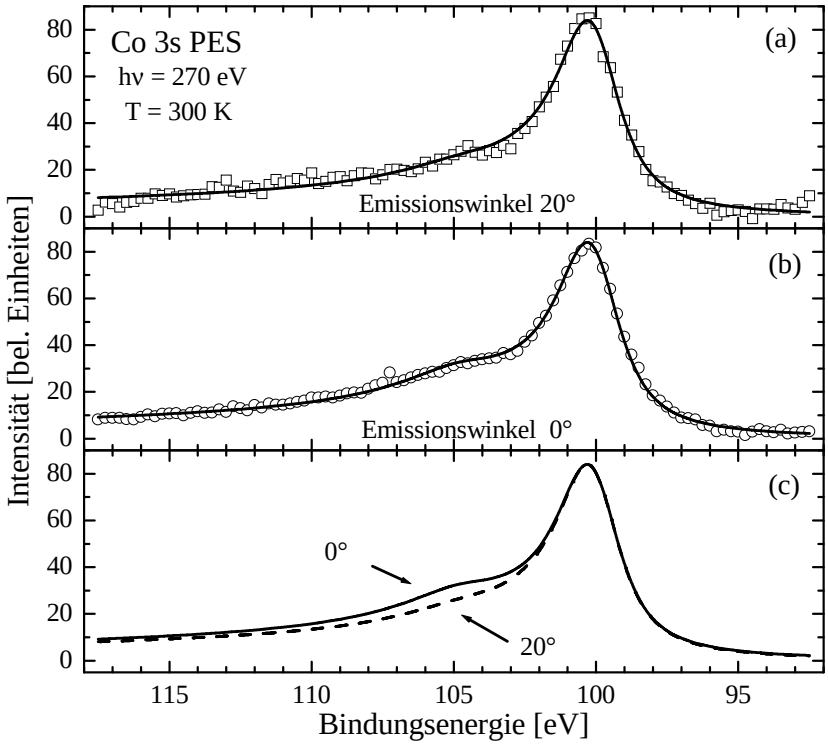


Abbildung 5.8: Fit der gemessenen Co 3s Spektren für ausgewählte Winkel als „Hauptlinie“ und „Satellit“. (a) Emissionswinkel $20°$. (b) Emissionswinkel $0°$. (c) Vergleich der beiden gefitteten Spektren.

die emissionswinkelabhängige, punktsymmetrische Verstärkung/Unterdrückung um α = 0 verantwortliche erste Teil der Gleichung 3.44 hängt nämlich nur von dem Radialmatrixelement R_{l+1} ab. Daher ist eine der Variation des MLDAD entsprechende Variation des „Branching Ratios“ durchaus auch bei Anregung aus einem s-Niveau möglich und benötigt keine Interferenz der ausgehenden $(l+1)$- und $(l-1)$-Elektronenwellen. Bei den anderen Richtungen, wie z.B. der $\langle 111\rangle$ und $\langle 112\rangle$-Richtungen ist die Situation nicht so einfach zu beschreiben, da die kinetische Energie der Photoelektronen von etwa $195eV$ so niedrig ist, dass sich die Winkelbereiche der Photoelektronenstreuung stark überlappen. Hier muß mit mehreren Streuzentren unter Einbezug von Mehrfachstreuung gerechnet werden.

Die Auswertung der winkelabhängigen Messungen der Co 3s Spektren an einer 10ML dicken hcp-Co(0001) Schicht auf W(110) liefert kein so eindeutiges Ergebnis. Zwar kann man auch hier die Struktur über die Intensitätsmaxima in Richtung der niedrig indizierten Achsen der Schicht ablesen, die Auswertung des „Branching Ratio“ in Abhängigkeit vom Winkel ist aber in der vorliegenden Messung mit einer zu großen Unsicherheit verbunden. Das durchschnittliche BR liegt etwa bei 0.82, so dass der Satellit im Co 3s Spektrum nur als relativ kleine Schulter erkennbar ist und daher (anders

als beim Fe 3s Spektrum) kleine Änderungen der Ausgangsparameter (z.B. Aufspaltung oder Breite der einzelnen Strukturen) beim Fit zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Wie z.B. aus [37] bekannt, ist die Aufspaltung in etwa gleich der beim Fe 3s, wird jedoch nicht explizit angegeben. Daher sei an dieser Stelle nur festgestellt, dass auch beim Co 3s eine Variation des BR mit dem Winkel beobachtbar ist (wie in Abbildung 5.8 illustriert) und dass das Intensitätsverhältnis zwischen Hauptlinie und Satellit etwa $4:1$ ist.

Kapitel 6

Ultradünne magnetische Cr Schichten auf Fe(110)

In den vergangenen Jahren wurden mehrere Rumpfniveau-Photoemissionsexperimente an ultradünnen Cr Schichten auf ferromagnetischen Substraten durchgeführt. Die Motivation zu diesen Experimenten war zunächst, die (antiferro-)magnetische Kopplung von Cr an eine remanent magnetisierbare bcc-Fe Schicht (sowohl Fe(001) als auch Fe(110)) mit Hilfe von spinaufgelöster Photoemission [34] und des magnetischen Dichroismus (z.B. [52]) zu untersuchen. Dadurch wurden Aussagen über die Größe des magnetischen Cr Moments für unterschiedliche Bedeckung gewonnen. Später wurden die schichtdickenabhängigen Messungen genutzt um den Zusammenhang zwischen Schichtwachtum des Cr und dem effektiven Moment des Cr zu erhalten [96]. Die magnetische Struktur von bcc-Cr kann durch antiferromagnetisch wechselnde Lagen gleicher Magnetisierung beschrieben werden. Diese Struktur wird daher auch kurz als lagenweiser Antiferromagnetismus bezeichnet. Die Néel-Temperatur von Volumen-Cr beträgt 311 K.
Im vorliegenden Experiment soll gezeigt werden, dass die Rumpfniveauspektren ultradünner Übergangsmetallschichten im sub-Monolagenbereich in einem atomaren Modell diskutiert werden können. Zu diesem Zweck haben wir mit der Modellsubstanz Chrom ein Übergangsmetall gewählt, bei dem das magnetische Moment nicht nur bei der metallischen Dünnschicht, sondern auch bei dem Atom selber nur durch den Spin der Valenzelektronen gegeben ist. Zum zweiten haben wir versucht, durch die Untersuchung von extrem dünnen Schichten sicherzustellen, dass die elektronische Struktur möglichst nah an dem atomaren Modell bleibt. Da die hier beobachteten Dichroismus-Effekte für nominelle Bedeckungen von etwa 0.5 ML Cr diskutiert werden, spricht man auch von Cr Adsorbaten oder gebundenen Cr Atomen im Gegensatz zu den freien Cr Atomen. Die Ergebnisse lassen sich nicht direkt auf andere Übergangsmetalle und wesentlich größere Schichtendicken übertragen, sie zeigen jedoch, dass eine Interpretation der Daten auf der Grundlage eines atomaren Modells sinnvoll ist und welche Modifikationen bei allgemeinerer Betrachtung nötig sind.

6.1 Schichtdickenabhängige Messungen von Cr/Fe

Bei den Messungen von Cr/Fe/W(110) ist das Cr 2p und Fe 2p Spektrum für unterschiedlich große Cr Bedeckung (0.25 - 2 ML) auf einer remanent magnetisierbaren 12 ML Fe-Schicht auf W(110) untesucht worden.
Die Experimente wurden am Undulator-Strahlrohr BW3 [62] des HASYLAB (DESY) durchgeführt. Die Schichten wurden im Ultrahochvakuum durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) mit elektronenstrahlinduzierten Verdampferquellen hergestellt. Der Basisdruck betrug dabei ca. $1 \cdot 10^{-10}$ hPa, der Druck beim aufdampfen etwa $3 - 5 \cdot 10^{-10}$ hPa. Das Substrat - ein W(110)-Kristall wurde wie in Anhang A.4 beschrieben präpariert. Dabei würde das Wachstum von Fe auf W ist zunächst durch die große Gitterfehlanpassung $((a_{Fe} - a_W)/a_W = -9.4\%)$ bestimmt werden. Um den dünnen Eisenfilm mit möglichst wenig Verspannungen wachsen zu lassen, ist in diesem Experiment erst eine 2 ML dünne Cr-Schicht auf das W(110) gedampft worden, so dass solche Verspannungen (aufgrund von Fehlanpassung) nicht innerhalb der Eisenschicht abgebaut werden. Die hier verwendete Fe-Schicht von 12 ML hat damit die leichte Magnetisierungsachse entlang der in der Oberfläche befindlichen $\langle 001 \rangle$-Richtung des Fe(110) wie ein Fe(110)-Volumenkristall. Die Qualität der LEED-Strukturen der Eisenschicht waren ähnlich gut wie die des W(110)-Substrates. Anschließend sind mit Hilfe von MBE verschieden dicke Cr Schichten (0.25 - 2 ML) auf das Fe/W(110) aufgebracht und untersucht worden. Die Oberflächen wurde während der Experimentreihen mit Hilfe der Rumpfniveau-Photoemission auf Kontamination durch Sauerstoff und Stickstoff überprüft, die während der Messungen jedoch nicht meßbar war.

Untersuchung des Verzweigungsverhältnisses

Abbildung 6.1 (a) zeigt das Fe 2p Spektrum von 12ML Fe/W(110) auf die in der anschließenden Untersuchungsreihe Cr in verschiedener Schichtdicke aufgewachsen wurde. Daneben ist in Abb. 6.1 (b) das Cr 2p Spektrum bei einer Bedeckung von 0.5 ML Cr/Fe/W(110) dargestellt. Beide Spektren sind für entgegengesetzt remanente Magnetisierungen des Fe(110) gezeigt (Magnet. auf/ab). Die hier verwendete Geometrie für die Messung des MLDAD ist mit den Messungen aus Abschnitt 4.1.1 identisch und in Abb 4.1 beschrieben. Die unterschiedlichen Vorzeichen des MLDAD für Fe und Cr zeigt das antiferromagnetische Ankoppeln der ultradünnen Cr-Schicht an die Fe-Schicht.
Geht man davon aus, dass die beiden Strukturen des Cr 2p eindeutig als $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Peak zu identifizieren sind (wie z.B. im *jK*-Kopplungsmodell angenommen), sollte ein Intensitätsverhältnis von 2:1 ($2p_{3/2} : 2p_{1/2}$) oder Verzweigungsverhältnis („Branching ratio“) *Z* mit $Z = I(2p_{3/2})/(I(2p_{3/2}) + I(2p_{1/2}))$ von $2/3$ beobachtbar sein. Eine eindeutige Trennung der beiden Strukturen ist anders als bei den Spektren des atomaren Cr durch den relativ hohen Untergrund und die asymmetrische Linienform der Strukturen etwas komplizierter. Bei der Auswertung der Cr 2p Spektren

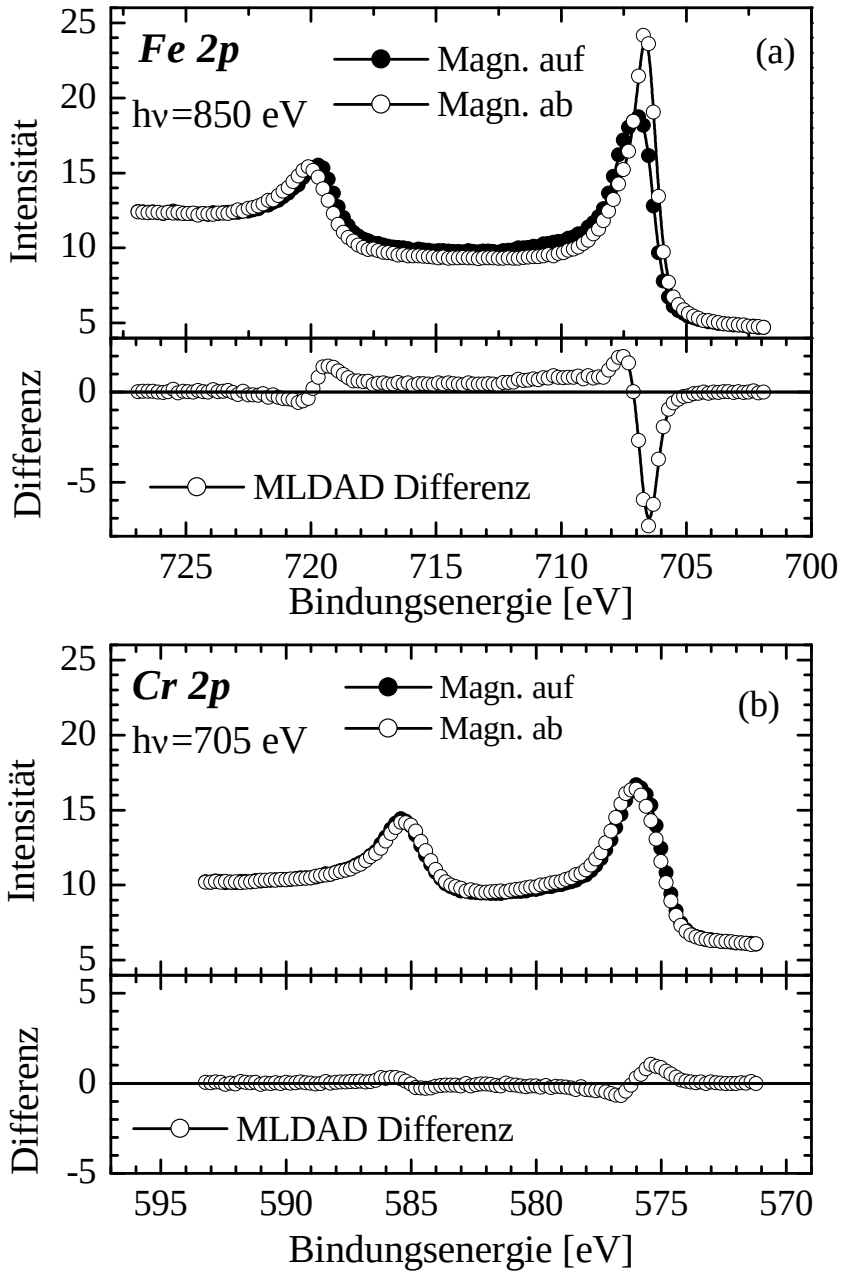


Abbildung 6.1: (a) Fe 2p und (b) Cr 2p Spektrum des Systems 0.5ML Cr/Fe/W(110); unterschiedliches Vorzeichen beim MLDAD zeigt das antiferromagnetische Ankoppeln der ultradünnen Cr-Schicht an die Fe-Schicht.

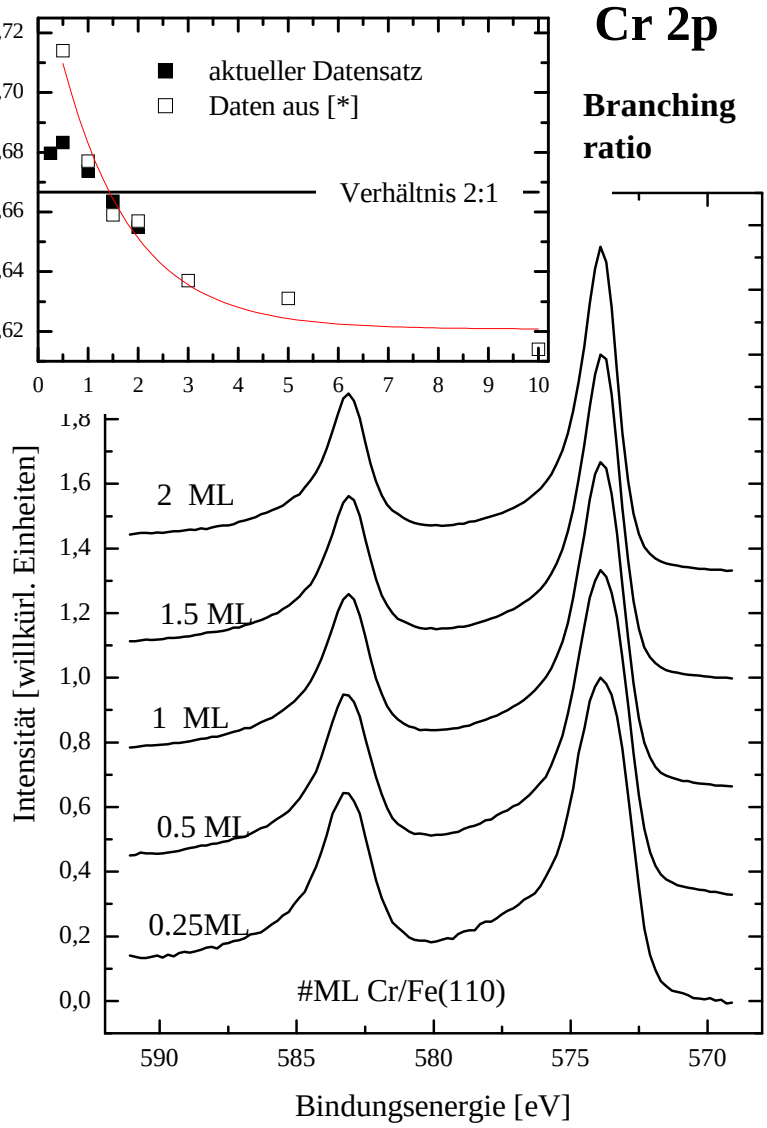


Abbildung 6.2: (a) Schichtdickenabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses für den Datensatz aus (b) und die entsprechenden Daten (*) aus [53] für das System Cr/Fe/Ag(100). (b) Photoemissionsspektren von Cr/Fe/W(110) bei unterschiedlicher Cr Bedeckung (0.25 - 2.0 ML) im Bereich des Cr 2p. Die Spektren wurden in normaler Emission erstellt. Näheres siehe Text.

verschiedener Schichtdicke ist jedes Spektrum durch zwei Strukturen bei 583.8 eV und 574.7 eV mit entsprechenden Fitparametern (Δ, Γ, α) angepasst.
Das System 2ML Cr/Fe/W(110) aus der Meßreihe ist bereits in Abbildung 3.2 (Kapitel 3.1) als Beispiel für die Auswirkungen der Sekundärprozesse benutzt worden. Die Bestimmung des Sekundärelektronenuntergrundes sowie die Mechanismen der Linienverbreiterung und der asymmetrischen Linienform wurden dort veranschaulicht. Für die Größenordnung der sich daraus ergebenden Fitparameter (Δ, Γ, α) haben sich folgende Werte ergeben: Die instrumentelle Verbreiterung Δ ist durch die Einstellung des Monochromators und die verwendete Passenergie des Halbkugelanalysators mit etwa Δ = 0.8 eV anzugeben. Daraus ergibt sich durch den Fit die Größe der Lebensdauer-Verbreiterung Γ, die für das $2p_{3/2}$-Niveau etwa Γ = 0.7 eV und für das $2p_{1/2}$-Niveau etwa Γ = 1.0 eV beträgt. Die deutlich größere Lebensdauer-Verbreiterung beim $2p_{1/2}$-Niveau läßt sich durch zusätzliche Auger-Zerfallskanäle erklären [74] (vgl. Abschnitt 3.1.3). Eine gute Abschätzung der instrumentellen Verbreiterung ist wichtig, da die Korrelation zwischen Δ und Γ besonders hoch ist und damit der Gauß- bzw. Lorentz-Anteil der Verbreiterung aus dem Fit alleine nur sehr schlecht zu bestimmen ist. Die durch zusätzliche Bildung von Elektron-Lochpaaren in der Nähe des Ferminiveaus hervorgerufene asymmetrische Doniach-Sunjic-Linienform (vgl. Abb. 3.1) ist in den unterschiedlichen Anpassungen mit $\alpha = 0.25 \pm 0.02$ etwas unterschiedlich angegeben. Ein höherer Wert als α = 0.27 scheint jedoch nicht sinnvoll, da zusätzliche, diskrete Satelliten (z.B. durch Umkoppeln der Valenzspins) ebenfalls einen Anteil an der Asymmetrischen Linienform haben. Unter der Annahme, dass man die beiden erkennbaren Strukturen als $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Peak betrachten kann, sollte ein Verzweigungsverhältnis *Z* von $2/3$ beobachtbar sein. Dies trifft in dem hier beobachteten Schichtdickenbereich von 0.25 bis 2.0 ML Cr/Fe/W(110) im Rahmen der Meßgenauigkeit zu. Es ist jedoch für größere Bedeckungen in der Tendenz eher zugunsten eines höheren Anteils an $2p_{1/2}$-Intensität auf einen Wert von $Z \cong 0.655$ erniedrigt (ausgefüllte Quadrate in Abbildung 6.2 (a)). Eine schichtdickenabhängige Abweichung des Verzweigungsverhältnisses vom Wert 0.667 wie sie von Knabben [53] beschrieben wird[1], konnten bei unseren Messungen nur bedingt beobachtet werden. Zum einen liegt dies daran, dass hier ein kleinerer Schichtdickenbereich untersucht wurde, zum anderen sind die Daten anders ausgewertet sind. In [53] ist ein Shirley-Untergrund bestimmt worden, der einen Asymmetrie-Parameter α deutlich kleiner 0.2 für die Linien zur Folge hat. Das resultierende Signal sinkt zwischen den beiden Strukturen auf Null ab und es reicht aus, die Flächen unter den beiden klar getrennten Strukturen zu bestimmen. Durch die geringer angenommene Asymmetrie der Linien bei [53] fällt das ermittelte Verzweigungsverhältnis bei allen Schichtdicken immer etwa 2-3% höher aus. Wertet man die Daten aus [53] Abbildung 2.8 durch eine Anpassung der beiden Linien mit Asymmetrieparameter $\alpha = 0.25$ aus, so ergeben sich die als offene Quadrate eingezeichneten Werte aus Abbildung 6.2 (a).

