

**Magnetische und strukturelle Untersuchungen an
eisenhaltigen dünnen Schichten mittels
Röntgenphotoemission**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Helmut Meinert

aus Duisburg

Düsseldorf 2005

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

Referent: Prof. Dr. E. Kisker

Korreferent: Prof. Dr. Th. Heinzel

Tag der mündlichen Prüfung: 13.7.2005

„You know.
I think we should put some mountains here.
Otherwise, what are the characters going to fall off of?”
Laurie Anderson, “Big Science”

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Magnetismus	5
2.2	Photoelektronenspektroskopie	14
2.2.1	Theoretische Beschreibung der Rumpfniveau-Photoemission	16
2.3	Magnetischer Dichroismus	19
2.3.1	Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)	19
2.3.2	Magnetischer Lineardichroismus (MLD)	20
2.3.3	Magnetischer Lineardichroismus in der Winkelverteilung von Photoelektronen (MLDAD)	21
2.4	Theorie der Photoemission von Eisen 2p-Rumpfniveaus	23
2.5	Theorie der Photoemission von Nickel 2p-Rumpfniveaus	29
2.6	Einfluss der Photoelektronenbeugung auf den MLDAD	34
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU	39
3.1	Das Vakuumsystem	39
3.2	Strahlungsquellen	40
3.2.1	Röntgenröhren	40
3.2.2	UV-Lampe	41
3.3	Detektion	41
3.4	Probenpräparation	44
3.4.1	Manipulator	44
3.4.2	Aufdampfquellen	46
3.4.3	Sputtersystem	47
4	EINFLUSS UNTERSCHIEDLICHER EINSTRAHLGEOMETRIEN AUF DEN DICHROISMUS	49

5	DICHROISMUS AN FENI-LEGIERUNGEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN	57
5.1	Theoretische Modelle	60
5.1.1	FSM-Rechnungen zu geordnetem Fe ₃ Ni	61
5.1.2	FSM-Rechnungen zu ungeordneten Legierungen	62
5.1.3	Cluster-Rechnungen zu ungeordneten Eisen-Nickel-Legierungen	63
5.1.4	Nicht-kollineare Spinkonfigurationen	67
5.2	Ergebnisse aus Messungen an Eisen-Nickel-Legierungsschichten	70
5.3	Eigene Messreihe	74
5.3.1	Probenpräparation und Messverfahren	74
5.3.2	Analyse der Zusammensetzung	75
5.3.3	Analyse der Struktur	79
5.3.4	Magnetische Untersuchungen	85
5.3.5	Halbwertsbreiten der 2p _{3/2} -Niveaus von Eisen und Nickel	102
6	UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM FINEMET/SI	113
6.1	Finemet	113
6.2	Magnetische Untersuchungen an gesputterten Schichten	116
7	ZUSAMMENFASSUNG	121
8	LITERATURVERZEICHNIS	125
A	ANHANG	133
A.1	Dipoloperator-Matrixelemente	133
A.2	Form der Rumpfniveau-Photoemissionspeaks	134
A.3	Vakuumsystem	136
A.4	Veröffentlichungen	137
A.5	Präsentationen	137
A.6	Danksagung	138

1 Einleitung

Unter den magnetischen Materialien haben Eisen-Nickel-Legierungen eine besondere Bedeutung. Durch Wahl der Zusammensetzung und durch mechanische Verarbeitungsprozesse sowie Wärmebehandlungen (beispielsweise Walzverfahren mit Zwischenglühungen oder Magnetfeldtempern) lassen sich die magnetischen Eigenschaften der Legierungen an spezielle Anforderungen anpassen. Die erzielbaren magnetischen Kenndaten liegen bei der Permeabilität μ_{\max} zwischen $50 \cdot 10^3$ und $400 \cdot 10^3$, bei den Koerzitivfeldstärken H_c im Bereich 0,01-2A/cm, und die Sättigungspolarisationen können 0,7-1,6T betragen. Bei einigen Materialien lässt sich die Form der Hystereseschleife verändern [Vac02].

Eisen-Nickel-Legierungsmaterialien finden vielfältige Anwendung zum Beispiel in Übertragern, Messwandlern, Drosseln, magnetischen Abschirmungen und Magnetköpfen. In einigen Bereichen werden aber auch zunehmend amorphe (metallische Gläser) und nanokristalline Materialien wie Vitrovac, Vitroperm [Vacuumschmelze GmbH] oder Finemet [Hitachi Metals Ltd.] eingesetzt, die wesentlich höhere Permeabilitäten in Kombination mit hohen Sättigungsflussdichten ermöglichen, allerdings mechanisch sehr spröde sind.

Ein mit dem Eisen-Nickel-Legierungssystem verknüpftes Phänomen ist der so genannte Invar-Effekt. 1897 entdeckte Guillaume [Gui97], dass bei fcc-Fe₆₅Ni₃₅-Legierungen der thermische Ausdehnungskoeffizient im Bereich der Raumtemperatur praktisch verschwindet. Diese Invarianz der Länge gegenüber Temperaturänderung gab dem Effekt und den entsprechenden Materialien, von denen inzwischen auch noch weitere entdeckt wurden, den Namen. Anwendungsgebiete finden sich unter anderem in Längenmassstäben, Präzisionsinstrumenten, Teleskopen, Seismografen, mechanischen Uhrwerken und Lochmasken von Bildröhren.

Der Invar-Effekt tritt bei den Eisen-Nickel-Legierungen in Zusammenhang mit einem strukturellen und einem magnetischen Phasenübergang auf. Bei fcc-Volumenmaterial mit einem Eisengehalt von mehr als 60% beginnt eine drastische Abnahme des mittleren magnetischen Gesamtmoments der Legierung; oberhalb von etwa 70% Eisengehalt tritt bei Raumtemperatur ein struktureller γ - α -Übergang auf. Volumenmaterial mit höherem Eisenanteil liegt bei Normalbedingungen in bcc-Struktur vor. Obwohl der Invar-Effekt schon seit über 100 Jahren bekannt ist, werden seine Ursachen auch heute noch teilweise kontrovers diskutiert.

Einige theoretische Untersuchungen des fcc-Eisen-Nickel-Legierungssystems sagten für 0K einen sprunghaften Übergang erster Ordnung von ferromagnetischem Verhalten

bei nickelreicheren Legierungen zu nichtmagnetischem Verhalten bei eisenreichen Legierungen voraus [Abr95, Jam99]. Der in den Experimenten bei endlichen Temperaturen beobachtete graduelle Übergang im konzentrationsabhängigen Verlauf wurde dann als Temperatureffekt interpretiert. Um dem experimentelle Ergebnisse gegenüberzustellen, wurden für diese Arbeit dünne Eisen-Nickel-Legierungsschichten auf einem Kupfer-Einkristall als Substrat präpariert. Die Ankopplung der Legierungsschicht an das Kupfersubstrat ermöglicht eine Stabilisierung der fcc-Struktur praktisch über den gesamten Konzentrationsbereich. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Verhaltens der Eisen-Nickel-Legierungsschichten wurde der Probenhalter an einem mit Helium kühlbaren Manipulator befestigt. Bei den Tieftemperaturmessungen konnten so Temperaturen um 44K erreicht werden. Eine eingebaute Probenheizung ermöglichte das Tempern der Probe bis zu 630K.

Die Untersuchungen erfolgten mittels Röntgenphotoemission (XPS) unter Verwendung von kommerziellen Laborröntgenquellen. Durch Ausnutzung des magnetischen Lineardichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen (MLDAD) erhält man Zugriff auf elementspezifische Daten für die Magnetisierung der Legierungskomponenten, was mit klassischer Magnetometrie so nicht möglich ist und aufwändige Neutronenstreuungsexperimente oder Synchrotronstrahlung zur Nutzung des magnetischen Lineardichroismus (MLD) oder Zirkulardichroismus (MCD) erfordert.

Auch strukturelle Informationen über die untersuchten Proben lassen sich mit XPS gewinnen. Photoelektronenbeugung (PED) führt zu Maxima der Intensität in den Richtungen dicht besetzter Kristallachsen. Man kann mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie also gleichzeitig in einer Messung Informationen über den strukturellen wie auch den magnetischen Zustand einer Probe erhalten.

Die Möglichkeit der Probenheizung wurde auch ausgenutzt, um temperaturabhängige Messungen des magnetischen Dichroismus durchzuführen und damit beispielsweise die Curie-Temperatur zu bestimmen. Die untersuchte Probe war eine eisenhaltige Legierungsschicht auf einem Silizium-Wafer, die durch Sputtern eines Targets mit Finemet-Zusammensetzung hergestellt wurde. Solche Schichten sind interessant in Hinblick auf eine Verwendung in Magnetfeldsensoren, die auf dem GMI-Effekt (Giant Magneto Impedance) beruhen.

Ein Problem bei den Messungen des magnetischen Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen kann darin bestehen, die Proben in situ remanent zu magnetisieren. Der Dichroismus ergibt sich als Differenz zweier Messungen mit umgekehrter Magnetisierung der Probe. Dabei muss der angelegte Magnetfeldpuls

einerseits die Probe in magnetische Sättigung bringen, darf aber andererseits nicht so groß sein, dass sich Teile der Messapparatur aufmagnetisieren, da dies eine unkontrollierbare Ablenkung der von der Probe emittierten Photoelektronen zur Folge hätte. Einen Ausweg für Materialien mit hoher Sättigungspolarisation folgt aus unseren Untersuchungen des Symmetrieverhaltens des magnetischen Lineardichroismus in der Winkelverteilung in Bezug auf die Einfallsrichtung der anregenden Strahlung. Es zeigte sich, dass sich das Ummagnetisieren der Probe durch eine Veränderung des Strahlungseinfallswinkels ersetzen lässt. Es ist somit ausreichend, die Probe einmal – notfalls ex situ – remanent zu magnetisieren, um den magnetischen Dichroismus zu bestimmen.

2 Grundlagen

2.1 Magnetismus

Im Vakuum ist die magnetische Induktion oder Flussdichte \mathbf{B} lediglich über die magnetische Feldkonstante μ_0 mit der Feldstärke \mathbf{H} verbunden.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} \quad \text{mit} \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \quad (2.1)$$

In Anwesenheit von Materie verändert sich der Zusammenhang von \mathbf{B} und \mathbf{H} . Die Reaktion des Mediums auf die von außen angelegte magnetische Feldstärke kann entweder durch Multiplikation mit der Permeabilitätszahl μ_r oder durch die Magnetisierung \mathbf{M} als additive Komponente ausgedrückt werden.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mathbf{H} (1 + \chi) ; \quad \mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.2)$$

Die hier ebenfalls eingeführte magnetische Suszeptibilität χ als Verhältnis der Magnetisierung \mathbf{M} zur Feldstärke \mathbf{H} wird zur Einteilung der magnetischen Eigenschaften verschiedener Materialien herangezogen.

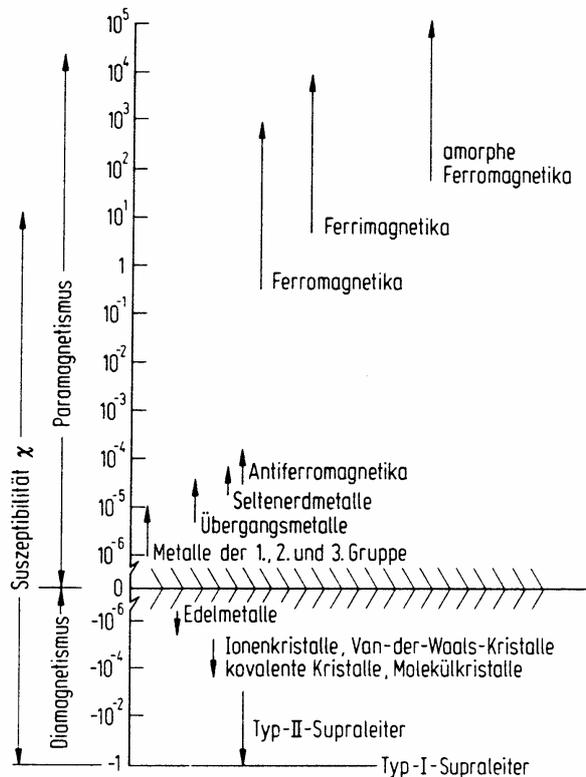


Abbildung 2.1 magnetische Suszeptibilität von Festkörpern [Ber92]

Bei negativer magnetischer Suszeptibilität spricht man von *diamagnetischen* Materialien. Die in den Bausteinen des Festkörpers induzierten magnetischen Momente sind dabei dem äußeren Feld entgegengesetzt ausgerichtet.

Bei *paramagnetischen* Stoffen richten sich in den Stoffen vorhandenen magnetischen Momente nach dem äußeren Feld aus, ihre Suszeptibilität ist positiv.

Bei *ferromagnetischen* Stoffen erfolgt die Ausrichtung der magnetischen Momente aufgrund der Wechselwirkung der Gitteratome untereinander. Auch hier ergibt sich eine positive Suszeptibilität.

Neben den Ferromagneten mit paralleler Spinausrichtung gibt es weitere Substanzen mit geordneter Spinstuktur: Antiferromagnete zeigen entgegengesetzte Ausrichtung von Spinmomenten gleichen Betrages, bei Ferrimagneten sind die entgegengesetzt ausgerichteten Spinmomenten von verschiedener Stärke.

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern kann man zwei Quellen unterscheiden. Der Magnetismus quasifreier Elektronen entsteht durch die Leitungselektronen von Metallen, deren Verhalten von der Fermi-Statistik bestimmt wird. Dagegen sind quasigebundenen Elektronen den einzelnen Gitteratomen zugeordnet, ihre magnetischen Eigenschaften können als Magnetismus der Gitteratome betrachtet werden, wobei zur Behandlung der Dipolausrichtung die Boltzmann-Statistik verwendet werden kann.

Bei para- und diamagnetischen Stoffen ist die Polarisierung sehr klein, so dass am Ort eines Gitteratoms oder Leitungselektrons das lokale magnetische Feld praktisch mit dem äußeren Feld übereinstimmt. Bei ferromagnetischen Substanzen dagegen führt die Austauschwechselwirkung zu einer ausrichtenden Kraft von den umgebenden Atomen, so dass unterhalb einer kritischen Temperatur sogar spontane Magnetisierung auftritt.

Man kann die Magnetisierung \mathbf{M} eines Festkörpers in einem äußeren Magnetfeld der Flußdichte \mathbf{B}_{ext} berechnen, wenn man die Zusatzenergie E kennt, welche die Gitteratome durch das äußere Feld erhalten [Kop86]. Die Komponente m_B des magnetischen Moments eines Gitteratoms parallel zum externen Magnetfeld ergibt sich dann als:

$$m_B = -\frac{dE}{dB_{\text{ext}}} \quad (2.3)$$

Man erhält in erster Näherung für E mittels quantenmechanischer Störungsrechnung für ein freies Atom in einem Magnetfeld:

$$E = g\mu_B M B_{\text{ext}} + \frac{e^2}{8m_e} B_{\text{ext}}^2 \sum_v \overline{(x_v^2 + y_v^2)} \quad (2.4)$$

Dabei sind: M : magnetische Quantenzahl
 μ_B : Bohrsches Magneton

g: Landéscher Aufspaltungsfaktor:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

L: Bahndrehimpuls-Quantenzahl

S: Spin-Quantenzahl

J: Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

Der erste Term in Gleichung (2.4) gehört zum Langevin-Paramagnetismus. Als zugehöriges magnetisches Moment eines Atoms findet man mittels Gleichung (2.3):

$$m_B = -g\mu_B M \quad (2.6)$$

Für die paramagnetische Suszeptibilität liefert Anwendung der Boltzmann-Statistik:

$$\chi_{\text{para}} = n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} \quad (2.7)$$

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T} \quad \text{mit der Curie-Konstanten } C = n_0 \frac{\mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (2.8)$$

Den so gefundenen Zusammenhang bezeichnet man als Curie-Gesetz. Bei nicht zu tiefer Temperatur ist die paramagnetische Suszeptibilität umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur. Typische Werte für χ_{para} liegen bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 10^{-3} .

Der zweite Term in Gleichung (2.4) führt zum Langevin-Diamagnetismus, das zugehörige Moment eines Atoms ist:

$$m_B = -\frac{e^2}{4m_e} B_{\text{ext}} \sum_v \overline{(x_v^2 + y_v^2)} \quad (2.9)$$

Man findet für die diamagnetische Suszeptibilität den Ausdruck:

$$\chi_{\text{dia}} = -n_0 \frac{\mu_0 e^2}{6m_e} \sum_v \overline{r_v^2} \quad (2.10)$$

Zur Berechnung der Summe der mittleren Abstandskvadratrate werden quantenmechanische Näherungsverfahren wie das Hartree-Fock-Verfahren herangezogen.

χ_{dia} ist negativ und unabhängig von der Temperatur. Mit einer größenordnungsmäßigen Abschätzung erhält man:

$$\chi_{\text{dia}} \approx -10^{-6} \cdot Z, \quad \text{mit } Z: \text{ Ordnungszahl der betreffenden Atome}$$

χ_{dia} ist also betragsmäßig deutlich kleiner als χ_{para} , so dass der Langevinsche Diamagnetismus nur dann erkennbar ist, wenn kein Paramagnetismus auftritt, die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J also gleich Null ist.

In Kristallen tritt häufig eine Absättigung der Spin- und Bahnmomente der Valenzelektronen auf. Dadurch verschwindet die Summe der magnetischen Momente der einzelnen Gitteratome, der Festkörper wird diamagnetisch. Paramagnetismus tritt bei Ionenkristallen nur auf, wenn die Gitterionen nicht abgeschlossene Elektronenschalen haben.

Zur magnetischen Suszeptibilität von Metallen tragen sowohl die Elektronen der Atomrümpfe wie auch die Leitungselektronen bei. Die Energie der Leitungselektronen in einem in z -Richtung verlaufenden Magnetfeld der Flussdichte B ergibt sich als:

$$E = \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \cdot \frac{k_z^2}{2m} + \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega_c}{2\pi} \pm \mu_B B, v = 0,1,2,3,\dots \quad (2.11)$$

Der ersten beiden Terme obiger Gleichung beziehen sich auf die Bahnbewegung der Elektronen. In z -Richtung werden die Elektronenbewegung und der zugehörige Energieanteil nicht vom Magnetfeld beeinflusst. Senkrecht zum Magnetfeld ist die Energie der Bewegung dagegen wie bei einem Oszillator gequantelt; die zugehörige Kreisfrequenz ist die Zyklotronfrequenz:

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (2.12)$$

Die erlaubten Elektronenzustände liegen im k -Raum auf Landau-Röhren; dies sind Kreiszyylinder mit gemeinsamer Achse in z -Richtung, wobei nur die Zustände innerhalb der Fermi-Kugel besetzt sind. Gegenüber dem feldfreien Zustand ergibt sich eine veränderte Energieverteilung der Elektronen. Die Umbesetzung ist abhängig vom Durchmesser der Landau-Röhren, der mit zunehmendem Magnetfeld steigt. Als Konsequenz ergibt sich der so genannte Landau-Diamagnetismus der Leitungselektronen.

Der dritte Term in Gleichung (2.11) folgt aus der Energie des magnetischen Moments eines Elektrons im äußeren Magnetfeld. Die Gesamtenergie wird dadurch je nach Spinorientierung erhöht oder vermindert. Dies ist die Ursache des Pauli-Paramagnetismus.

Sei nun n_+ die Anzahldichte der Leitungselektronen mit einer Komponente des magnetischen Moments parallel zur Richtung des externen Feldes und n_- die Anzahldichte der Elektronen mit einer antiparallelen Komponente.

Der paramagnetische Beitrag zur Magnetisierung eines Metalls kann dann ausgedrückt werden als:

$$M_{\text{para}} = (n_+ - n_-) \mu_B \quad (2.13)$$

Die Differenz $(n_+ - n_-)$ kann über die Zustandsdichte der Leitungselektronen bestimmt werden. In Bild 2.2 ist dazu für $T=0$ die Fermi-Verteilungsfunktion aufgetragen, links jeweils für Elektronen mit magnetischem Moment in Feldrichtung und rechts jeweils für Elektronen mit antiparalleler Spinausrichtung.

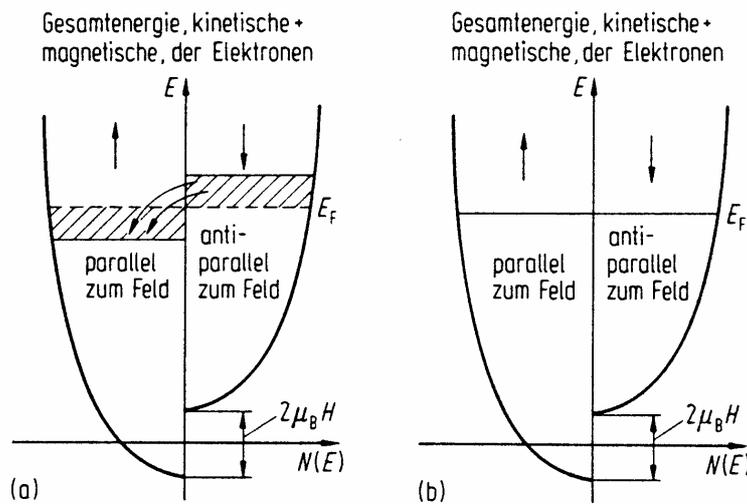


Abbildung 2.2 Zustandsdichte von Leitungselektronen [Ber92]

Ohne äußeres Feldes sind beide Spineinstellungen entartet. Abbildung 2.2 a) zeigt die Situation unmittelbar nach Anlegen eines Magnetfeldes B_{ext} . Elektronen mit antiparalleler Spineinstellung erfahren eine Energieanhebung um $\mu_B B_{\text{ext}}$, Elektronen mit paralleler Spinausrichtung eine Absenkung um $\mu_B B_{\text{ext}}$. Die Elektronen mit antiparalleler Spineinstellung haben die Möglichkeit, ihre Energie durch Änderung ihrer Spinorientierung zu verringern. Dadurch ist dieser Zustand instabil, was zu einem Umklappen der magnetischen Momente der Leitungselektronen führt, bis die Fermi-Kante auf beiden Seiten dasselbe Niveau hat. An diesem Umklapprozess sind nur Elektronen beteiligt, die an der Fermi-Kante liegen, denn der Betrag der Energieverschiebung $|\mu_B B_{\text{ext}}|$ ist sehr viel kleiner als die Fermieenergie. Abbildung 2.2 b) zeigt den Endzustand dieses Prozesses. Für die paramagnetische Suszeptibilität findet man:

$$\chi_{\text{para}} = n_e \frac{3\mu_0 \mu_B^2}{2k_B T_F}, \quad T_F: \text{Fermi-Temperatur der Leitungselektronen} \quad (2.14)$$

Der Pauli-Paramagnetismus ist praktisch temperaturunabhängig.

Betrachtet man freie Elektronen, so macht die magnetische Suszeptibilität des Landauschen Diamagnetismus betragsmäßig genau ein Drittel der paramagnetischen Suszeptibilität aus. In der Summe erhält man damit:

$$\chi_e = \frac{2}{3} \chi_{\text{para}} = n_e \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_F} \quad (2.15)$$

Bei Leitungselektronen in Festkörpern entstehen davon abweichende Verhältnisse vom paramagnetischen zum diamagnetischen Anteil der Suszeptibilität durch die von der wahren Masse abweichende effektive Masse der Leitungselektronen.

Dem Paramagnetismus der Leitungselektronen steht der Diamagnetismus gegenüber, der von Atomrümpfen mit abgeschlossenen Schalen herrührt. Beide Anteile liefern einen in etwa der gleichen Größenordnung liegenden Beitrag zur Suszeptibilität des Kristalls. Metalle können daher insgesamt sowohl paramagnetisch wie auch diamagnetisch sein. So sind die Alkalimetalle mit Ausnahme von Cäsium paramagnetisch, die Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold jedoch sind diamagnetisch.

Eine Besonderheit von ferromagnetischen Stoffen liegt im Auftreten einer spontanen Magnetisierung auch ohne äußeres Feld, zumindest unterhalb einer kritischen Temperatur. Dazu muss eine Wechselwirkung existieren, die eine starke Richtwirkung auf die magnetischen Momente der Gitteratome hat. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen ist dafür zu schwach. Als Ursache der spontanen Magnetisierung fand man die Austauschwechselwirkung, die elektrostatischer Natur ist. Sie entsteht durch Überlappung der Elektronenhüllen der Gitteratome. Das Pauli-Prinzip hat zur Konsequenz, dass die Eigenfunktion des gesamten Teilchensystems bezogen auf die Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrisch ist. Bei symmetrischer Ortsfunktion muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein und umgekehrt. Da die Elektronenverteilung sich bei symmetrischer und antisymmetrischen Ortsfunktion unterscheidet, hängt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie von der Spinorientierung ab.

Die Energie der Austausch-Wechselwirkung zweier Gitteratome beträgt nach Heisenberg und Dirac:

$$E = -2A \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.16)$$

\mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 sind die Spinvektoren der beiden Teilchen und A das Austauschintegral, welches aus dem Überlapp der Elektronenhüllen der beiden Gitteratome berechnet wird. Bei ferromagnetischer Spinstruktur mit paralleler Spinausrichtung ergibt sich ein positives Austauschintegral, negatives A bei antiferromagnetischer Struktur.

Die spontane Magnetisierung ferromagnetischer Stoffe ist stark von der Temperatur abhängig und verschwindet bei der ferromagnetischen Curie-Temperatur T_C , darüber wird der Stoff dann paramagnetisch. Im paramagnetischen Bereich für Temperaturen weit oberhalb von T_C gilt dabei das Curie-Weiss-Gesetz für die magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.17)$$

C: Curie-Konstante

Θ : paramagnetische Curie-Temperatur, mit $\Theta > T_C$.

Je nach Temperaturbereich finden verschiedene Modelle für die Magnetisierung eines ferromagnetischen Stoffes Anwendung.

Für hohe Temperaturen in der Nähe der Curie-Temperatur ist dies die Molekularfeldnäherung. Der Ansatz ist ein ähnlicher wie bei der Behandlung des Paramagnetismus, wobei im Inneren des Festkörpers ein effektives Magnetfeld angenommen wird, das sich aus dem äußeren Feld und dem so genannten Molekularfeld \mathbf{B}_{Ex} zusammensetzt. Das Molekularfeld beinhaltet den Einfluss der Austausch-Wechselwirkung und wird hier näherungsweise als proportional zur Magnetisierung angenommen [Kit93]:

$$\mathbf{B}_{\text{Ex}} = \lambda \cdot \mathbf{M} \quad (2.18)$$

Das Temperaturverhalten entspricht dabei dem Curie-Weiss-Gesetz, wenn ferromagnetische und paramagnetische Curie-Temperatur gleichgesetzt werden.

Auch unterhalb der Curie-Temperatur kann die Molekularfeldnäherung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von ferromagnetischen Stoffen verwendet werden. Geht man aus von den Besetzungswahrscheinlichkeiten für ein 2-Niveau-Spinsystem mit den magnetischen Momenten $\pm\mu$ parallel oder antiparallel zu einem äußeren Magnetfeld der Flussdichte B im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T , so findet man für die Magnetisierung M [Kit93]:

$$M = N \cdot \mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

Dabei ist N die Anzahldichte der Teilchen. Setzt man B nun unter Vernachlässigung des äußeren Feldes mit dem Molekularfeld gleich, so führt dies zu [Kit93]:

$$M = N \cdot \mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu \lambda M}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

Diese Gleichung hat für Temperaturen zwischen 0 und der Curie-Temperatur T_C Lösungen mit nicht verschwindender Magnetisierung M .

Dieses einfache Modellbild liefert einen Verlauf von $M(T)$, wie er sich qualitativ ähnlich auch experimentell für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung ferromagnetischer Materialien ergibt. In Abbildung 2.3 sind der Kurvenverlauf für Nickel und der theoretische Verlauf aus der Molekularfeldnäherung verglichen. Dabei wurde die reduzierte Sättigungsmagnetisierung $M_s(T)/M_s(0)$ gegen die reduzierte Temperatur T/T_C aufgetragen.

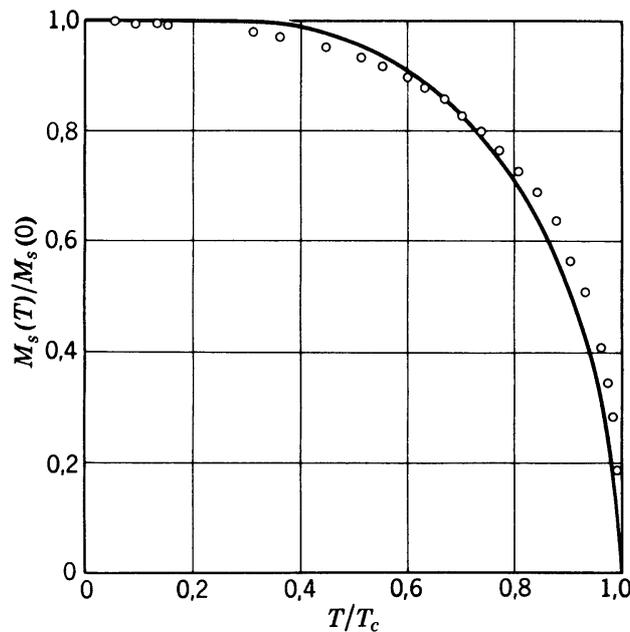


Abbildung 2.3 Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur aus der Molekularfeldnäherung (durchgezogene Linie) und experimentelle Daten für Nickel von Weiß und Forrer (offene Kreise) [Kit93]

Bei niedrigen Temperaturen verwendet man die Spinwellentheorie, welche die Anregung des Systems durch Prozesse beschreibt, bei denen sich die Anregungsenergie auf das gesamte Spinsystem verteilt. Die Bewegungsabläufe benachbarter Spins sind dabei miteinander gekoppelt, es bilden sich Spinwellen. Diese können mathematisch ähnlich wie Gitterschwingungen beschrieben werden. Die Energie der Spinwellen ist ebenfalls in so genannten Magnonen gequantelt, die der Bose-Statistik unterliegen. Durch Anregung eines Magnons verringert sich unabhängig von seiner Energie $h\nu$ der Gesamtspin des Systems um $h/2\pi$. Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung des Systems ergibt sich aus der Anzahl der bei einer gegebenen Temperatur angeregten Magnonen. Man erhält so das Blochsche $T^{3/2}$ -Gesetz, welches bei tiefen Temperaturen eine bessere Beschreibung des Temperaturverlaufs der spontanen Magnetisierung liefert.

Bei Temperaturen deutlich unterhalb von T_C sind in einem Ferromagneten die magnetischen Momente praktisch alle ausgerichtet. Trotzdem liegt die Magnetisierung

des gesamten Körpers üblicherweise deutlich unter seiner Sättigungsmagnetisierung. Dies ist auf die Ausbildung vieler kleiner Bezirke, so genannter Domänen, zurückzuführen. Diese sind zwar in sich einheitlich magnetisiert, ihre Momente können sich aber aufgrund ihrer Anordnung zumindest teilweise kompensieren.

Durch die Ausbildung von Domänenstrukturen kann das System seine Gesamtenergie verringern. Berücksichtigt werden müssen dabei die magnetische Feldenergie außerhalb des Kristalls, die durch Domänenbildung verringert wird und andererseits die Wandenergie, die zum Aufbau der Wände gegen die Austauschkräfte aufgebracht werden muss. Die Entstehung einer energetisch günstigen Domänenstruktur wird schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt.

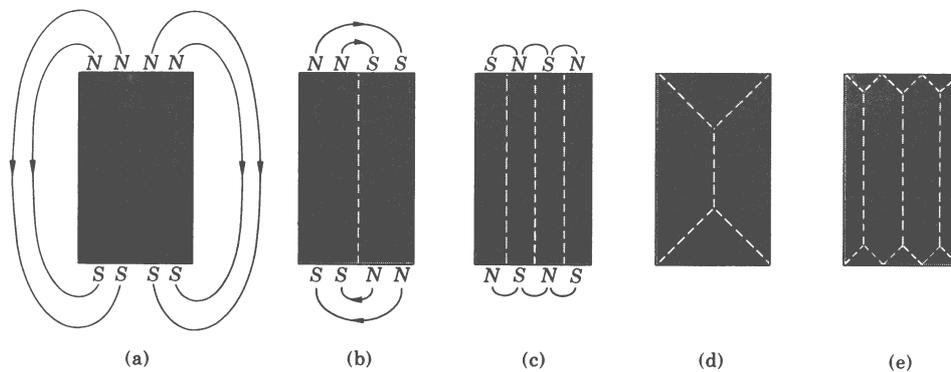


Abbildung 2.4 Entstehung einer Domänenstruktur [Kit93]

An einer Domänenwand erfolgt dabei kein sprunghafter Übergang von einer Magnetisierungsrichtung zur anderen. Es handelt sich eher um eine Übergangsschicht mit allmählichem Richtungswechsel der Spins. Diese so genannten Bloch-Wände erstrecken sich über eine große Zahl von Gitterebenen, bei Eisen sind es etwa 300 [Kit93].

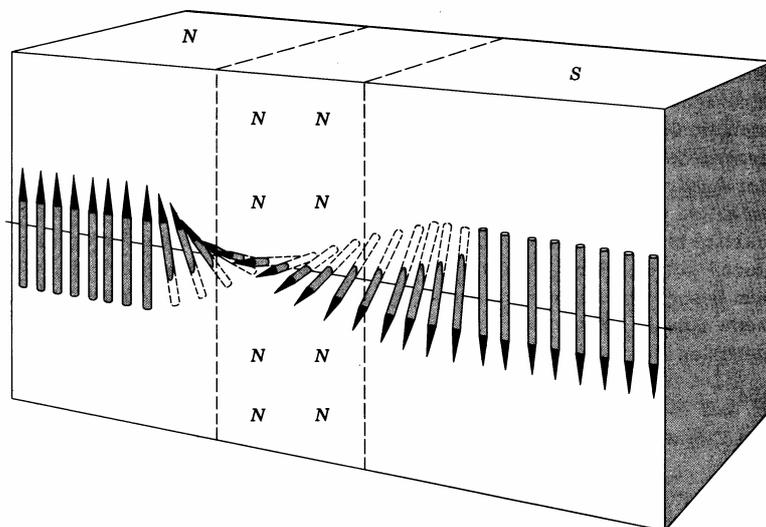


Abbildung 2.5 schematische Darstellung einer Blochwand [Kit93]

Die Magnetisierung innerhalb einer Domäne hat definierte Vorzugsrichtungen, bei bcc-bulk-Eisen sind dies die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Diese ergeben sich durch den Einfluss des elektrostatischen Feldes der Nachbaratome auf der Bahnbewegung der Elektronen. Die Spin-Bahn-Kopplung ist bei Elementen der Eisenreihe zwar schwach, reicht aber aus, um die Spinausrichtung zu beeinflussen. Werden die magnetischen Momente durch ein äußeres Feld in eine ungünstige Richtung gezwungen, so muss dabei die so genannte Anisotropieenergie aufgewandt werden.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Unter dem Begriff der Photoelektronenspektroskopie (PES) werden experimentelle Verfahren zusammengefasst, bei denen durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung Elektronen aus einer Probe herausgelöst werden.

Dabei erhalten die von der Probe emittierten Elektronen eine kinetische Energie, die in erster Näherung (Einteilchenanregung) vom Energiesatz bestimmt ist.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi \quad (2.21)$$

E_{b} ist die Bindungsenergie des angeregten Zustandes, bezogen auf das Fermi-niveau E_{F} . Da Probe und Energieanalysator meist geerdet sind, wird E_{F} so zum experimentell direkt zugänglichen Energienullpunkt.

Φ ist die Austrittsarbeit, die ein Elektron überwinden muss, um den Festkörper zu verlassen, $h\nu$ die Energie des anregenden Photons.

Eine Einteilungsmöglichkeit der PES in verschiedene Teilgebiete ergibt sich aus der Größe der Anregungsenergie, wie in Bild 2.6 dargestellt.

Bei einer Photonenenergie zwischen etwa 3eV bis 7eV spricht man von Schwellenphotoemission. Bei Metallen kann mit solch einer Anregung gerade die Schwelle der Austrittsarbeit überwunden werden.

Bei Anregungsenergien im Bereich zwischen 10eV und 100eV spricht man von UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy), bei noch höheren Energien von XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy). Je nach Untersuchungsgegenstand ist auch die Polarisation der elektromagnetischen Strahlung von Bedeutung.

Die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie wurden durch die Entdeckung des lichtelektrischen Effektes durch Hertz im Jahre 1887 und Einsteins spätere Erklärung durch die Quanteneigenschaft des Lichtes geschaffen. Es dauerte allerdings noch bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts, bevor PES als experimentelle Untersuchungsmethode eine größere Bedeutung erlangte.

Im Bereich der UPS ergaben sich Fortschritte insbesondere durch Nutzung von Synchrotronstrahlungsquellen, sowohl wegen der hohen Intensitäten als auch wegen der Möglichkeit, die Anregungsenergie kontinuierlich von UV- bis harter Röntgenstrahlung zu variieren. In Verbindung mit winkelaufgelöster Detektion der Photoelektronen wurde so die Vermessung der kompletten Bandstruktur von Festkörpern möglich.

Zugriff auf die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern kann man durch Spinanalyse der Photoelektronen erhalten. Wegen der niedrigen Effizienz der Spindetektion, die eine um Größenordnungen verlängerte Messzeit erfordert, war auch hierfür die Entwicklung von Synchrotronstrahlungsquellen von wesentlicher Bedeutung.

Die unterschiedlichen möglichen Polarisationszustände der Synchrotronstrahlung, linear polarisiert in der Umlaufebene der Elektronen, zirkular polarisiert oberhalb oder unterhalb dieser Ebene, lassen sich über den später noch diskutierten magnetischen Dichroismus ebenfalls zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Proben ausnutzen.

2.2.1 Theoretische Beschreibung der Rumpfniveau-Photoemission

Zur einfacheren Modellierung zerlegt man den Photoemissionsprozess häufig in drei Teilprozesse, die dann als voneinander unabhängig abgehandelt werden:

1. Anregung eines Elektrons aus einem Anfangs- in einen Endzustand innerhalb des Kristalls durch ein Photon.
2. Diffusion des angeregten Elektrons zur Oberfläche, dabei können sowohl elastische wie auch inelastische Streuprozesse auftreten.
3. Austritt des Elektrons durch die Oberfläche ins Vakuum. Der Impuls des Elektrons parallel zur Oberfläche bleibt dabei erhalten, die senkrechte Komponente ändert sich durch den Potentialsprung an der Kristalloberfläche.

Beim Anregungsprozess im Kristall beinhaltet der durch die Wellenfunktion $|\Psi_i\rangle$ beschriebene Anfangszustand ein kernnahes Elektron, der Endzustand $|\Psi_f(\mathbf{k})\rangle$ das entstandene Loch sowie das erzeugte Photoelektron mit dem Wellenvektor \mathbf{k} . Die anregende elektromagnetische Strahlung wird durch ihr Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ beschrieben. Ihr Einfluss auf das System kann mit quantenmechanischer Störungsrechnung behandelt werden. Der gestörte Hamiltonoperator ergibt sich als

$$H' = \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}), \text{ mit dem Impulsoperator } \mathbf{p} = -i\hbar\nabla \quad (2.22)$$

Es ist immer möglich, \mathbf{A} so zu wählen, dass $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ und damit $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = 0$. Dann lässt sich H' vereinfachen zu:

$$H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.23)$$

Schreibt man das Vektorpotential als $\mathbf{A} = \hat{\boldsymbol{\epsilon}} A_0 e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ so erhält man

$$H' = \frac{e}{mc} A_0 e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{p} \quad (2.24)$$

Die Photoelektronenintensität ergibt sich aus der Übergangsrate $R_{i \rightarrow f}$ zwischen dem Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ und dem Endzustand $|\Psi_f(\mathbf{k})\rangle$. Fermis goldene Regel liefert:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \rho(E) , \text{ mit } \rho \propto \sqrt{E} \quad \text{Zustandsdichte der Photoelektronen}$$

$$|M_{if}|^2 = \left| \langle \Psi_f(\mathbf{k}) | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \hbar^2 A_0^2 \left| \langle \Psi_f(\mathbf{k}) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \nabla | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.25)$$

Für ein lokalisiertes Rumpfelektron ist die räumliche Ausdehnung des Bereichs größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den hier relevanten Anregungsenergien deutlich kleiner als die Wellenlänge der anregenden Strahlung. Daher ist die Dipolnäherung $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ zulässig und man erhält für die Matrixelemente M_{if} :

$$M_{if} = C \langle \Psi_f(\mathbf{k}) | \hat{\boldsymbol{\epsilon}} \cdot \mathbf{r} | \Psi_i \rangle \quad (2.26)$$

C besteht dabei aus A_0 und Naturkonstanten. $|\Psi_i\rangle$ ist der Grundzustand des N -Elektronensystems vor der Anregung. Wenn der Einfluss der Festkörpereigenschaften auf den Anfangszustand schwach ist, kann dieser in Einteilchen-Näherung mit einer Ein-Teilchen-Wellenfunktion des Rumpfniveaus beschrieben werden.

Der Endzustand $|\Psi_f(\mathbf{k})\rangle$ muss im Allgemeinen auch durch eine N -Teilchen-Wellenfunktion beschrieben werden. Allerdings ist die Kopplung zwischen dem ausgehenden Photoelektron und dem zurückbleibenden $(N-1)$ -Elektronensystem vernachlässigbar schwach, so das $|\Psi_f(\mathbf{k})\rangle$ in zwei Teile zerfällt [Men97]:

$$|\Psi_f(\mathbf{k})\rangle = |\Psi_f^+(N-1); \phi_f(\mathbf{k})\rangle \quad (2.27)$$

Dabei ist $|\Psi_f^+(N-1)\rangle$ der Vielteilchen-Eigenzustand des Systems mit Rumpfloch und $|\phi_f(\mathbf{k})\rangle$ die Einelektronen-Wellenfunktion des Photoelektrons. Beide Teile können Ursache für jeweils verschiedene Endzustandseffekte sein.

Die mit $|\Psi_f^+(N-1)\rangle$ verbundenen Effekte beruhen auf den Vielteilchen-Eigenschaften des Systems und entstehen durch die Reaktion der verbliebenen $(N-1)$ Elektronen auf die Schaffung eines unbesetzten Rumpfelektronen-Zustands. Die Valenzelektronen erfahren eine anziehende Wechselwirkung durch den entstandenen Lochzustand. Die Energie des Endzustandes hängt von der Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen den Valenzelektronen und dem Loch ab.

Hieraus resultieren Multiplettaufspaltung und Satellitenstrukturen in den Photoemissionsspektren.

Der mit $|\phi_f(\mathbf{k})\rangle$ verbundene Effekt entsteht durch Beugung des emittierten Photoelektrons am Gitter auf dem Weg aus dem Kristall. Dies verursacht Modulationen der Photoelektronenintensität in Abhängigkeit von Energie und Emissionswinkel. Das Verhalten kann im Rahmen der Ein-Elektronen-Näherung beschrieben werden. Bezeichnet man die ungestreute Photoelektronen-Welle in Richtung von \mathbf{k} mit $|\phi_0(\mathbf{k})\rangle$ und die durch Einfachstreuung aus $|\phi_0(\mathbf{k})\rangle$ am Atom j entstehende Welle mit $|\phi_j(\mathbf{k})\rangle$, dann ergibt sich die Gesamt-Wellenfunktion $|\phi_f(\mathbf{k})\rangle$ aus der Überlagerung der direkten Welle mit allen durch Einfachstreuung entstandenen Wellen:

$$|\phi_f(\mathbf{k})\rangle = |\phi_0(\mathbf{k})\rangle + \sum_j |\phi_j(\mathbf{k})\rangle \quad (2.28)$$

Es ließen sich auch noch Mehrfach-Streuprozesse berücksichtigen, für ein grundlegendes Verständnis des Phänomens ist die Betrachtung von Einfach-Streuprozessen jedoch ausreichend. Beschränkt man sich auf den Näherungsfall der Streuung ebener Wellen, so kann man den Streuprozess mit dem komplexen Streufaktor $f(\theta)$ beschreiben.

$$f(\theta) = |f(\theta)| e^{i\delta(\theta)} \quad (2.29)$$

θ ist der betrachtete Streuwinkel, $|f(\theta)|$ liefert die Stärke der gestreuten Welle, $\delta(\theta)$ die Phasenverschiebung durch den Streuprozess. $f(\theta)$ kann unter Annahme einer ankommenden ebenen Welle aus den Phasenverschiebungen δ_l der Partialwellen berechnet werden.

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) \quad (2.30)$$

Dabei ist k der Betrag des Photoelektronen-Wellenvektors, P_l sind Legendre-Polynome. Für Elektronenenergien von einigen 100eV und darüber findet man, dass $f(\theta)$ sein mit Abstand stärkstes Maximum um $\theta=0$ hat, also verstärkt Vorwärtsstreuung auftritt. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer Fokussierung der Photoelektronen in Vorwärtsrichtung.

Bei einer genaueren quantitativen Analyse muss man allerdings berücksichtigen, dass es sich eher um Kugelwellen als um ebene Wellen handelt.

2.3 Magnetischer Dichroismus

In seiner ursprünglichen Bedeutung („Zweifarbigkeit“) wurde der Begriff des Dichroismus zur Beschreibung eines optischen Phänomens verwendet. Es handelt sich dabei um einen Effekt, der in anisotropen Medien auftritt, wenn die Absorption von der Orientierung des Polarisationsvektors des einfallenden Lichtes abhängt. Bei Einstrahlung von linear polarisiertem polychromatischem Licht in das Medium entsteht die Zweifarbigkeit durch Unterschiede in der Dispersion für verschiedene Polarisationszustände des Lichtes. Diese Art von Dichroismus wurde bereits 1848 von L. Pasteur [Pas48] beschrieben.

Später wurde der Begriff auch auf die Photoabsorption und –emission an magnetischen Materialien angewendet. Wenn sich bei einer Probe Photoemission oder Absorption in Abhängigkeit von deren Magnetisierungsrichtung oder vom Polarisationszustand des Anregungslichtes verändern, so spricht man von magnetischem Dichroismus.

Experimentelle Nachweise für magnetischen Dichroismus bei Anregung von Rumpfniveau-Elektronen wurden erstmals 1986 durch Absorptionsexperimente mit linear polarisierter Röntgenstrahlung an TbIG [vdL86] und 1987 mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung an einer magnetisierten Eisenfolie [Schü87] erbracht. In Abhängigkeit von Art der Anregung und notwendiger Messgeometrie unterscheidet man verschiedene Arten von magnetischem Dichroismus.

2.3.1 Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)

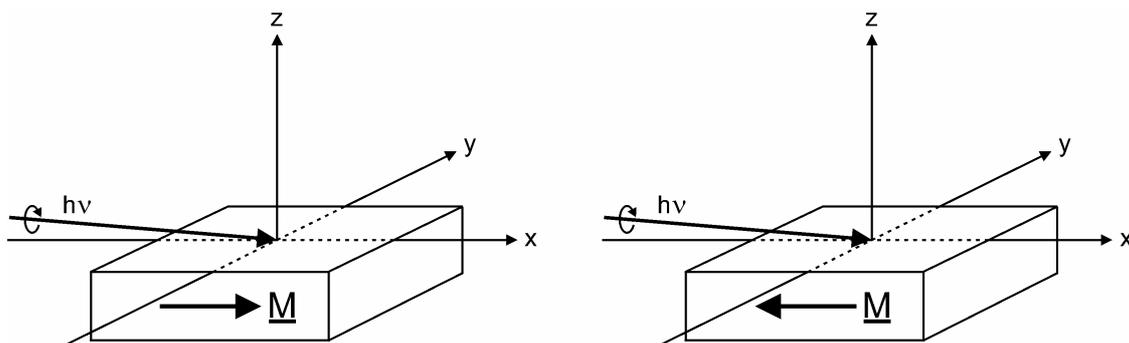


Abbildung 2.8 Geometrie zur Messung des MCD in total-yield-Photoemission

Zur Messung des magnetischen Zirkulardichroismus gibt es zwei mögliche Geometrien:

- bei Magnetisierung in der Probenebene wählt man streifenden Lichteinfall (Abb. 2.8)
- bei Magnetisierung senkrecht zur Probenebene wählt man senkrechten Lichteinfall.

Die Anregung erfolgt mit links- bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht, eine Umkehr der Lichthelizität ist äquivalent zur Umkehr der Magnetisierungsrichtung. Der MCD kann experimentell über die Messung des Probenstromes nachgewiesen werden, da

dieser dem winkelintegrierten Photostrom entspricht und damit proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Dieser unterscheidet sich für parallele und antiparallele Ausrichtung der Probenmagnetisierung bezogen auf die Einfallrichtung des anregenden Lichtes.

Zur Erklärung des MCD [Schü90] wird die Absorption eines rechtszirkular polarisierten Photons vom $2p_{1/2}$ -Niveau eines in Lichtausbreitungsrichtung orientierten 3d-Ferromagneten betrachtet. Das Valenzband (d-Band) ist auf Grund der Austauschwechselwirkung in ein spin-up-Band und ein spin-down-Band unterteilt. Diese sind um die Austauschspaltung ΔE gegeneinander verschoben, wobei das spin-down-Band energetisch höher liegt und somit schwächer bevölkert ist.

Bei Anregung mit rechtszirkular polarisiertem Licht werden nun spin-down-Elektronen aus dem $2p_{1/2}$ -Niveau in unbesetzte Zustände des spin-down-Bandes oberhalb von E_F angehoben. Linkszirkular polarisiertes Licht dagegen bewirkt eine Anregung von spin-up-Elektronen in unbesetzte Zustände des spin-up-Bandes. Entsprechend Fermis goldener Regel ist der Absorptionskoeffizient für rechtszirkular polarisiertes Licht größer als für linkszirkular polarisiertes, da das spin-down-Band mehr freie Zustände aufweist.