[1] Abbildung 2.10 in [53] zeigt für Cr/Fe(100) im Bereich von 0 bis 10ML Schichtdicke eine Varianz von $Z = 0.70...0.63$.

Der aktuelle Datensatz aus (a) zeigt im Unterschied dazu bei Bedeckungen im sub-Monolagenbereich ein relativ konstantes Verzweigungsverhältnis von 0.68. Wernet [103] hat bei dem 2p Photoionisationsspektrum von freien Cr Atomen ein nahezu identisches Verzweigungsverhältnis von $Z = 0.677 \pm 0.01$ ermittelt. Damit lassen sich diese Spektren in Abschnitt 6.2 gut im atomaren *jK*-Kopplungsmodell diskutieren. Die in Abbildung 6.7 (b) gezeigte Anpassung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten.
Für Bedeckungen > 1 ML nimmt auch beim aktuellen Datensatz das Verzweigungsverhältnis ab. Zum einen gewinnt die Streuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen in diesem Schichtdickenbereich an Einfluß. Dabei verlieren die Photoelektronen aus dem $2p_{3/2}$-Niveau durch zusätzliche Streuprozesse soviel kinetische Energie, dass sie in dem Bereich des Spektrums detektiert werden, der dem $2p_{1/2}$-Niveau zugeschrieben wird. Zum anderen kann das Cr nicht mehr als Adsorbat auf einer Fe Schicht behandelt werden, sondern muß nun selbst als ausgebildete dünne Schicht betrachtet werden.
Auch bei den 2p Spektren der in Kapitel 4 untersuchten Fe und Co Schichten mit Dicken von 10 ML und mehr, haben die Anpassungen stets ein Verzweigungsverhältnis $Z < 2/3$ gezeigt.

Untersuchung des magnetischen Dichroismus

Die schichtdickenabhängige Untersuchung ultradünner magnetischer Cr Schichten auf einer remanent magnetisierbaren Fe Schicht kann auch zur Abschätzung des Cr Moments mit Hilfe des MLDAD genutzt werden. Bei extrem kleiner Cr Bedeckung zeigt sich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Cr und der Fe Schicht in den jeweiligen Signalen des 2p-Dichroismus. Mit zunehmender Cr Bedeckung nehmen Dichroismus und Spektrale Linienbreite im 2p Spektrum ab. Abbildung 6.3 zeigt den Cr 2p MLDAD als normierte Differenz für verschieden große Cr-Bedeckungen im Bereich von $0.25 - 2.0$ ML für das System Cr/Fe/W(110). Dabei ist die „Spitze-Spitze"-Differenz des MLDAD im $2p_{3/2}$-Niveau auf die maximale Gesamtintensität des $2p_{3/2}$ nach Untergrundabzug bezogen.
Die Halbwertsbreite der $2p_{3/2}$-Struktur zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Stärke der Cr-Bedeckung. Dies ist sowohl in der schichtdickenabhängigen Gesamtintensität (Abb. 6.2) als auch im Dichroismus (Abb. 6.3) gut sichtbar. Bei Bedeckungen im sub-monolagenbereich ist die Halbwertsbreite des $2p_{3/2}$-Peaks mit 2.6 eV von gleicher Größe wie die des $2p_{1/2}$-Peaks. Dagegen ist bei einer Bedeckung von 2 ML Cr die Halbwertsbreite des $2p_{3/2}$-Peaks bis auf einen Wert von 1.8 eV drastisch abgesunken und auch die FWHM des $2p_{1/2}$-Peaks mit einem Wert von 2.3 eV merklich kleiner. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der beiden Peaks kann durch Lebensdauereffekte erklärt werden (Coster-Kronig-Augerprozesse: vgl. Abschnitt 3.1.3). Die erhöhte Halbwertsbreite bei geringerer Cr Schichtdicke wird durch den zunehmend atomaren Charakter der 2p-Spektren erklärt [52, 104]. Die zusätzlich auftretende Multiplettaufspaltung ist jedoch sehr viel kleiner als bei den atomaren 2p Spektren (vgl. z.B. Abb.

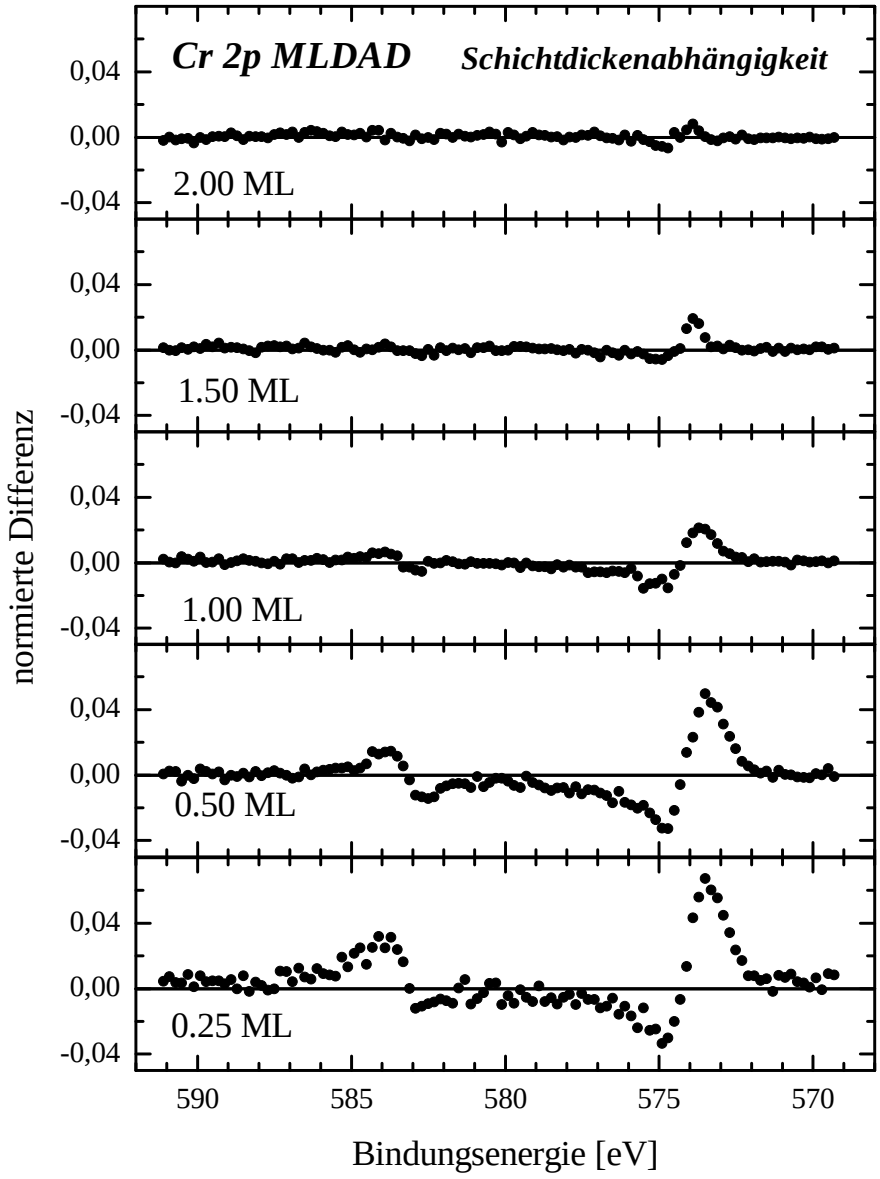


Abbildung 6.3: Cr 2p MLDAD (normierte Differenz) für verschieden große Cr-Bedeckungen im Bereich von $0.25 - 2.0$ ML für das System Cr/Fe/W(110).

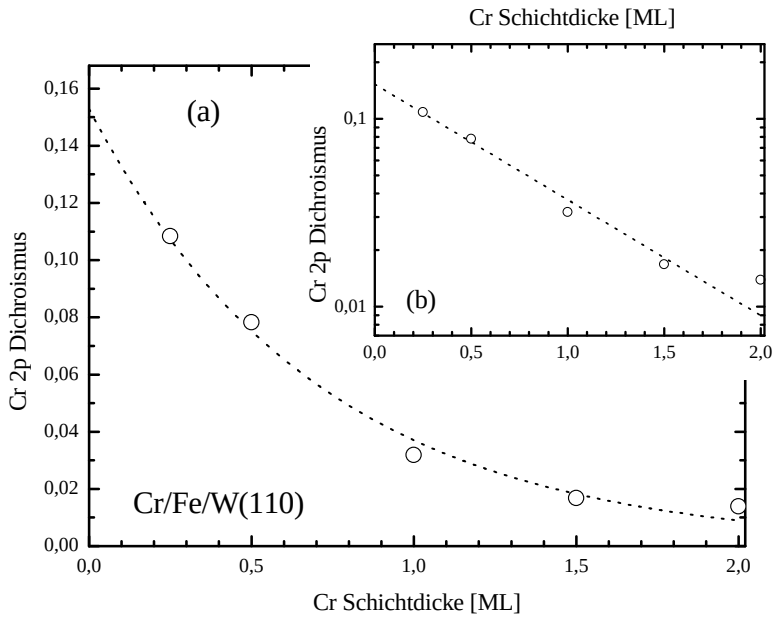


Abbildung 6.4: (a) Abhängigkeit des Cr 2p-Dichroismus (normierte Differenz) von der nominellen Schichtdicke. (b) Darstellung wie (a), jedoch logarithmisch aufgetragen.

3.6). Dies spiegelt sich in der Reduktion der Slater-Integrale auf 50-60% der berechneten Werte[2] bei der anschließenden Interpretation der gemessenen Spektren im atomaren Endzustandsmodell wieder (siehe Abschnitt 6.2). Da die Multiplettaufspaltung der $2p_{1/2}$-Struktur insgesamt kleiner ist als die der $2p_{3/2}$-Struktur, ist die totale Halbwertsbreite der beiden Peaks für 0.5ML Cr ungefähr gleich. Als Maß für die Energieaufspaltung der Unterniveaus kann man auch den energetischen Abstand der Strukturen im Dichroismusspektrum verwenden. Im Einelektronenmodell gibt die Energiedifferenz zwischen der positiven und der negativen Struktur des MLDAD bem $2p_{3/2}$ Niveau recht exakt die Aufspaltung der $m_j = \pm 3/2$-Niveaus wieder. Bei dem $2p_{1/2}$ Peak entsprechend die Energiedifferenz der etwas schwächere Minus-Plus-Struktur der Aufspaltung der $m_j = \pm 1/2$-Niveaus.
G. Panaccione *et al.* [76] haben dies schichtdickenabhängig für das Cr 3p-Niveau von Cr/Fe(100) bei $T = 150K$ untersucht und im Einelektronenmodell diskutiert. Es zeigt sich dort eine signifikante Abnahme der Cr 3p MLDAD Aufspaltung im Bereich von 1.5 bis 4 ML Cr Bedeckung. Für das Cr $2p_{3/2}$-Niveau von Cr/Fe(110) gilt in dem von uns untersuchten Schichtdickenbereich entsprechendes: Während bei Schichtdicken bis 1 ML keine Änderung der Aufspaltung von 1.4 eV beobachtbar war, nimmt die Energiedifferenz der Plus-Minus-Struktur für Bedeckungen von 1.5 ML (1.2 eV) und

[2]Was einer Verringerung der Coulomb- und Austauschwechselwirkung auf 60-70% der skalierten Werte für atomares Cr entspricht.

2 ML (1.0 eV) kontinuierlich ab. Der Größe des Dichroismus im Cr $2p_{3/2}$ sinkt dagegen auch im Schichtdickenbereich kleine 1.5 ML Bedeckung (siehe Abb. 6.4). In diesem Bereich ist die Größe des Dichroismus nicht durch die Aufspaltung bestimmt, sondern skaliert mit dem Vehältnis der Cr Atome, die magnetisch antiparallel bzw. parallel zur remanent magnetisierten Fe Unterlage ausgerichtet sind. Bei höherer Bedeckung kommt die verringerte Aufspaltung hinzu.
Die in Abbildung 6.4 dargestellte Abhängigkeit der Größe des Cr 2p Dichroismus von der Cr Schichtdicke entspricht für Bedeckungen kleiner 2 ML den Werten aus [52, 53] und zeigt damit einen ähnlichen Verlauf wie der Dichroismus beim Cr 3p [76]. Anders als bei der schichtdickenabhängigen Untersuchung des Cr 2p bei Cr/Fe/Ag(100) von Knabben et al. [52] ist bei einer Bedeckung von 2 ML Cr kein erhöhter Dichroismus im $2p_{3/2}$ messbar. Dies deutet nach Rechnungen aus [96] auf ein eher lagenweises Wachstum mit einer gewissen Grenz- und Oberflächenrauhigkeit hin. Nach diesen Rechnungen sollte bei atomar glatter Fe Schicht und lagenweisem Wachstum des Cr bei geschlossener zweiter Lage Cr aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen ein Dichroismus-Signal des Cr 2p mit gleichem Vorzeichen wie bei dem Fe 2p MLDAD messbar sein.

6.2 Vergleich des Dichroismus freier und gebundener Cr-Atome

In Zusammenarbeit mit der Gruppe Sonntag (Universität Hamburg) haben wir den MLDAD in den 2p Spektren von freien Cr Atomen und Cr Adsorbaten auf einer Fe Dünnschicht bestimmt und mit einander verglichen [104].
Die Cr Adsorbate sind die im vorangegangenen Abschnitt (6.1) beschriebenen Cr Schichten auf Fe/W(110) im sub-Monolagenbereich. Abbildung 6.1 zeigt sowohl das Cr 2p als auch das Fe 2p-Spektrum des 0.5 ML Cr/Fe/W(110) Schichtsystems. Deutlich zu erkennen ist das antiparallele Ankoppeln des Cr Adsorbates an die remanent (um)magnetisierbare Fe Unterlage durch die Vorzeichenumkehr im Dichroismus des Cr gegenüber dem Fe 2p Photoemissionsspektrums, wodurch die 2p Spektren der magnetisch entgegengesetzt orientierte Cr Adsorbate aufgenommen wurden. Für diesen Vergleich wurde das Cr 2p Spektrum von 0.5 ML Cr/Fe/W(110) ausgewählt, da es gute Statistik mit hoher Multiplett-Aufspaltung verbindet und dabei hinreichend großen MLDAD aufweist[3].
Die freien Cr Atome sind als Dampfstrahl aus einem Ofen freigesetzt und durch optisches Pumpen des Übergangs $3d^5 4s(^7S_3) \rightarrow 3d^5 4p(^7P_2)$ mit zirkular polarisierter Laserstrahlung orientiert worden. Über die Dipol-Auswahlregeln werden die magnetischen Unterniveaus m_J des Grundzustands der freien Cr Atome ($3d^5 4s$; $^7S_3$) asymmetrisch bevölkert, was einer Orientierung der Valenzspins im Atom entspricht. Optisches

[3]Bei dem Cr 2p Spektrum von 0.25 ML Cr/Fe/W(110) ist bei höherem Dichroismus die Statistik leider deutlich schlechter.

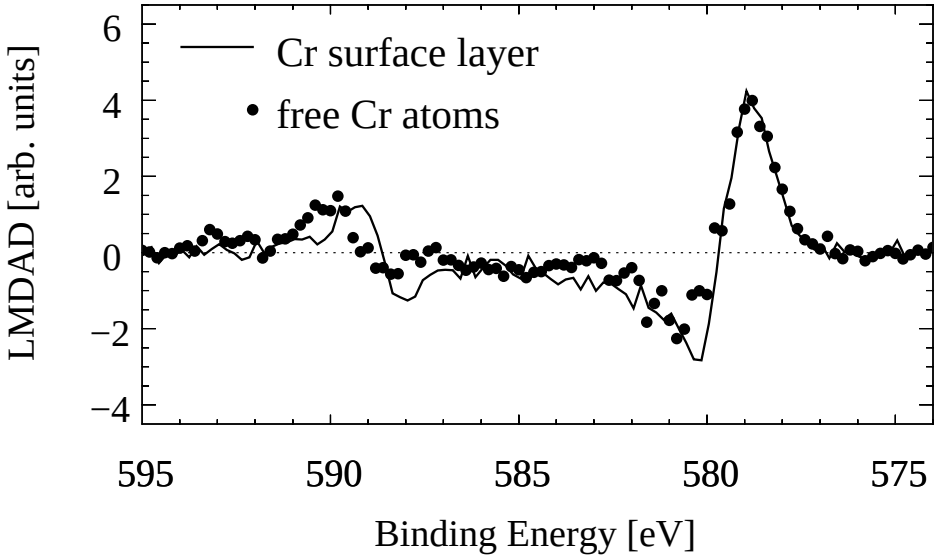


Abbildung 6.5: Vergleich des MLDAD(=LMDAD) einer magnetisierten Cr Oberflächen-Submonolage (aus Abb. 6.1) mit dem MLDAD eines freien, laserorientierten Cr Atoms (aus Abb. 3.7). Das Spektrum der 0.5 ML Cr Schicht ist um 5.5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und beide Kurven wurden im Dichroismus des $2p_{3/2}$ auf einander normiert (aus [104]).