Der MCD lässt sich auch in Photoemissionsexperimenten nachweisen, erstmals von Baumgarten et al. [Bau90], und theoretisch beschreiben [Ebe91, vdL95].

2.3.2 Magnetischer Lineardichroismus (MLD)

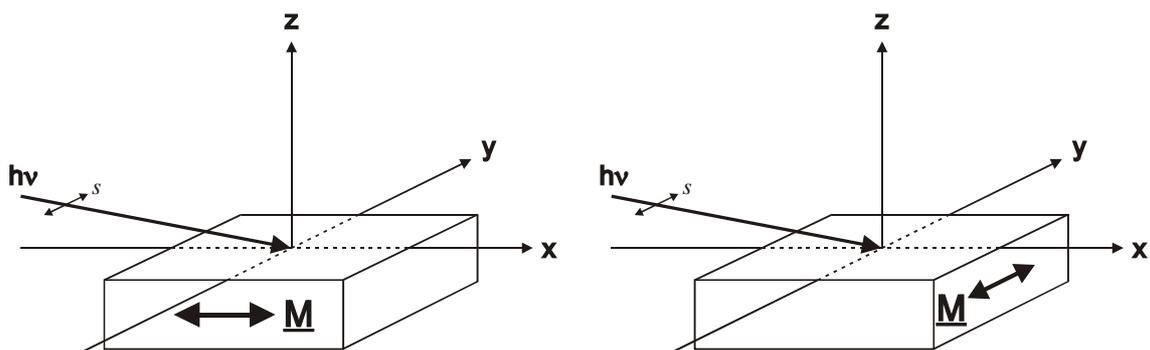


Abbildung 2.9 Geometrie zur Messung des MLD

Auch bei Anregung mit linear polarisiertem Licht tritt Dichroismus auf. Der Absorptionskoeffizient hängt im Falle des magnetischen Lineardichroismus von der Lage der Magnetisierungsrichtung, bezogen auf die Richtung des elektrischen Feldvektors des einfallenden Lichtes, ab. Bei Magnetisierung senkrecht oder parallel zum Feldvektor unterscheidet sich dabei die Absorption, das Vorzeichen der Magnetisierung hat keinen Einfluss. In Bild 2.9 ist dies durch beidseitig gefeilte

Magnetisierungsvektoren angedeutet. Die Anregung kann sowohl mit s-polarisiertem Licht, wie in Bild 2.8 gezeigt, als auch mit p-polarisiertem Licht erfolgen. Der MLD kann, wie auch der MCD, in winkelintegrierender Messung nachgewiesen werden.

2.3.3 Magnetischer Lineardichroismus in der Winkelverteilung von Photoelektronen (MLDAD)

Beim magnetischen Lineardichroismus in der Winkelverteilung von Photoelektronen (**M**agnetic **L**inear **D**ichroism in **A**ngular **D**istribution, MLDAD) hängt die Linienform in den winkelaufgelösten Photoemissionsspektren bei Anregung mit p-polarisiertem Licht vom Vorzeichen der Magnetisierung **M** ab. Zur Beobachtung des MLDAD ist eine Magnetisierungskomponente notwendig, die senkrecht zu derjenigen Ebene liegt, die von den Vektoren der Lichteinfallrichtung und der Ausfallsrichtung der detektierten Photoelektronen **k** aufgespannt wird.

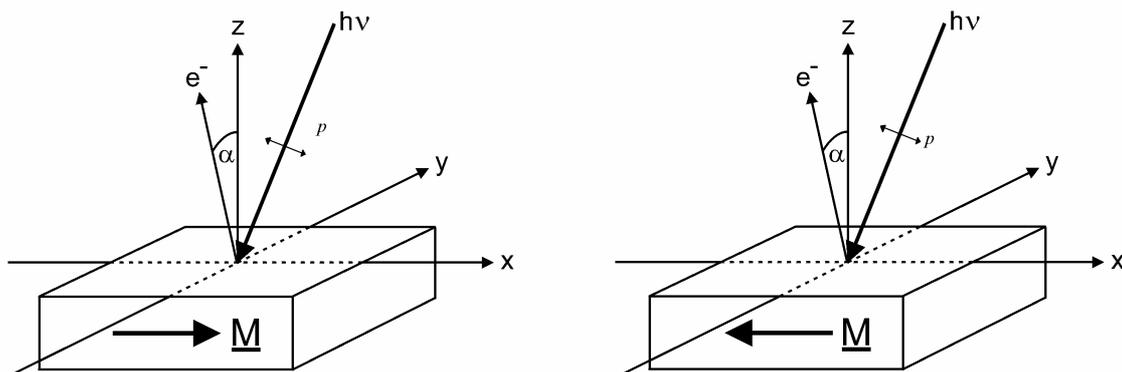


Abbildung 2.10 Geometrie zur Messung des MLDAD

Interessant am MLDAD ist, dass er sich auch bei Anregung durch unpolarisierte Röntgenstrahlung ausnutzen lässt, so dass eine übliche Laborröntgenröhre als Quelle ausreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich unpolarisiertes Licht als inkohärente Überlagerung von s- und p-polarisiertem Licht auffassen lässt, wobei die s-polarisierte Komponente keinen Einfluß auf den MLDAD hat und lediglich den magnetischen Kontrast verringert.

Ausgehend von einatomaren Modellen [vdL94], [Tho94] ergibt sich für den MLDAD eine Richtungsabhängigkeit der Intensitätsdifferenz zwischen den beiden antiparallelen Magnetisierungsrichtungen der folgenden Form:

$$I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow} \propto |\mathbf{M} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E})| \propto \sin(2\theta) \quad (2.31)$$

$I_{M\uparrow}$ ist hierbei die Photoelektronenintensität bei Magnetisierung in $-x$ -Richtung, $I_{M\downarrow}$ entsprechend die Intensität für $+x$ -Richtung, **M** die Magnetisierung, **k** der Wellenvektor

der Photoelektronen und \mathbf{E} der elektrische Feldvektor des Anregungslichtes. Der zwischen \mathbf{k} und \mathbf{E} eingeschlossene Winkel wird mit θ bezeichnet.

Um Messungen unterschiedlicher absoluter Intensität vergleichen zu können, geht man von der Intensitätsdifferenz zur Asymmetrie A über:

$$A = \frac{I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow}}{I_{M\uparrow} + I_{M\downarrow}} \quad A' = \frac{I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow}}{\max(I_{M\uparrow} + I_{M\downarrow})} \quad (2.32)$$

Der bei Photoemissionsspektren üblicherweise vorgenommene Untergrundabzug führt für einige Energien zu verschwindenden Intensitäten und damit zu einem verschwindenden Nenner in der Asymmetrieberechnung. Man verwendet dann normierte Differenzen A' zum Vergleich der Messungen, bei denen durch das Maximum der Summenintensität geteilt wird. Liegen die untersuchten Strukturen des Dichroismus in der Nähe der Intensitätsmaxima der Spektren, so können A und A' als näherungsweise gleich angesehen werden. Strukturen in Bereichen niedriger Intensität werden in der normierten Differenz unter Umständen stark unterdrückt.

Bei konstant gehaltenem Winkel α zwischen \mathbf{k} und der Probennormalen konnte dieser Zusammenhang (2.31) experimentell bestätigt werden [Kuc95]. Bei einer anderen Messanordnung wurden bei festgehaltener Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} gleichzeitig θ und α verändert [Hil95]. In diesem Fall war die $\sin(2\theta)$ -Abhängigkeit des Dichroismus jedoch von einer Feinstruktur überlagert, die auf Photoelektronen-Beugungseffekte zurückgeführt wird. Photoelektronenbeugung (PED) entsteht durch Streuung der emittierten Elektronen an den umgebenden Gitteratomen des Probenkristalls und kann daher von einatomaren Modellen nicht erfasst werden.

Bei der für diese Arbeit verwendeten Messapparatur werden der Winkel zwischen \mathbf{k} und \mathbf{E} , sowie die Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} festgehalten. Der entsprechende Term aus Formel 2.31 wird damit zu einer Konstanten. Durch Drehung der Probe um die x -Achse und damit um die Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} wird nur der Winkel α zwischen \mathbf{k} und der Probennormalen verändert. Dies erlaubt bei winkelaufgelösten Messungen auch die Untersuchung des Einflusses der Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus.

Messungen an dünnen Eisenschichten auf Silbersubstrat [Fan96a, Sche95] zeigten eine deutliche links-rechts-Asymmetrie des Dichroismus, bezogen auf niedrig indizierte Kristallrichtungen, sowie ein Vorzeichenwechsel der (normierten) Intensitätsdifferenz von der nieder- zur höherenergetischen Flanke des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks. Bei einer 3D-Auftragung der normierten Intensitätsdifferenz gegen Emissionswinkel und Bindungsenergie führt dies zu einem charakteristischen schachbrettartigen Muster um die durch Photoelektronenbeugung verursachten Intensitätspeaks.

Das Zustandekommen eines solchen Musters wird in Abschnitt 2.6 genauer diskutiert, qualitativ kann es bereits mit einem zweiatomigen Modellbild (ein Emitter, ein Streuatom) erklärt werden [Fan96b]. In einem erweiterten Modell [Sche98], werden durch Verwendung eines größeren Atom-Clusters als Grundlage der Modellrechnungen auch Mehrfachstreuprozesse berücksichtigt. Dadurch wird über den gesamten gemessenen Energie- und Winkelbereich sowohl für die Intensitäts- als auch die Asymmetrieverteilung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht.

2.4 Theorie der Photoemission von Eisen 2p-Rumpfniveaus

Zur Beschreibung der Photoemission aus Eisen-Rumpfniveaus wird hier ein von J.G. Menchero entwickeltes Modell [Men97] vorgestellt. Da beim Eisen in diesem Zusammenhang Vielteilcheneinflüsse keine wesentliche Rolle spielen, kann die Ein-Elektronen-Näherung verwendet werden. Nicht berücksichtigt werden außerdem Einflüsse, die sich aus der Streuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen ergeben, dies erfolgt in Abschnitt 2.6.

Behandelt wird ein polarisiertes Atom, dessen Zugehörigkeit zu einem magnetischen Festkörper nur durch eine Austausch-Aufspaltung seiner Energieniveaus berücksichtigt wird. Die Anregung erfolgt mit frei wählbarer Polarisation und Einfallrichtung.

Zunächst wird der Dipoloperator T_e in eine Form gebracht, die zur Beschreibung möglichst allgemeiner Geometrien und Polarisationszustände geeignet ist. In kartesischer Darstellung gilt:

$$T_e = \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = x\varepsilon_x + y\varepsilon_y + z\varepsilon_z, \text{ mit} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}} = r \left[\left(\frac{x}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_x + \left(\frac{y}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_y + \left(\frac{z}{r} \right) \hat{\mathbf{e}}_z \right] \text{ als Elektronen- Ortsvektor,} \quad (2.34)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_x \hat{\mathbf{e}}_x + \varepsilon_y \hat{\mathbf{e}}_y + \varepsilon_z \hat{\mathbf{e}}_z \text{ als elektr. Polarisation mit komplexen } \varepsilon_i \quad (2.35)$$

Zum Übergang in die Darstellung mit den Basisvektoren der zirkularen Polarisation

$$\hat{\mathbf{e}}_+ = \frac{\hat{\mathbf{e}}_x + i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}}, \quad \hat{\mathbf{e}}_- = \frac{\hat{\mathbf{e}}_x - i\hat{\mathbf{e}}_y}{\sqrt{2}} \quad (2.36)$$

verwendet man die Relationen

$$\frac{x}{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(\frac{Y_1^{-1} - Y_1^1}{\sqrt{2}} \right), \quad \frac{y}{r} = i \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left(\frac{Y_1^1 + Y_1^{-1}}{\sqrt{2}} \right), \quad \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \quad (2.37)$$

und erhält damit für den Einheitsvektor der Elektronenkoordinaten

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{r}} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\left(\frac{Y_1^{-1} - Y_1^1}{\sqrt{2}} \right) \hat{\mathbf{e}}_x + i \left(\frac{Y_1^1 + Y_1^{-1}}{\sqrt{2}} \right) \hat{\mathbf{e}}_y + Y_1^0 \hat{\mathbf{e}}_z \right] \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (Y_1^{-1} \hat{\mathbf{e}}_+ - Y_1^1 \hat{\mathbf{e}}_- + Y_1^0 \hat{\mathbf{e}}_z)\end{aligned}\quad (2.38)$$

und den Polarisationsvektor

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_+ \hat{\mathbf{e}}_+ + \varepsilon_- \hat{\mathbf{e}}_- + \varepsilon_z \hat{\mathbf{e}}_z \quad \text{mit} \quad \varepsilon_+ = \frac{\varepsilon_x - i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \quad \text{und} \quad \varepsilon_- = \frac{\varepsilon_x + i\varepsilon_y}{\sqrt{2}} \quad (2.39)$$

Der Dipoloperator wird zu

$$\mathbf{T}_\varepsilon = \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (-Y_1^1 \varepsilon_+ + Y_1^{-1} \varepsilon_- + Y_1^0 \varepsilon_z) \quad (2.40)$$

In dieser Form wird der Dipoloperator durch drei komplexe bzw. sechs reelle Parameter beschrieben. Zwei dieser Parameter sind durch die Photonenausbreitungsrichtung definiert, die in Abbildung 2.11 durch das Winkelpaar (θ_q, ϕ_q) angegeben ist.

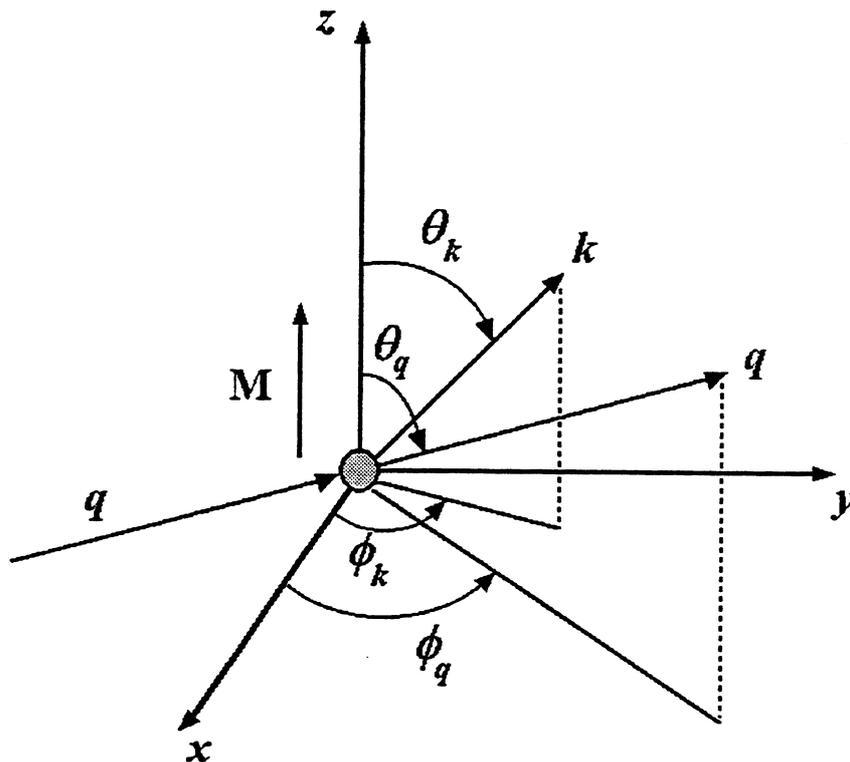


Abbildung 2.11 Photoemissionsgeometrie [Men97]

Zwei weitere ergeben sich aus Intensitäts- und Phasenverhältnis zwischen den beiden orthogonalen Komponenten des elektrischen Feldes. Für einen normierten Polarisationsvektor können diese Beziehungen in Kugelkoordinaten durch zwei Winkel (α, δ) ausgedrückt werden.

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \cos \alpha \hat{\mathbf{e}}_\theta + \sin \alpha e^{i\delta} \hat{\mathbf{e}}_\phi \quad (2.41)$$

Die übrigen zwei Parameter sind in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung. Gesucht wird jetzt eine Darstellung der Polarisationskomponenten ϵ_+ , ϵ_- , ϵ_z durch die gewünschten Parameter θ_q , ϕ_q , α , δ zur Beschreibung beliebiger Photoneneinfallrichtung und Polarisation. Der normierte Dipoloperator für diesen Fall ist

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (Y_1^{-1} \hat{\mathbf{e}}_+ - Y_1^1 \hat{\mathbf{e}}_- + Y_1^0 \hat{\mathbf{e}}_z) \cdot (\cos \alpha \hat{\mathbf{e}}_\theta + \sin \alpha e^{i\delta} \hat{\mathbf{e}}_\phi) \quad (2.42)$$

Es gilt $\hat{\mathbf{e}}_\theta = \cos \theta_q \cos \phi_q \hat{\mathbf{e}}_x + \cos \theta_q \sin \phi_q \hat{\mathbf{e}}_y - \sin \theta_q \hat{\mathbf{e}}_z$

$$\hat{\mathbf{e}}_\phi = -\sin \phi_q \hat{\mathbf{e}}_x + \cos \phi_q \hat{\mathbf{e}}_y$$

$$(\hat{\mathbf{e}}_\pm)^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_\theta = \frac{e^{\mp i\phi_q}}{\sqrt{2}} \cos \theta_q, \quad (\hat{\mathbf{e}}_\pm)^* \cdot \hat{\mathbf{e}}_\phi = \mp \frac{e^{\mp i\phi_q}}{\sqrt{2}} \cos \theta_q \quad (2.43)$$

Damit erhält man für die gesuchten ϵ_+ , ϵ_- , ϵ_z als Ergebnis

$$\epsilon_+ = \frac{e^{-i\phi_q}}{\sqrt{2}} (\cos \alpha \cos \theta_q - i \sin \alpha e^{i\delta})$$

$$\epsilon_- = \frac{e^{i\phi_q}}{\sqrt{2}} (\cos \alpha \cos \theta_q + i \sin \alpha e^{i\delta})$$

$$\epsilon_z = -\cos \alpha \sin \theta_q \quad (2.44)$$

Sei nun $|\Psi_{k\sigma}\rangle$ die Wellenfunktion des emittierten Photoelektrons mit Wellenvektor \mathbf{k} und Spin σ , sowie $|\Psi_{\text{core}}\rangle$ die Wellenfunktion des Rumpfelektrons in seinem Anfangszustand. Die Photoelektronenintensität ist dann gegeben durch

$$I_{k\sigma}^\epsilon = \left| \langle \Psi_{k\sigma} | T_\epsilon | \Psi_{\text{core}} \rangle \right|^2 \delta(E_B + E_k - \hbar\omega) \quad (2.45)$$

Dabei sind E_B die Bindungsenergie des Rumpfelektrons, E_k die kinetische Energie des Photoelektrons und $\hbar\omega$ die Photonenenergie.

Die Endzustandswellenfunktion wird durch eine Überlagerung von Kugelwellen gebildet

$$|\Psi_{k\sigma}(r, \theta, \phi)\rangle = 4\pi \sum_{lm} i^l e^{-i\delta_l} Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) Y_{lm}(\theta, \phi) f_{kl}(r) \sigma \quad (2.46)$$

mit den Phasenverschiebungen der Partialwellen δ_l und den radialen Wellenfunktionen $f_{kl}(r)$ zur kinetischen Energie $E = \hbar^2 k^2 (2m)^{-1}$. Der Übergang zur einfacheren Darstellung des Endzustandes aus ebenen Wellen ist möglich, indem alle $\delta_l=0$ gesetzt werden und mit $f_{kl}(r)=j_l(kr)$ für den Radialteil sphärische Besselfunktionen der Ordnung l verwendet werden.

Der Anfangszustand wird in einer Zerlegung nach Radialanteil $f_{nl}(r)$ und winkelabhängigem Anteil $\Phi_\sigma(\theta, \phi)$ angegeben durch:

$$|\Psi_{\text{core}}\rangle = |f_{nl}(r); \Phi_{\sigma}(\theta, \phi)\rangle \quad (2.47)$$

Der Vorgehensweise van der Laans [vdL95] folgend wird zur Bestimmung von $\Phi_{\sigma}(\theta, \phi)$ ein Hamilton-Operator verwendet, der die Spin-Bahn-Wechselwirkung und Austauschwechselwirkung beinhaltet.

$$H = \lambda \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} + \xi s_z \quad (2.48)$$

Der erste Ausdruck beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung, der zweite entspricht einem homogenen Spinfeld $H_s = \xi s_z$ entlang der z-Achse. Als Basiszustände werden $|j, m_j\rangle$ -Zustände gewählt, die aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten konstruiert werden können:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle &= \left| Y_1^1 \uparrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left| Y_1^0 \uparrow \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| Y_1^1 \downarrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left| Y_1^{-1} \uparrow \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| Y_1^0 \downarrow \right\rangle \\ \left| \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle &= \left| Y_1^{-1} \downarrow \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} \left| Y_1^0 \uparrow \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| Y_1^1 \downarrow \right\rangle \\ \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left| Y_1^{-1} \uparrow \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left| Y_1^0 \downarrow \right\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

Das Spinfeld bricht die Rotationssymmetrie des Systems, was im Hamiltonoperator H zu außerdiagonalen Elementen und zu einer Mischung der $j=3/2$ und $j=1/2$ Zustände führt. Um die Magnetisierungsachse jedoch bleibt die Rotationssymmetrie bestehen, so dass m_j als Quantenzahl erhalten bleibt.

$$H = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 3\lambda + 3\xi & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\lambda + \xi & 0 & 0 & \sqrt{8}\xi & 0 \\ 0 & 0 & 3\lambda - \xi & 0 & 0 & \sqrt{8}\xi \\ 0 & 0 & 0 & 3\lambda - 3\xi & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{8}\xi & 0 & 0 & -6\lambda - \xi & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{8}\xi & 0 & 0 & -6\lambda + \xi \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Ist der Spin-Bahn-Parameter λ wesentlich größer als der Austauschparameter ξ , was bei Emission aus einem 2p Rumpfniveau recht gut erfüllt ist, so sind die $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$ Niveaus energetisch um jeweils $+\lambda/2$ und $-\lambda$ verschoben. Dies führt zu einer Spin-Bahn-Aufspaltung von $1,5\lambda$, weiterhin gibt es eine Austauschspaltung von $\xi/3$ zwischen benachbarten m_j Unterniveaus.

Für allgemeinere Fälle muss H diagonalisiert werden, um den winkelabhängigen Anteil $\Phi_{\sigma}(\theta, \phi)$ des Anfangszustandes zu erhalten. Die zur Berechnung der Photoemissionsintensitäten aus einem allgemeinen Anfangszustand Ψ_{core} benötigten Übergangsmatrix-

elemente lassen sich berechnen, wenn die Matrixelemente für die $|j, m_j\rangle$ -Basiszustände bekannt sind. Die Ergebnisse für die drei fundamentalen Polarisationszustände der Photonen sind in Anhang A.1 angegeben.

Betrachten wir nun den magnetischen (Linear-)Dichroismus am 2p-Niveau des Eisens, wo der Grenzfall $\lambda \gg \xi$ gut erfüllt ist. Gemessen werden die Photoemissionsspektren $I_{M\uparrow}$ und $I_{M\downarrow}$ bei Umkehr der Magnetisierungsrichtung der Probe, das Differenzspektrum $I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow}$ liefert dann den Dichroismus. In diesem Fall werden die Rumpfniveaus einfach durch die $|j, m_j\rangle$ -Eigenzustände beschrieben und die Energieaufspaltung zwischen den m_j -Unterniveaus beträgt $\xi/3$. Magnetisierungsumkehr verändert hier nicht die Intensitäten der einzelnen Zustände, es werden lediglich die energetischen Positionen von $|j, m_j\rangle$ und $|j, -m_j\rangle$ vertauscht. Damit ergibt sich der magnetische Dichroismus einer betrachteten Linie als $I_{|j, m_j\rangle} - I_{|j, -m_j\rangle}$.

Anregung mit linear polarisiertem Licht kann zu einer induzierten Spinpolarisation führen, aus der sich ein winkelabhängiger Lineardichroismus ergibt. Sei der Dipoloperator gegeben durch $T_\epsilon \sim y$ und damit $\mathbf{q} \sim \hat{\mathbf{e}}_x$, $\alpha = 90^\circ$, so ergibt sich für die induzierte Spinpolarisation:

$$\begin{aligned} 2p_{3/2}: \quad I_\uparrow - I_\downarrow &= 2R_0 R_2 \sin^2 \theta_k \sin 2\phi_k \sin(\delta_0 - \delta_2) \\ 2p_{1/2}: \quad I_\uparrow - I_\downarrow &= -2R_0 R_2 \sin^2 \theta_k \sin 2\phi_k \sin(\delta_0 - \delta_2) \end{aligned} \quad (2.51)$$

Für den magnetischen Lineardichroismus findet man:

$$\begin{aligned} 2p_{3/2}: \quad I_{|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle} - I_{|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle} &= 3\Delta_{\text{MLDAD}} \\ I_{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle} - I_{|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle} &= \Delta_{\text{MLDAD}} \\ 2p_{1/2}: \quad I_{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle} - I_{|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle} &= 2\Delta_{\text{MLDAD}} \\ \text{mit} \quad \Delta_{\text{MLDAD}} &= R_0 R_2 \sin^2 \theta_k \sin 2\phi_k \sin(\delta_0 - \delta_2) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Wie schon zuvor beschrieben kann der magnetische Lineardichroismus in der Winkelverteilung auch bei Anregung mit unpolarisierter Strahlung beobachtet werden, da sich diese als inkohärente Überlagerung von s- und p-polarisierten Anteilen ergibt. Die s-Komponente erzeugt dabei keinen dichroitischen Effekt, die p-Komponente liefert den oben beschriebenen magnetischen Lineardichroismus.

Solche Messungen wurden von Fanelsa [Fan96b] für das Fe 2p Niveau an einer Fe(001)/Ag-Schicht durchgeführt und mit diesem Modell verglichen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie ein Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Spektren in Abbildung 2.12 zeigt.

Die theoretischen Spektren entstehen durch Faltung der berechneten Linien mit einer Doniach-Sunjic Linienform mit Asymmetriefaktor $\alpha=0,35$ und einer Lorentzverbreiterung von 1,2eV FWHM. Diese Parameter werden in Anhang A.2 näher erläutert. Als Spin-Bahn-Parameter wird $\lambda=8,67\text{eV}$ und als Austauschparameter $\xi=1,2\text{eV}$ verwendet. Diese Parameter wurden gewählt, um eine gute Anpassung an die Messdaten zu erhalten.

Unterschiede zu den experimentellen Daten bestehen zum einen im $2p_{3/2}$ -Peakmaximum, wo die Theorie gleiche Intensitäten für $I_{M\uparrow}$ und $I_{M\downarrow}$ vorhersagt, im Experiment jedoch eine Differenz zwischen den Intensitäten auftritt, zum anderen ist die Intensitätsdifferenz im Bereich zwischen den $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Maxima im Experiment deutlich größer als in der Theorie. Hier kommen Vielteilchen-Effekte zum tragen, die im gewählten Modellbild nicht erfasst werden.

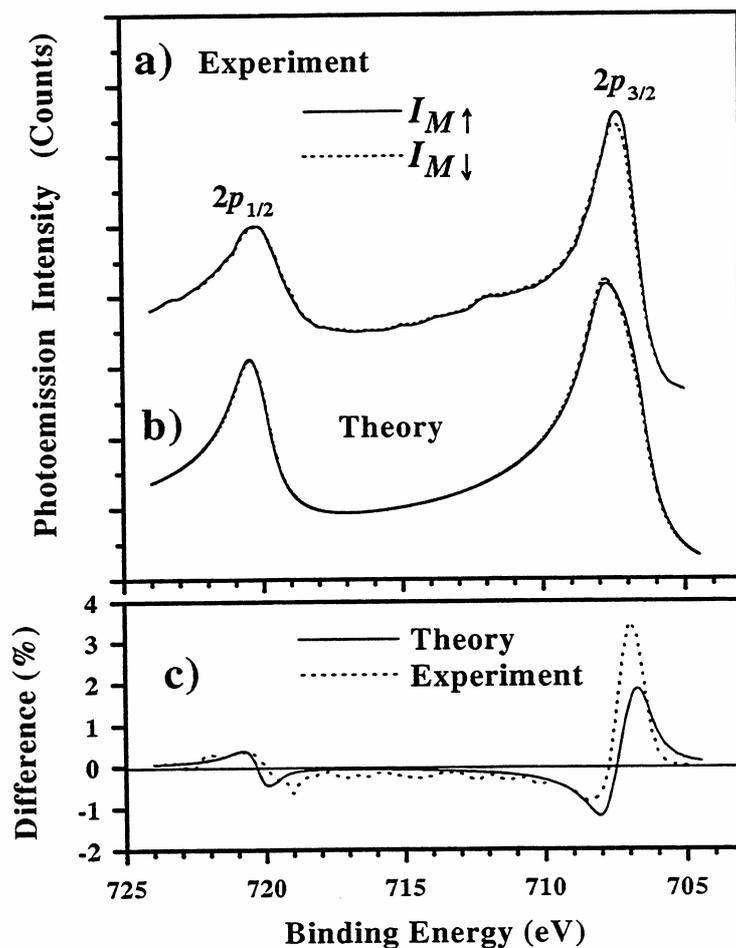


Abbildung 2.12 MLDAD an Fe(001)/Ag [Men97], [Fan96b]

2.5 Theorie der Photoemission von Nickel 2p-Rumpfniveaus

Ein Beispiel für ein System bei dem ein streng lokalisiertes Einelektronenbild ebenso versagt, wie das Einelektronenmodell mit itineranten Valenzelektronen, findet man bei der Photoemission von Nickel. Im hier interessierenden Gebiet der Rumpfniveauspektroskopie zeigt sich dies durch deutliche Satelliten bei etwa 6eV höherer Bindungsenergie als die Hauptlinien. Diese Satelliten treten auf bei Endzuständen, die ein Valenzbandloch und ein Rumpfloch am selben Gitterplatz aufweisen. Weiterhin zeigt sich bei Valenzbandphotoemission eine Beeinflussung der Bandstruktur durch Korrelationseffekte zwischen Valenzelektronen.

Das von Menchero verwendete Modell [Men97] stellt eine Erweiterung des von Victora und Falicov [Vic85a] zur Beschreibung der Valenzbandphotoemission entwickelten Modells auf die Rumpfniveauspektroskopie dar. Es verwendet eine Cluster aus vier Nickel-Atomen in tetraedrischer Anordnung unter periodischen Randbedingungen, so dass ein vollständiges fcc-Gitter erfasst wird. Jedes Atom im Cluster kann mit einem Index zwischen 1 und 4 beschrieben werden und ist von 12 nächsten Nachbarn umgeben. Lokale und Nächste-Nachbar-Effekte können somit gut in diesem Modell beschrieben werden.

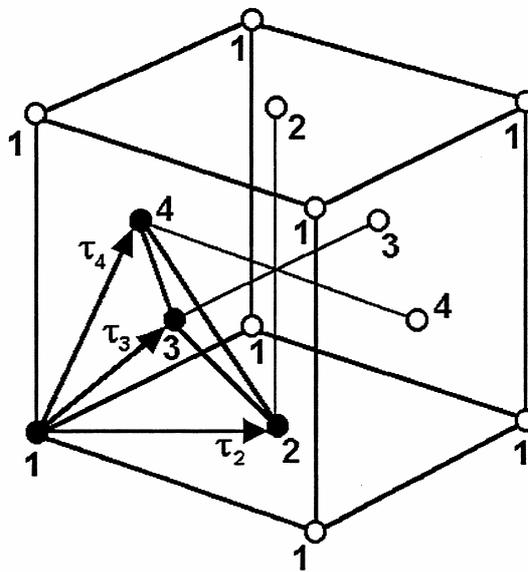


Abbildung 2.13 zur Geometrie des betrachteten Ni-Clusters [Men97]

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des betrachteten Systems liegen alle Blochzustände entweder im Zentrum Γ oder der Mitte der quadratischen Außen-Flächen X der Brillouinzone.

Ein einzelnes Nickelatom hat eine $(Ar)4s^23d^8$ Elektronenkonfiguration. Im Festkörper entwickeln sich die 3d Zustände zu einem schmalen Band, das sich mit einem breiten 4s

Band kreuzt. In dem vieratomigen Cluster können vierzig Elektronenzustände mit 3d Elektronen und acht mit 4s Elektronen besetzt werden. Die zwei 4s Zustände bei Γ liegen unter der Fermienergie E_F und sind demnach voll besetzt, die restlichen sechs 4s Zustände bei X liegen oberhalb von E_F und bleiben unbesetzt. Diese sechs Elektronen besetzten Zustände im energetisch niedriger liegenden 3d Band, so dass sich 38 3d-Elektronen beziehungsweise zwei d-Lochzustände auf die vier Plätze des Clusters verteilen.

Die 4s Elektronen sind hauptsächlich im Zusammenhang mit elektrostatischen Abschirmungsprozessen von Bedeutung. Da das 4s Band nicht spinpolarisiert ist, haben sie keinen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Systems und werden nur durch Renormierung der direkten Coulomb-Abstoßung berücksichtigt. Das Vorhandensein der 4s Elektronen macht Zustände mit zwei Löchern am selben Platz energetisch günstiger, so wie zum Beispiel $s^1d^9+s^1d^9 \rightarrow s^2d^8+s^0d^{10}$ günstiger ist als es eine Konfiguration mit zwei d-Löchern ohne das Vorhandensein der 4s Elektronen wäre.

In den Rechnungen werden 10 3d-Elektronenzustände für die Valenzzustände je Gitterplatz und 6 2p-Elektronenzustände für die Rumpfelektronen des angeregten Atoms verwendet. Wegen des fast vollständig besetzten Valenzbandes ist es günstiger, den Hamiltonoperator des Systems über die Lochzustände auszudrücken.

$$H = \sum_k E_k v_k^\oplus v_k + \lambda_c \sum_{ij} \langle p_i | \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} | p_j \rangle c_{p_i}^\oplus c_{p_j} + \frac{1}{2} \sum_{klmn} U^{klmn} c_k^\oplus c_l^\oplus c_m c_n \quad (2.53)$$

Hierin sind v_k^\oplus Erzeuger und v_k Vernichter von Valenzbandlöchern in Blochzuständen mit der Energie E_k , $c_{p_i}^\oplus$ und c_{p_j} Erzeuger und Vernichter der Rumpflochzustände p_i und p_j , sowie λ_c der Spin-Bahn-Aufspaltungsparameter der Rumpfzustände. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des letzten Summenterms erzeugen und vernichten Lochzustände sowohl im Valenzband wie auf Rumpfniveaus, die U^{klmn} beschreiben dementsprechend die Coulombwechselwirkung zwischen zwei Valenzbandlöchern beziehungsweise einem Rumpfloch und einem Valenzbandloch.

Von den drei Summentermen, die in dem Hamiltonoperator auftreten, beschreibt der erste die elektronische Bandstruktur und beinhaltet dabei auch Abschirmeffekte, die durch den Übergang von Valenzelektronen von einem Atom zum anderen entstehen.

Der zweite Summenausdruck beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die Rumpfniveaus. Für Nickel 2p liegt die Aufspaltung bei 17,26eV. Für die Valenzzustände ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung so klein, dass sie hier vernachlässigt wird.

Der letzte Summenterm beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung, wobei die U^{klmn} gegeben sind durch:

$$U^{klmn} = \langle k(1)l(2) | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | m(1)n(2) \rangle \quad (2.54)$$

Die k , l , m und n bezeichnen atomare Elektronenzustände.

Die Behandlung der einzelnen Terme soll hier nicht weiter ausgeführt werden, dazu sei auf [Men97] verwiesen, die Ergebnisse des Modells in Bezug auf den MLDAD werden im Weiteren allerdings noch diskutiert.

Bei der Analyse des MLDAD wird eine Geometrie zugrunde gelegt, bei der p -polarisiertes Licht unter $\theta_q=90^\circ$ mit $\mathbf{q} \sim \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{x}}$ auf die Probe trifft. Die spinintegrierten Spektren werden jeweils für die Magnetisierungen $\mathbf{M} = \pm M\hat{\mathbf{z}}$ in normaler Emission mit $\mathbf{k} \sim \hat{\mathbf{x}}$ gemessen. Der Dichroismus ergibt sich aus Bildung der Differenz zwischen den beiden Spektren.

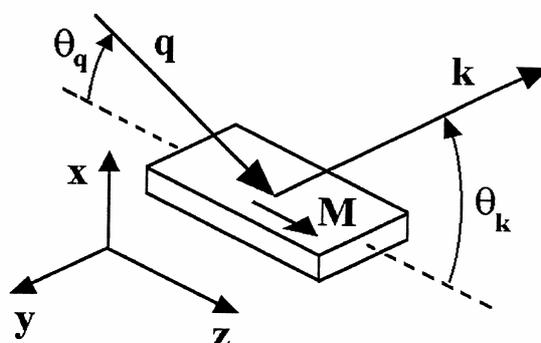


Abbildung 2.14 Geometrie der Photoemission am Nickel [Men97]

Unter Vernachlässigung der Photoelektronenbeugung entsteht der MLDAD durch Interferenz zwischen den $l\pm 1$ Kanälen, die im Zusammenhang mit Spin-Bahn-Kopplung zu Spinpolarisation führen kann.

Betrachtet man zunächst den Fall verschwindender Valenzbandbreite, um zwischenatomare Abschirmeffekte auszuschließen, so sind die Hauptlinien d^{10} -artig und erfahren keine austauschinduzierte Spinpolarisation. Für beide Magnetisierungen ist die $2p_{3/2}$ -Linie insgesamt spin-down polarisiert, die $2p_{1/2}$ -Linie spin-up. Dargestellt ist dies in Abbildung 2.15.

Bei den d^9 -artigen Satelliten dagegen gibt es eine austauschinduzierte Spinpolarisation, die das Majoritätsspektrum zu höherer und das Minoritätsspektrum zu niedrigerer Bindungsenergie verschiebt. Für $M\uparrow$ sind die Majoritätselektronen spin-down, so dass sich an beiden Satelliten netto eine $-/+$ Struktur in der Spinpolarisation ergibt. Für $M\downarrow$ ist die austauschdominierte Spinpolarisation der Satelliten im wesentlichen umgekehrt, so dass in diesem Fall $+/-$ Strukturen entstehen.

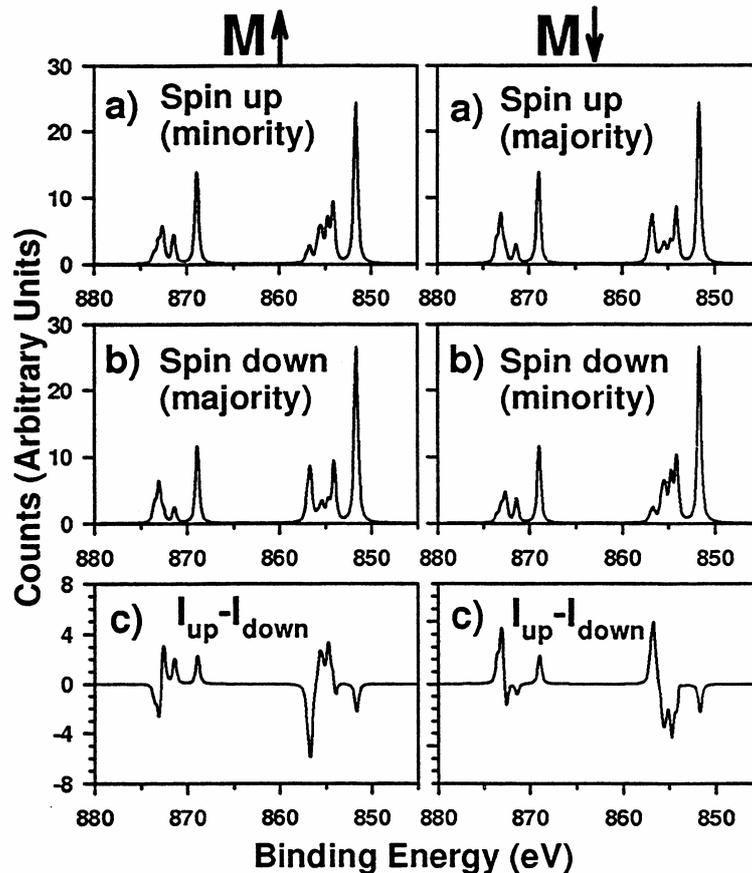


Abbildung 2.15 berechnete spinaufgelöste Intensitäten und Spinpolarisation am Ni 2p [Men97]

Verwendet man eine realistische Linienverbreiterung und lässt die volle Valenzbandbreite zu, so kann ein Austausch von Valenzelektronen zwischen den Atomen stattfinden und die Hauptlinien erhalten d^9 -artige Beimischungen, wodurch auch eine kleine austauschinduzierte Spinpolarisation auftritt. Es dominiert jedoch die von der Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Spinpolarisation, so dass weiterhin die $2p_{3/2}$ -Linie insgesamt spin-down und die $2p_{1/2}$ -Linie spin-up polarisiert bleiben.

Die Satelliten werden von austauschinduzierter Spinpolarisation dominiert, allerdings kommt auch die Spin-Bahn-Kopplung zum tragen. Beim $2p_{1/2}$ -Satelliten verstärken für $M\downarrow$ sowohl Austausch als auch Spin-Bahn-Wechselwirkung die spin-up Intensität, für $M\uparrow$ wirken sie einander entgegen, so dass der $2p_{1/2}$ -Satellit in diesem Fall nur eine geringe Spinpolarisation aufweist. Die am $2p_{3/2}$ -Satelliten auftretenden Spinpolarisationen lassen sich auf ähnliche Weise erklären.

Für das Auftreten von MLDAD ist die Spin-Bahn-induzierte Spinpolarisation von entscheidender Bedeutung. Ohne diese wäre die spin-up Intensität für $M\uparrow$ gleich groß wie die spin-down Intensität für $M\downarrow$ und die spin-up Intensität für $M\downarrow$ gleich groß wie die spin-down Intensität für $M\uparrow$. Spinintegriert gäbe es dann keinen

Intensitätsunterschied zwischen den beiden Magnetisierungen, der Dichroismus würde verschwinden. Diese Symmetrie wird durch die Spin-Bahn-Kopplung gebrochen.

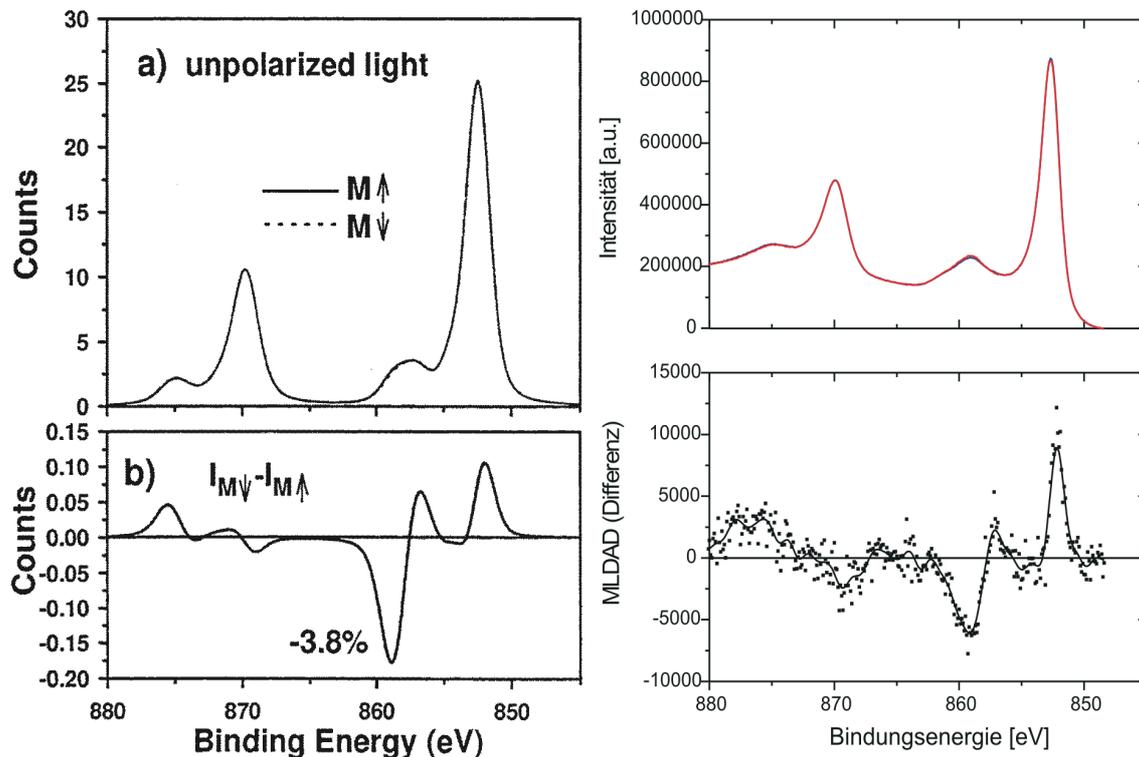


Abbildung 2.16 links: berechneter MLDAD bei unpolarisierter Anregung am Ni 2p [Men97], rechts: gemessener MLDAD am Ni 2p Niveau einer $Fe_{40}Ni_{60}/Cu$ -Probe

Abbildung 2.16 zeigt die Resultate, die sich aus den Rechnungen für den MLDAD am Ni 2p Niveau ergeben im Vergleich mit einer eigenen Messung am 2p-Niveau einer $Fe_{40}Ni_{60}/Cu$ -Probe. Quantitativ sind dabei durchaus Unterschiede zu erwarten, da hier Rechnungen für reines Nickel-Metall mit experimentellen Ergebnissen einer Legierungsschicht verglichen werden, und die Rechnungen den bei der experimentellen Analyse vorhandenen Einfluss des Sekundärelektronenuntergrundes vernachlässigen. Insgesamt werden die Features, sowohl des Intensitäts- wie auch des Differenzspektrums, von der Theorie recht gut beschrieben. Neuere Rechnungen wie in [vdL00] liefern eine bessere Beschreibung der Strukturen von MCD-Spektren, die aber im hier verwendeten Aufbau ohnehin nicht zugänglich sind.

2.6 Einfluss der Photoelektronenbeugung auf den MLDAD

Die bisher behandelten Modelle liefern für den MLDAD eine Richtungsabhängigkeit des Dichroismus, beziehungsweise der Intensitätsdifferenz, zwischen den beiden antiparallelen Magnetisierungsrichtungen $M\uparrow$ und $M\downarrow$ in der folgenden Form:

$$I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow} \propto |\mathbf{M} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E})| \propto \sin(2\theta) \quad (2.31)$$

$I_{M\uparrow, \downarrow}$ sind hierbei die Photoelektronenintensitäten bei Magnetisierung in $-x$ - beziehungsweise $+x$ -Richtung, \mathbf{M} die Magnetisierung, \mathbf{k} der Wellenvektor der Photoelektronen und \mathbf{E} der elektrische Feldvektor des Anregungslichtes. Der zwischen \mathbf{k} und \mathbf{E} eingeschlossene Winkel wird mit θ bezeichnet.

Experimentell ließ sich diese Beziehung nur in speziellen Messgeometrien mit konstant gehaltenem Winkel α zwischen \mathbf{k} und der Probenormalen bestätigen [Kuc95].

Wurden bei festgehaltener Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} gleichzeitig θ und α verändert [Hil95], so ergaben sich kompliziertere Strukturen in den winkelaufgelösten Spektren. In diesem Fall war die $\sin(2\theta)$ -Abhängigkeit des Dichroismus von einer Feinstruktur überlagert.

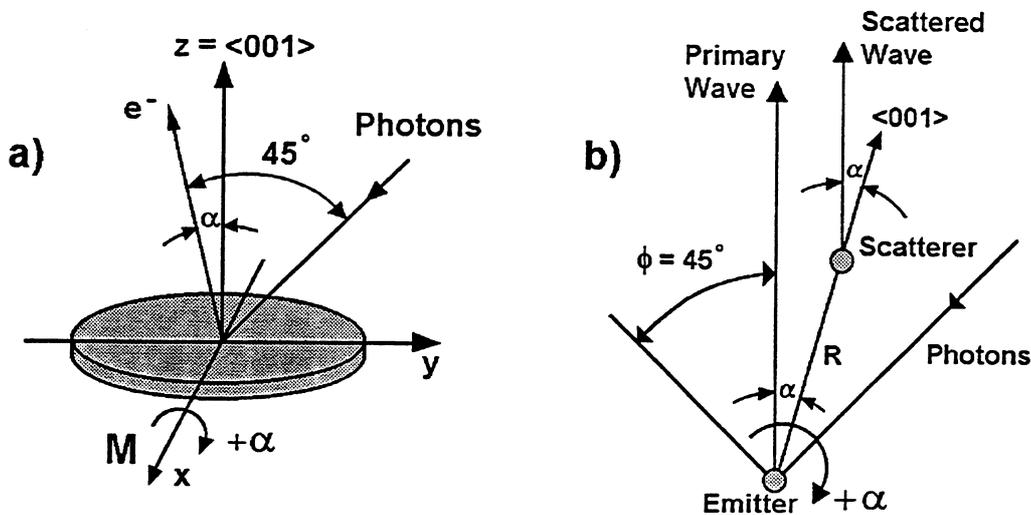


Abbildung 2.17 Messgeometrie und zweiatomares Streumodell für die PED [Men97]

Bei der für diese Arbeit verwendeten Messapparatur werden der Winkel zwischen \mathbf{k} und \mathbf{E} , sowie die Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} festgehalten. Es wird nur der Winkel α zwischen \mathbf{k} und der Probenormalen durch Drehung der Probe um die x -Achse und damit um die Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} verändert (Abb 2.17a). Dem obigen Zusammenhang nach dürfte es bei Variation von α keine Änderung des Dichroismus geben. Man findet aber deutlich ausgeprägte Strukturen sowohl der Intensität wie auch

des Dichroismus, die sich an den Richtungen dicht besetzter Kristallachsen orientieren. Diese sind auf Photoelektronenbeugung (PED) zurückzuführen, die durch Streuung der emittierten Elektronen an den umgebenden Gitteratomen des Probenkristalls entsteht und zu den Mehrteilchen-Endzustandseffekten gehört, die in den bisher diskutierten Modellen nicht erfasst werden.