Pumpen mit links- bzw. rechtszirkular polarisierter Laserstahlung ergibt eine parallele bzw. antiparallele Orientierung der Atome bezogen auf die Ausbreitungsrichtung der Laserstrahlung. Die Laserstrahlung ist dabei der linear polarisierten Synchrotronstrahlung entgegengesetzt und die Photoelektronen werden unter dem Winkel von $54.7°$ bezogen auf die Polarisationsrichtung der Synchrotronstahlung detektiert. Details des experimentellen Aufbaus kann man der Arbeit von Ph. Wernet [103] entnehmen.

Die 2p Spektren der freien orientierten Atome und der resultierende MLDAD sind in [104] mit den Ergebnissen einer Hartree-Fock Rechnungen intermediärer Kopplung verglichen. Abbildung 1 aus [104] zeigt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der HF Rechnung des MLDAD bei Anregung mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung mit 706 eV Photonenenergie. Dieses atomare Spektrum ist bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Die beiden Strukturen bei 580 eV und 590 eV lassen sich als $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Niveau identifizieren. Die Unterniveaus ergeben sich durch die atomare Multiplettaufspaltung des ionischen Endzustandes von Cr^+ $3d^5$ $4s$. Das 2p Loch ($j = 3/2, 1/2$) ist dabei mit den untereinander zu ^7S *LS*-gekoppelten $3d^5$ $4s$ Valenzelektronen *jK*-gekoppelt. Dies führt beim $2p_{3/2}$ zu vier Niveaus $J_f = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$. Drei dieser Niveaus zeigen einen starken MLDAD (vergleiche auch Abbildung 3.8 (c)). Dazu kommen Linien, bei denen der $4s$-Spin umgeklappt ist. Die Zusammensetzung der Struktur bei 590 eV ist etwas komplizierter. Neben den beiden $2p_{1/2}$-Linien mit $J_f = 5/2, 7/2$, bei denen die Valenzspins alle par-

allel sind (^7S) gibt es in diesem Bereich der Bindungsenergie auch $2p_{3/2}$-Zustände bei denen zwei der 3d Spins antiparallel sind ($3d\,^2L$). Zwischen den beiden Linien bei 785 eV ist eine Satellitenstruktur des $2p_{3/2}$ mit 3d-Umkopplung (^4P, ^4D) bei denen nur ein 3d-Spin umgeklappt ist.
Abbildung 6.5 zeigt einen Vergleich des MLDAD (=LMDAD) im 2p Photoelektronenspektrum freier Cr Atome und einer 0.5 ML Cr Schicht auf Fe. Das Spektrum des Cr Adsorbats ist um 5.5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und beide Kurven wurden im Dichroismus des $2p_{3/2}$ auf einander normiert (aus [104]). Die 2p-Strukturen der Dünnschicht liegen (bezogen auf E_f) tatsächlich bei 574.0 eV ($2p_{3/2}$) und 583.2 eV ($2p_{1/2}$). Der Spin-Bahn-Parameter läßt sich aus diesem Abstand in etwa bestimmen. Damit ergibt sich für das Cr Adsorbat (bzw. die Cr Dünnschicht) auf Fe $\zeta(2p) = 6.1eV$ mit $\zeta(2p) = 2/3\,\Delta E(2p_{3/2} - 2p_{1/2})$ [89]. Dieser Wert ist etwa so groß wie der Wert $\zeta(2p) = 5.7eV$, der sich aus den Rechnungen für das freie Cr Atom ergibt [103, 104, 105]. Der Wert für ζ, den man aus den Messungen am freien Atom ermitteln kann, ist jedoch höher als $6.1eV$. Die unterschiedlich große Spin-Bahn Aufspaltung ist auch im Dichroismus der 2p Spektren (Abbildung 6.5) deutlich zu erkennen.
Auch die Multiplett-Aufspaltung ist beim atomaren Cr erkennbar höher. Während der Abstand der Maxima der plus/minus Struktur des Dichroismus im $2p_{3/2}$ beim freien orientierten Atom 2.0 eV ist, beträgt die entsprechende Differenz bei der Cr sub-Monolage nur 1.6 eV. Auch die Halbwertsbreite der $2p_{3/2}$-Struktur ist bei der Cr sub-Monolage entsprechend geringer. Die Satellitenstruktur des freien Atoms bei 585 eV ist bei der entsprechenden Bindungsenergie des Cr/Fe nicht erkennbar. Dies ist jedoch durch den hohen Sekundärelektronenuntergrund und den Ausläufern der Doniach-Šunjić Linienform des $2p_{3/2}$ erschwert. Trotz dieser Unterschiede zeigt die große Ähnlichkeit des MLDAD der freien, orientierten Atome und der an die Fe Oberfläche adsorbierten Cr Atome die atomare Natur dieses Effekts in beiden Fällen [104]. Dies beinhaltet, dass auch die 3d Valenzelektronen der Cr Atome auf der Fe Oberfläche als lokalisiert betrachtet werden können.

Cr 2p Spektrum einer ultradünnen Cr Schicht auf Fe(110)

Trotz der offensichtlichen Parallelen, die zwischen freiem, laserorientiertem Cr Atom und Cr Adsorbat auf Fe beim Cr 2p Spektrum existieren, gibt es in der atomaren Beschreibung einen wesentlichen Unterschied: Beim freien Atom ist der Spin des einen, lokalisierten 4s Elektrons im Grundzustand parallel zu den Spins der 3d Elektronen orientiert. Bei Cr Metall gibt es ca. 0.6 4s-Elektronen/Atom [8], die als freie Elektronen zu betrachten sind und keine Vorzugsrichtung des Spins besitzen (vgl. „Bandmagnetismus der Übergangsmetalle“ in Kapitel 2.2.3). Diese 4s Elektronen müssen auch bei den ultradünnen Cr Schichten auf Fe als itinerant angesehen werden. Die Beschreibung der experimentellen Daten des Cr Adsorbats geschieht daher unter der Annahme einer ionischen $2p^5\,3d^5$ Konfiguration, wobei eine Beimischung von $2p^5\,3d^4$ nicht ausgeschlossen werden kann [104].
Ganz analog zu der Kopplung beim freien Cr Atom (vergleiche [103]) ergibt sich für

das $Cr^{+}3d^{5}$ folgendes Schema der *jK*-Kopplung:

1. Zunächst Spin-Bahn-Aufspaltung in $j_0 = 1/2$ und $j_0 = 3/2$.
2. der Drehimpuls j_0 des 2p-Loches koppelt mit L_0 der Valenzelektronen zu K_f. Bei $Cr^{+}3d^{5}$ ist jedoch $L_0 = 0$.
3. Damit entfällt für das $Cr^{+}3d^{5}$ die Aufspaltung in Niveaus mit unterschiedlichem K_f aufgrund von Coulombwechselwirkung $F^2(2p, 3d)$.
4. K_f (für $Cr^{+}3d^{5}$ jedoch j_0) und S_0 koppeln zu den Endzuständen J_f.
5. Es ergibt sich mit der Austauschwechselwirkung $G^{1,3}(2p, 3d)$ folgende Endzustände: Für das $2p_{1/2}-$ Loch: $J_f = 2, 3$ und für das $2p_{3/2}-$ Loch: $J_f = 1, 2, 3, 4$.

In erster Näherung kann der Endzustand der Cr 2p Photoionisation in *jK*-Kopplung damit als

$$Cr^{+}\ 2p^6\ 3d^5(^6S_{5/2}) + h\nu \rightarrow Cr^{2+}\left[\ 2p^5\ (j_0^{-1} = 3/2, 1/2)\ 3d^5(^6S_{5/2})\right] J_f + \epsilon s, \epsilon d$$

beschrieben werden [14]. Da auch hier der Bahndrehimpuls der Valenzelektronen Null ist, vereinfacht sich der Kopplungskoeffizient derart, dass man das j_0 direkt an das $J_0(= S_0)$ koppeln kann (*jj*-Kopplung). Daher benötigt man in diesem Modell hier nicht mehr Gleichung A.25, sondern nur noch Gleichung A.26

$$C_{k_0}(j_0, J_f) = 3\hat{J}_0\hat{J}_f^2\hat{j}_0^2(-1)^{k_0+J_f+J_0-1/2+l_0}\begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix}$$

zur Berechnung des isotropen Spektrums ($I^0 \propto C_{k_0=0} \propto (2J_f + 1)$), des magnetischen Zirkulardichroismus MCD ($I^1 \propto C_{k_0=1}$) und des magnetischen Lineardichroismus (M)LD ($I^2 \propto C_{k_0=2}$). Das Muster des magnetischen Lineardichroismus in der Winkelauflösung (MLDAD) entspricht in diesem Modell dem Muster des MCD. Der Kopplungskoeffizient $C_{k_0}(j_0, J_f)$ ist dabei abhängig von den Quantenzahlen j_0 und J_f des ionischen Endzustands. Diese können im Rahmen des hier benutzten Kopplungsmodells mit Gleichung A.26 analytisch für die einzelnen Multiplett-Linien berechnet werden. In Tabelle 6.1 sind die Kopplungskoeffizienten mit $k_0 = 0, 1, 2$ für das $Cr^{+}3d^{5}$ angegeben.

Da man beim *jK*-Kopplungsmodell von „eingefrorenen Valenzzuständen“ ausgeht, werden die Effekte, bei denen Umkopplungen beim Anregungsprozess eine große Rolle spielen, nicht wiedergegeben. Dies ist jedoch bei dem hier betrachteten MLDAD-Signal des Cr 2p nicht der Fall. Während die Spektren des freien Cr Atoms entsprechende diskrete Satelliten zeigen, kann man beim gebundenen Cr Atom nur Hinweise auf entsprechende Strukturen finden.

j_0	$3/2$				$1/2$		
J_f	4	3	2	1	2	3	
C_0	9	7	5	3	5	7	$\times\sqrt{3}$
C_1	135	-7	-65	-63	-70	70	$\times\frac{1}{\sqrt{210}}$
C_2	$\sqrt{6075}$	$-\sqrt{17787}$	$-\sqrt{300}$	$\sqrt{5292}$	0	0	$\times\frac{1}{10\sqrt{7}}$

Tabelle 6.1: Die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ für $Cr^+(J_0 = 5/2)$ wobei $k_0 = 0, 1, 2$ berechnet nach Gleichung A.26.

Der MCD und MLDAD als Differenz der Spektren für zwei entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen (I_{M+} - I_{M-})ist in *jK*-Kopplung direkt proportional zu den Kopplungskoeffizienten $C_{k_0=1}(j_0, J_f)$. Mit Gleichung 3.40 für den Asymmetrieparameter β_{MLDAD} gilt:

$$\beta_{MLDAD} \propto \frac{C_{k_0=1}(j_0, J_f)}{2J_f + 1} \frac{R_s R_d \sin(\delta_d - \delta_s)}{R_s^2 + 2R_d^2}$$

Dabei sind R_s und R_d die Radialteile der Dipolmatrixelemente für Übergänge in d- und s-artige Kontinuumszustände und $\delta_d - \delta_s$ die Phasendifferenz der Kontinuumswellenfunktionen (vgl. die Abschnitte über MLDAD in Kapitel 3.2).
Bei den hier gezeigten Ergebnissen der Hartree-Fock Rechnungen von M. Martins [65] bei einer Photonenenergie von $h\nu$ = 700 eV ist von einer Ein-Konfigurationsnäherung und intermediärer Kopplung ausgegangen worden. Aus dieser HF-Rechnung der Cr^+ 2p Photoionisation ergeben sich die Bindungsenergien, die Dipolamplituden und die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$, der die Vielteilchen-Matrixelemente bereits beinhaltet. Für den MLDAD ist dies der Parameter β_{122}, der (anders als beim *jK*-Kopplungsmodell) eine geringfügig andere Kurvenform des Dichroismus als der Parameter β_{101} für den MCD ergibt. Um die einzelnen Linien zuzuordnen muß für jedes berechnete Energieniveau die Zusammensetzung des zugehörigen Eigenvektors in den verschiedenen Kopplungsschemata bestimmt werden.
Um nun die Situation der an die Fe(110)-Schicht gekoppelten gebundenen Cr Atome aus einem atomaren Modell richtig darzustellen, mußten gegenüber dem freien Atom folgende Modifikationen vorgenommen werden:

- Bei dem Vergleich der Meßdaten mit den Ergebnissen der HF-Rechnung und dem Ergebnis bei *jK*-Kopplung (Abbildung 6.6) sind die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen des gebundenen Atoms auf 70% der bereits skalierten atomaren Werte reduziert. Bei dem anschließenden Vergleich der Meßdaten mit dem sich aus dem *jK*-Kopplungsmodell ergebenen Spektrum (bei einer Reduktion der Wechselwirkungen auf 60% der atomaren Werte - Abbildung 6.7) zeigt sich, dass sowohl die integrale Form des Spektrums als auch der Dichroismus (MLDAD) sehr gut durch dieses simple Modell wiedergegeben wird. Die Ab-

weichungen lassen sich zumindestens qualitativ durch die Unterschiede zu den Ergebnissen der HF-Rechnung erklären.

- Zusätzlich ist eine Doniach-Šunjić Linienform [18] mit einem Asymmetrieparameter $\alpha = 0.25 \pm 0.03$ eingeführt worden, die die kontinuierlichen Verluststrukturen der Peaks erklären.

- Die unterschiedliche Lorentzverbreiterung für den $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Peak ist konsistent für die verschiedenen Schichtdicken. Trotz Änderung der schichtdickenabhängigen totalen Halbwertsbreiten sind die Halbwertsbreiten der einzelnen Multiplettniveaus konstant. Lediglich die Aufspaltung der Unterniveaus ändert sich, was auch im Dichroismus-Signal sichtbar wird.

Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich der Messung des Cr 2p Spektrums von 0.5 ML Cr/Fe/W(110) nach Abzug des Shirley-Untergrundes mit den Ergebnissen einer Hartree-Fock Rechnung [65] und dem resultierenden Spektrum im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells. Die Balken in (a) representieren die atomare Multiplett-Aufspaltung des ionischen Endzustands von $Cr(2p^5 3d^5)^{2+}$, die sich aus der HF Rechnung für beide Magnetisierungsrichtungen ergeben. Die sechs Linien höchster Intensitäten kann man den Zuständen mit parallelen („eingefrorenen“) Valenzspins (^6S) zuordnen. Es sind für $j_0 = 3/2$: $J_f = 4$ bei 573.11 eV, $J_f = 3$ bei 573.91 eV, $J_f = 2$ bei 574.52 eV, $J_f = 1$ bei 574.89 eV und für $j_0 = 1/2$: $J_f = 2$ bei 582.48 eV, $J_f = 3$ bei 583.36 eV. Dazu kommt der Satellit des $2p_{3/2}$ bei ca. 577 eV, bei dem ein 3d Spin umgeklappt ist (^4P, ^4D) und der entsprechende Satellit des $2p_{1/2}$ ist bei ca. 586 eV. Das resultierende Spektrum für die beiden Magnetisierungsrichtungen ist in 6.6 (a) als durchgehende bzw. gestrichelte Linie eingezeichnet. Dabei hat jedes der Niveaus eine Gaußbreite von $\Delta = 0.6$ eV, eine einheitliche Lorentzbreite $\Gamma = 0.75$ eV für $2p_{3/2}$ sowie $2p_{1/2}$. Der Asymmetrie-Parameter der Doniach-Sunjic Linienform ist bei der HF-Rechnung $\alpha = 0.24$. Bei der Anpassung im *jK*-Kopplungsmodell ist dieser Parameter mit $\alpha = 0.27$ etwas höher, um das Fehlen der Satelliten zu kompensieren.
Die Bindungsenergien für die sechs Niveaus mit (^6S) Valenzspin sind bei den Ergebnissen im *jK*-Kopplungsmodell der Abb. 6.6 (b) aus der HF-Rechnung übernommen worden. Die resultierenden Spektren ergeben sich aus den gleichen Werten für die Verbreiterungen wie in 6.6 (a). Vergleicht man die Ergebnisse beider Rechnungen, so unterscheiden sie sich vor allen Dingen in den beiden Satelliten bei 577 eV und 586 eV, die bei der *jK*-Kopplung fehlen. Bei den Messungen sind die Satelliten zwar nicht deutlich erkennbar, die aus dem *jK*-Kopplungsmodell resultierenden Spektren sind bei den entsprechenden Bindungsenergien jedoch eher zu niedrig. Die Bedeutung der Satelliten wird beim Vergleich des MLDAD in (c) deutlicher: Beide Rechnungen können den gemessenen Dichroismus im Cr 2p gut wiedergeben. Zwischen den beiden Strukturen bei 576 - 581 eV ist der Dichroismus im *jK*-Modell durchweg zu klein. Entsprechendes kann man auch bei den 10 - 15 ML dicken Fe und Co 2p Spektren im Kapitel 4 beobachten. Wie man im Vergleich mit dem hellgrau eingezeichneten Meßwerten erkennen kann, ist die Aufspaltung der $2p_{3/2}$-Struktur in der Rechnung etwas

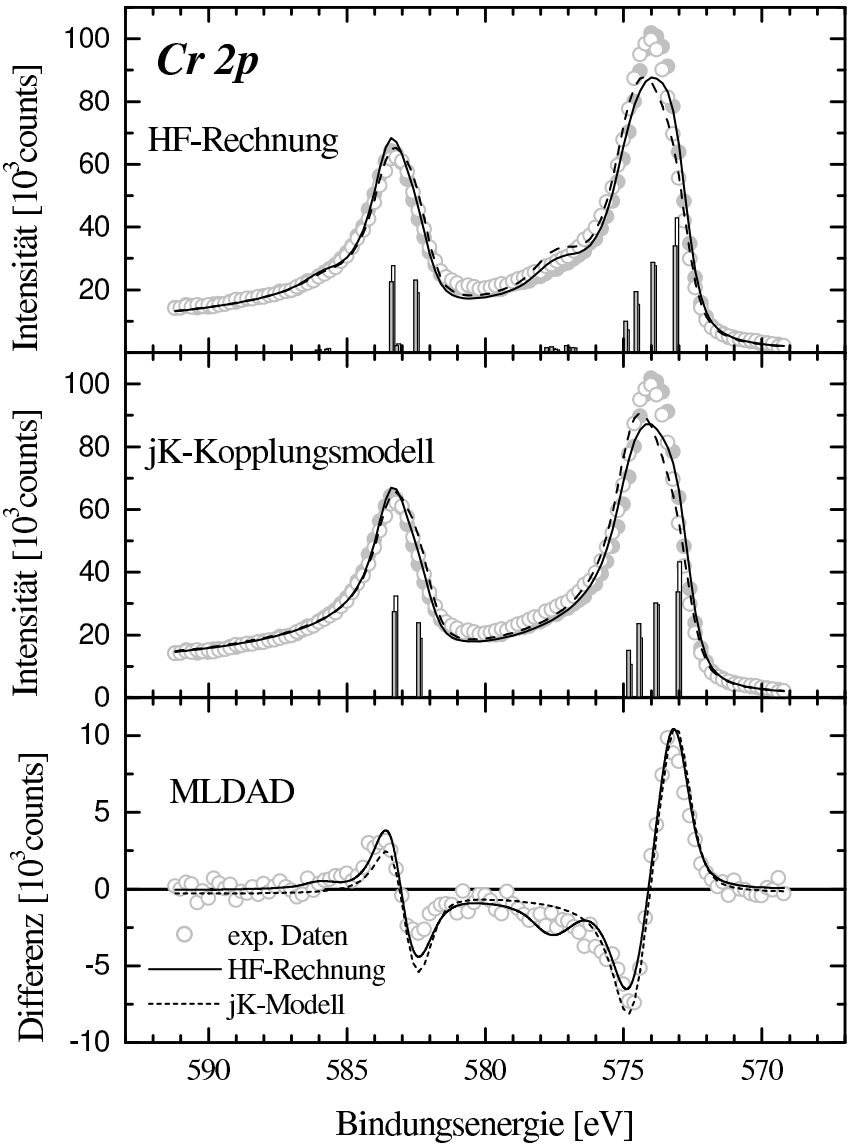


Abbildung 6.6: Cr 2p-Photoelektronenspektrum von 0.5 ML Cr/Fe/W(110) nach Untergrundabzug für entgegengesetzte remanente Magnetisierungen der Fe Schicht. (a) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum nach Hartree-Fock Rechnung [65] für beide Magnetisierungsrichtungen. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells für beide Magnetisierungsrichtungen. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Messung und der Rechnung.