Die einfachste Konfiguration, anhand der man versuchen kann, diese Effekte theoretisch nachzuvollziehen, ist ein „Cluster“-Modell, das aus zwei Atomen besteht, einem Emitter und einem Streuer (Abb 2.17b). Dieser Fall wurde in einem von Friedman, Kaduwela und Fadley [Fri90], [Kad91] entwickelten und zur Berechnung verschiedener Arten von magnetischen Dichroismen erweiterten Cluster-Modell [Wes94], [Kad95] untersucht. Es wurde ein Atomabstand von 0,287nm angenommen, um den Gegebenheiten der Photoemission in $\langle 001 \rangle$ -Richtung von einer bcc-Eisenschicht auf Silbersubstrat zu entsprechen. Zur Berechnung der Intensitäten des $2p_{3/2}$ -Niveaus für die beiden entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen wurde die Interferenz zwischen den s- und d-Anregungskanälen berücksichtigt, Spin-Bahn-Streuung der Photoelektronen dagegen nicht, da frühere Rechnungen gezeigt hatten, dass diese zu vernachlässigen ist. Für die zu $j=3/2$ gehörenden vier m_j -Unterniveaus wurde eine Austauschaufspaltung von 0,30eV angenommen, zur Linienverbreiterung wurde eine Doniach-Sunjic-Linienform verwendet. Auf diese Weise wird das schachbrettartige Muster des Dichroismus, wie es sich in den experimentellen Daten fand, korrekt reproduziert. Die Berücksichtigung der Interferenz zwischen den s- und d-Anregungskanälen bewirkt dabei lediglich eine Verschiebung der Nulllinie des Dichroismus, das Schachbrettmuster ergibt sich auch bei ausschließlicher Berücksichtigung des d-Kanals.

Dies erlaubt eine vereinfachte, analytische Vorgehensweise, bei der nur die d-Kanal Emission aus diesem zweiatomigen Cluster betrachtet wird. In der Dipolnäherung liefert die p-Komponente der unpolarisierten Anregungsstrahlung Photoelektronenintensitäten der $|^3/2, \pm^3/2\rangle$ Zustände, die proportional zu $1+3e^{\pm 2i\phi}$ (ϕ : Elektronenemissionswinkel) sind. Die s-Komponente der Anregungsstrahlung liefert keinen Beitrag zum Dichroismus. Die Amplituden der Primärwellen am Elektronendetektor sind somit $1\pm 3i$ für Photoelektronen aus $|^3/2, \pm^3/2\rangle$ Zuständen, die Amplituden der Primärwellen am Ort des Streuatoms mit $\phi=45^\circ+\alpha$ betragen $1+3ie^{\pm 2i\alpha}$. Für die Amplituden der gestreuten Wellen am Ort des Elektronendetektors erhält man damit:

$$\tilde{A}_{|^3/2, \pm^3/2\rangle} = (1 \pm 3ie^{\pm 2i\alpha}) f(\alpha) e^{i\delta(\alpha)} \quad (2.55)$$

mit dem Betrag des Streufaktors $|f(\alpha)|$ und der Gesamt-Phasenverschiebung $\delta(\alpha)$ durch den Streuprozess und die Weglängendifferenz. Diese Gesamt-Phasenverschiebung ist für beide $|^3/2, \pm^3/2\rangle$ Zustände gleich groß. Die Gesamtamplitude am Detektor ergibt sich damit als Summe der Primärwelle und der gestreuten Wellen, für die Intensitätsdifferenz der beiden Zustände ergibt sich:

$$I_{|^3/2, 3/2\rangle} - I_{|^3/2, -3/2\rangle} = 12|f(\alpha)| \sin \delta(\alpha) [1 - \cos 2\alpha - 3 \sin 2\alpha] \quad (2.56)$$

Für die $m_j = \pm^1/2$ Zustände ergibt sich auf demselben Weg:

$$I_{|^1/2, 1/2\rangle} - I_{|^1/2, -1/2\rangle} = 4|f(\alpha)| \sin \delta(\alpha) [1 - \cos 2\alpha - 3 \sin 2\alpha] \quad (2.57)$$

Die Umkehr der Magnetisierungsrichtung bewirkt eine Vertauschung der energetischen Lage der $|j, m_j\rangle$ Unterniveaus, lässt aber ihre Intensitäten unverändert (siehe Abschnitt 2.4), so dass die obigen Intensitätsdifferenzen direkt den Dichroismus angeben. Mit geeignet gewählten Werten für Austauschspaltung und Linienverbreiterung reproduziert auch dieses einfache Modell recht gut das beobachtete Schachbrettmuster der Asymmetrie, prinzipiell lässt sich das Zustandekommen dieses Musters aber auch schon aus der Form der Differenzausdrücke ableiten.

In [Sche98] wurde dieses Modell durch Einschluss auch des s-Anregungskanals erweitert. Die Intensitätsdifferenz der $m_j = ^3/2$ Zustände, die den größten Beitrag zum Dichroismus liefert, ergibt sich dann als:

$$\begin{aligned} I_{|^3/2, 3/2\rangle} - I_{|^3/2, -3/2\rangle} &= 12 \frac{|f(\alpha)|}{R} R_2^2 \sin \delta(\alpha) (1 - \cos 2\alpha - 3 \sin 2\alpha) \\ &\quad - 24 R_0 R_2 \sin \Delta \left(1 + \left(\frac{|f(\alpha)|}{R} \right)^2 \cos 2\alpha \right) \\ &\quad + 48 R_0 R_2 \frac{|f(\alpha)|}{R} (\cos^2 \alpha \sin(\delta - \Delta) - \cos \Delta \sin \delta) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Hierbei sind R_0 und R_2 jeweils die Radialmatrixelemente der s- und d-Kanäle, $\Delta = \delta_0 - \delta_2$ ist die Phasendifferenz zwischen den beiden Anregungskanälen. Ohne Interferenz zwischen den Anregungskanälen verschwindet demnach der zweite Term. $R_0 = 0$ liefert den ursprünglichen Ansatz mit reiner d-Kanal Anregung, ist nur R_0 von Null verschieden, so gibt es keine Intensitätsdifferenz, da reine s-Anregung keinen Dichroismus erzeugt.

Im Gegensatz zum einfacheren Modell zeigt sich außerdem, dass der Dichroismus für $\alpha = 0$ nicht verschwinden muss, ebenso wenig wie er für $|f(\alpha)| = 0$ verschwinden muss, was der Situation entspricht, dass keine Streuung auftritt. In diesem Fall bleibt der Term $-24 R_0 R_2 \sin \Delta$ übrig, hier hat man dann den (ein)atomaren Grenzfall.

Der nächste Ausdruck entsteht als Näherung erster Ordnung für kleine α aus einer Reihenentwicklung

$$I_{|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\rangle} - I_{|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle} = -72 \frac{|f(\alpha)|}{R} R_2^2 \alpha \sin \delta(\alpha) - 24R_0 R_2 \sin \Delta \left(1 + 2 \frac{|f(\alpha)|}{R} \cos \delta(\alpha) + \left(\frac{|f(\alpha)|}{R} \right)^2 \right) \quad (2.59)$$

Da $|f(\alpha)|$ und $\delta(\alpha)$ sich nur langsam mit α verändern, lässt sich folgern, dass der erste Term, welcher von der Streuung herrührt, die rechts-links-Asymmetrie des Dichroismus in α bewirkt. Aus demselben Grund ist der zweite Term von der $\sin\Delta$ -Proportionalität bestimmt und bewirkt einen Offset der Asymmetrie. Dieser Term entsteht als atomarer Dichroismus durch Interferenz der Anregungskanäle.

Eine Betrachtung der Größenverhältnisse der beiden Terme zeigt, dass direkt in Richtungen niedrig indizierter Kristallachsen, wie hier bei $\alpha=0$, der atomare Beitrag zum Dichroismus dominiert, wogegen abseits dieser Beugungmaxima der Streuungsbeitrag überwiegt. Bemerkenswert ist dabei, dass die maximal beobachtbaren Werte des Streuungsanteils zum Dichroismus neben den niedrig indizierten Kristallrichtungen zwei- bis viermal größer sind als der atomare Beitrag.

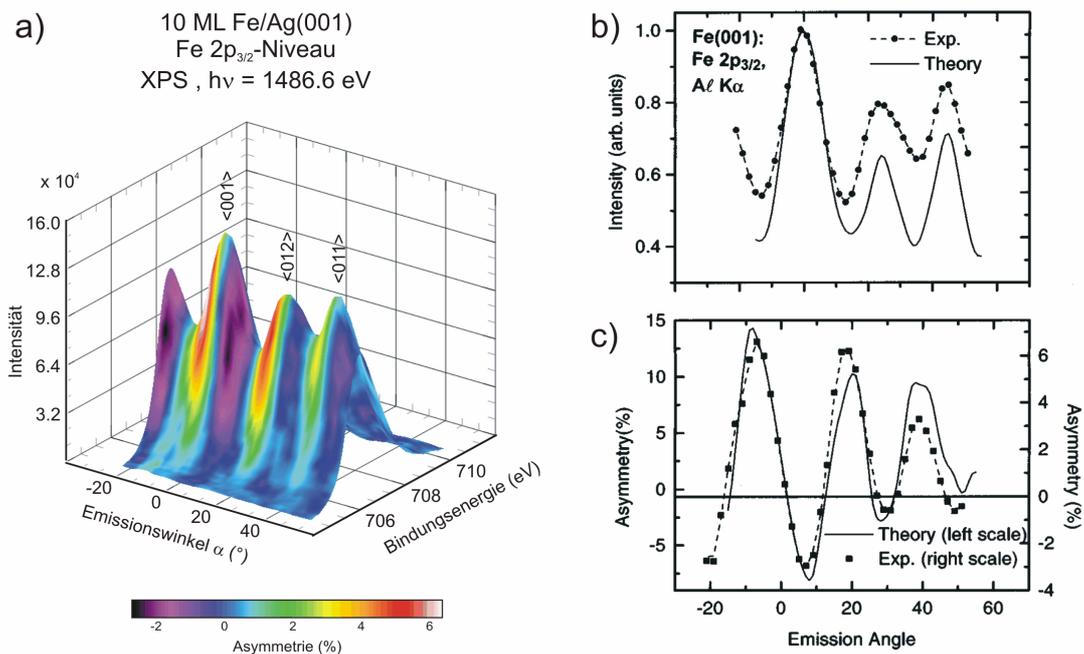


Abbildung 2.18 MLADAD am 2p_{3/2}-Niveau einer 10ML Fe(001)/Ag-Schicht [Sche99b],[Sche98]

Um zu theoretischen Resultaten zu gelangen, die quantitative Aussagen über einen größeren Winkelbereich zulassen, der im allgemeinen auch mehrere dicht besetzte Kristallachsen umfasst, müssen Rechnungen an größeren Clustern durchgeführt werden. In [Sche98] wird ein Modell verwendet, das aus typisch 66-79 Atomen in 5 Lagen besteht, wobei darauf geachtet wurde, dass die Rotationssymmetrie des Festkörpers um die Oberflächennormale auch im Modell erhalten bleibt. Auch Mehrfachstreuungsprozesse

werden berücksichtigt. Einen Vergleich mit experimentellen Resultaten zeigt Abbildung 2.18. Die linke Abbildung zeigt die vollständige Darstellung der experimentellen Daten, wobei Intensität und Asymmetrie gegen die von Emissionswinkel und Bindungsenergie gebildete Ebene aufgetragen sind. Die Intensität als Summe beider Magnetisierungsrichtungen ist dabei in der Höhe aufgetragen, für den Dichroismus als normierte Intensitätsdifferenz wurde eine Farbcodierung gewählt, die den Wertebereich der Asymmetriebereich in ein Farbspektrum umsetzt.

Die theoretischen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und zeigen dabei drei ausgeprägte durch Vorwärtsstreuung entstehende Intensitätspeaks, die jeweils von einem Schachbrettmuster in der Asymmetrie umgeben sind. In Übereinstimmung mit dem Experiment und im Gegensatz zum einfachen Modell der d-Kanal Emission aus einem zweiatomigen Cluster liegen die Nulldurchgänge der Asymmetrie nicht exakt in den niedrig indizierten Kristallrichtungen sondern leicht zu positiven Emissionswinkeln verschoben.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Das Vakuumsystem

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten in einer UHV-Anlage, die im Wesentlichen aus zwei durch ein pneumatisches Ventil voneinander trennbaren UHV-Kammern besteht. Dies ermöglicht die Trennung des Präparationsbereiches vom Analysebereich, der während des Probenwechsels oder der Probenpräparation durch das Ventil vor Verunreinigung geschützt bleibt. In Anhang A.3 findet sich eine schematische Übersicht des Vakuumsystems.

Ultrahochvakuum (UHV) ist für das Experiment aus zwei Gründen erforderlich:

Die physikalischen Eigenschaften der untersuchten dünnen Schichten und freien Festkörperoberflächen können sich durch Bedeckung mit Fremdstoffen aus dem Restgas erheblich verändern.

Die zur Untersuchung der Probe angewandten elektronenspektroskopischen Methoden erfordern ebenfalls ein gutes Vakuum, da die von der Probe emittierten Elektronen bis zur Detektion lange Strecken zurücklegen müssen und es dabei nicht zu Stößen mit Restgasteilchen kommen darf.

Die Probe muss sich also während der gesamten Präparations- und Messzeit im UHV befinden. Man kann die Zeit t_{mono} bis zur Bedeckung der Oberfläche mit einer vollständigen Lage von Restgasatomen abschätzen als [Wut92]:

$$t_{\text{mono}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-6} \text{ s} \cdot \text{mbar}}{p} \quad (3.1)$$

Grundlage dieser Abschätzung sind die folgenden Annahmen: Das Restgas habe Raumtemperatur, weise die gleiche Zusammensetzung auf wie Luft und es bliebe jedes Atom oder Molekül beim Auftreffen auf der Oberfläche dort auch haften.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen dauerten in der Regel mehrere Stunden. Aus obiger Abschätzung folgt damit, dass der Druck höchstens im Bereich von 10^{-9} mbar liegen sollte. Bei sorgfältig ausgeheizten Kammern lassen sich mit der verwendeten Anlage Drücke im Bereich von 10^{-10} mbar erreichen.

3.2 Strahlungsquellen

3.2.1 Röntgenröhren

Für XPS-Messungen stehen zwei Röntgenröhren mit unterschiedlichen Einstrahlgeometrien zur Verfügung. Es wurden Geräte vom Typ RQ20/38 der Firmen Leybold beziehungsweise Specs verwendet, sowie das Modell DAR400 der Firma Omikron. Beiden Typen gemeinsam ist die Ausstattung mit Doppelanode und zwei Filamenten, die Geräte vom Typ RQ20/38 sind zusätzlich mit einer Wasserkühlung des Außenmantels ausgestattet.

Durch Umschalten der Filament-Stromversorgung kann man entweder die mit Magnesium oder die mit Aluminium belegte Seite der Anode betreiben, so dass sich zwei mögliche Anregungsenergien ergeben [Lü95]:

- Mg- K_{α} mit der Photonenenergie 1253,6eV und der Halbwertsbreite 0,68eV
- Al- K_{α} mit der Photonenenergie 1486,6eV und der Halbwertsbreite 0,83eV

Das ausgewählte Filament emittiert Elektronen, die durch Anlegen einer Hochspannung von 9...15kV auf die Anode beschleunigt werden. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial entsteht neben Abwärme und Bremsstrahlung auch die für das jeweilige Anodenmaterial charakteristische Linienstrahlung. Die Bremsstrahlung wird durch eine dünne Al-Folie im Austrittsfenster der Röntgenröhre ausgefiltert.

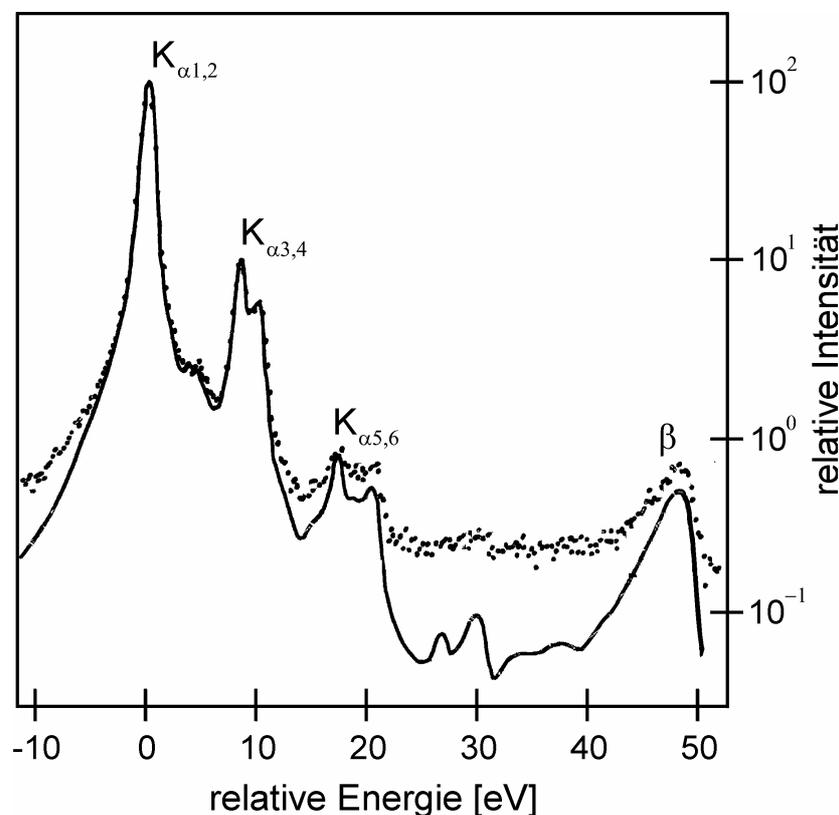


Abbildung 3.1 Mg- K_{α} -Spektrum mit (—) und ohne (···) Untergrundabzug [Kra75]

Bild 3.1 zeigt auf einer logarithmischen Skala das Emissionsspektrum der Röntgenröhre bei Verwendung der Magnesium-Anode. Leider ist eine Röntgenröhre keine völlig monochromatische Photonenquelle, neben dem erwünschten $K_{\alpha,2}$ -Peak erkennt man auch noch den $K_{\alpha,4}$ -Peak mit etwa 10% der $K_{\alpha,2}$ -Intensität sowie die $K_{\alpha,6}$ - und β -Peaks mit je etwa 1% der $K_{\alpha,2}$ -Intensität. Den Beitrag der $K_{\alpha,4}$ -Linie findet man in den XPS-Spektren wieder, die Beiträge der schwächeren Peaks dagegen verschwinden meist im Untergrund.

Da die Mg- K_{α} -Anregung gegenüber der Al- K_{α} -Anregung sowohl einen besseren Wirkungsquerschnitt als auch die kleinere Halbwertsbreite aufweist, wurde diese bevorzugt bei den durchgeführten Messungen verwendet.

3.2.2 UV-Lampe

Zur Durchführung von UPS-Messungen ist eine Gasentladungslampe der Firma Vacuum Generators Ltd. vorhanden. Als Arbeitsgas wird Helium verwendet. Je nach eingestellten Entladungsdruck kann mit He(I)-Anregung (21,22eV, Linienbreite 3meV) oder He(II)-Anregung (40,82eV, Linienbreite 17meV) gearbeitet werden, die Auswahl erfolgt über den mit einem Dosierventil. Für diese Photonenenergien gibt es keine geeigneten Fenster, daher muss das Licht durch eine Kapillare zur Probe geleitet werden. Diese wird differentiell gepumpt, da die zum Erhalt der Gasentladung notwendigen Drücke im Entladungsraum (ca. 1Torr für He(I) oder 0.1Torr für He(II) [Lü95]) andernfalls ein Arbeiten unter UHV-Bedingungen unmöglich machen würden. Trotzdem steigt der Druck in der Analysechamber auf $3,5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei He(I)-Anregung und auf $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei He(II)-Anregung. Die Verunreinigung der Probenoberfläche ist wegen der Verwendung eines reinen Edelgases jedoch zu vernachlässigen.

3.3 Detektion

Die durch Röntgen- oder UV-Einstrahlung erzeugten Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator vom Typ HA 150 der Firma VSW energieaufgelöst detektiert.

Ein solcher Analysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen, zwischen denen eine elektrische Spannung angelegt wird. So wird ein radialsymmetrisches elektrisches Feld erzeugt, das auf die hindurchfliegenden Elektronen eine nach innen gerichtete Kraft ausübt. Elektronen, deren kinetische Energie in einem Bereich ΔE um die von der eingestellten Spannung abhängigen Passenergie E_P liegt, erreichen den Austrittsspalt des Spektrometers.

Diese Energieauflösung ΔE hängt von der Passenergie E_p , dem Hauptradius r_0 des Spektrometers, dem Eintrittswinkel α und der Größe der Durchtrittsöffnungen d ab:

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \frac{d}{2r_0} + \alpha^2 \quad [\text{VSW88}] \quad (3.2)$$

Hemisphärische Analysatoren haben in zwei Dimensionen fokussierende Eigenschaften. Auch schräg zur mittleren Kreisbahn in den Analysator eintretende Elektronen werden so beschleunigt oder abgebremst, dass sie die Austrittsblende erreichen, falls ihre kinetische Energie der gewählten Passenergie entspricht. Bild 3.2 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den Halbkugelanalysator und die Elektronenoptik des HA 150.

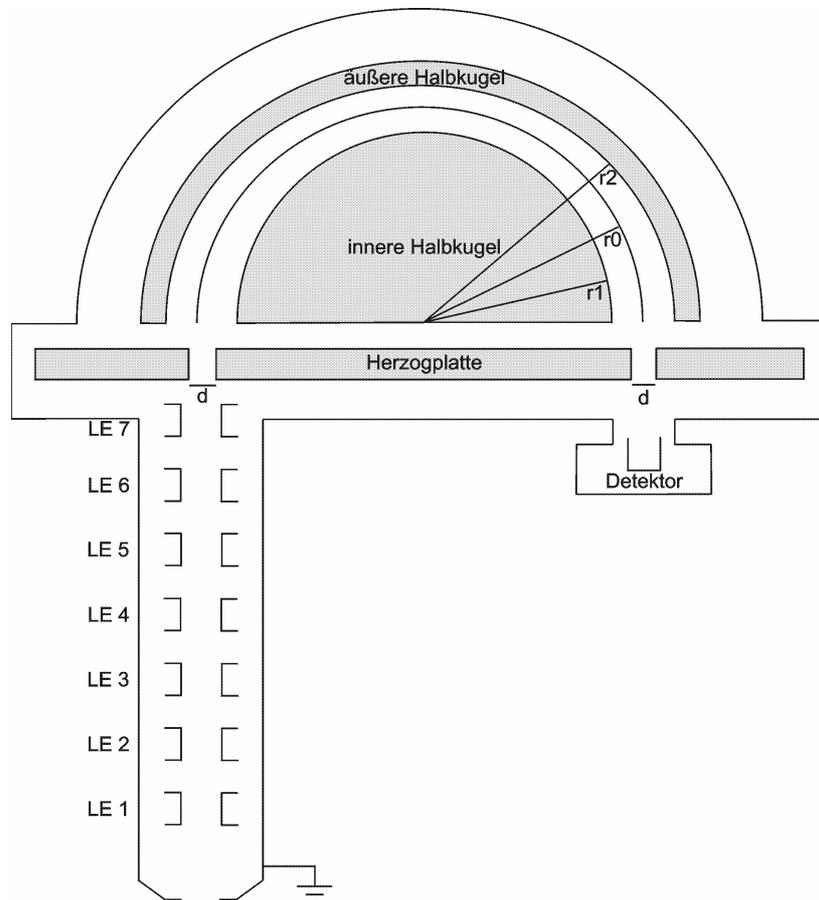


Abbildung 3.2 Halbkugelanalysator mit Elektronenoptik [Sche95]

Durch sieben elektrostatischen Linsen (LE_{1-7}) werden die von der Probe emittierten Elektronen durch die Blende d vor der Herzogplatte geführt. Es kann zwischen drei Schlitzblenden (1, 3 und 6mm Schlitzbreite) und zwei Lochblenden (1 und 5mm \varnothing) gewählt werden. Formel 3.3 zeigt, dass eine Verkleinerung der Blendengröße die energetische Auflösung des Spektrometers verbessert, allerdings verringern sich Strahldurchmesser und Transmission.

Mit einer eingestellten Passenergie von 2,2eV und Verwendung der 1mm breiten Schlitzblende wird bei He-I –Anregung ein Auflösungsvermögen von 17meV erreicht. Durch eine an der Herzogplatte angelegte Spannung werden die zu detektierenden Elektronen auf die eingestellte Passenergie des Analysators beschleunigt oder verzögert. Das Steuergerät des Spektrometers vom Typ HAC5000 von VSW erlaubt zwei Betriebsarten:

- FRR (Fixed Retarding Ratio)

Das Verhältnis aus analysierter kinetischer Elektronenenergie und Passenergie wird konstant gehalten. Die Empfindlichkeit des Spektrometers bleibt so über den gesamten gemessenen Energiebereich konstant.

- FAT (Fixed Analyser Transmission)

Die Passenergie des Halbkugelanalysators wird konstant gehalten, die Auswahl der detektierten Elektronenenergie geschieht durch Anlegen einer geeigneten Verzögerungsspannung an der Herzogplatte. Die Empfindlichkeit des Spektrometers ist umgekehrt proportional zur kinetischen Energie der detektierten Elektronen, als Vorteil ergibt sich eine konstante Energieauflösung über den gesamten Energiebereich, weshalb diese Betriebsart bei den durchgeführten Messungen verwendet wurde.

Die im Experiment ermittelte Halbwertsbreite E_m eines Peaks wird beeinflusst durch:

- Die natürliche Linienbreite des gemessenen Elektronenübergangs E_{nat}
- Die Linienbreite der Anregungsquelle E_{Anr}
- Die Energieauflösung des Spektrometers ΔE

Es ergibt sich folgender quantitativer Zusammenhang [VSW88]:

$$E_m = \sqrt{E_{nat}^2 + E_{Anr}^2 + \Delta E^2} \quad (3.3)$$

Das Spektrometer wurde durch die Firma PSP auf Mehrkanaldetektion umgerüstet. Dabei wurden der Ausgangsspalt und der Single-Channeltron-Detektor durch eine Anordnung aus zwei Channelplates und 16 Elektronen sammelnden Goldanoden ersetzt. Ausgenutzt wird die radiale Energiedispersion des Halbkugelanalysators, die dafür sorgt, dass der Eingangsspalt für unterschiedliche Elektronenenergien auf unterschiedliche Positionen in der Ausgangsebene abgebildet wird. Die Energiekanäle sind so angeordnet, dass sich eine äquidistante Aufteilung des abgedeckten Energiebereiches ergibt. Die Energieschrittweite hängt neben Geometrie auch von der eingestellten Passenergie ab. Die für die Auflösung relevante Durchtrittsöffnung ergibt sich hier als Mittelwert von Eintrittsblende und Anodengröße.

In der als Standard verwendeten FAT-Betriebsart mit der größeren der beiden Eingangs-Lochblenden lässt sich die Spektrometerauflösung zu 0,8eV und die apparative Gesamtauflösung bei Mg-K_α-Anregung zu etwa 1eV abschätzen.

3.4 Probenpräparation

3.4.1 Manipulator

Zur Positionierung der Probe wird ein Manipulator vom Typ MX 600 der Firma Vacuum Generators Ltd. verwendet. Er ermöglicht in Längsrichtung (x-Achse) einen Hub von 600mm sowie in der yz-Ebene eine Verstellung um jeweils ± 25 mm. Die Probe befindet sich auf einem Halter an der Spitze der Manipulatorstange, die durch Schrittmotor um 360° um die x-Achse gedreht werden kann.

Der Probenhalter ist mit einem Heizungsmodul der Firma VG bestückt. Bild 3.3 zeigt die Spitze der Manipulatorstange mit dem Probenhalter. Die Probe ist über den Halter geerdet. Sie kann durch die aus 6 Windungen bestehende Silberdraht-Spule parallel oder antiparallel zur x-Achse magnetisiert werden. Dazu werden mit einer speziellen Stromversorgung Strompulse von bis zu ± 400 A (durch Vorwiderstände verringerbar) durch die Spule geschickt, deren Magnetfeld eine remanente Magnetisierung der dünnen Schichten in $\pm x$ -Richtung bewirkt.

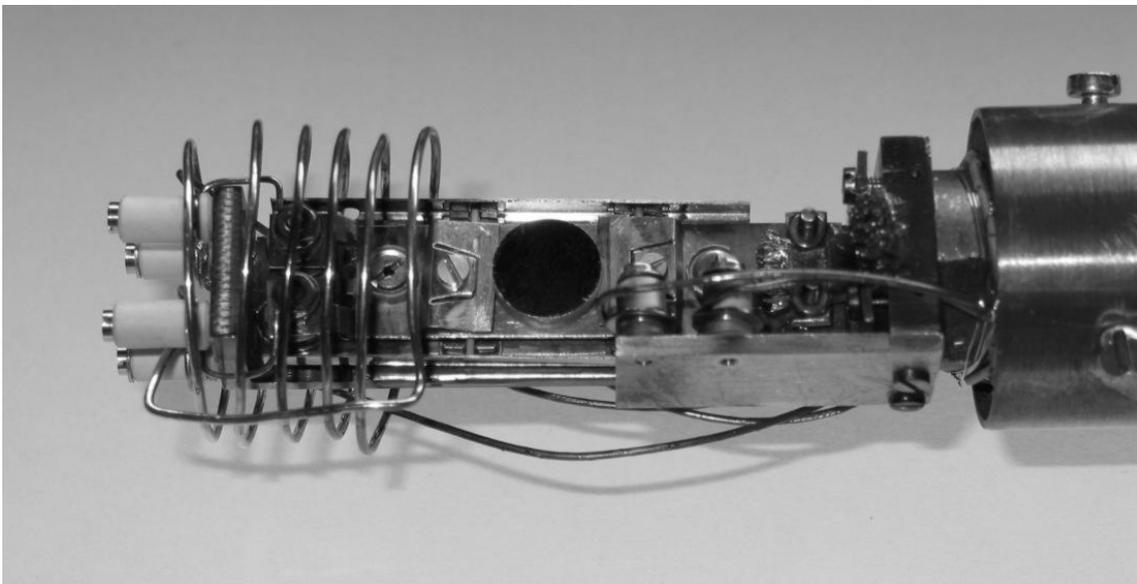


Abbildung 3.3 Probenhalter mit Heizung und Magnetspule

3.4.1.1 Probenheizung

Unter der Probenträgerplatte ist Wolfram-Filament angebracht. Zum Erreichen höherer Temperaturen wird dieses auf ein gegenüber der geerdeten Probe stark negatives Potential (einige 100V) gelegt, wodurch die vom Filament emittierten thermischen Elektronen zur Probe hin beschleunigt werden. Dies ist beim Tempern nötig, wobei die

Probe erhitzt wird, um die beim Sputtern entstehenden Gitterfehler auszuheilen. Die Temperatur wird dabei durch ein Temperaturfühler (Pt100) überwacht.

3.4.1.2 Probenkühlung

Um Untersuchungen auch bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wird ein UHV-tauglicher He-Verdampferkryostat der Firma Leybold verwendet. Dieser kann in den Manipulator eingebaut werden und ersetzt dort die Manipulatorstange.

Der Verdampfungsraum befindet sich an der Spitze des Kryostaten, das flüssige Helium wird durch eine dünne Kapillare dorthin geleitet und verdampft dort unter Wärmeaufnahme aus der Umgebung. Das gasförmige Helium wird über ein Rohr von einer Drehschieberpumpe mit Ölabscheider abgepumpt, wobei das zurückströmende He-Gas noch zur Kühlung des Kryostatenmantels verwendet wird.

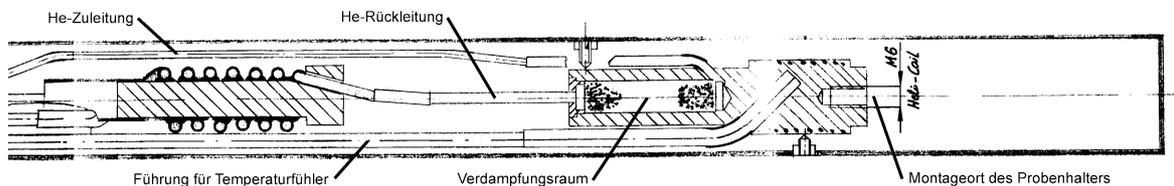


Abbildung 3.4 Probenkühlung mit He-Verdampfer [Leybold]

Sowohl der Heliumzufluss als auch die Saugleistung der Pumpe lassen sich über Drosselventile einstellen. Ein Anschlussschema des He-Kryostaten findet sich in Bild 3.5. Der Probenhalter mit dem Heizungsmodul und der Probe ist an der Verdampfungskammer montiert, eine Kupferlitzte verbindet die Halteplatte der Probe mit dem Kopf des Kryostaten und sorgt für besseren Wärmeübergang.

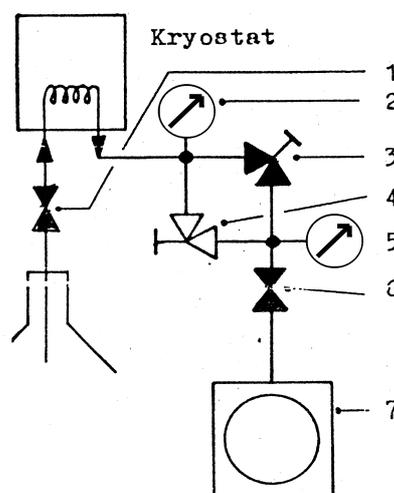


Abbildung 3.5 Anschlussschema des He-Kryostaten [Leybold]

Die tiefste mit dem Kryostaten erreichbare Temperatur liegt bei etwa 2,2K und ist vom Druck im Verdampfungsraum abhängig. Da die Probe der Wärmestrahlung aus der Umgebung ausgesetzt ist, insbesondere auch durch die Röntgenröhre, ergeben sich an der Probe deutlich höhere Temperaturen als im Verdampfungsraum.

3.4.2 Aufdampfquellen

Zur Herstellung von dünnen metallischen Schichten, in situ unter Ultrahochvakuum-Bedingungen auf einen Kupferkristall aufgedampft werden, dienen wassergekühlte MBE-Öfen, die hier im Institut hergestellt wurden. Durch gleichzeitigen Betrieb mehrerer Öfen können Legierungsschichten hergestellt werden.

Die Funktionsweise eines solchen Ofens ist in Bild 3.6 illustriert. Auf der Mittenachse befindet sich ein Stab des zu verdampfenden Materials, der von einem Wolfram-Filament umgeben ist. Das Filament wird durch Stromfluss (etwa 4A) stark erhitzt, die thermisch emittierten Elektronen werden durch eine Hochspannung zwischen Filament und dem zu verdampfenden Material beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf den Stab führt die dabei freiwerdende Energie zur Sublimation des Stabmaterials. Dieses schlägt sich dann auf das in den Teilchenstrahl eingebrachte Substrat nieder.

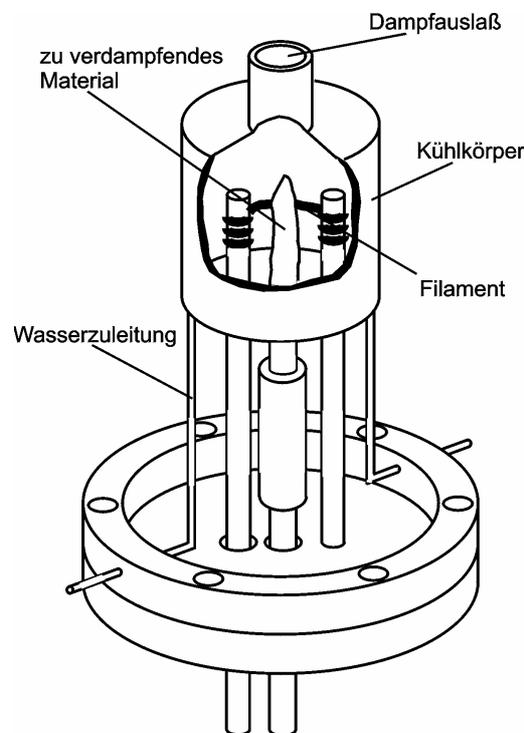


Abbildung 3.6 MBE-Ofen [Zan97]

Die Aufdampfrate wird durch eine elektronische Leistungsregelung im Hochspannungskreis konstant gehalten. Die benötigte Leistung hängt vom Material und der

gewünschten Aufdampftrate ab, sowie vom Abstand zwischen Filament und Stab, der wegen des Materialabtrags während der Verdampfung im Laufe der Zeit wächst.

Die Aufdampftraten werden mit einem Schwingquartz ermittelt, der auf einer drehbaren Durchführung montiert ist und auf die spätere Position des zu bedampfenden Substrates im Strahl des MBE-Ofens eingeschwenkt wird. Der Schwinquartz ändert seine Eigenfrequenz ($\nu_0=6\text{MHz}$) proportional zur Masse des aufgedampften Materials, am angeschlossenen Schichtdickenmeßgerät TM 100 der Firma Maxtec kann die aufgebrauchte Schichtdicke direkt abgelesen werden.

Bei der Herstellung von Legierungsschichten werden die Verdampferöfen nacheinander kalibriert, d.h. auf die zur gewünschten Zusammensetzung passende, konstante Aufdampftrate gebracht, wobei der Auslass des anderen Ofens durch einen Shutter verschlossen wird. Die Zusammensetzung der hergestellten Legierungsschichten wird nach dem Aufdampfen durch XPS-Messungen überprüft.

3.4.3 Sputtersystem

Zur Probenpräparation ist eine Ionenquelle vom Typ IS2000 der Firma VSI vorhanden. Sowohl zur Reinigung der Probenoberfläche wie auch zum Entfernen einer aufgedampften Schicht nach Abschluss einer Messreihe ist es nötig, die oberen Atomlagen der Probe abzutragen. Dies geschieht durch Sputtern, d.h. Beschuss mit schnellen Edelgas-Ionen. Das verwendete Sputtergas (hier: Neon) wird ionisiert, die entstehenden Ionen werden durch eine Hochspannung auf eine kinetischen Energie von bis zu 1200eV gebracht. Bei Auftreffen auf der zu säubernden Probe schlagen die Ionen Atome aus der Oberfläche heraus, so dass die Probenoberfläche lagenweise abgetragen werden kann.

Die Sputterraten (abgetragene Atome je auftreffendes Ion) sind elementspezifisch, so dass sich die Oberflächenzusammensetzung der Probe verändern kann. Außerdem können Edelgasionen in den Festkörper implantiert werden. Der Beschuss mit Ionen verursacht Defekte in der Kristallstruktur der Probe. Diese werden durch anschließendes Tempern des Kristalls ausgeheilt, auch eingelagerte Edelgasatome können dabei wieder verdampfen.

Die Sputtergun arbeitet mit dynamischer Gaszufuhr des Sputtergases. Über das Dosierventil des Gaseinlasses wird bei gleichzeitigem Betrieb der Pumpen ein Kammerdruck von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt.

4 Einfluss unterschiedlicher Einstrahlgeometrien auf den Dichroismus

Der magnetische Lineardichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen (MLDAD) tritt als Intensitätsdifferenz in der Photoelektronenspektroskopie an Rumpfniveaus auf, wenn die untersuchte Probe in zwei entgegengesetzten Richtungen remanent magnetisiert wird. Dazu müssen die Magnetisierung, der elektrische Feldvektor und der Wellenvektor des Photoelektrons, eine chirale Geometrie bilden. Aus einatomaren Modellen erhält man folgende Proportionalitätsbeziehung zwischen Dichroismus D und dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} , dem Photoelektronen-Wellenvektor \mathbf{k} sowie der Probenmagnetisierung \mathbf{M} :

$$D = I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow} \propto |\mathbf{M} \cdot (\mathbf{k} \times \mathbf{E})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E})| \quad (2.31)$$

Bei einkristallinen Proben erhält die Emissionsrichtung α der Photoelektronen durch Photoelektronenbeugung (PED) besondere Bedeutung. Bei Photoelektronenenergien ab einigen hundert eV kommt es zu einer ausgeprägten Vorwärtsstreuung der Elektronen mit Intensitätsspeaks in niedrig indizierten kristallographischen Richtungen. Die Photoelektronenbeugung hat aber auch starken Einfluss auf den Dichroismus, was in experimentellen Anordnungen mit festgehaltenen Richtungen für \mathbf{E} , \mathbf{M} und \mathbf{k} besonders deutlich wird, wobei durch Drehung der Probe um \mathbf{M} lediglich der Emissionswinkel α bezogen auf das Kristallgitter variiert wird. Das obige einatomige Modell lässt für diesen Fall eine Unabhängigkeit des Dichroismus vom Emissionswinkel α erwarten. Jedoch zeigen Experimente eine starke Emissionswinkelabhängigkeit des Dichroismus, die zu einem Muster mit ausgeprägten Extremwerten des Dichroismus jeweils etwa 6° neben den Intensitätsmaxima der Vorwärtsstreuung führt. Bei Emission in Normalenrichtung erhält man Dichroismus, wie man ihn quantitativ den einatomaren Modellen nach erwartet, die Extremwerte der durch Photoelektronenbeugung verursachten Oszillation des Dichroismus liegen jedoch etwa um den Faktor 3 höher. Dieses Verhalten kann mit theoretischen Modellen unter Einschluss der Photoelektronenbeugungseffekte erklärt werden.

Experimentelle Untersuchungen zur Winkelabhängigkeit des Dichroismus wurden von Kuch et al. [Kuc95] am Co 3p Rumpfniveau durchgeführt, wobei der Winkel θ zwischen \mathbf{E} und \mathbf{k} , sowie der Winkel ϕ zwischen \mathbf{E} und \mathbf{M} variiert wurden. Die geschah durch Veränderung der Einstrahlrichtung. Die Elektronendetektion erfolgte stets senkrecht zur Probenoberfläche, so dass sich hier die Winkelabhängigkeit nach obigem Ausdruck (2.31) als proportional zu $\sin 2\theta$ bestätigen ließ. In einem Experiment von

Hillebrecht et al. [Hil95] wurden die Richtungen von \mathbf{E} und \mathbf{M} fixiert und die Abhängigkeit des Dichroismus vom Winkel θ zwischen \mathbf{E} und \mathbf{k} mit einem winkelauflösenden Elektronenspektrometer untersucht. Hier wurde eine Modulation des atomaren Dichroismus durch Photoelektronenbeugung und Unterschiede der Elektronenausdringtiefen beobachtet.

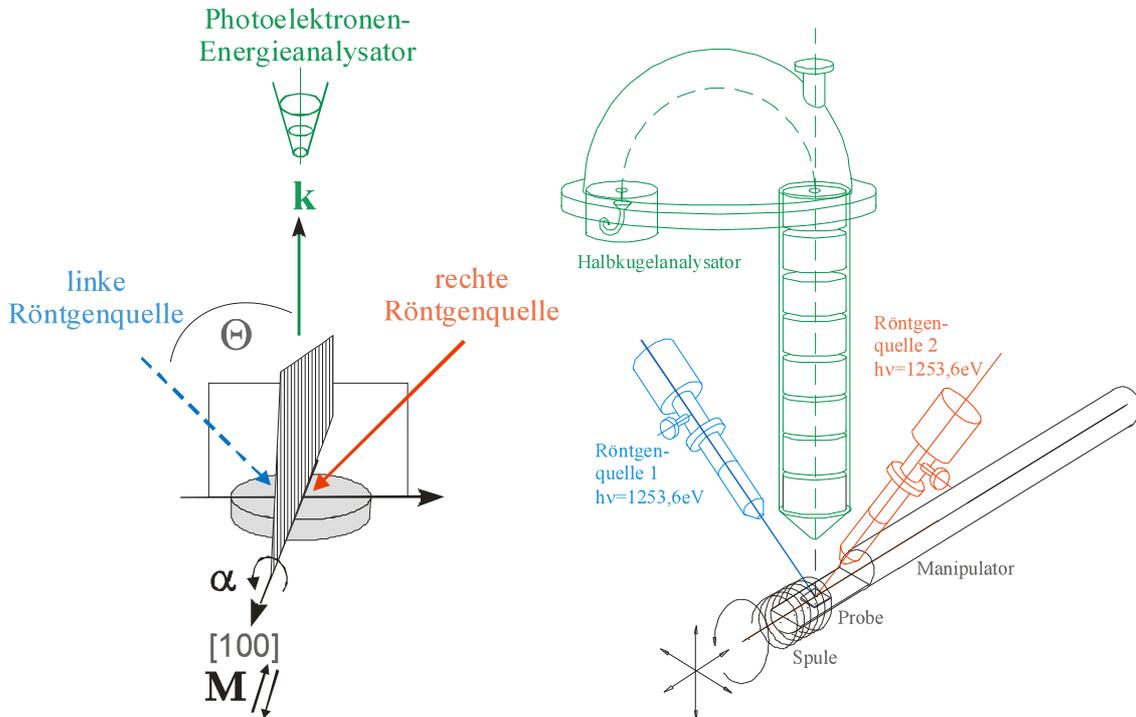


Abbildung 4.1 experimentelle Geometrie

Im hier beschriebenen Experiment soll nun der Einfluss des Einstrahlwinkels auf die durch Photoelektronenbeugung entstehenden emissionswinkelabhängigen Strukturen des Dichroismus untersucht werden. Dazu wurde ein Aufbau mit zwei Röntgenquellen verwendet, der schematisch in obiger Abbildung 4.1 gezeigt ist. Die Einstrahlrichtungen sind annähernd spiegelsymmetrisch unter den Winkeln $\pm\theta$ bezogen auf die von der Magnetisierung \mathbf{M} und untersuchter Elektronenemissionsrichtung \mathbf{k} gebildete Ebene. Die Probe kann um die Magnetisierungsachse gedreht werden, so dass sich für dieselbe Probe nacheinander in beiden Einstrahlkonfigurationen die Abhängigkeit des Dichroismus vom Emissionswinkel α bezogen auf das Kristallgitter untersuchen lässt. Das Elektronenspektrometer bleibt dabei geometrisch in seiner Position auf der Spiegelungsebene fixiert. Zur remanenten Magnetisierung der Probe ist eine Spule in der Nähe der Probe montiert, die bei Anlegen von Strompulsen zwischen den Messdurchgängen kurze Magnetfeldpulse erzeugt und so die gewünschte Magnetisierungsrichtung („up“ oder „down“) der Probe festlegt. Im untersuchten Winkelbereich werden die verschiedenen Emissionswinkel α , hier definiert als Winkel zwischen der $\langle 001 \rangle$ -

Richtung und der Elektronendetektionsrichtung \mathbf{k} , mit einstellbarer Schrittweite durchgeführt. Zu jedem Emissionswinkel werden die Spektren $I_{M\uparrow}$ und $I_{M\downarrow}$ (EDCs, Energy Distribution Curves) der beiden Magnetisierungsrichtungen aufgenommen. Der Dichroismus ergibt sich als Differenz der beiden Spektren. Um verschiedene Messungen mit unterschiedlichen Zählraten vergleichen zu können, muss diese Differenz geeignet normiert werden. Als Bezugsgröße wird hier der Maximalwert der Summe der beiden Spektren verwendet, da sonst aufgrund des Abzuges eines konstanten Untergrundes in den Peakflanken der Nenner gegen Null tendieren würde. Als normierte Intensitätsdifferenz A' erhält man so:

$$A' = \frac{I_{M\uparrow} - I_{M\downarrow}}{\max(I_{M\uparrow} + I_{M\downarrow})} \quad (4.1)$$

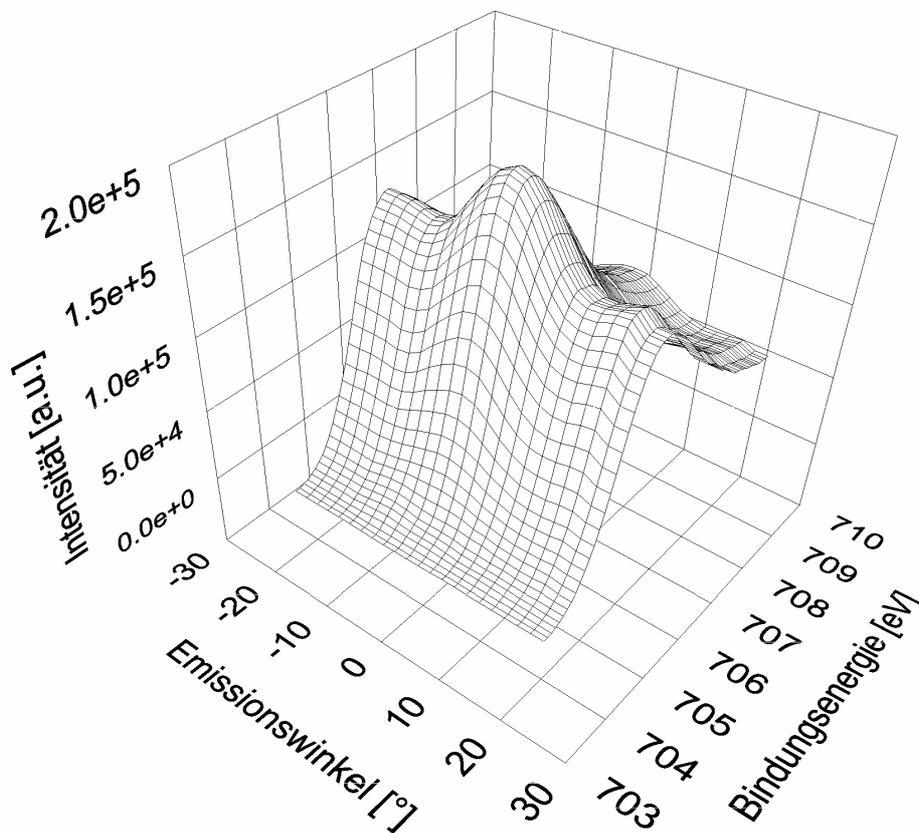


Abbildung 4.2 Intensitätsverteilung des Eisen $2p_{3/2}$ -Niveaus in Abhängigkeit von Bindungsenergie und Emissionswinkel [Sche01]

Als Ergebnis einer solchen Messung erhält man also die Intensitätsverteilungen $I_{M\uparrow}(E_b, \alpha)$ und $I_{M\downarrow}(E_b, \alpha)$, sowie die normierte Intensitätsdifferenz $A'(E_b, \alpha)$ in Abhängigkeit von Bindungsenergie E_b und Emissionswinkel α . Die hier untersuchte Probe bestand aus einer dünnen $\text{Fe}_{46}\text{Ni}_{54}$ Schicht, die in situ im Ultrahochvakuum auf $\text{Cu}(001)$ -Substrat aufgedampft wurde.