$Expt. \pm 0.2eV$	j_0	J_f	$\Gamma[eV]$	$\Delta[eV]$	α	*FWHM*	I^0	I^1
573.1	$\frac{3}{2}$	4	0.67	0.6	0.27	1.5	9	1.10
573.7		3	0.67	0.6	0.27	1.5	7	-0.06
574.2		2	0.67	0.6	0.27	1.5	5	-0.53
574.5		1	0.67	0.6	0.27	1.5	3	-0.51
582.5	$\frac{1}{2}$	2	0.94	0.6	0.27	1.9	5	-0.57
$583,3$		3	0.94	0.6	0.27	1.9	7	0.57

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Anpassung der relativen Intensitäten (I^0) und des MLDAD (I^1) nach dem *jK*-Kopplungsmodell an die experimentell ermittelten Werte. Die Bindungsenergien der einzelnen Multiplettstrukturen ergeben sich durch Reduktion der Slater-Integrale auf 50%. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 6.7 (b) dargestellt.

zu groß angenommen, die Linienform der $2p_{1/2}$-Struktur scheint dagegen zu schmal. Dies kann durch Annahme einer größeren Lebensdauerverbreiterung Γ des $2p_{1/2}$ korrigiert werden. Auch die Satelliten haben aufgrund der Umkopplung der Valenzspins eine kürzerer Lebensdauer und damit eine deutlich größere Verbreiterung. Diese größere Verbreiterung würde erklären, warum die Satelliten in den Messungen nicht so deutlich erkennbar sind.
Beim Dichroismus-Signal (Abbildung 6.6 (c)) ergibt sich für beide $2p$ Strukturen eine zu große Aufspaltung, woran man erkennen kann, dass die Reduktion der Slaterintegrale auf 70% des skalierten Wertes für das freie Atom nicht ausreicht. Der Cr 2p MLDAD wird von den Ergebnissen der HF-Rechnung als auch der *jK*-Kopplung gut wiedergegeben. Vergleicht man beide Ergebnisse miteinander, so passt die HF Rechnung bei den Bindungsenergien der Satelliten und der $2p_{1/2}$ Struktur etwas besser. Die negative Struktur des MLDAD im $2p_{1/2}$ ist bei dem *jK*-Kopplungsmodell zu groß, was sich bei entsprechenden Rechnungen für die freien, orientierten Cr-Atome in [103] zeigt.
Skaliert man die Slater-Integrale auf 60% der atomaren Werte, so ergeben sich die in Tabelle 6.2 angegebenen Bindungsenergien[4]. Die relativen Intensitäten (I^0) und der MLDAD (I^1) ergeben sich nach dem *jK*-Kopplungsmodell. Die Anpassung an die gemessenen Cr 2p Spektren ergibt die Werte für Γ, Δ und α. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Als kleine Abweichungen verbleibt im Modell etwas zu hohe Intensität auf der hochenergetischen Seite der $2p_{3/2}$ Struktur (1), das Feh-

[4]Eine Skalierung exakt dieser Größe ist auch bei der theoretischen Berechnung des Ni 2p Photoemissionsspektrums in [58] durchgeführt worden.

len der schwachen Satellitenstruktur bei 577.5 eV (2) und der im Verhältnis scheinbar etwas zu kleine $2p_{1/2}$ Struktur (3), was auf eine zu hoch angenommene Lebensdauerverbreiterung des $2p_{1/2}$ schließen lässt. Alle diese Abweichungen lassen sich durch Vergleich der Ergebnisse der HF-Rechnung und des jK-Kopplungsmodells in Abbildung 6.6 erklären: Die Intensitäten auf der hochenergetischen Seite der $2p_{3/2}$ Struktur sind bei der *jK*-Kopplung deutlich höher als in der HF-Rechnung. Die HF-Rechnung zeigt eine Satellitenstruktur bei 577.5 eV durch Umkoppeln der 3d-Valenzelektronen und eine etwas höhere Intensität der $2p_{1/2}$ Struktur, da in diesem Energiebereich auch $2p_{3/2}$-Zustände zur Intensität beitragen, bei denen zwei der 3d Spins antiparallel sind (^2L). Bei allen Abweichungen zeigt Abbildung 6.7, dass das *jK*-Kopplungsmodell trotz starker Vereinfachung zur Analyse des 2p Photoemissionsspektrums und des dazu gehörigen MLDAD einer Cr sub-Monolage auf Fe ausreicht.

Für die Zukunft sind Messungen des Cr 2p MLD wünschenswert, da sich hier für die freien Atome eine meßbare Abweichung vom erwarteten Signal im *jK*-Kopplungsmodell ergeben hat [105]. Bei Bindungsenergien von 585 eV und 589 eV ist ein ausgeprägter MLD beobachtbar, der durch umkoppeln der 3d Valenzelektronen im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung erklärbar ist. Beim *jK*-Kopplungsmodell ist bei 585 eV keine Struktur zu erwarten und die Struktur bei 589 eV ist eine reine $2p_{3/2}$-Struktur, die keinen MLD aufweist (C_2 = 0 für j_0 = 0) [105].

Das Cr 2p Photoemissionsspektrum im Einelektronenmodell

Bei vielen der bisherigen Untersuchungen ultradünner Cr Schichten auf Fe mit Rumpfniveau-Photoemission sind die Spektren im Einelektronenmodell diskutiert worden [34, 52, 76]. Die Bindungsenergien der m_j-Unterniveaus des Cr 2p-Spektrums ergeben sich im Einelektronenmodell aus Spin-Bahn-Parameter $\zeta(2p)$ = 5.7 eV und Austauschparameter ξ. Der Austauschparameter ist dabei in erster Näherung proportional zum Spinfeld H_s, das proportional zum (Spin-)Moment der Valenzelektronen ist (vgl. Abschnitt 3.2.1). Obwohl das Einelektronenmodell und das atomares Endzustandsmodell grundlegend verschieden sind, zeigen sie doch beim Cr 2p Photoemissionsspektrum deutliche Parallelen in der Aufspaltung und dem resultierenden Dichroismus.

Die Größe des magnetische Moment einer ultradünnen Cr Schicht auf Fe wird in der Literatur sehr unterschiedlich angegeben. In [52] wird es bei einem vergleichbaren Experiment aus der Größe des normierten MLDAD des Cr 2p zu etwa $1\mu_B$ abgeschätzt. Da der Austauschparameter ξ lediglich von einem zum Moment proportionalen Spinfeld abhängt, ergibt sich für das Cr 2p ein Wert von etwa $\xi = 0.5eV$. Dies ist ein Wert, der erst bei einer Bedeckung deutlich über 2ML beobachtet werden kann, wobei der Dichroismus bei diesen Schichtdicken nur noch sehr schwach ausgeprägt ist. Für Bedeckungen $\leq$ 0.5 ML ergibt der Fit der experimentellen Daten einen Austauschparameter ξ = 1.3 eV mit $\xi \cong \Delta E(m_j = 3/2 - m_j = -3/2)$. Das entspricht nach Tabelle 3.4 einem zum Spinfeld proportionalem Moment von etwa 2 - 2.5 μ_B. Ein entsprechend hoher Wert ergibt sich zwar in theoretischen Arbeiten für die Cr Monolage auf Fe, steht jedoch im Widerspruch zu dem vergleichsweise geringen normierten

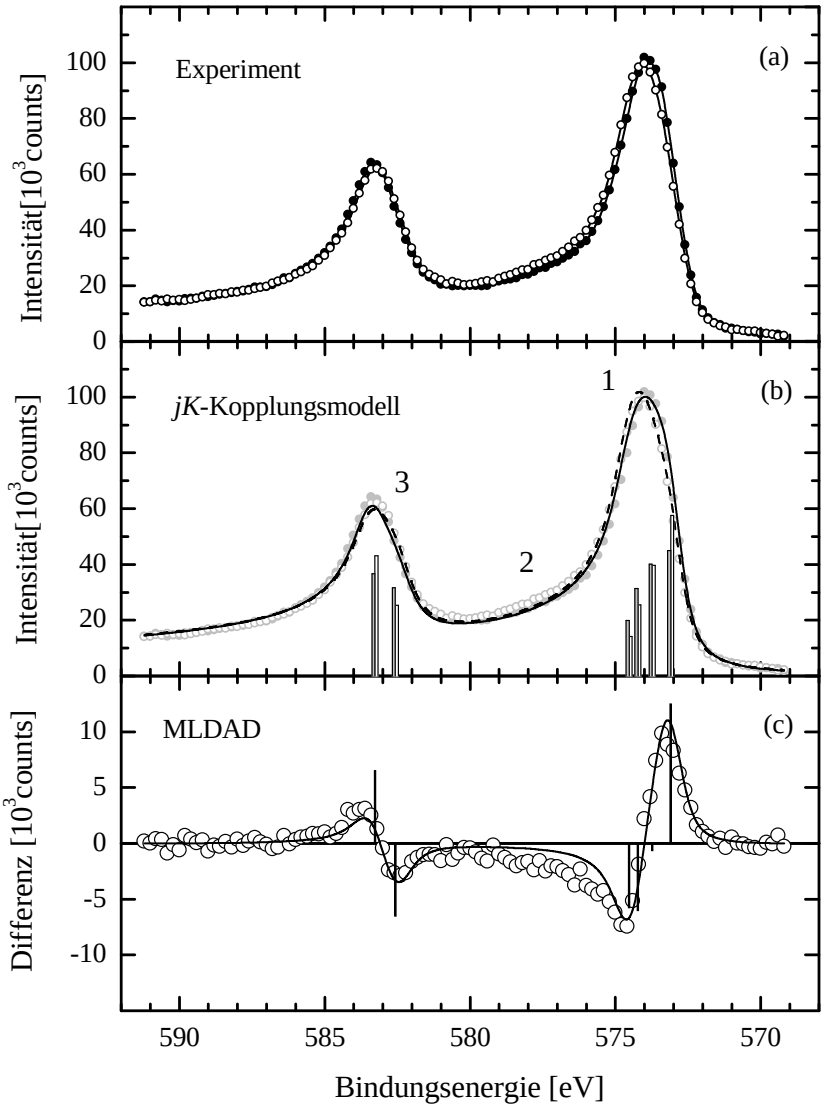


Abbildung 6.7: (a) Cr 2p-Photoelektronenspektrum von 0.5 ML Cr/Fe/W(110) nach Untergrundabzug für entgegengesetzte remanente Magnetisierungen der Fe Schicht. (b) Balkendiagramm und resultierendes Spektrum im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells für beide Magnetisierungsrichtungen. (c) Vergleich des sich ergebenden MLDAD (als Differenz) der Messung (a) und der Rechnung (b). Näheres siehe Text.

MLDAD des Cr 2p mit nur $8 - 11\%$ im sub-Monolagenbereich. Diese Diskrepanz könnte man durch die Annahme einer hohen Rauhigkeit und Bildung von mehrlagigen Cr-Inseln auch bei Bedeckungen mit einer nominalen Dicke kleiner 1 ML erklären. Dabei sind die magnetischen Momente des Cr zwar gut kolinear ausgerichtet, jedoch nur ein geringer Anteil parallel orientiert. Für einen solchen Fall ist das zu erwartende magnetische Moment jedoch deutlich kleiner als 2 μ_B.

Der MLDAD der Cr 2p Spektren einer dünnen, magnetisierten Cr Schicht auf Fe(110) hat große Ähnlichkeit mit dem MLDAD der 2p Photoionisation von freien, orientierten Cr Atome, was den atomaren Charakter des Effektes in beiden Fällen aufzeigt [104]. Die hier vorgestellten Ergebnisse der Messungen am Cr 2p von Cr/Fe(110) zeigen, dass zumindestens für die Cr Bedeckungen bei denen sich keine geschlossene Cr Schicht gebildet hat, das Cr 2p Photoemissionsspektrum und der magnetische Dichroismus in einem eher atomaren Bild betrachtet werden muß. Dabei reicht das Koppeln des 2p Rumpfloches mit den 3d Valenzelektronen im einfachen *jK*-Kopplungsmodell aus. Einzig die 4s Elektronen sind, anders als bei den Atomen, als itinerant zu betrachten und brauchen daher bei der Kopplung nicht berücksichtigt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Messungen der 2p Rumpfniveauphotoemissionsspektren dünner ferromagnetischer Fe-, Co- und Ni-Filme vorgestellt. Dabei wird sowohl mit zirkular als auch linear polarisierter Strahlung angeregt und die Photoelektronen werden in einem Teil der Experimente spinaufgelöst detektiert. Emissionswinkelabhängige Messungen zeigen den Einfluss von Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus. Schwerpunkt der Untersuchungen ist der Zusammenhang zwischen dem Dichroismus und Spin-Bahn- sowie Austausch-Spinpolarisation und die Bestimmung der Lage der einzelnen Unterniveaus des Spin-Bahn-aufgespaltenen 2p-Niveaus, sowie der Satellitenstrukturen. Dabei werden die das Linienprofil bestimmenden Effekte wie Kopplungsschema und Energieaufspaltung, aber auch Streuung der Photoelektronen, Abschirmungs- und Lebensdauereffekte, etc. diskutiert und ein Vergleich von MCD und MLDAD Signalen angestellt. Zu diesem Zweck gibt es eine Serie von spinaufgelösten Messungen, bei denen gleichzeitig mit dem magnetischen Dichroismus auch die Austausch- und Spin-Bahn-induzierten Spinpolarisationen der Photoelektronen gemessen werden. Der Wert dieser Messungen liegt in der Vollständigkeit des Experiments bei hoher spektraler Auflösung. Teile dieser Messungen werden noch veröffentlicht [7].
Das wichtigste Ergebnis dieser Messungen ist, dass die 2p Photoemissionsspektren der untersuchten Übergangsmetalle Fe, Co und Ni einheitlich in einem lokalen Endzustandsmodell interpretiert werden können. Das Fe 2p Spektrum lässt sich dabei recht gut in einer Einkonfigurationsnäherung beschreiben. Dadurch lassen sich die Substrukturen des Fe 2p Spektrums in *jK*-Kopplung auf 4 Multiplett-Linien im $2p_{3/2}$- und 2 Multiplett-Linien im $2p_{1/2}$-Niveau reduzieren. Diese Aufspaltung lässt deutliche Parallelen zur Aufspaltung im Einelektronenmodell erkennen. Mit Hilfe der Multipletts lassen sich Spinpolarisation und Dichroismus in Kombination richtig wiedergeben. Die experimentell ermittelte Aufspaltung stimmt in der Größenordnung mit den Ergebnissen der relativ einfachen Modelle überein.
Beim Co und Ni ist die Unterstruktur der beiden Hauptlinien aufgrund der geringeren Aufspaltung als beim Fe weit weniger deutlich erkennbar. Außerdem wird der Anteil der Satelliten am Gesamtspektrum und insbesondere am Dichroismus deutlich größer.

Die Strukturen der Co und Ni 2p Spektren sind dadurch nicht so eindeutig zu interpretieren und können nur durch den Einfluß von Elektronen-Korrelationseffekten und durch die Mischung mehrerer Konfigurationen erklärt werden.
Die spinaufgelösten Messungen illustrieren, dass ein Zusammenhang zwischen Dichroismus ($\langle m \rangle$), Spin-Bahn-Spinpolarisation ($\langle l \cdot s \rangle$) und Austausch-Spinpolarisation ($\langle \sigma \rangle$) gemäß: $\langle m \rangle = \langle l \cdot s \rangle \langle \sigma \rangle$ in den hier gezeigten Fällen besteht. Mit dem Wissen um die Größe der Spin-Bahn-Spinpolarisation kann aus dem Dichroismus auf die Austausch-Spinpolarisation geschlossen werden. Dies findet im Rahmen der Meßgenauigkeit des vorhandenen Spindetektors in den hier gezeigten Messungen ihre Bestätigung. Es bleiben jedoch gleichzeitig messbare Abweichungen von Summenregeln im Dichroismus und in der Spinpolarisation.
Grundlage der Diskussion der 2p Spektren sowie des dazugehörigen magnetischen Dichroismus in der Photoemission sind sehr einfache, aber dadurch auch anschauliche Modelle wie das Einelektronenmodell und das *jK*-Kopplungsmodell. Diese Modelle berücksichtigen jedoch weder Satellitenstrukturen (z.B. aufgrund von Spinumkopplung) noch das durch die Bandstruktur geprägte Verhalten der itineranten Valenzelektronen bei Metallen.

In einem weiteren Experiment wird der Einfluß der Kristallstruktur auf den Dichroismus in der Photoemission untersucht. Die 3p Spektren von dünnen Fe Filmen in bcc- und fcc-Struktur und der dazugehörige MLDAD und MLD werden mit einander verglichen. Dabei ergibt sich, dass die spektralen Linienformen nur geringe Unterschiede zeigen, die möglicherweise auf kleine Änderungen in der Aufspaltung der Substrukturen zurückzuführen sind. Entsprechende Messungen des MLD an den 2p Niveaus von Fe und Co sind daher sehr wünschenswert.
Die winkelabhängigen Messungen an den 3s Spektren von Fe und Co zeigen der Einfluß der Photoelektronenbeugung auf die austauschaufgespaltenen, spinpolarisierten Strukturen bei einem Niveau mit Bahndrehimpuls gleich Null. In diesem Fall gibt es keine Spinpolarisation aufgrund von Spin-Bahn Wechselwirkung im Rumpfniveau und somit auch keinen Dichroismus. Die Untersuchung der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit vom Winkel zeigt hier die gleiche Variation, die beim magnetischen Dichroismus der p-Niveaus von Fe und Co beobachtet wird.