Abbildung 4.2 zeigt die Summen-Intensitätsverteilung $I_{M\uparrow}+I_{M\downarrow}$ des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks in Abhängigkeit von Bindungsenergie und Emissionswinkel exemplarisch für eine der Quellen. Man erkennt den durch Vorwärtsstreuung entstehenden Photoelektronenbeugungspeak bei $\alpha=0^\circ$ entsprechend normaler Emission in $\langle 001 \rangle$ -Richtung, sowie Teile der Peaks in $\langle 013 \rangle$ -Richtungen bei etwa $\alpha=\pm 20^\circ$.

Für den hier gezeigten Emissionswinkelbereich ergibt sich kein signifikanter Unterschied in den Intensitätsverteilungen der beiden Röntgenquellen, Unterschiede bei größeren Emissionswinkeln ergeben sich durch Abschattungen der Röntgenröhren durch Teile des Probenhalters, wie später in Abbildung 4.4 zu sehen.

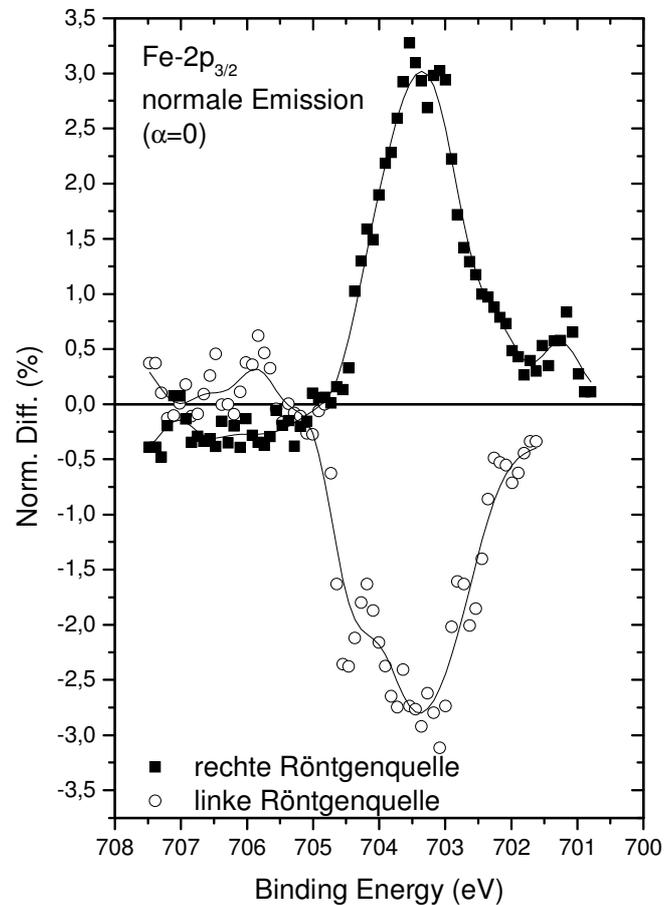


Abbildung 4.3 normierte Intensitätsdifferenz der beiden Magnetisierungsrichtungen bei senkrechter Emission für beide Röntgenquellen [Sche01]

Abbildung 4.3 zeigt die Abhängigkeit des Dichroismus von der Bindungsenergie für normale Emission ($\alpha=0$). Es sind die Messergebnisse sowohl für Anregung mit der linken wie auch der rechten Röntgenquelle dargestellt. Die beiden Kurven unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihr unterschiedliches Vorzeichen. Wie im vorigen Kapitel bereits diskutiert, ist für normale Emission der Dichroismus von atomaren Eigenschaften abhängig, die Photoelektronenbeugungseffekte spielen hier keine Rolle.

Die auf Basis eines einzelatomaren Modells hergeleitete Formel (2.31) sollte für den hier betrachteten Fall also anwendbar sein. Ändert man den Winkel θ zu $-\theta$, so folgt daraus tatsächlich ein Vorzeichenwechsel des Dichroismus. Ein Vorzeichenwechsel des Dichroismus bei normaler Emission und Röntgeneinstrahlwinkeln von $\pm 45^\circ$ wurde von Kuch et al. [Ku95] auch schon am Co 3p Niveau beobachtet.

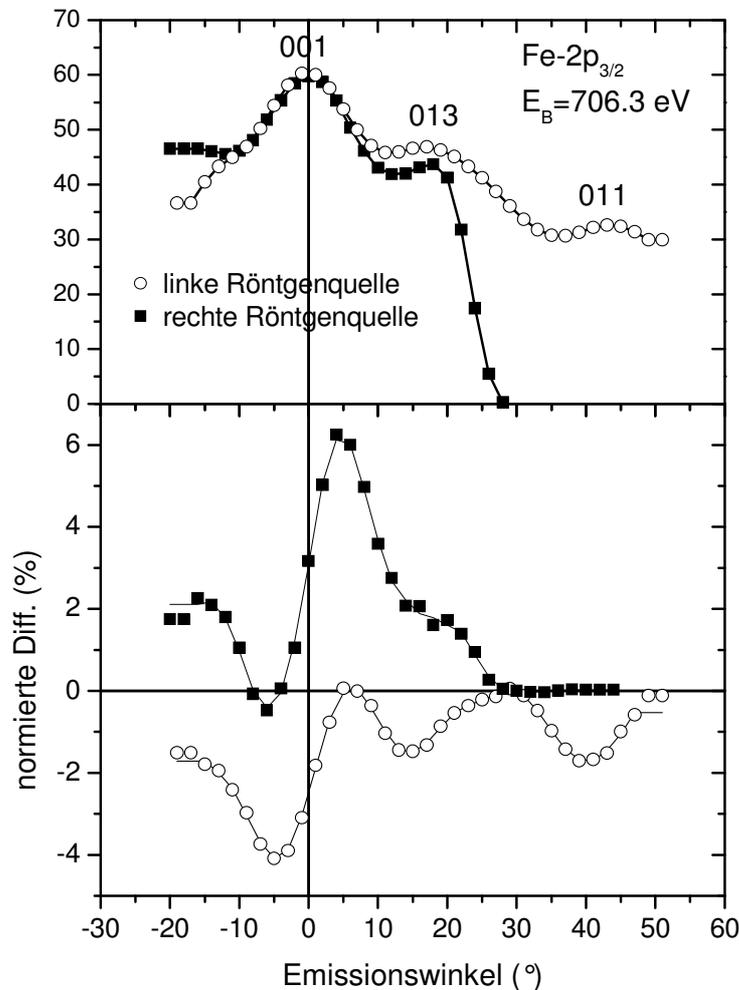


Abbildung 4.4 Winkelverteilungen von Intensität und normierter Intensitätsdifferenz bei fester Bindungsenergie [Sche01]

Die Emissionswinkelabhängigkeit des Dichroismus und der Photoelektronenintensität ist in Abbildung 4.4 für beide Einstrahlungsgeometrien dargestellt. Der auffällige Intensitätsabfall ab einem Emissionswinkel von etwa 30° unter Verwendung der rechten Röntgenröhre ist dadurch bedingt, dass bei diesem Winkel die Röntgenstrahlung bereits streifend auf die Probe trifft. Die winkelabhängigen Oszillationen des Dichroismus werden durch Photoelektronenbeugung verursacht. Es stellt sich die Frage, welcher Zusammenhang zwischen den beiden Dichroismuskurven besteht.

Ein vollständigeres Bild erhält man, wenn sowohl Energie- wie auch Winkelabhängigkeit des Dichroismus kombiniert in derselben Darstellung aufgetragen werden.

In Abbildung 4.5 ist dazu der Dichroismus in Form der normierten Intensitätsdifferenz in der Höhe über der von Bindungsenergie und Emissionswinkel gebildeten Ebene aufgetragen und außerdem farblich codiert.

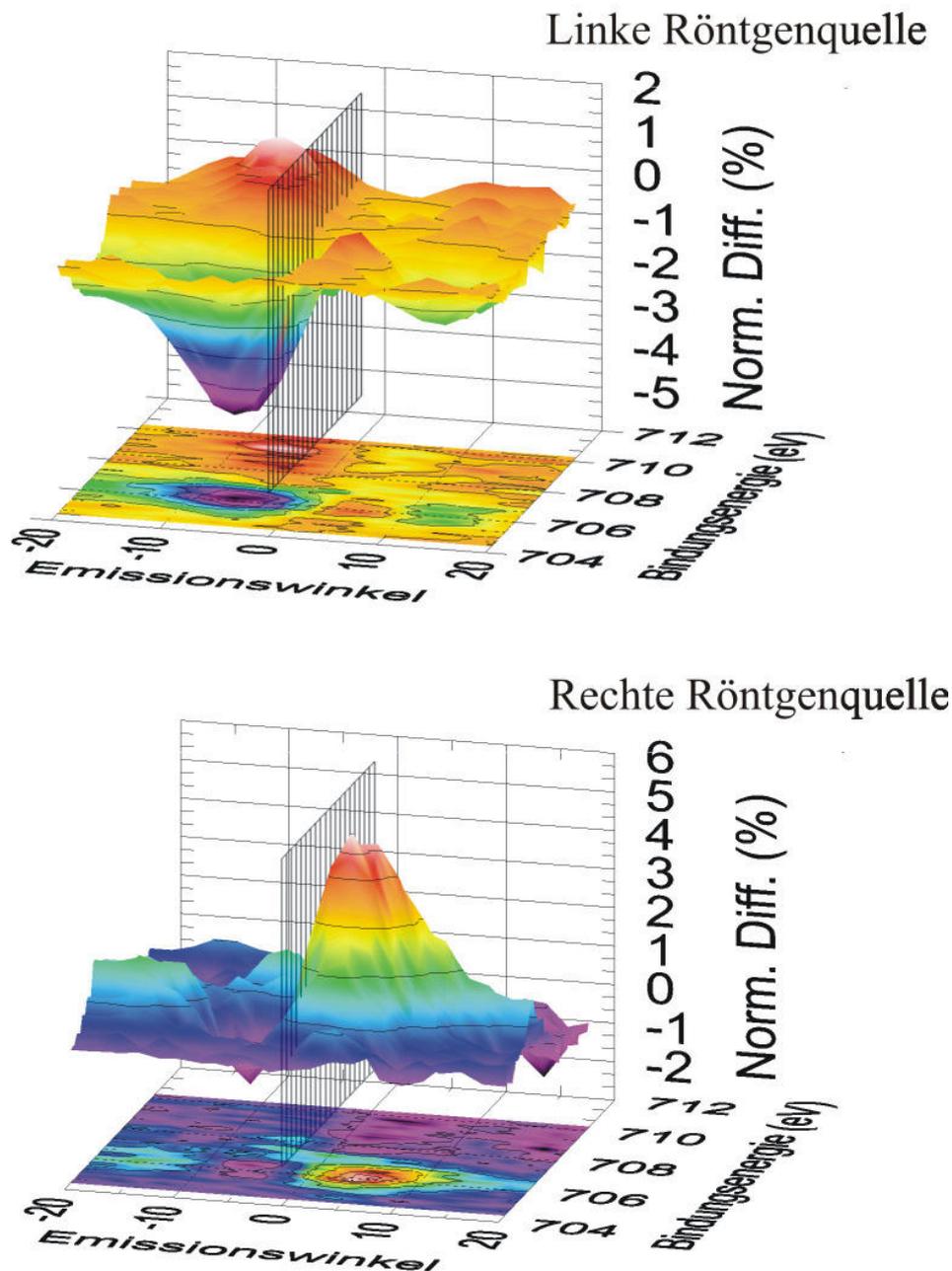


Abbildung 4.5 3D-Darstellung der Asymmetrie in Abhängigkeit von Bindungsenergie und Emissionswinkel. Die Asymmetrie ist zusätzlich farbcodiert. [Sche01]

Die obere und untere Darstellung zeigen getrennt die Daten für die jeweilige Einstrahlrichtung. Mit eingetragen ist jeweils die $\alpha=0$ Ebene. Im Diagramm, welches den Dichroismus bei Anregung mit der linksseitig montierten Röntgenröhre zeigt, ist das wichtigste Merkmal ein großer nach unten gerichteter Peak (negatives Vorzeichen der Asymmetrie), der bei einem Emissionswinkel von -6° auftritt. Dem entspricht bei

Verwendung der rechten Röntgenquelle ein nach oben gerichteter Peak (positives Vorzeichen der Asymmetrie) bei $\alpha=+6^\circ$.

Ein Vergleich der beiden Darstellungen legt den Schluss nahe, dass ein Wechsel zwischen linker und rechter Einstrahlkonfiguration einer Vorzeichenumkehrung sowohl des Dichroismus wie auch des Emissionswinkels entspricht. Alleine nach der zweidimensionalen Auftragung der Winkelverteilungskurven des Dichroismus in Abbildung 4.4 hätte man auch eine schlichte Nullpunktverschiebung der Asymmetriekurven beim Wechsel zwischen den Röntgenquellen vermuten können.

Aus Symmetriebetrachtungen ergibt sich unter Berücksichtigung der axialen Natur des Magnetisierungsvektors, dass eine Ausgangskonfiguration aus Anregung mit linker Röntgenquelle und Magnetisierung M_\uparrow bei Spiegelung an der durch Magnetisierungsrichtung und Wellenvektor des Photoelektrons gebildeten Ebene eine Konfiguration aus Anregung mit rechter Röntgenquelle und Magnetisierung M_\downarrow ergibt. Der Emissionswinkel α wird durch Spiegelung zu $-\alpha$. Aus Paritätserhaltung folgt, dass die experimentellen Ergebnisse der Ausgangskonfiguration und der gespiegelten Konfiguration identisch sein müssen.

Dies lässt sich durch Anwendung der Spiegelungstransformation $M_\uparrow \rightarrow M_\downarrow$, $\alpha \rightarrow -\alpha$ auf die Winkelverteilung des Dichroismus einer der Einstrahlgeometrien überprüfen. In Abbildung 4.6 sind die auf diese Weise transformierten Asymmetriedaten der linken Röntgenquelle zusammen mit den unveränderten Daten der rechten Röntgenquelle in ein Diagramm eingetragen. Die Winkelabhängigkeiten stimmen gut überein. Es ist ein Skalierungsfaktor für die Asymmetrieskala notwendig, was sich aus der Tatsache ergibt, dass die Röntgenröhren an der Apparatur nicht exakt spiegelsymmetrisch montiert werden konnten. Die Einstrahlungsrichtung einer Quelle steht nicht senkrecht zur Spiegelebene, sondern ist um etwa 25° aus der von der Senkrechten definierten Einstrahlungsebene gedreht. Daraus ergibt sich eine elektrische Feldkomponente parallel zur Magnetisierungsachse, die keinen Beitrag zum Dichroismus liefert, sondern den magnetischen Kontrast verschlechtert. Dies der so verringerte Dichroismus kann durch Skalierung kompensiert werden. Abweichungen zwischen den Messungen können auch durch Veränderung der Qualität der Probenoberfläche aufgrund der langen Messzeiten entstehen, da die Messreihen mit den beiden Röntgenröhren nacheinander und nicht gleichzeitig durchgeführt wurden.

Die Übereinstimmung der beiden Einstrahlrichtungen unter der Spiegeltransformation, zeigt, dass die beiden Winkelverteilungen des Dichroismus trotz ihrer zunächst unterschiedlichen Form die gleiche physikalische Situation widerspiegeln. Eine

zusätzliche Messung mit einer zweiten Röntgenquelle in gespiegelter Konfiguration liefert also keine neue physikalische Information. Es eröffnet sich allerdings die interessante Möglichkeit, den Dichroismus zu bestimmen, ohne die Probe ummagnetisieren oder azimuthal um 180° drehen zu müssen.

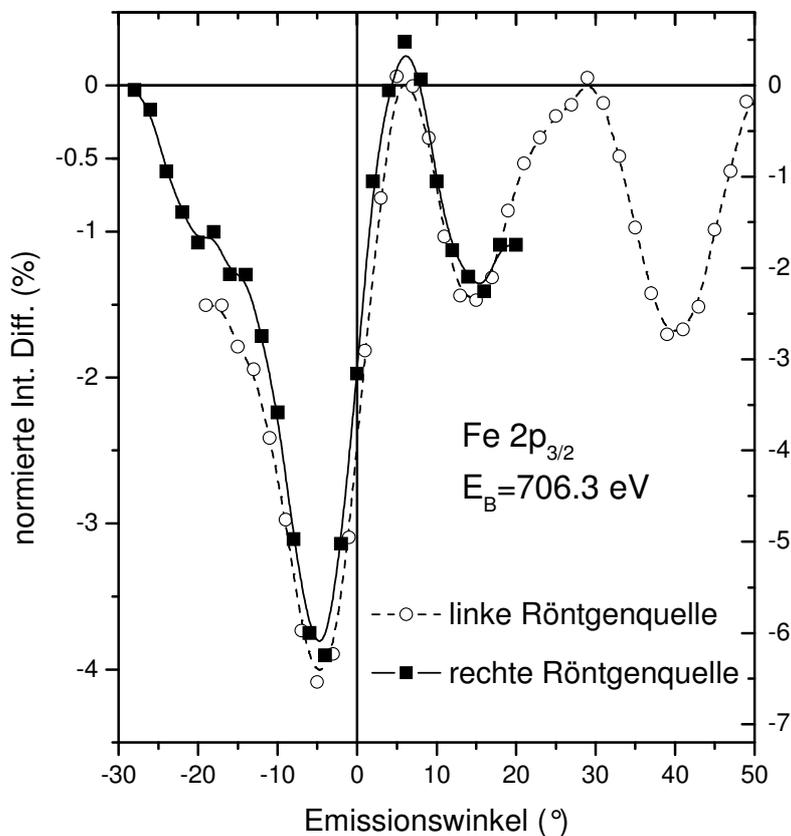


Abbildung 4.6 Vergleich der Winkelverteilungen der normierten Intensitätsdifferenzen nach Anwendung der Transformation $\mathbf{M}_\uparrow \rightarrow \mathbf{M}_\downarrow$, $\alpha \rightarrow -\alpha$ auf die Daten der rechten Quelle [Sche01]

Die gefundene Symmetriebeziehung besagt nämlich, dass die Umkehr der Magnetisierungsrichtung äquivalent ist zur Spiegelung der Strahlungseinfallsrichtung bei gleichzeitiger Drehung der Probe von α zu $-\alpha$, insoweit nicht in normaler Emission gemessen wird. Eine Beschränkung auf normale Emission ist möglich und apparativ einfacher zu realisieren. Die Maximalwerte des Dichroismus werden aber je nach Position der verwendeten Röntgenquelle bei Emissionswinkeln von $\alpha = \pm 6^\circ$ erreicht, so dass man durch Drehung des Emissionswinkels zwischen den Messungen einen um etwa Faktor 2-3 höheren magnetischen Kontrast erreichen kann.

5 Dichroismus an FeNi-Legierungen bei unterschiedlichen Temperaturen

Unter den binären Metall-Legierungen sind insbesondere Eisen-Nickel Legierungen von besonderem wissenschaftlichem Interesse. Ursache dafür ist der Invar-Effekt, welcher am Ende des 19. Jahrhunderts von Guillaume entdeckt wurde und beim System $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ im Bereich $60 < x < 70$ auftritt [Gui97]. Legierungen mit einer solchen Zusammensetzung haben einen außergewöhnlich kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der definiert ist als [Was90]:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}(T) \quad (5.1)$$

Für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, der klassischen Invar-Legierung, beträgt α bei $T=300\text{K}$ etwa $1.2 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und ist damit eine Größenordnung kleiner als bei den reinen Bestandteilen der Legierung.

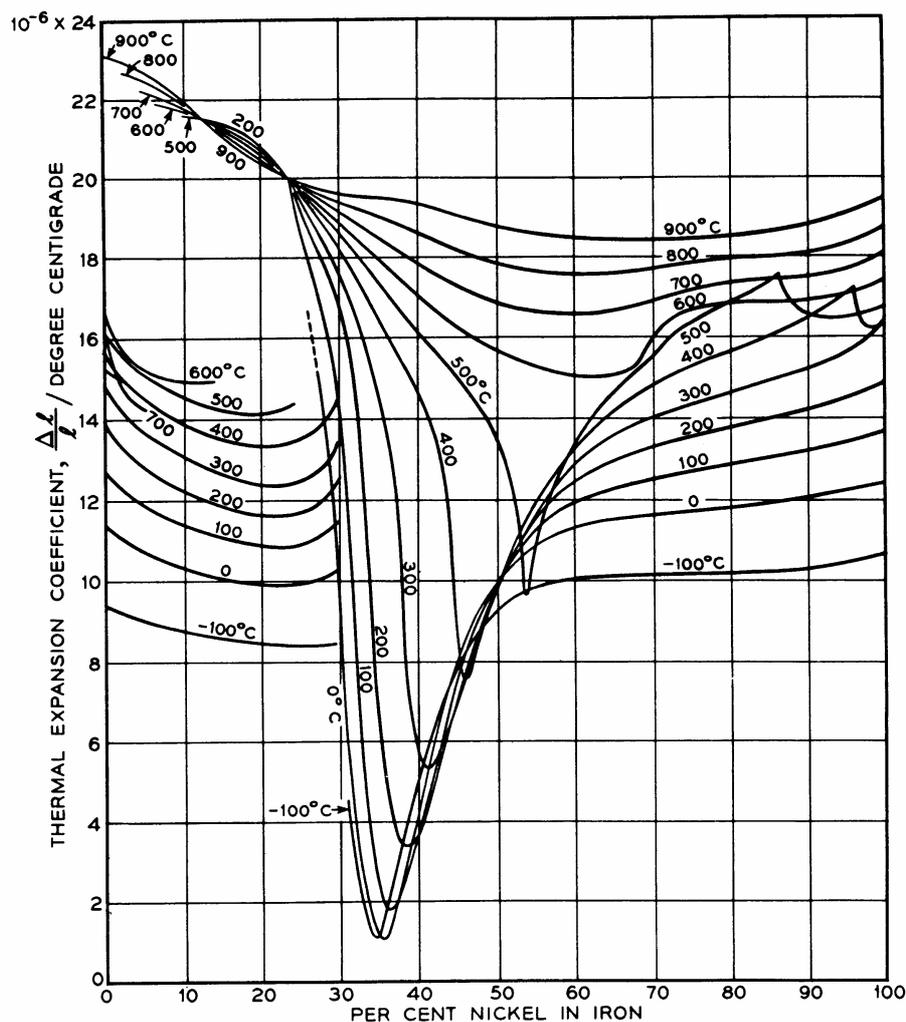


Abbildung 5.1 thermischer Ausdehnungskoeffizient von FeNi-Legierungen [Boz93]

Dies führt zu einer Vielzahl von industriellen Anwendungen überall dort, wo Längenbeziehungsweise Größenstabilität gefordert ist. Beispiele sind Flüssiggastanks und Pipelines, Thermostate, Hohlraumresonatoren, Teleskope, oder als Längenmassstab.

Ein weiterer interessanter Effekt, der bei Eisen-Nickel basierten Legierungen auftritt, betrifft die elastischen Materialeigenschaften. Für bestimmte Zusammensetzungen werden Elastizitäts- bzw. Schermodul temperaturunabhängig, man spricht in diesem Zusammenhang von „Elinvar“-Verhalten, was z.B. bei der Konstruktion mechanischer Uhrwerke wünschenswert ist. Abbildung 5.2 illustriert dieses Verhalten anhand des Systems $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{10}$.