Ein weiteres Thema ist die Untersuchung ultradünner magnetischer Cr Schichten auf einer remanent magnetisierbaren Fe Schicht mit Hilfe des MLDAD. Bei extrem kleiner Cr Bedeckung zeigt sich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Cr und der Fe Schicht in den jeweiligen Signalen des 2p-Dichroismus. Mit zunehmender Cr Bedeckung nehmen Dichroismus und Spektrale Linienbreite im 2p Spektrum ab, was sich auf die mit steigender Bedeckung abnehmende magnetische Ordnung der an die Fe Schicht gekoppelten Cr-Atome zurückführen läßt. Die Untersuchung des Intensitätsverhältnisse der $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$-Unterniveaus des Cr 2p zeigt bei zunehmender Schichtdicke von $0.25 - 3$ML eine stetige Abnahme des Verzeigungsverhältnisses zugunsten der Intensität der $2p_{1/2}$-Struktur, weicht jedoch nicht stark vom erwarteten

Wert von $2/3$ ab.
Die ultradünnen Cr Schichten sind auch aus einem anderen Grund von sehr hohem Interesse: Die Elektronenkonfiguration kommt bei extrem dünner Cr Bedeckung der Elektronenkonfiguration der freien Atome recht nahe. Auch die Spin-Bahn-Aufspaltung sowie Coulomb- und Austausch-Integrale sind für das Cr 2p Niveau von gleicher Größenordnung. Kann man diese sub-Monolagen dicken Schichten magnetisch orientieren, wie in unserem Fall, so kann man die 2p Spektren und den dazugehörigen Dichroismus direkt mit den 2p Spektren freier, orientierter Atome vergleichen. Dieser Vergleich mit den Ergebnissen an freien, laserorientierten Cr Atomen in Zusammenarbeit mit der Gruppe Sonntag [104] ist für die 2p Spektren von Übergangsmetallen bisher einmalig.
Die Spektren lassen sich auch in gleicher Weise interpretieren: Aufgrund des fehlenden Bahnmoments der Valenzelektronen bei der dünnen Schicht und bei den freien Cr Atome ergeben sich in *jK*-Kopplungsnäherung nur 4 bzw. 2 Unterstrukturkomponenten des $2p_{3/2}$- bzw. $2p_{1/2}$-Multipletts.
Für die Zukunft sind Messungen des Cr 2p MLD wünschenswert, da sich hier für die freien Atome eine meßbare Abweichung vom erwarteten Signal im *jK*-Kopplungsmodell ergeben hat, die durch Umkoppeln der 3d Valenzelektronen im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung erklärbar sind. Auch vergleichende Messungen an anderen 3d-Metallatomen, z.B. Fe, sind lohnend. Die Experimente an orientierten Atomen sind jedoch sehr schwierig, da ein Laser geeigneter Wellenlänge zum orientieren der Atome benötigt wird, und eine gleichmäßig niedrige Verdampfungsrate gewährleistet sein muß um einen hohen Orientierungsgrad der Atome zu erreichen.

Anhang A

Ergänzungen zur Arbeit

A.1 Kopplung von Drehimpulsen

Clebsch-Gordan Koeffizienten

Die zur Kopplung zweier Eigenvektoren $|j_1 m_1\rangle$ und $|j_2 m_2\rangle$ zu $|(j_1 j_2) j m\rangle$ nötigen Transformationskoeffizienten heißen Clebsch-Gordan Koeffizienten. Der Zusammenhang zwischen Clebsch-Gordan Koeffizienten und *3j*-Symbol ist nach [14, 64, 89] gegeben durch die Gleichung:

$$\begin{aligned} C(j_1 j_2 m_1 m_2 : jm) &\equiv \left(\begin{array}{cc|c} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{array} \right) \\ &= (-1)^{j_1 - j_2 + m} \, \hat{j} \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{array} \right) \end{aligned} \tag{A.1}$$

wobei $\hat{j} \equiv \sqrt{2j+1}$ ist und für das Wignersche *3j*-Symbol nach [14] allgemein gilt:

$$\begin{aligned} &\left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{array} \right) \equiv \delta_{m_1+m_2+m_3,0} (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} \\ &\times \frac{(j_1 + j_2 - j_3)!(j_1 - j_2 + j_3)!(-j_1 + j_2 + j_3)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!} \\ &\times \frac{(j_1 - m_1)!(j_1 + m_1)!(j_2 - m_2)!(j_2 + m_2)!(j_3 - m_3)!(j_3 + m_3)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!} \\ &\times \sum_k [\frac{(-1)^k}{k!(j_1 + j_2 - j_3 + k)!(j_1 - m_{21} - k)!} \\ &\quad \times \frac{(-1)^k}{(j_2 + m_2 - k)!(j_3 - j_2 + m_1 + k)!(j_3 - j_1 - m_2 + k)!}] \end{aligned} \tag{A.2}$$

Die Summation in Gleichung A.2 geht über die Werte von k, die

$$max(0, j_2 - j_3 - m_1, j_1 - j_3 + m_2) \leq k \leq min(j_1 + j_2 - j_3, j_1 - m_1, j_2 + m_2) \tag{A.3}$$

erfüllen. Die in Tabelle 3.5 verwendeten Clebsch-Gordan Koeffizienten lassen sich mit den in Kapitel 3.8 von [64] angegebenen Spezialfällen

$$\left(\begin{array}{cc|c} j & \frac{1}{2} & j+\frac{1}{2} \\ m & \pm\frac{1}{2} & m\pm\frac{1}{2} \end{array} \right) = \sqrt{\frac{j\pm m+1}{2j+1}} \tag{A.4}$$

und

$$\left(\begin{array}{cc|c} j & \frac{1}{2} & j-\frac{1}{2} \\ m & \pm\frac{1}{2} & m\pm\frac{1}{2} \end{array} \right) = \mp\sqrt{\frac{j\mp m}{2j+1}} \tag{A.5}$$

schnell verifizieren.

Umkopplung von drei Drehimpulsen: *6j*-Symbole

Bei drei Drehimpulsen können diese verschieden gekoppelt werden. Der Übergang von einer gekoppelten Darstellung zur anderen heißt Umkopplung. Die Umkopplungskoeffizienten führen zu den *6j*-Symbolen [64].

$$\begin{aligned} \langle((j_1j_2)j_{12}j_3)j|(j_1(j_2j_3)j_{23})j\rangle &= \langle((j_1(j_2j_3)j_{23})j|(j_1j_2)j_{12}j_3)j\rangle \\ &= (-1)^{j_1+j_2+j_3+j}\,\hat{j_{12}}\hat{j_{23}} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{array} \right\} \end{aligned} \tag{A.6}$$

Eine allgemeingültige Definition des *6j*-Symbols ist nach [14] (Gleichung 5.23) durch

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right\} &\equiv \Delta(j_1j_2j_3)\,\Delta(j_1l_2l_3)\,\Delta(l_1j_2l_3)\,\Delta(l_1l_2j_3) \\ &\times \sum_k \Big[\frac{(-1)^k(k+1)!}{(k-j_1-j_2-j_3)!(k-j_1-l_2-l_3)!(k-l_1-l_2-j_3)!} \\ &\times \frac{1}{(j_1+j_2+l_1+l_2-k)!(j_2+j_3+l_2+l_3-k)!(j_3+j_1+l_3+l_1-k)!} \Big] \end{aligned} \tag{A.7}$$

gegeben, wobei

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \right]^{1/2} \tag{A.8}$$

ist. Die Summation in Gleichung A.7 geht über alle Werte von k, die die Ungleichung

$$\begin{aligned} &max(j_1+j_2+j_3, j_1+l_3+l_3, l_1+j_2+l_3) \\ &\quad \leq k \leq min(j_1+j_2+l_1+l_2, j_2+j_3+l_2+l_3, j_3+j_1+l_3+l_1) \end{aligned} \tag{A.9}$$

erfüllen. Wie man aus dieser Definition direkt ersehen kann, bleibt der Wert des *6j*-Symbols erhalten, wenn man zwei der Spalten gegeneinander austauscht oder zwei

der Werte aus der oberen Zeile mit den entsprechenden Werten der unteren Zeile vertauscht [14].
Die Umkopplung von vier Drehimpulsen führt auf die *9j*-Symbole, deren Definition in [14, 64] gegeben wird und die sich (genau wie die *6j*-Symbole) auf *3j*-Symbole zurückführen lassen.

A.2 Radialmatrixelemente

Eine allgemeine Beschreibung des Dichroismus in der Photoionisation polarisierter Atome findet man bei Verweyen et al. [98]. Da das Hauptaugenmerk in dieser Arbeit auf dem Dichroismus liegt, wird hier die Beschreibung der Dichroismus-Kurven mit Hilfe der Asymmetrieparameter zusammengefasst.
Die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ ergeben sich direkt aus den dynamischen Parametern $B_{k_0kk_\gamma}$ nach:

$$\beta_{k_0kk_\gamma} = \sqrt{3}\frac{B_{k_0kk_\gamma}}{B_{000}}, \tag{A.10}$$

wobei für die Koeffizienten $B_{k_0kk_\gamma}$

$$\begin{aligned} B_{k_0kk_\gamma} = & \sum_{ll'jj'JJ'} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-1/2}\hat{J}\hat{J'}\hat{j}\hat{j'}\hat{l}\hat{l'}(l0,l'0|k0) \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} j & l & 1/2 \\ l' & j' & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j & J & J_f \\ J' & j & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & 1 & J \\ J_0 & J & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{array} \right\} \\ & \times \langle \alpha_f J_f, \epsilon lj : J \,\|D\|\, \alpha_0 J_0\rangle \langle \alpha_f J_f, \epsilon l'j' : J' \,\|D\|\, \alpha_0 J_0\rangle^* \end{aligned} \tag{A.11}$$

gilt. Dieser Ausdruck beinhaltet dabei die übliche Notation für Wigner *nj*-Koeffizienten und die Abkürzung $\hat{J} = (2J+1)^{1/2}$. Das Zahlentripel (k_0kk_γ) wird vom Anfangszustand des Atoms (k_0), dem Gesamtsystem aus Ion und Photoelektron (k) und den Photonen der ionisierenden Strahlung (k_γ) bestimmt [98]. Dabei charakterisieren J_0, α_0 bzw. J_f, α_f den Ausgangs- bzw. Endzustand des Atoms bzw. des Ions und lj sind Bahn- und Gesamtdrehimpuls des Photoelektrons. Es gelten die folgenden Beziehungen: $k_0 \leq 2J_0$, $k_\gamma = 0, 2$ und $|k_0 - k_\gamma| \leq k \leq k_0 + k_\gamma$ (wobei k gerade ist).

Die im Folgenden eingeführten Näherungen ergeben ein sinnvolles Kopplungsschema für den Fall der Innerschalenionisation, mit dessen Hilfe die Dipolamplituden und Asymmetrieparameter analytisch bestimmt werden können und die als theoretische Grundlage zur Diskussion der Spektren dienen sollen.

Die Innerschalenionisation

Ausgehend von der allgemein Beschreibung des Photoemissionsprozesses in Abschnitt 3.2.2

$$\alpha_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [\alpha_f J_f + \epsilon lj]\, J$$

ergeben sich für die weiteren Betrachtungen folgende Einschränkungen bei dem 2p-Photoionisationsprozeß:

$$\alpha_0 L_0 S_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [j_0^{-1}\alpha_f L_0 [K_f] S_0 : J_f + \epsilon lj] J \tag{A.12}$$

$$\alpha_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [j_0^{-1}\alpha_f J_0 : J_f + \epsilon lj] J \tag{A.13}$$

Der Zustand des Ions beschränkt sich hier auf Konfigurationen die aus dem Grundzustand durch Herauslösen eines Rumpfniveau-Elektrons erreicht werden. Der Gesamtdrehimpuls des verbleibenden Innerschalenloches ist dabei j_0. Die separate Beschreibung des Rumpflochs ist durch die dominierende Spin-Bahn-Wechselwirkung des 2p-Loches gerechtfertigt. Das j_0 koppelt mit dem Drehimpuls der übrigen Elektronen J_0 zu dem Drehimpuls des Ions J_f. Bei der *jj*-Kopplung (Glg. A.12) geschieht dies direkt, bei der *jK*-Kopplung (Glg. A.13) koppelt das j_0 zunächst mit L_0 der übrigen Elektronen zu K_f, das dann mit S_0 ebenfalls zu J_f koppelt.
Die Valenzelektronen lassen sich in LS-Kopplung beschreiben und werden durch J_0, L_0 und S_0, sowie weiterer Quantenzahlen (zusammengefaßt in α_0 bzw. α_f für Anfangs- und Endzustand)[1] charakterisiert. Für die 3p Photoionisation von Übergangsmetallatomen betrachtet man dagegen Ensembles, bei denen der Endzustand durch *LS*-Kopplung gekennzeichnet wird [102].
Mit Einkonfigurationsnäherung und eingefrorener Valenzschale können die Dipolamplituden $\langle \alpha_f J_f, \epsilon(ls)j : J \,\|D\|\, \alpha_0 J_0 \rangle$ für *jK*-Kopplung bzw. *jj*-Kopplung nach [105] wie folgt reduziert werden:

$$\begin{aligned}
&\left\langle j_0^{-1}\alpha_0 L_0(K_f), S_0 : J_f, \epsilon(ls)j : J \,\|D\|\, \alpha_0 (L_0 S_0) J_0 \right\rangle \\
&\quad = \hat{J}\hat{J}_f (-1)^{J+j_0+J_f+1} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & L_0 & K_f \\ S_0 & J_f & J_0 \end{array} \right\} \\
&\quad \times \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & j_0 & J_f \\ j & J & 1 \end{array} \right\} \langle \epsilon lj \,\|d\|\, j_0 \rangle
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\begin{aligned}
&\left\langle j_0^{-1}\alpha_f J_0 : J_f, \epsilon(ls)j : J \,\|D\|\, \alpha_0 J_0 \right\rangle \\
&\quad = \hat{J}\hat{J}_f (-1)^{J+j_0+J_f+1} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & j_0 & J_f \\ j & J & 1 \end{array} \right\} \langle \epsilon lj \,\|d\|\, j_0 \rangle
\end{aligned} \tag{A.15}$$

[1] Bei dieser Beschreibung dürfen sich diese Drehimpulse durch den Photoionisationsprozess ändern, z.B. durch Umkoppeln der 3d-Schale.

Die reduzierten Matrixelemente $\langle \epsilon l j \,\|d\|\, j_0 \rangle$ beinhalten nur noch die Einelektronen-Wellenfunktion des Rumpfloches und des Photoelektrons.
Mit Hilfe der reduzierten Matrixelemente kann man einen vereinfachten Ausdruck für die dynamischen Parameter finden. Setzt man die Gleichung A.14 bzw. die Gleichung A.15 in Gleichung A.11 ein, lassen sich die Summen über j und J' unter Verwendung von Formeltabellenwerken (z.B. [97]) analytisch berechnen. Dabei zeigt sich die Faktorisierung der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ in zwei unabhängige Teile:

$$B_{k_0 k k_\gamma} = \tilde{C}_{k_0}(j_0, K_f, J_f)\tilde{b}_{k_0 k k_\gamma} \tag{A.16}$$

$$B_{k_0 k k_\gamma} = \tilde{C}_{k_0}(j_0, J_f)\tilde{b}_{k_0 k k_\gamma} \tag{A.17}$$

Im ersten Teil ($\tilde{C}_{k_0}(j_0, J_f)$ für *jj*-Kopplung bzw. $\tilde{C}_{k_0}(j_0, K_f, J_f)$ für *jK*-Kopplung) ist die Kopplung der Drehimpulse des ionischen Endzustandes, im zweiten Teil ($\tilde{b}_{k_0 k k_\gamma}$) ist die Dynamik des Photoionisationseffektes enthalten. Diese Faktorisierung ist eine direkte Folge der Annahme, dass das Inneschalenloch und die Valenzelektronen getrennt voneinander behandelt werden können [105]. Für den ersten Faktor gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{k_0}(j_0, K_f, J_f) = 3\hat{J_0}^3\hat{K_f}^2\hat{J_f}^2(-1)^{k_\gamma+k+k_0+J_f+J_0+j_0} \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & L_0 & S_0 \\ K_f & J_f & j_0 \end{array} \right\}^2\end{aligned} \tag{A.18}$$

bzw.

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{k_0}(j_0, J_f) = \sum_{K_f} \tilde{C}_{k_0}(j_0, K_f, J_f) \\ = 3\hat{J_0}^3\hat{K_f}^2\hat{J_f}^2(-1)^{k_\gamma+k+k_0+J_f+J_0+j_0} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\},\end{aligned} \tag{A.19}$$

für den zweiten Faktor:

$$\begin{aligned}\tilde{b}_{k_0 k k_\gamma} = \sum_{ll'jj'} (-1)^{-j'-1/2}\hat{j}\hat{j'}\hat{l}\hat{l'}(l0, l'0|k0) \left\{ \begin{array}{ccc} j & l & 1/2 \\ l' & j' & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & 1 & j \\ j_0 & 1 & j' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{array} \right\} \\ \times \langle \epsilon l j \,\|d\|\, j_0 \rangle \langle \epsilon l' j' \,\|d\|\, j_0 \rangle^*\end{aligned} \tag{A.20}$$

Um Aussagen über die Winkelverteilung für das gesamte 2p Photoelektronenspektrum zu machen, ohne die Matrixelemente $\langle \epsilon l j \,\|d\|\, j_0 \rangle$ konkret zu berechnen, muß man auch j_0 aus den Matrixelementen herausziehen. Dazu werden die Matrixelemente $\langle \epsilon l j \,\|d\|\, j_0 \rangle$ auf die Einelektronen-Dipolmatrixelemente $\langle l \,\|d\|\, l_0 \rangle$ reduziert:

$$\begin{aligned}&\langle \epsilon l j \,\|d\|\, j_0 \rangle \\ &\quad = \hat{j}\hat{j_0}(-1)^{j_0+l-1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & l_0 & 1/2 \\ l & j & 1 \end{array} \right\} \langle \epsilon l \,\|d\|\, l_0 \rangle\end{aligned} \tag{A.21}$$

Mit l und l_0 werden die Bahndrehimpulse des Photoelektrons und des Loches bezeichnet. Bei dieser Reduktion wird angenommen, dass die Einelektronenwellenfunktionen unabhängig von j sind. Dies wird hier als nichtrelativistische Näherung bezeichnet. Die Ein-Elektronendipolmatrixelemente lassen sich in der Form:

$$\langle l \,\|d\|\, l_0 \rangle = R_l e^{i\delta_l} \tag{A.22}$$

schreiben. Dabei sind R_l die Radialmatrixelemente der dipolerlaubten Übergänge (Dipolamplituden) und δ_l die Phasen der auslaufenden Elektronenwellen. Da in Dipolnäherung $\Delta l = \pm 1$ gilt, wirde der Photoionisationsprozess nur noch durch die beiden Radialmatrixelemente R_{l_0-1} und R_{l_0+1}, sowie die relative Phase $\Delta\delta = \delta_{l_0-1} - \delta_{l_0+1}$ bestimmt.
Mit der nichtrelativistischen Näherung kann man $B_{k_0 k k_\gamma}$ auch als

$$B_{k_0 k k_\gamma} = C_{k_0}(j_0, K_f, J_f) b_{k_0 k k_\gamma} \tag{A.23}$$

$$B_{k_0 k k_\gamma} = C_{k_0}(j_0, J_f) b_{k_0 k k_\gamma} \tag{A.24}$$

notieren, wobei

$$\begin{aligned} C_{k_0}(j_0, K_f, J_f) &= 3\hat{J_0}^3 \hat{K_f}^2 \hat{J_f}^2 \hat{j_0}^2 (-1)^{J_f+J_0+l_0+k_0-1/2} \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & 1/2 \end{array} \right\} &\left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & L_0 & S_0 \\ K_f & J_f & j_0 \end{array} \right\}^2 \end{aligned} \tag{A.25}$$

bzw.

$$\begin{aligned} C_{k_0}(j_0, J_f) &= \sum_{K_f} C_{k_0}(j_0, K_f, J_f) \\ = 3\hat{J_0}\hat{J_f}^2 \hat{j_0}^2 (-1)^{J_f+J_0+l_0+k_0-1/2} &\left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & 1/2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\}, \end{aligned} \tag{A.26}$$

für jK-Kopplung bzw. jj-Kopplung ist, und

$$\begin{aligned} b_{k_0 k k_\gamma} = \sum_{ll'} (-1)^l \hat{l}\hat{l'}(l0, l'0|k0) &\left\{ \begin{array}{ccc} l_0 & l & 1 \\ l_0 & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{array} \right\} \\ &\times \langle \epsilon l \,\|d\|\, l_0 \rangle \langle \epsilon l' \,\|d\|\, l_0 \rangle^* \end{aligned} \tag{A.27}$$

gilt [105]. Die Parameter $b_{k_0 k k_\gamma}$ enthalten die Dynamik des Prozesses in Form der Einelektronen-Matrixelemente $\langle \epsilon l \,\|d\|\, l_0 \rangle$. Sie sind unabhängig von den Quantenzahlen des ionischen Endzustandes und daher konstant über das gesamte Photoemissionsspektrum. Damit kann man alleine mit Gleichung A.25 bzw. A.26 Aussagen über den Dichroismus für das gesamte Spektrum machen.
Mit der Reduktion der dynamischen Parameter auf eine Formel, bei der nur noch

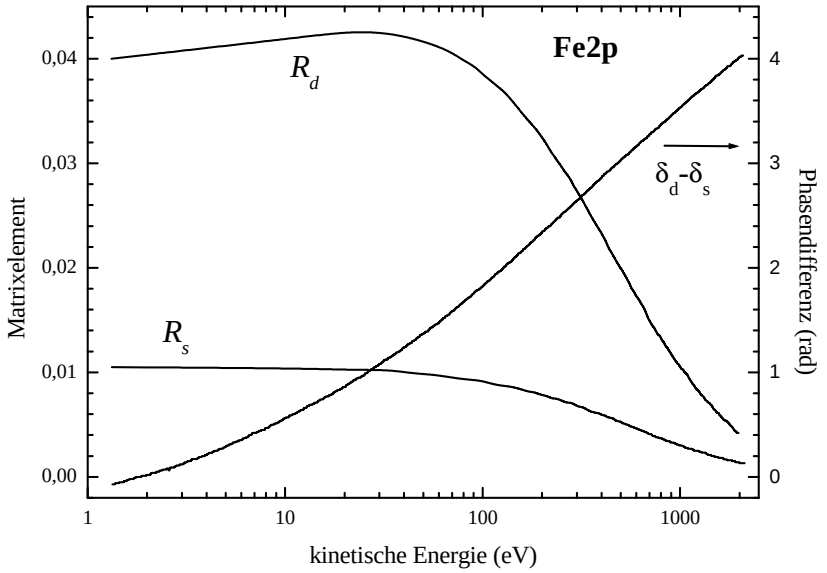


Abbildung A.1: (Abhängigkeit von der kinet. Energie der Photoelektronen für R_s und R_d bei Anregung vom Fe 2p Niveau zu den *s*- und *d*-Kontunua sowie die entsprechende Phasendifferenz δ_d-δ_s. Abb. 2 (a) aus [56]).

Einelektronen-Matrixelemente auftauchen, kann der Photoemissionsprozess auch bei dem atomaren Endzustandsmodell mit nur noch drei Größen beschrieben werden[2]: durch die beiden Dipolamplituden R_{l_0+1} und R_{l_0-1} sowie die relative Phase $\Delta\delta$.

In Kapitel 3 wurde der Einfluß der Matrixelemente und der Phasendifferenz auf den Dichroismus (MCD, MLDAD und MLD in Photoemission) und die Spinpolarisation der Photoelektronen im Einelektronenmodell und atomaren Endzustandsmodell beschrieben. Während die Form der Dichroismus-Kurve in den unterschiedlichen Modellen von zentralem Interesse dieser Arbeit ist und ausführlich diskutiert wird, benötigt man zum quantitativen Verständnis der Ergebnisse die entsprechenden Zahlenwerte für R_{l-1}, R_{l+1} und $(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})$. Da die Werte in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für alle Übergangsmetalle nahezu gleich sind, werden hier als Überblick die Ergebnisse der Hartree-Fock Rechnungen von van der Laan [56] graphisch wiedergegeben. Die Abbildung A.1 (Abb. 2 (a) aus [56])zeigt R_s, R_p und die Differenz der Phasen der Kontinuumswellenfunktionen $\Delta\delta = (\delta_d - \delta_s)$ zwischen auslaufender s- und p-Elektronenwelle für die Photoemission aus dem Fe 2p Rumpfniveau. Daraus kann man die Abhängigkeit der MLDAD- und MCD-Signale von der kinetischen Energie

[2]Beim Einelektronenmodell sind es die gleichen Größen.

j_0	J_f	K_f	C_0	C_1
$\frac{3}{2}$	$\frac{11}{2}$	$\frac{7}{2}$	12	$+7.5895$
	$\frac{9}{2}$	$\frac{7}{2}$	2.1429	$+0.1129$
	$\frac{9}{2}$	$\frac{5}{2}$	7.8571	$+0.4141$
	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	0.2449	-0.1033
	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	2.6122	-1.1014
	$\frac{7}{2}$	$\frac{3}{2}$	5.1429	-2.1684
	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	0.0122	-0.0097
	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	0.3306	-0.2614
	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	2.0571	-1.6263
	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	3.6	-2.8460
$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{5}{2}$	0.8	-0.4216
	$\frac{7}{2}$	$\frac{3}{2}$	7.2	-3.7947
	$\frac{9}{2}$	$\frac{5}{2}$	10	$+4.2163$

Tabelle A.1: Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, K_f, J_f)$ aus Gleichung A.25 im *jK*-Kopplungsmodell mit $C_0 \propto$ Intensitäten I^0 und $C_0 \propto$ Dichroismus (I^1: MLDAD bzw. MCD) exemplarisch für das atomare $Fe(2p^5 3d^6)^+$ mit $L_0 = 2$ und $S_0 = 2$.

Fe 2p Photoemission bestimmen. Diese Daten sind auch für alle anderen Übergangsmetalle verwendbar.
Bei der Analyse zeigt sich, dass der MLDAD bei etwa 100eV kinetischer Energie betraglich doppelt so groß ist, wie der MCD. Während das MCD-Signal relativ konstant ist und bei höherer kinetischer Energie nur geringfügig kleiner wird, nimmt das MLDAD-Signal mit zunehmender kinetischer Energie deutlich ab und hat ein Minimum bei $\approx$ 600eV, wenn $sin(\delta_d - \delta_s) = 0$. Für das Fe 3p gibt es eine entsprechende Diskussion in [55] mit einer graphischen Darstellung der MCD- und MLDAD-Signale in abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dabei werden die Signale gegben durch: MLDAD $\propto 9R_s R_d sin(\delta_d - \delta_s)/(R_s^2 + 2R_d^2)$ und MCD $\propto (R_s^2 - R_d^2)/(R_s^2 + 2R_d^2)$ (s. Abb. 4 in [55]).

A.3 Ergebnisse im *jK*-Kopplungsmodell

In den Kapiteln 4 und 6 werden die Übergangsmetalle im *jK*-Kopplungsmodell stets unter der Einschränkung betrachtet, dass es keinen Bahndrehimpuls der Valenzelektronen gibt, wie z.B. bei Cr, oder dass der Bahndrehimpuls vernachlässigt werden kann. Am Beispiel des $Fe(2p^5 3d^6)^+$ soll hier kurz demonstriert werden, wie der Bahndrehimpuls in das Kopplungsmodell eingeht und unter welchen Bedingungen eine Vernachlässigung sinnvoll ist. In Abschnitt 3.2.2 ist das *jK*-Kopplungsmodell ausführlich beschrieben. Bei der Rumpfniveauphotoemission aus den 2p-Niveaus der Übergangsmetallatome koppelt das Rumpfloch mit j_0 zunächst an den Bahndrehimpuls L_0 der Valenzelektronen zu K_f und K_f seinerseits mit S_0 der Valenzelektronen zum Drehimpuls J_f des ionischen Endzustands. Für den $3d^6 4s^2(^5D_4)$ Grundzustand des Fe-Atoms nach Hundscher Regel gilt demnach $L_0 = 2$ und $S_0 = 2$. Koppelt man das Rumpfloch mit j_0= 3/2, 1/2 an $L_0 = 2$ so ergeben sich Multipletts mit j_0 = 3/2; K_f = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2 und j_0 = 1/2; K_f= 5/2, 3/2, die mit dem Koppeln des Spin S_0 der Valenzelektronen zu J_f weiter aufgespaltet werden. Wenn diese weitere Aufspaltung vernachlässigbar ist, so entspricht dies einer *jj*-Kopplung mit $J_0 = 2$. Tabelle A.1 zeigt die Kopplungskoeffizienten C_0 und C_1 für alle auftretenden Multipletts. In diesem Fall sind es immerhin schon zehn Komponenten für die j_0=3/2- und drei Komponenten für die j_0=1/2-Struktur. Der in Gleichung A.26 gegebene Zusammenhang zwischen $C_{k_0}(j_0, J_f)$ und $C_{k_0}(j_0, K_f, J_f)$:

$$C_{k_0}(j_0, J_f) = \sum_{K_f} C_{k_0}(j_0, K_f, J_f) = 3\hat{J}_0 (-1)^{k_0+J_f+J_0-1/2+l_0} \hat{J}_f^2 \hat{j}_0^2 \times \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & \frac{1}{2} \end{array} \right\}$$

kann für diesen Fall schnell verifiziert werden. Es ergeben sich die Kopplungskoeffizienten der *jj*-Kopplung mit $j_0 = 3/2, 1/2$ und $J_0 = 4$.

Zusammenhang zwischen Spinpolarisation und Dichroismus

Tabelle 3.5 zeigt die Einelektronen-Wellenfunktionen der sechs Zustände („magnetische Unterniveaus“) $|jm_j\rangle = |ls : jm_j\rangle$, die sich aus der Kopplung der Bahndrehimpulses $l = 1$ und des Spins $s = 1/2$ des p-Rumpfniveaus mit den Wellenfunktionen $|lm_l\rangle$ und $|sm_s\rangle$ ergeben. Zusätzlich sind für die *jj*-Kopplung die Erwartungswerte des Spin-Operators $\langle\sigma_z\rangle$ und die Erwartungswerte für die Projektion des Bahndrehimpulses $\langle m_l\rangle$ angegeben. Nach v.d. Laan [55, 58] sind diese Werte proportional zur Austausch-Spinpolarisation bzw. zum Dichroismus (MLDAD und MCD). Nach [58] gilt im Einelektronenmodell für *jj*-Kopplung nach Glg. 3.31:

$$\langle m_l\rangle = \langle l \cdot s\rangle \langle\sigma_z\rangle .$$

j_0	J_f	$\|j_0 S_0 : J_f\rangle \, als Linear kombin. \|j_0 m_{j_0}\rangle \|S_0(m_{S_0}=+2)\rangle$
$\frac{3}{2}$	3.5	$\left(\frac{\sqrt{490}}{28}\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle + \frac{\sqrt{210}}{28}\|\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{70}}{28}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{14}}{28}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|2+2\rangle$
	2.5	$\left(-\frac{\sqrt{210}}{21}\|\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{168}}{21}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{63}}{21}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|2+2\rangle$
	1.5	$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|2+2\rangle$
	0.5	$-\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\|2+2\rangle$
$\frac{1}{2}$	1.5	$-\|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle\|2+2\rangle$
	2.5	$\left(\frac{\sqrt{30}}{6}\|\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{6}}{6}\|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle\right)\|2+2\rangle$

Tabelle A.2: Gekoppelte Wellenfunktionen für die sechs ionischen Endzustände von $Fe(2p^5 3d^6)^+$ im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells mit $m_{S_0} = +2$.

Dabei ist die Spin-Bahn-Spinpolarisation $\langle l \cdot s \rangle = 1/2$ für das $p_{3/2}$ und -1 für das $p_{1/2}$ [58]. Entsprechende Werte sind für 2p Spektren von Übergangsmetallen (z.B. für Cu [81]) experimentell bestätigt. Aus Tabelle 3.5 ergibt sich der Zusammenhang: $\langle \sigma_z \rangle = \langle m_l \rangle$ ($I^{01} = I^{10}$) für das $p_{3/2}$ und $-2 \langle \sigma_z \rangle = \langle m_l \rangle$ ($-2I^{01} = I^{10}$) für das $p_{1/2}$.

Für entsprechende Überlegungen im (atomaren) Mehrelektronen-Modell sind in den Tabellen A.2 und A.3 die gekoppelten Mehrelektronen-Wellenfunktionen für die 6 Endzustände des $Fe(2p^5 3d^6)^+$ und des $Fe(2p^5 3d^7)^+$ im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells angegeben. Dabei gelten die Einschränkungen, dass der Drehimpuls des 2p-Loches j_0 direkt an den Gesamtspin der 3d-Elektronen $S_0 = 2$ bzw. 1.5 zum Drehimpuls der (ionischen) Endzustände J_f gekoppelt wird (*jj*-Kopplung) und dass Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin der Valenzelektronen in Anfangs- und Endzustand die gleichen Werte besitzen.
Zunächst werden die gekoppelten Wellenfunktionen $\left|j_0 S_0 : J_f m_{J_f}\right\rangle$ nach [14] gebildet (vgl. Abschnitt A.1). Um das Ergebnis nicht unübersichtlich werden zu lassen, ist die Rechnung auf den Fall beschränkt, dass die Projektion des Valenzelektronenspins maximal ist. In den hier diskutierten Fällen also: $m_{S_0} = +2$ und $m_{S_0} = +1.5$. Dies ist die maximal mögliche Orientierung.
Dann werden die Wellenfunktionen über die Projektion des Gesamtdrehimpulses J_f gemittelt nach $|j_0 S_0 : J_f\rangle = \sum_{m_{J_f}} \frac{1}{\sqrt{2J_f+1}} \frac{1}{\sqrt{2S_0+1}} |j_0 S_0 : J_f m_{J_f}\rangle$ betrachtet, um zu berücksichtigen, dass die Endzustände $|j_0 S_0 : J_f\rangle$ in m_{J_f} nicht aufgespalten sind [103]. Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2S_0+1}}$ dient dabei zur Normierung der Wellenfunktionen. Die Tabellen zeigen, dass sich nur die Endzustände $j_0 = 3/2; J_f = 1/2$ und $j_0 = 1/2; J_f = 3/2$ (bzw. $j_0 = 3/2; J_f = 0$ und $j_0 = 1/2; J_f = 1$) eindeutig einem m_{j_0}, mit dem die Zustände im Einelektronenmodell gekennzeichnet werden, zuordnen lassen. Al-

j_0	J_f	$\|j_0 S_0 : J_f\rangle \; als Linear kombin. \|j_0 m_{j_0}\rangle \|S_0(m_{S_0} = +\frac{3}{2})\rangle$
$\frac{3}{2}$	3	$\left(\frac{\sqrt{700}}{35}\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle + \frac{\sqrt{350}}{35}\|\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{140}}{35}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{35}}{35}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$
	2	$\left(-\frac{\sqrt{10}}{5}\|\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{10}}{5}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{5}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$
	1	$\left(\frac{\sqrt{25}}{5}\|\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{10}}{5}\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right)\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$
	0	$-\|\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$
$\frac{1}{2}$	1	$-\|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$
	2	$\left(\frac{\sqrt{20}}{5}\|\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{5}}{5}\|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle\right)\|\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle$

Tabelle A.3: Gekoppelte Wellenfunktionen für die sechs ionischen Endzustände von $Fe(2p^5 3d^7)^+$ im Rahmen des *jK*-Kopplungsmodells mit $m_{S_0} = +1.5$.

j_0	J_f	$\langle m_l\rangle$	$\langle\sigma_z\rangle$	$(2J+1)\langle m_l\rangle$	C_1	$(2J+1)\langle\sigma_z\rangle$
$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{2}{3}(+1)$	$\frac{2}{3}(1\downarrow)$	$+\frac{16}{3}$	$+8$	$+\frac{16}{3}$
	$\frac{5}{2}$	$-\frac{1}{3}(+\frac{1}{3})$	$-\frac{1}{3}(\frac{1}{3}\downarrow)$	$-\frac{2}{3}$	-1	$-\frac{2}{3}$
	$\frac{3}{2}$	$2(-\frac{1}{3})$	$2(\frac{1}{3}\uparrow)$	$-\frac{8}{3}$	-4	$-\frac{8}{3}$
	$\frac{1}{2}$	$1(-1)$	$1(1\uparrow)$	-2	-3	-2
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$1(-\frac{2}{3})$	$1(\frac{1}{3}\downarrow)$	$-\frac{8}{3}$	-4	$+\frac{4}{3}$
	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{3}(+\frac{2}{3})$	$\frac{2}{3}(\frac{1}{3}\uparrow)$	$+\frac{8}{3}$	$+4$	$-\frac{4}{3}$

Tabelle A.4: Die Erwartungswerte $\langle m_l\rangle$ und $\langle\sigma_z\rangle$ für $Fe(2p^5 3d^6)^+$ ergeben sich aus Tabelle A.2 und den in Tabelle 3.5 gegebenen Darstellungen von $|j_0 m_{j_0}\rangle$ als Linearkombination von $|lm_l\rangle\,|sm_s\rangle$. Der Kopplungskoeffizient C_1 (aus Glg. A.26) ist dann: $\frac{2}{3}C_1 = (2J+1)\langle m_l\rangle$.

le anderen Zustände sind Mischungen aus den verschiedenen Einelektronen-Wellenfunktionen $|j_0 m_{j_0}\rangle$. Damit ist aufgrund der Kopplung des Drehimpulses des 2p-Loches mit dem Drehimpuls der Valenzelektronen das m_j (m_{j_0}) keine geeignete Quantenzahl zur Beschreibung des Systems. Betrachtet man jedoch nur die größten Beiträge zur Wellenfunktion (jeweils der erste Term) für jeden Endzustand in den Tabellen A.2 und A.3, entsprechen diese den Wellenfunktionen $|j_0 m_{j_0}\rangle$ aus Tabelle 3.5. Dabei ist die Reihenfolge gegenüber dem Einelektronenmodell umgekehrt und es ergeben sich neue Vorfaktoren.
Ganz analog zum Vorgehen in Abschnitt 3.2.1 kann man auch im Mehrelektronenmodell mit Tabelle 3.5 die Erwartungswerte $\langle m_l \rangle$ und $\langle \sigma_z \rangle$ bestimmen. In den Tabellen A.4 und A.5 sind die Ergebnisse für die beiden Beispiele ($Fe(2p^5 3d^6)^+$ und $Fe(2p^5 3d^7)^+$) angegeben. Der Vergleich zwischen dem mit der entsprechenden Intensität ($\propto (2J_f + 1)$) gewichteten Erwartungswert $\langle m_l \rangle$ und dem Kopplungskoeffizienten C_1 zeigt, dass $\langle m_l \rangle$ proportional zur Dichroismus-Asymmetrie (MCD und MLDAD) ist. Der Zusammenhang zwischen $\langle m_l \rangle$ und $\langle \sigma_z \rangle$ (Dichroismus-Asymmetrie und Austausch-Spinpolarisation) ist wie im Einelektronen-Modell: $\langle \sigma_z \rangle = \langle m_l \rangle$ (I^{01} = I^{10}) für das $p_{3/2}$ und $-2 \langle \sigma_z \rangle = \langle m_l \rangle$ ($-2I^{01} = I^{10}$) für das $p_{1/2}$.
Die Betrachtung der Wellenfunktionen in den beiden Modellen zeigt die Konsequenzen der Kopplung des Drehimpulses des Innerschalenloches mit den Valenzelektronen: Sowohl die Intensitätsverteilung als auch die Kurvenform von Dichroismus und Austausch-Spinpolarisation sind im Mehrelektronen-Modell zwangsläufig asymmetrisch. Obwohl m_j aufgrund der Kopplung des Drehimpulses des 2p-Loches an den Gesamtdrehimpuls der Valenzelektronen beim Mehrelektronen-Modell keine geeignete Quantenzahl ist, gelten die gleichen Zusammenhänge zwischen $\langle m_l \rangle$, $\langle \sigma_z \rangle$ und $\langle l \cdot s \rangle$.

A.4 Präparation der Proben

A.4.1 Präparation der Substrate

Kupfer: Cu

Kupfer hat unter Normalbedingungen eine fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von $3.61 Å$. Es eignet sich daher gut als Substrat für die in fcc-Struktur wachsenden Übergangsmetalle Co und Ni. Die Kristalloberfläche des Cu wird durch mehrere Zyklen Argon-Sputtern (typ. 600eV bei einer Stromdichte von $1 \mu A/cm^2$) und anschließender Rekonstruktion der Oberflächenstruktur durch Tempern des Kristalls auf $500 K$ präpariert [72].

j_0	J_f	$\langle m_l \rangle$	$\langle \sigma_z \rangle$	$(2J+1)\langle m_l \rangle$	C_1	$(2J+1)\langle \sigma_z \rangle$
$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{5}(+1)$	$\frac{3}{5}(1\downarrow)$	$+\frac{21}{5}$	$+\sqrt{\frac{441}{10}}$	$+\frac{21}{5}$
	2	$-\frac{3}{5}(+\frac{1}{3})$	$-\frac{3}{5}(\frac{1}{3}\downarrow)$	-1	$-\sqrt{\frac{5}{2}}$	-1
	1	$\frac{11}{5}(-\frac{1}{3})$	$\frac{11}{5}(\frac{1}{3}\uparrow)$	$-\frac{11}{5}$	$-\sqrt{\frac{121}{10}}$	$-\frac{11}{5}$
	0	$1(-1)$	$1(1\uparrow)$	-1	$-\sqrt{\frac{5}{2}}$	-1
$\frac{1}{2}$	1	$1(-\frac{2}{3})$	$1(\frac{1}{3}\downarrow)$	-2	$-\sqrt{10}$	$+1$
	2	$\frac{3}{5}(+\frac{2}{3})$	$\frac{3}{5}(\frac{1}{3}\uparrow)$	$+2$	$+\sqrt{10}$	-1

Tabelle A.5: Die Erwartungswerte $\langle m_l \rangle$ und $\langle \sigma_z \rangle$ für $Fe(2p^5 3d^7)^+$ ergeben sich aus Tabelle A.3 und den in Tabelle 3.5 gegebenen Darstellungen von $|j_0 m_{j_0}\rangle$ als Linearkombination von $|l m_l\rangle\,|s m_s\rangle$. Der Kopplungskoeffizient C_1 (aus Glg. A.26) ist dann: $\sqrt{2/5}C_1 = (2J+1)\langle m_l \rangle$.

Silber: Ag

Silber kristallisiert in fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von 4.09Å. Zur Präparation der Oberfläche wird der Kristall durch Argonsputtern (500eV; $1\mu A/cm^2$) und anhaltendes Tempern (500 K; 1h) gereinigt. Bei Bedarf wird diese Prozedur mehrmals wiederholt. Ist auf dem Kristall schon einmal Fe aufgedampft worden, so muß diese Schicht zunächst vollständig durch hinreichend langes Sputtern entfernt werden, wobei mit deutlich höheren Sputterenergien und Stromdichten gearbeitet werden kann.

Wolfram: W

Wolfram kristallisiert in bcc-Struktur und hat eine Gitterkonstante von 3.16Å. Da Wolfram hochschmelzend ist ($T_m = 3683$ K) können die meisten Verunreinigungen durch kurzes, starkes Erhitzen entfernt werden. Zu diesem Zweck ist ein W-Kristall thermisch gut isoliert permanent am Manipulator angebracht. Die Heizung besteht aus einem W-Filament hinter der Probe, dessen thermisch emittierte Elektronen durch Anlegen einer Hochspannung auf die Rückseite des W-Kristalls beschleunigt werden. Um Verunreinigungen der Oberfläche oder die Reste der vorhergehenden Dünnfilmpräparation zu entfernen, wird die Probe kurzfristig (ca. 15s) auf $T \approx 2000$ K erhitzt. Dabei diffundieren (vor allem Kohlenstoff-)Verunreinigungen aus dem Kristallvolumen auf die Oberfläche und es entstehen charakteristische Mehrfachpeak-Strukturen im LEED-Bild der W-Oberfläche. Durch anschließendes gezieltes oxidieren der Verunreinigung bei einer Probentemperatur von ca. 1700 K durch einen Sauerstoffpartialdruck von

$1 \cdot 10^{-7}$ hPa für 15 min können diese durch erneutes Erhitzen auf 2000 K entfernt werden. Diese Präparationsschritte sind so lange zu wiederholen, bis der W-Kristall in der Nähe der Oberfläche an Verunreinigungen verarmt ist und beim letzten Erhitzen eine saubere Wolframoberfläche verbleibt [72, 30].

A.4.2 Präparation der dünnen Schichten

Zur Herstellung der Dünnschichten wurden elektronenstoßbeheizten Verdampferöfen verwendet. Dabei werden die thermisch emittierten Elektronen aus einem Wolframfilament auf die Spitze eines Stabes aus dem entsprechenden Verdampfermaterial (Cr, Fe, Co, Ni) durch Anlegen einer Hochspannung beschleunigt und erhitzen diesen. Durch Einbau einer wassergekühlten Abschirmung, die eine thermische Desorption am Ofen verhindert, wird ein Druck von $2 - 5 \cdot 10^{-10}$hPa beim Aufdampfen erreicht. Der Basisdruck der Anlage, der bei den Messungen selber vorherrscht, liegt bei $1 - 2 \cdot 10^{-10}$hPa. Die Wechselhalter sind mit Heizungen ausgerüstet, so dass die Substrate während des Aufdampfprozesses geheizt werden können. Die Aufdampfraten werden mit Hilfe eines Schwinquarzes bestimmt, der an die Aufdampfposition der Probe verbracht werden kann. Sie betragen bei den hier verwendeten Öfen etwa 1-2 *Å*/min.

Fe/W(110)

Hat man den Wolframkristall hinreichend gut präpariert, kann man bei Raumtemperatur mittels MBE Eisen aufdampfen. Auf einer W(110) Oberfläche wächst Fe bis zu einer Bedeckung von etwa 2 ML pseudomorph. Da die Differenz der Gitterkonstanten von Fe (2.87*Å*)und W (3.16*Å*) recht erheblich ist (bezogen auf die Gitterkonstante von W -9.4%), sind die ersten Monolagen des Eisen in der Filmebene stark gedehnt. Bei größeren Bedeckungen bauen sich die Spannungen über Anpassungsversetzungen ab [30]. Ab einer Bedeckung von 10 ML entspricht die Gitterkonstante der obersten Fe Lagen der eines Fe(110) Einkristalls. Um die Eisenfilme möglichst von Anfang an mit wenig Verspannungen wachsen zu lassen, wird das Substrat während des Aufdampfens der ersten Monolagen auf etwa $100°$C erwärmt. Die leichte Richtung bei dünnen Fe Filmen von weniger als 65*Å* ist die $\langle 011 \rangle$-Richtung [54]. Schichten von größerer Dicke haben die leichte Magnetisierungsrichtung wie bcc-Volumenkristalle entlang der $\langle 100 \rangle$-Richtung. Um die Verspannungen in der Fe Schicht durch die Gitterfehlanpassung zwischen W und Fe zu vermeiden, kann man auf dem Wolfram zunächst eine 2 ML dicke Cr Schicht wachsen lassen [28]. Die Spannungen bauen sich in der Cr Zwischenschicht ab und der Fe Film selbst wächst mit weit weniger Verspannungen, da die Gitterfehlanpassung zwischen Cr und Fe nur 0.7% beträgt. Dadurch haben auch dünne Fe Filme von 15ML eine Gitterkonstante wie ein Volumeneinkristall und sind entlang der $\langle 100 \rangle$-Richtung leicht remanent magnetisierbar.

Cr/Fe/W(110)

Bei dem in Abschnitt 6.2 beschriebenen Expreriment ist auf die Fe(110) Schicht $0.25-2$ ML Cr aufgedampft worden. Die strukturelle Qualität des Cr-Adsorbats bzw. Cr-Films wurde (wie schon vorher das W-Substrat und die Fe-Schicht) mit Hilfe von LEED kontrolliert. Das Chrom wächst epitaktisch in bcc-Struktur auf dem Eisen mit minimaler Gitterfehlanpassung. Die beobachteten LEED Strukturen mit Cr waren vergleichbar mit denen der Oberfläche der reinen Fe Substratschicht. Das Schichtwachstum des Cr ist eher Lagenweise, wie Photoemissionsmessungen zeigen, die die Intensität von Cr und Fe Photoemissionspeaks in Abhängigkeit von der Cr Bedeckung vergleichen. Andere Photoemissionsmessungen deuten bei Cr/Fe(100) jedoch dabei auf bevorzugte Bildung von Inseln einer Dicke von 3ML [52]. Die erste ML Cr koppelt antiferromagnetisch an das Fe [44, 52].

Co/W(110)

Co wächst auf W(110) als Co(0001) in hcp-Struktur. Bis zu 3 ML Co wachsen auf W(110) bei Raumtemperatur in einer (4×1)-Überstruktur auf, wie LEED-Aufnahmen zeigen. Entlang der $\langle 100 \rangle$-Richtung des Wolframs fällt jedes dritte Co-Atom auf das vierte W-Atom. Bei größeren Bedeckungen geht die Struktur in die des hcp-Co über und ab 10 ML Co ist die Oberflächenstruktur wie bei einem Co(0001) Einkristall. Die leichte Magnetisierungsrichtung ist dabei die $\langle 1\bar{1}00 \rangle$-Richtung.

Ni/W(110)

Nickel auf W(110) ist für reines Lagenwachstum bis zu Schichtdicken über 30 ML und vernachlässigbare Interdiffusion bei $T \leq 600$ K bekannt. Bei Bedeckungen bis 0.75 ML wächst Ni zunächst pseudomorph als bcc-Ni(110). bei weiterer Bedeckung bildet sich gestrecktes fcc-Ni(111) mit einer 7×1-Überstruktur im LEED. Ab 2 ML wächst Ni dann lagenweise in (111)fcc-Struktur. Die leichte Magnetisierungsrichtung ist dabei die $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung in der Oberfläche, die identisch mit der $\langle 001 \rangle$-Richtung des W(110) Substrats ist ([63] und Referenzen darin).

Co/Cu(001)

Co mit einer Gitterkonstante von 3.55*Å* wächst auf Cu(001) in fcc-Phase pseudomorph auf. Wegen der verhältnismäßig geringen Gitterfehlanpassung von 2.8% übernimmt die Co-Schicht die Struktur des Cu-Substrats. Dennoch sollte das Substrat zu Beginn des Aufdampfprozesses leicht erwärmt werden. Schon relativ dünne Schichten haben dann, wie bei Volumenmaterial, ihre leichte Magnetisierungsrichtung in$\langle 110 \rangle$-

Richtung.

Fe/Co/Cu(001)

Fe wächst auf verschiedenen Materialien (wie z.B. Ag, W, GaAs, etc.) bei Raumtemperatur normalerweise in bcc-Struktur auf. Für recht dünne Fe-Schichten kann man bei Wahl eines geeigneten Substrats (z.B. Cu(001) oder Co/Cu(001)) in einem begrenzten Schichtdickenbereich Wachstum in fcc-Struktur erreichen. Dünne Schichten bis 4ML wachsen auf Co/Cu(001) als fcc-Eisen. Bei Schichten bis 10 ML liegt dann eine fct-Struktur vor, die bei noch höherer Schichtdicke in die stabile bcc-Phase übergeht. In diesem Fall hat dann das magnetische Moment die gleiche Größe wie Fe Volumenmaterial. Untersuchungen des Magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) von [85] haben gezeigt, dass bei den dünnen Schichten in fcc-Struktur ein (gegenüber bcc-Fe) erhöhtes lokales magnetisches Moment des Fe von ca. $3\mu_B$ messbar ist. Die leichte Magnetisierungsrichtung ist parallel zu der des Co.

Fe/Ag(001)

Die Gitterkonstante von Fe ist mit 2.87*Å* recht exakt der mit dem Faktor $1/\sqrt{2}$ multiplizierten Gitterkonstante von Ag (4.09*Å*). So wächst Eisen auf Ag(100) mit in Filmebene um 45° gedrehten Kristallrichtungen[3] in bcc-Struktur auf. Aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung wächst das Fe auch schon bei geringen Schichtdicken verspannungsfrei [43] und läßt sich wie Volumenmaterial in die $\langle 100 \rangle$- bzw. $\langle 010 \rangle$-Richtung leicht remanent magnetisieren. Ein Erwärmen des Systems ist insbesondere bei der Präparation zu vermeiden, da selbst bei Raumtemperatur geringe Teile des Ag an die Fe-Oberfläche wandert.

[3] Gemeint sind hier die Volumenkristallrichtungen, die Oberflächenkristallrichtungen von bcc-Fe und fcc-Ag weisen gemäß ihrer Definition in die gleichen Richtungen.

In der Arbeit verwendete Abkürzungen

bcc	body centered cubic
BE	Binding Energy
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BR	Branching Ratio $\hat{=}$ Verzweigungsverhältnis
CDAD	Circular Dichroism in Angular Distribution
CFS	Central Field Spinor
EDC	Energy Distribution Curve
ESRF	Europeen Synchrotron Radiation Facility
FAT	Fixed Analyzer Transmission
fcc	face centered cubic
FRR	Fixed Retarding Ratio
FWHM	Full Width at Half Maximum
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungs-Labor
hcp	hexagenolly close-packed
HF	Hartree-Fock
HWHM	Half Width at Half Maximum
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MCD	Magnetic Circular Dichroism $\hat{=}$ CMD
ML	Monolayer
MLD	Magnetic Linear Dichroism $\hat{=}$ LD
MLDAD	Magnetic Linear Dichroism in Angular Distribution $\hat{=}$ LMDAD
MOKE	Magneto-Optical Kerr Effect
PED	Photoelectron Diffraction
PEEM	Photo Emission Electron Microscope
RKKY	Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida
PES	Photoelectron Spectroscopy
SP-XPS	Spin Polarized X-Ray Photoemission Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolett Photoemission Spectroscopy
VUV	Vacuum Ultraviolet
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy

Veröffentlichungsliste

- N. Weber, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Transverse magneto-optical Kerr effect at the 2p threshold of 3d magnets*. *J. Appl.Phys.*, **77** 1548, (1999).
- C. Bethke, N. Weber, and F. U. Hillebrecht. *Multiplet structure in high-resolution spin-polarized Fe 2p photoemission excited by circularly polarized radiation*. *ESRF Newsletter*, (Okt. 1999).
- Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Core-valence interactions in the linear dichroism of Cr 2p photoelectron spectra*. *Phys. Rev. B*, **62** 14331, (2000).
- F. U. Hillebrecht, H. Ohldag, N. B. Weber, C. Bethke, U. Mick, M. Weiss and J. Bahrdt. *Magnetic moments at the surface of antiferromagnetic NiO(100)*. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3419, (2001).
- H. Ohldag, N. B. Weber, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Surface antiferromagnetism of NiO studied by photoemission microscopy*. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **114** 765, (2001).
- N. B. Weber, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Imaging of antiferromagnetic domains at the NiO(100) surface by linear dichroism in near UV photoemission microscopy*. *J. Magn. Magn. Mat.* **226-230**, 1573, (2001).
- F. U. Hillebrecht, R. M. Jungblut, L. Wiebusch, Ch. Roth, H. B. Rose, D. Knabben, C. Bethke, N. B. Weber, St. Manderla, U. Rosowski, and E. Kisker. *High Effiziency Spin Polarimetry by very low energy electron Scattering from Fe(100) for spin resolved Photoemission*. *Rev. Sci. Instr.* **73**, 1229, (2002).
- C. Bethke, E. Kisker, N. B. Weber, and F. U. Hillebrecht. *Core-valence interactions in Cr and Fe 2p photoemission*. *Phys. Rev. B*, eingereicht.

Literaturverzeichnis

[1] J. F. van Acker, Z. M. Stadnik, J. C. Fuggle, H. J. W. M. Hoekstra, K. H. J. Buschow, and G. Stoink. *Magnetic moments and x-ray photoelectron spectroscopy splittings in Fe 3s core levels of materials containing Fe*. Phys. Rev. B **37**, 6827 (1988).

[2] D. L. Adams, J. N. Andersen. *FitXPS: ein Fit-Programm für Rumpfniveau-photoemissionsspektren, erhältlich unter: ftp://boopic.ifa.au.dk/pub/fitxps/.*

[3] P. W. Anderson. *Infrared Catastrophe in Fermi Gases with Local Scattering Potentials*. Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967).

[4] L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers, and J. Kirschner. *Magnetic x-ray dichroism in core-level photoemission from ferromagnets*. Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).

[5] P. S. Bagus, J. V. Mallow. *An atomic modell for the spin-polarized photoemission spectra of Fe*. Chem. Phys. Lett. **228**, 695 (1994).

[6] C. Bethke, N. Weber, F. U. Hillebrecht. *Multiplet structure in high-resolution spin-polarized Fe 2p Photoemission excited by circular polarized radiation*. ESRF Newsletter (Okt. 1999).

[7] C. Bethke, N.B. Weber, F. U. Hillebrecht. *Fine structure in high-resolution spin-polarized Fe 2p Photoemission excited by circularly polarized radiation*. Phys. Rev. B (eingereicht); C. Bethke, E. Kisker, N. B. Weber, and F. U. Hillebrecht. *Core-valence interactions in Cr and Fe 2p photoemission*. Phys. Rev. B, eingereicht.

[8] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. (IEEE Press, New York, 1993).

[9] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. (Longman Scientific & Technical, Essex, 1983).

[10] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in solids I*. (Springer, Berlin, 1978).

[11] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang. *X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields*. Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).

[12] A. Chassé. *Angular dependence of magnetic dichroism and spin-polarization in angle-resolved core-level photoemission*. J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 6475 (1999).

[13] N. A. Cherepkov. *Origin of magnetic dichroism in angular-resolved Photoemission from ferromagnets*. Phys. Rev. B **50**, 13 813 (1994); *Angle- and spin-resolved photoemission from ferromagnets*. J. Phys. Condens. Matter **8**, 4971 (1996).

[14] R. D. Cowan. *The theory of atomic structure and spectra*. (University of California Press, Berkeley, 1981).

[15] J. Cooper and R. N. Zare. *Angular distribution of photoelectrons.* J. Chem. Phys. **48**, 942 (1968).

[16] P. A. Cox. *Transition Metal Oxides*. (Clarendon Press, Oxford, 1992).

[17] H. Daimon, T. Nakatani, S. Imada, S. Suga, Y. Kagoshima, and T. Miyahara. *Strong circular dichroism in photoelectron diffraction from nonchiral, nonmagnetic material - direct observation of rotational motion of electrons.* Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **32**, L 1480, (1993).

[18] S. Doniach, and S. Šunjić. *Many electron singularity in x-ray line spectra from metals.* J. of Phys. C: Solid State Phys. **3**, 285, (1970).

[19] M. Drescher, G. Schnell, U. Kleineberg, H.-J. Stock, N. Müller, U. Heinzmann, and N. B. Brookes. *Characterization of the helical undulator HELIOS I in the 520 to 930 eV range using a multilayer polarimeter.* Rev. Sci. Instrum. **68**, 1939 (1997).

[20] H. A. Dürr, G. v. d. Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and N. B. Brookes. *Electron correlation induced magnetic order of ultrathin Mn films.* Phys. Rev. B **56**, 8156 (1997).

[21] H. Ebert. *Fully relativistic treatment of core states for spin-dependent potential* J. Phys. Condens. Matter **1**, 9111 (1989).

[22] H. Ebert, L. Baumgarten, C. M. Schneider, and J. Kirschner. *Polarization dependence of the 2p-core-level photoemission spectra of Fe* Phys. Rev. B **44**, 4406 (1991).

[23] C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus, and J. V. Mallow. *Multiplet Splitting of Core-Electron Binding Energies in Transition-Metal Ions*. Phys. Rev. Lett. **23**, 1397 (1969).

[24] A. Fanelsa, R. Schellenberg, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, J. G. Menchero, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. v. Hove. *Magnetic dichroism in core level x-ray photoemission with unpolarized excitation*. Phys. Rev. B **54**, 17 962 (1996).

[25] M. Faraday. Phil. Trans. Roy. Soc. **136**, 1 (1846).

[26] M. Fink, and J. Ingram. *Theoretical electron scattering amplitudes and spin polarizations. Part II*. Atomic Data **4**, 129 (1972).

[27] M. J. Freiser. *A Survey of Magnetooptic Effects.* IEEE Trans. Magn., **4**, 152 (1968).

[28] H. Fritzsche, H.J. Elmers, and U. Gradmann. *Magnetic Anisotropies of Fe(110) Interfaces* J. Magn. Magn. Mat. **135**, 343 (1994).

[29] S. Goldberg, C. Fadley, and S. Kono. *Photoionization cross-sections for atomic orbitals with random and fixed spatial orientation.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21**, 285 (1981).

[30] G. Gradmann, and G. Waller. *Periodic Lattice Distortion in Epitaxial Growth of Iron on W(110)* Surf. Sci. **116**, 539 (1982).

[31] J. Henk., A. M. N. Niklasson, and B. Johansson *Multiple-scattering theoretical approach to magnetic dichroism and spin polarization in angle-resolved core-level photoemission.* Phys. Rev. B **59**, 13 986 (1999).

[32] F. U, Hillebrecht, R. Jungblut, and E. Kisker. *Spin Polarization of the Metallic Fe 3s Photoemission Spectrum* Phys. Rev. Lett. **65**, 2450 (1990).

[33] F. U, Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, W. G. Park, E. Kisker, and N. A. Cherepkov. *Magnetic linear dichroism in spin-resolved Fe 2p photoemission* Phys. Rev. B **53**, 12 182 (1995).

[34] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, R. Jungblut, E. Kisker, and A. Bringer. *Antiferromagnetic coupling of a Cr overlayer to Fe(100)* Europhysics Letters **19**, 711 (1992).

[35] F. U. Hillebrecht, R. M. Jungblut, L. Wiebusch, Ch. Roth, H. B. Rose, D. Knabben, C. Bethke, N. B. Weber, St. Manderla, U. Rosowski, and E. Kisker. *High Effiziency Spin Polarimetry by very low energy electron Scattering from Fe(100) for spin resolved Photoemission*. Rev. Sci. Instrum. **73** 1229 (2002).

[36] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, E. Kisker, M. Finazzi and L. Braicovich. *Circular Magnetic Dichroism in spin-resolved Fe 3p photoemission* Phys. Rev. B **51**, 9333 (1995).

[37] F. U, Hillebrecht, T. Kinoshita, Ch. Roth, H. B. Rose, and E. Kisker. *Spin-resolved Fe and Co 3s photoemission* J. Magn. Magn. Mat. **212**, 201 (2000).

[38] F. U. Hillebrecht, H. Ohldag, N. B. Weber, C. Bethke, U. Mick, M. Weiss and J. Bahrdt. *Magnetic moments at the surface of antiferromagnetic NiO(100)*. Phys. Rev. Lett. **86**, 3419, (2001).

[39] F. J. Himpsel. *Exchange Splitting of Epitaxial fcc Fe/Cu(100) versus bcc Fe/Ag(100)*. Phys. Rev. Lett. **67**, 2363 (1991).

[40] M.A. v. Hove, A. P. Kaduwela, H. Xiao, W. Schattke, and C.S. Fadley. *Application of Photoelectron diffraction theory to circular dichroism and spin-polarized photoelectron emission*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **80**, 137 (1996).

[41] J. Hubbard. *Electron correlation in narrow energy bands*. Proc. Roy. Soc., London, Sect. A **276**, 238 (1963).

[42] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy* (Springer, Berlin, 1995).

[43] B. T. Jonker, K.-H. Walker, E. Kisker, G. A. Prinz, and C. Carbone. *Spin-Polarized Photoemission Study of Epitaxial Fe(001) Films on Ag(001)* Phys. Rev. Lett. **57**, 142 (1986).

[44] R. Jungblut, Ch. Roth, F. U, Hillebrecht, and E. Kisker. *Spin-polarized electron sprectroscopy as a combined chemical and magnetic probe.* Surf. Sci. **269/270**, 615 (1992).

[45] T. Kachel, C. Carbone, and W. Gudat, Phys. Rev. B **47** (1993) 15 391.

[46] J. Kerr. *On rotation of the Plane of Polarization by Reflection from the Pole of a Magnet* Phil. Mag. **3**, 321 (1877).

[47] E. Kisker, W. Gudat, and K. Schröder. *Observation of a high spin polarization of secondary electrons from single crystal Fe and Co*. Sol. Stat. Comm. **44**, 591 (1992).

[48] L. E. Klebanoff, D. G. Van Campen, and R. J. Pouliot. *Spin-resolved and high-energy-resolution XPS studies of cobalt metal and a cobalt magnetic glass*. Phys. Rev. B **49**, 2047 (1994).

[49] D. G. Van Campen, R. J. Pouliot, and L. E. Klebanoff. *Spin-resolved x-ray-photoelectron-spectroscopy study of ferromagnetic iron*. Phys. Rev. B **48**, 17533 (1993).

[50] A. K. See and L. E. Klebanoff. *Spin-resolved x-ray photoemission from ferromagnetic nickel*. Phys. Rev. B **51**, 11 002 (1995).

[51] A. K. See and L. E. Klebanoff. *An investigation of magnetic linear dichroism contributions to $MgK\alpha$ x-ray photoemission studies of iron*. Surf. Sci. **340**, 142 (1995).

[52] D. Knabben, Th. Koop, H. A. Dürr, F. U. Hillebrecht, and G. v. d. Laan. *Cr magnetic moments in Fe-Cr layered structures*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **86**, 201 (1997).

[53] D. Knabben. *Magnetisch sensitive Rumpfniveauspektroskopie an dünnen Schichten, Schichtsystemen und Nanoclustern*. (Dissertation, Universität Düsseldorf, 2000).

[54] R. Kurzawa, K.-P. Kämper, W. Schmitt, and G. Günterodt. *Spin-resolved photoemission study of in situ grown epitaxial Fe layers on W(100)*. Solid State Commun. **60**, 777 (1986).

[55] G. v. d. Laan. *Angular-resolved linear and circular dichroism in core-level photoemission of metallic systems.* Phys. Rev. B **51**, 240 (1995).

[56] G. v. d. Laan. *Magnitude of core-hole orbital moments from magnetic linear dichroism in the angular dependence of photoemission.* Phys. Rev. B **55**, 3656 (1996).

[57] G. v. d. Laan, S. S. Dhesi, E. Dudzik, J. Minar, and H. Ebert. *Magnetic circular dichroism in Ni 2p photoemission of ferromagnetic nickel.* J. Phys.: Condens. Matter **12**, L275 (2000).

[58] G. v. d. Laan, S. S. Dhesi, and E. Dudzik. *On-site coulomb interaction and exchange splitting in Ni 2p photoemission of ferromagnetic nickel*. Phys. Rev. B **61**, 12 277 (2000).

[59] G. v. d. Laan, B. T. Thole, G. Sawatzky, J. Goedkoop, J. Fuggle, J.-M. Esteva, R. Karnatak, J. Remeika, and H. Dabkowsa. *Experimental Proof of magnetic x-ray dichroism.* Phys. Rev. B **34**, 6529 (1986).

[60] G. v. d. Laan, I. W. Kirkman. *The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octrahedral symmetry.* J. Phys. Condens. Matter **4**, 4189 (1992).

[61] W. J. Lademan, and L. E. Klebanoff. *Final-state magnetic dichroism in Fe 3s photoemission.* Phys. Rev. B **54**, 11 725 (1996).

[62] C. Larsson, A. Beutler, and T. Möller. *First results from the high-resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB.* Nucl. Instr. and Meth. A **337**, 603 (1994).

[63] Y. Li and K. Baberschke. *Dimensional Crossover in Ultrathin Ni(111) Films on W(110)* Phys. Rev. Lett. **68**, 1208 (1992).

[64] A. Lindner. *Drehimpulse in der Quantenmechanik.* Teubner, Stuttgart (1984).

[65] M. Martins. *unveröffentlichte Rechnungen.*

[66] J. G. Menchero. *One-electron theory of core-level photoemission from ferromagnets.* Phys. Rev. B **57**, 993 (1998).

[67] J. G. Menchero. *Theorie of photoemission of the Ni2p Core level.* Phys. Rev. B **55**, 5505 (1997).

[68] J. G. Menchero. *Spin Polarization and Magnetic Circular Dichroism in Photoemission from the 2p Core Level of Ferromagnetic Ni.* Phys. Rev. Lett. **76**, 3208 (1996).

[69] J. G. Menchero. *Spin Polarization and Magnetic Dichroism in Core-Level Photoemission from Ferromagnets.* (Dissertation, University of California, Berkeley, 1997).

[70] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals.* Pergamon Press, New York (1978).

[71] A. Mokrani, O. Elmousshine, G. Moraitis, and C. Demangeat. *Non-ferromagnetic solutions for Fe thin films on Co(001).* J. Magn. Magn. Mat. **199**, 561 (1999).

[72] R. G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D. M. Makowiecki, and W. J. Siekhaus. *Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: a review.* Appl. Surf. Sci. **10**, 143 (1982).

[73] K. G. Nath, Y. Haruyama, and T. Kinoshita. *Observation of the satellite signal in Co 2p photoemission spectra: Evidence of a localized electronic structure in thin films*. Phys. Rev. B **64**, 245417 (2001).

[74] R. Nyholm, N. Mårtensson, A. Lebugle, and U. Axelsson. *Auger and Coster-Kronig broadening effects in the 2p and 3p photoelectron spectra from the metals* $^{22}Ti -^{30} Zn$. J. Phys. F: Metal Phys. **11** 1727 (1981).

[75] G. Panaccione, G. van der Laan, H. A. Dürr, J. Vogel, and N. B. Brookes. *Magnetic circular dichroism in Co 2p photoemission of Co/Cu(1 1 13): Separation of the fundamental spectra* Eur. Phys. J. B **19**, 281 (2001).

[76] G. Panaccione, F. Sirotti, E. Narducci, and G. Rossi. *Magnetic interface formation at Cr/Fe(100) and Fe/Cr/Fe(100): Magnetic dichroism in photoemission study* Phys. Rev. B **55**, 389 (1997).

[77] K.-H. Park, S.-J. Oh, K. Shimada, A. Kamata, K. Ono, A. Kakizaki, and T. Ishii. *3s Photoemission spectra of Fe/Cu(100)* Phys. Rev. B **53**, 5633 (1996).

[78] L. Pasteur. -, Ann. Chem. Phys. 24, 442 (1848).

[79] Ch. Roth. *Spinpolarisation und magnetischer Dichroismus in winkelaufgelöster Rumpfniveau-Photoemission an Ferromagneten* (Dissertation, Universität Düsseldorf, 1994).

[80] Ch. Roth, H. B. Rose, F. U. Hillebrecht, and E. Kisker. *Magnetic linear dichroism in soft x-ray core level photoemission from iron* Solid State Commun. **86**, 647 (1993).

[81] Ch. Roth, F. U. Hillebrecht, W. G. Park, H. B. Rose, and E. Kisker. *Spin polarization in Cu core-level photoemission with linearly polarized soft x rays* Phys. Rev. Lett. **73**, 1963 (1994).

[82] Ch. Roth, F. U. Hillebrecht, H. B. Rose, and E. Kisker. *Linear Magnetic dichroism in Angular resolved Fe 3p Core Level Photoemission* Phys. Rev. Lett. **70**, 3479 (1993).

[83] K. J. S. Sawhney, F. Senf, M. Scheer, F. Schäfer, J. Bahrdt, A. Gaupp, and W. Gudat. *A novel undulator based PGM beamline for circularly polarized synchrotron radiation at BESSY II* Nucl. Instrum. Methods Phys. Ref. A **390**, 395 (1997).

[84] R. Schellenberg, E. Kisker, A. Fanelsa, F. U. Hillebrecht, J. G. Menchero, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. v. Hove. *Photoelectron diffraction: a source for magnetic dichroism in angle resolved photoemission from ferromagnets*. Phys. Rev. B **57**, 14 360 (1998).

[85] D. Schmitz, C. Charton, A. Scholl, C. Carbone, and W. Eberhardt. *Magnetic Moments of Fe Overlayers on Cu(100) and Co(100)*. Phys. Rev. B **59**, 4327 (1999).

[86] C. M. Schneider, U. Pracht, W. Kuch, A. Chasse, and J. Kirschner. *Magnetic dichroism in photoemission as a spin-resolving probe for electronic correlations*. Phys. Rev. B **54**, R15 618 (1996).

[87] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. *Absorption of circularly polarized x-rays in iron*. Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).

[88] D. A. Shirley. *High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).

[89] I. Sobelman. *Introduction to the theory of atomic spectra.* (Pergamon Press, Oxford, 1972).

[90] D. Spanke, V. Solinus, D. Knabben, F.U. Hillebrecht, F. Ciccacci, L. Gregoratti, and M. Marsi. *Evidence for in-plane antiferromagnetic domains in ultrathin NiO films*. Phys. Rev. B **58**, 5201 (1998).

[91] B. T. Thole and G. v. d. Laan. *Origin of spin polarization and magnetic dichroism in core-level photoemission.* Phys. Rev. Lett. **67**, 3306 (1991).

[92] B. T. Thole and G. v. d. Laan. *Spin polarization and magnetic dichroism in photoemission from core and valence states in localized magnetic systems.* Phys. Rev. B **44**, 12 424 (1991).

[93] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. v. d. Laan. *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization.* Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).

[94] D. Tillmann, R. Thiel, and E. Kisker. *Very-low-energy spin-polarized electron diffraction from Fe(001).* Z. Phys. B **77**, 1 (1989).

[95] S. Y. Tong, M. W. Puga, H. C. Poon and M. L. Xu. *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VI.* (Springer Verlag, 1986).

[96] V. M. Uzdin, D. Knabben, F. U. Hillebrecht, and E. Kisker. *Magnetic dichroism and spin-resolved photoemission from rough interfaces* Phys. Rev. B **59**, 1214 (1999).

[97] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii. *Quantum theory of angular momentum.* (World Scientific, Singapore, 1988).

[98] A. Verweyen, A. N. Grum-Grzhimailo, and N. M. Kabachnik. *Sum rules and spectral patterns of dichroism in inner-shell photoelectron spectra*. Phys. Rev. A **60**, 2076 (1999).

[99] Vorlesungsmanuskripte des 30. IFF Ferienkurses. *Magnetische Schichtsysteme.* (Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 1999).

[100] A. von dem Borne, T. Dohrmann, A. Verweyen, B. Sonntag, K. Godehusen, and P. Zimmermann. *Dichroism in the 3p-Photoionisation of polarized Cr atoms.* Phys. Rev. Lett. **78**, 4019 (1997).

[101] A. von dem Borne, R. L. Johnson, B. Sonntag, M. Talkenberg, A. Verweyen, Ph. Wernet, J. Schulz, K. Tiedke, Ch. Gerth, B. Obst, P. Zimmermann, and J. E. Hansen. *Suppression of the low-spin multiplet components in the 3p photoelectron spectra of atomic and solid 3d metals*. Phys. Rev. A **62**, 52 703 (2000).

[102] A. von dem Borne. *Magnetischer Dichroismus in der 3p-Photoionisation Laser-Polarisierter Cr-Atome.* (Dissertation, Universität Hamburg, 1997).

[103] Ph. Wernet. *Magnetischer Dichroismus in der Cr 2p-Photoionisation.* (Dissertation, Universität Hamburg, 2000).

[104] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, M. Martins, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Core-valence interactions in the linear dichroism of Cr 2p photoelectron spectra.* Phys. Rev. B **62**, 14331 (2000).

[105] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik, and M. Martins. *2p photoelectron spectra and linear alignment dichroism of atomic Cr.* Phys. Rev. A **64**, 42 707 (2001).

[106] N.B. Weber. *Untersuchung von Übergangsmetallen und Übergangsmetalloxiden mit Synchrotronstrahlung.* (Dissertation, Universität Düsseldorf, 2002).

[107] N. Weber, C. Bethke, and F. U. Hillebrecht. *Transverse magneto-optical Kerr effect at the 2p threshold of 3d magnets*. J. Appl.Phys., **77** 1548, (1999).

Danksagung

DANKE[1]

[1] An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.