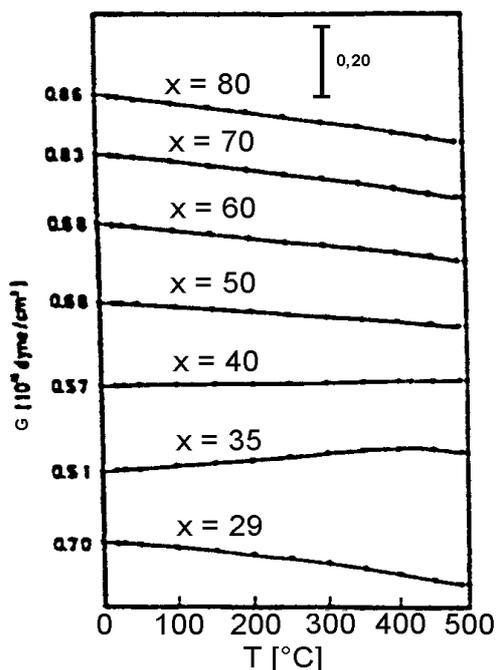


Abbildung 5.2 Schermodul G von $\text{Fe}_{90-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{10}$ -Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur, hier bei externem Magnetfeld von 1,5kOe [Tan72]

Im System $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ tritt ein struktureller Phasenübergang auf. Volumenproben mit $x > 70$ haben bcc-Struktur (α -Fe), Proben mit $x < 70$ haben dagegen fcc-Struktur (γ -Fe). In Abbildung 5.3 sind die Temperaturen des martensitischen Überganges in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung durch Geraden (— — —) für 10% und 90%ige Umwandlung eingetragen. Bei höheren Eisenkonzentrationen kann die fcc-Struktur stabilisiert werden, indem Eisen-Nickel-Legierungsschichten auf ein geeignetes Substrat wie fcc-Kupfer aufgedampft werden [Schu97a,b]. Für reines Eisen ist fcc-Struktur auch durch Aufdampfen auf $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ -Substrat mit beeinflussbarem Gitterabstand [Gra80] oder durch Einlagerung in einer Kupfer-Wirtsmatrix in Form von Einschlüssen [Tsu87] zu erreichen.

Eine weitere Anomalie tritt bei den magnetischen Eigenschaften des Systems auf. Bis zu einem Eisenanteil von 60% folgt das mittlere magnetische Moment der Legierung (bzw. die Sättigungsmagnetisierung) der Slater-Pauling Kurve, die in Abbildung 5.3 als gestrichelte Linie (---) eingetragen ist.

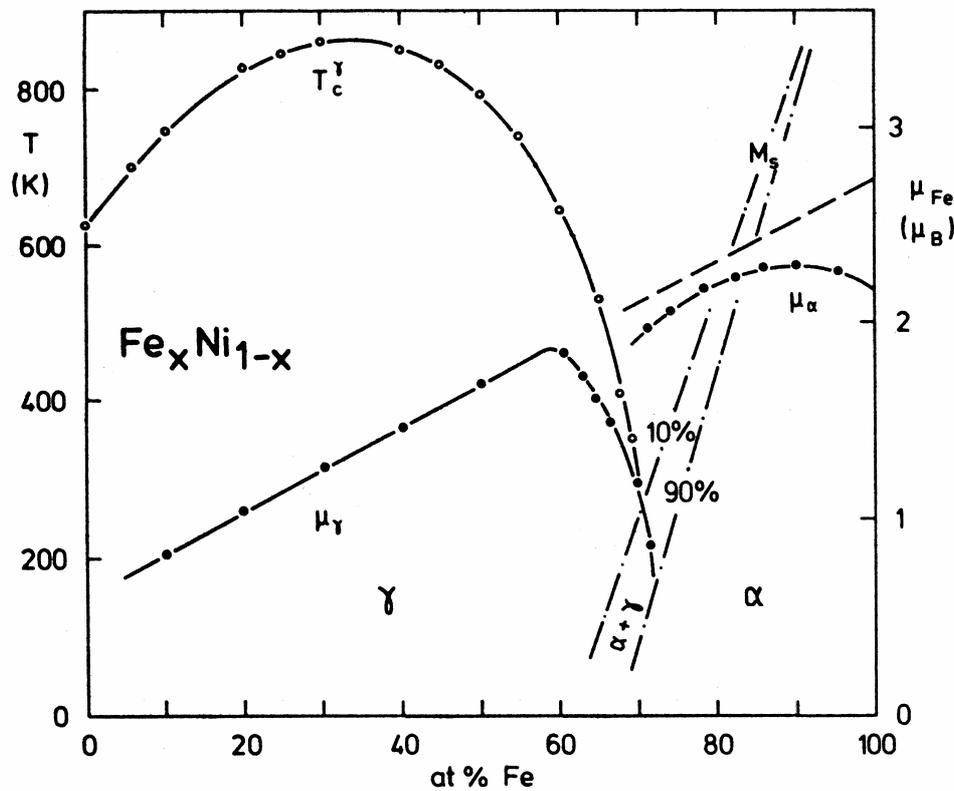


Abbildung 5.3 magnetisches Phasendiagramm von $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ -Legierungen [Was90]

Diese gibt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Probe den konzentrationsgewichteten Mittelwert μ_{SP} der magnetischen Momente der reinen Metalle an.

$$\mu_{\text{SP}}(c_{\text{Fe}}) = c_{\text{Fe}} \cdot \mu_{\text{Fe}} + c_{\text{Ni}} \cdot \mu_{\text{Ni}} \quad (5.2)$$

Dabei sind c_{Fe} und c_{Ni} die jeweiligen atomaren Eisen- bzw. Nickel-Konzentrationen und μ_{Fe} und μ_{Ni} die magnetischen Momente der Atomsorten. Wären die magnetischen Momente der Eisen- und Nickelatome konzentrationsunabhängig, so würde das mittlere magnetische Moment der Legierung $\langle \mu(c_{\text{Fe}}) \rangle$ der Slater-Pauling-Kurve über den gesamten Konzentrationsbereich folgen. Bei fcc-Eisen-Nickel-Legierungen mit einem Eisengehalt von mehr als 60% beginnt jedoch eine Abnahme des mittleren magnetischen Gesamtmoments der Legierung, bei 80% ist es praktisch vollständig zusammengebrochen. Bild 5.3 zeigt Daten des mittleren Gesamtmomentes $\mu_{\alpha,\gamma}$ für α - und γ -Phase (geschlossene Punkte) sowie der Curie-Temperatur T_{C} (offene Punkte) für die γ -Phase nach Messungen von Hallam und Crangle [Cra63].

Dieses von der Slater-Pauling-Kurve abweichende Verhalten des mittleren Momentes wird nicht allgemein bei allen Invar-Systemen beobachtet, so dass man bei dieser magnetischen Anomalie auch von einem sekundären Invar-Effekt spricht. Bei FePt-Legierungen zeigt sich beispielsweise trotz Auftretens eines strukturellen γ - α -Übergangs keine Abweichung des mittleren Momentes von der Slater-Pauling-Kurve.

5.1 Theoretische Modelle

Theorien zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens von Eisen-Nickel-Legierungen lassen sich meist auf zwei grundlegende Betrachtungsweisen zurückführen. Die einen erklären die magnetischen Eigenschaften mit lokalen magnetischen Momenten (Heisenberg-Bild). Zur anderen Gruppe gehören Theorien die Invar-Legierungen als schwach itinerante Ferromagnete behandeln (Stoner-Bild).

Zu ersten Gruppe gehört unter anderem das Konzept des latenten Antiferromagnetismus, welches auf Kondorsky und Sedov [Kon60] zurückgeht. Dabei werden konstante lokale Momente von $2,8\mu_B$ für Eisen und $0,6\mu_B$ für Nickel angenommen. Das Abfallen der Magnetisierung für Eisengehalte oberhalb der Invar-Konzentration wird auf antiferromagnetische Wechselwirkung von Eisenatomen zurückgeführt. Rancourt et al. haben diesen Ansatz aufgegriffen und weiterentwickelt [Ran96, Lag00]. Weitere Modelle dieser Gruppe behandeln den Einfluss der Nahordnung beziehungsweise der lokalen Umgebung sowie verschiedener Inhomogenitäten.

Das phänomenologische 2γ -Modell, welches auf Weiss [Wei63] zurückgeht, postuliert die Existenz zweier verschiedener Zustände von γ -Eisen mit unterschiedlichen lokalen Momenten, abhängig von der Eisenkonzentration der direkten Umgebung. Bei Eisenkonzentrationen unter 71% liegen die Eisenatome im ferromagnetischen high-spin Zustand mit einem Moment von $2,8\mu_B$ vor, wobei dieser Zustand mit $2,57\text{\AA}$ größere (nächste Nachbar-) Atomabstände aufweist als der antiferromagnetisch koppelnde low-spin Zustand mit kleineren Momenten der Eisen-Atome von $0,5\mu_B$ und Atomabständen von $2,50\text{\AA}$. Weiss nahm an, dass die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen von der Nickel-Konzentration abhängt, wobei im Falle des $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ der high-spin-Zustand den Grundzustand bildet und die bei steigender Temperatur erfolgende Anregung des low-spin-Zustandes die Gitterausdehnung kompensiert.

In den späten 70er Jahren wiesen Bandstruktur-Rechnungen im Rahmen der local spin density approximation (LSDA) auf die Existenz zweier ferromagnetischer Zustände des fcc-Fe hin, einen high-spin Zustand mit großem magnetischen Moment und großem Volumen, sowie einem low-spin Zustand mit kleinem Moment und kleinem Volumen.

Andere Methoden (LMTO, DLM, FSM) lieferten ähnliche Ergebnisse, womit die Weiss'schen Postulate eine theoretische Rechtfertigung fanden.

Experimentelle Nachweise, dass sich fcc-Eisen bei großem Gitterabstand im ferromagnetischen high-spin Zustand befindet, ergaben sich durch spinaufgelöste Messungen an einer 11Å dicken γ -Eisen-Schicht auf $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ [Car88], sowie durch Magnetisierungsmessungen an Fe auf $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ [Gra80], wobei steigender Cu-Anteil ein Abnehmen der Gitterkonstanten zur Folge hat und mit einer Abnahme des Fe-Moments koinzidierte.

5.1.1 FSM-Rechnungen zu geordnetem Fe_3Ni

Um theoretisch begründete Aussagen zu Übergängen vom HS in den LS Zustand bei Invar-Legierungen zu erhalten, untersuchte man mit der FSM-Methode (fixed spin moment), welche energetisch stabilen Zustände bei einer (fiktiven) geordneten Fe_3Ni -Legierung in Abhängigkeit vom magnetischem Moment und Gittervolumen existieren.

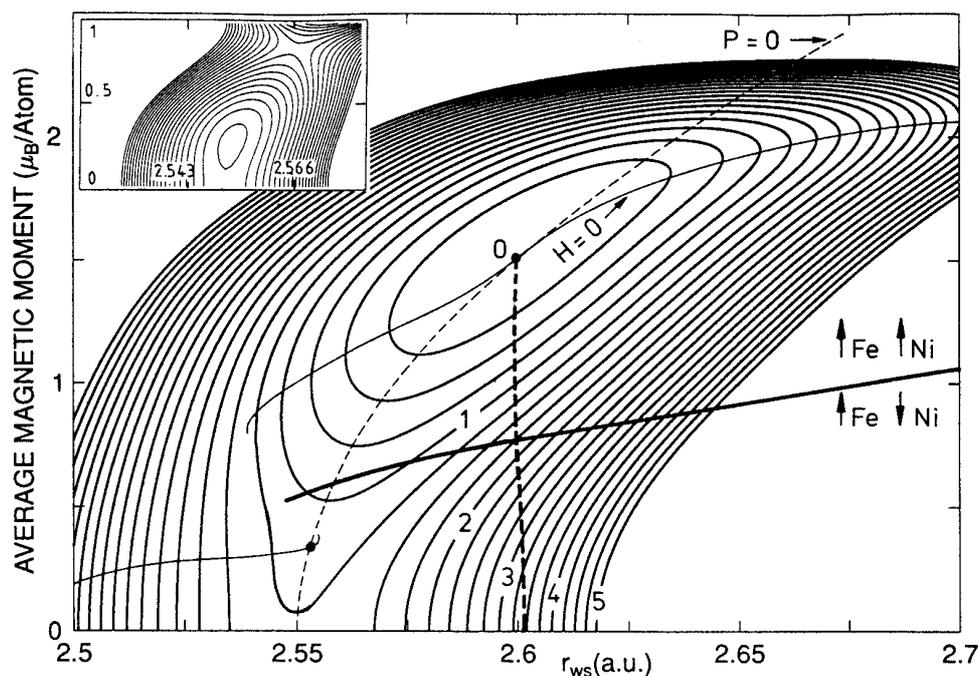


Abbildung 5.4 Bindungsenergie-Flächen für Fe_3Ni [Ent93]

Im Rahmen dieser Methode werden die magnetischen Momente, im Gegensatz zu spinpolarisierten Bandstrukturrechnungen, zu einem Anfangsparameter, ebenso wie das Atomvolumen. Man erhält als Ergebnis Bindungsenergie-Flächen in Abhängigkeit von magnetischem Moment und Atomvolumen. Abb. 5.4 zeigt Konturlinien konstanter Energie in der Moment-Volumen-Ebene nach Rechnungen von Entel et al. [Ent93]. Mit eingezeichnet sind die Linien, auf denen das Magnetfeld und der Druck verschwinden, das heißt $H=dE/dM=0$ und $p=-dE/dV=0$. Es finden sich zwei stabile Zustände, für die

beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind. Diese entsprechen einem HS-Zustand mit $1,5\mu_B$ und $3,517\text{\AA}$, sowie einem LS-Zustand mit $0,47\mu_B$ und $3,449\text{\AA}$.

5.1.2 FSM-Rechnungen zu ungeordneten Legierungen

Viele theoretische Modelle zum Invar-Effekt führen zu einem Phasenübergang erster Ordnung beim magnetischen Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration, der sich in experimentellen Daten so nicht wieder findet. In [Abr95] wird diskutiert, dass dies möglicherweise ein Temperatureffekt sein könnte, da die Rechnungen für $T=0K$ durchgeführt wurden, die Messungen dagegen nicht.

Abrikosov et al. führten LSD (local spin density)-Berechnungen an Fe_xNi_{100-x} für die Gesamtenergie, magnetisches Moment und thermodynamische Grundzustandseigenschaften unter Verwendung der LTMO (linear tin-muffin orbital)-Methode durch. Unordnungseffekte wurden im Rahmen der CPA (coherent potential approximation) behandelt. Zur Berechnung korrekter Gesamtenergien, insbesondere beim Auftreten von HS- zu LS-Übergängen, musste die FSM (fixed spin moment)-Methode angewandt werden. Antiferromagnetische oder LMD (local moment disorder)-Zustände wurden dabei nicht betrachtet.

Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse für das mittlere magnetische Moment (a) und den Gitterparameter (b) von fcc-Eisen-Nickel Legierungen in Abhängigkeit vom zu Grunde gelegten Nickelgehalt des Systems.

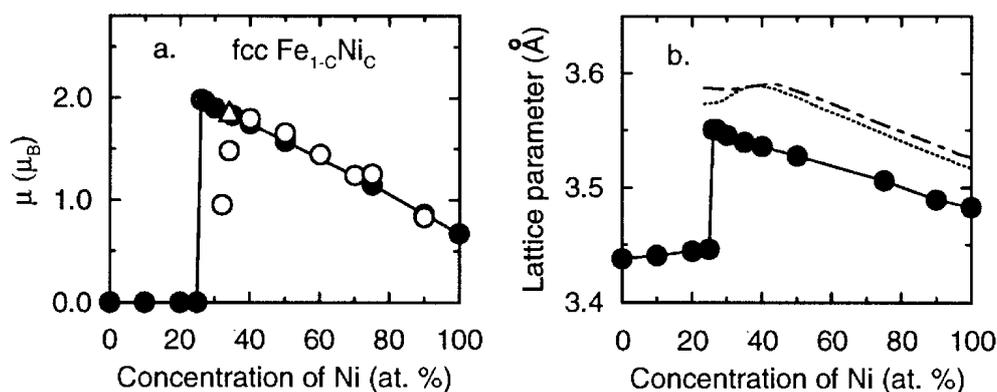


Abbildung 5.5 mittleres Moment (a) und Gitterparameter (b) von fcc-FeNi-Legierungen [Abr95]

Für das mittlere magnetische Moment ergibt sich ein Übergang erster Ordnung, dargestellt durch die gefüllten Kreise. Die offenen Symbole kennzeichnen experimentelle Daten, das Dreieck einen einzelnen Messwert für 77K. Für den Gitterparameter ergibt sich ebenfalls ein sprunghafter Übergang beim selben Nickelgehalt wie auch beim magnetischen Moment, experimentelle Werte für 300K sind mit einer gepunkteten Linie eingetragen, für 473K in strichpunktierter Form.

Ähnliche Rechnungen wurden von James et al. [Jam99] für eine größere Anzahl binärer Legierungen durchgeführt. Dabei wurden auch Resultate für die elementspezifischen mittleren Momente der Legierungskomponenten angegeben.

Hier ist die Zusammensetzungsabhängigkeit der magnetischen Momente auf einer Skala dargestellt, die die mittlere Elektronenzahl je Atom der Legierung angibt. Eisen-Nickel Legierungen liegen dabei in einem Wertebereich von 26-28 Elektronen je Atom.

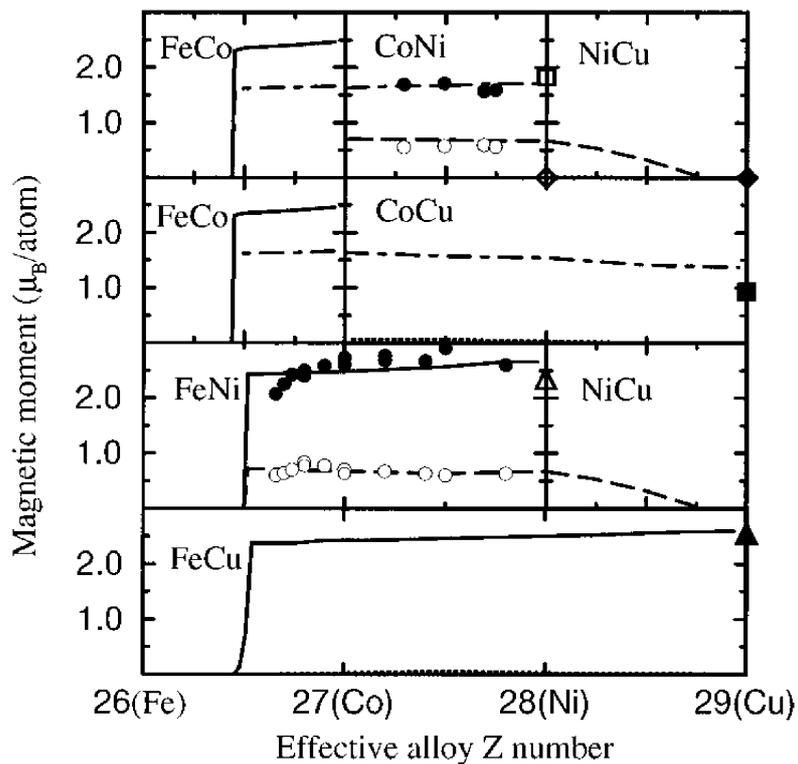


Abbildung 5.6 Magnetische Momente in verschiedenen binären Legierungen [Jam99]

Für diesen Legierungstyp finden die Autoren in ihren Rechnungen ebenfalls einen sprunghaften Abfall der magnetischen Momente, sowohl für Eisen wie auch für Nickel. Die zum Vergleich eingetragenen experimentellen Werte (geschlossene Kreise für Eisen, offene Kreise für Nickel) stammen aus Neutronenstreuexperimenten und sind [Lan86] entnommen. Die Abweichungen zwischen den Rechnungen und den Messdaten werden von den Autoren mit der Vernachlässigung nicht-kollinearere Spinstukturen in den Rechnungen erklärt.

5.1.3 Cluster-Rechnungen zu ungeordneten Eisen Nickel-Legierungen

Das Modell von Früchtl und Krey [Frü91] basiert auf einem bandtheoretischen Ansatz unter Anwendung einer tight-binding Methode zur selbstkonsistenten Berechnung der itineranten magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Legierungen, mit der hier fcc-Eisen und ungeordnete Eisen-Nickel-Legierungen untersucht wurden. Als Basis der

Berechnungen wird Würfel aus 108 Atomen entsprechend 27 fcc-Elementarzellen unter periodischen Randbedingungen gewählt. Insbesondere für die Untersuchung ungeordneter Legierungen wären größere Cluster wünschenswert gewesen, ließen sich aber in Hinblick auf die benötigte Rechenzeit nicht realisieren. Der tight-binding Hamilton-Operator berücksichtigt alle 3d-, 4p- und 4s-Orbitale von Eisen und Nickel und wird um einen intraatomaren Coulomb-Wechselwirkungsterm ergänzt. Dieser berücksichtigt die intraatomare Wechselwirkung der d-Orbitale und wird im Rahmen einer lokalen mean-field-Näherung behandelt. Alle Berechnungen wurden für $T=0\text{K}$ durchgeführt.

Die mit dem Modell erzielten Ergebnisse für die mittlere Magnetisierung der ungeordneten Eisen-Nickel-Legierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ergab eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Crangle und Hallam [Cra63].

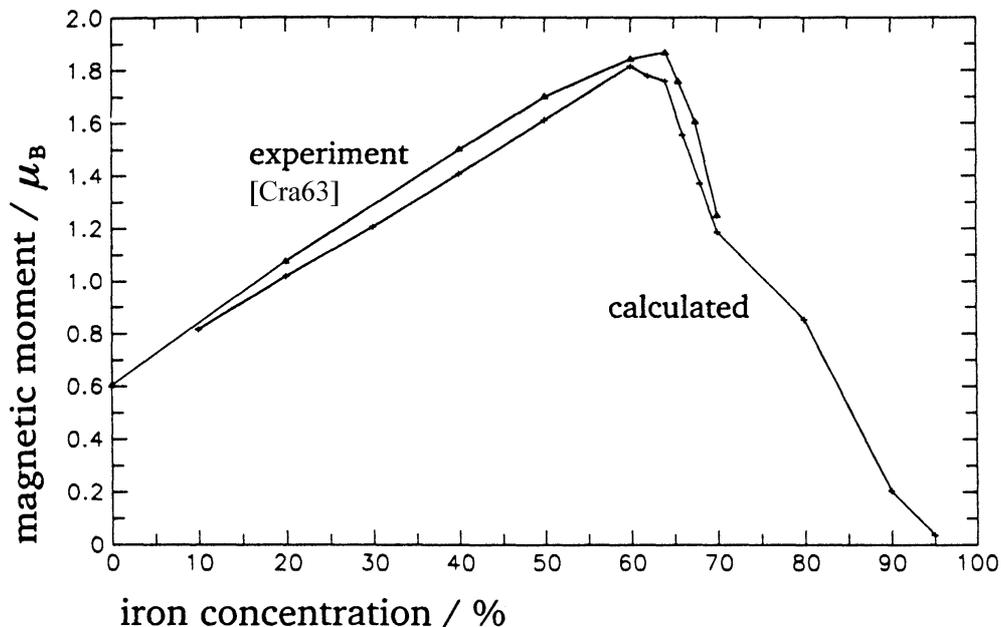


Abbildung 5.7 mittleres Moment aus Theorie und Messungen [Frü91]

Bei den Berechnungen wurde dabei ein Wert des Coulomb-Integrals $U=5,3\text{eV}$ angenommen und Gitterkonstanten für die Legierungen entsprechend den Ergebnissen von Cadeville et al. [Cad74] verwendet. Während sich die Wahl des Coulomb-Integrals als kritisch für die Lage des magnetischen Übergangsbereiches erwies, veränderte sich die Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Momentes der Legierung kaum, wenn der Gitterabstand bei einem mittleren Wert konstant gehalten wurde. Für reines fcc-Eisen zeigte sich allerdings eine drastische Abhängigkeit des Moments vom Gitterparameter, wie sie auch aus Experimenten [Keu89] bekannt ist.

Für die mittleren lokalen Momente ergibt sich ein Ergebnis, wie es in Bild 5.8 dargestellt ist. Die Nickel-Atome verändern ihr Moment nur geringfügig in Abhängigkeit von der Konzentration, wogegen es bei den Eisen-Atomen zu einer drastischen Abnahme nicht nur des mittleren Eisenmomentes, sondern auch der absoluten Werte bei steigender Eisenkonzentration kommt. Dies steht im Gegensatz zu den Konzepten des latenten Antiferromagnetismus. Allerdings ergibt sich nach den Rechnungen für $c_{\text{Fe}} > 82\%$ eine antiferromagnetische Ordnung der Nickelatome.

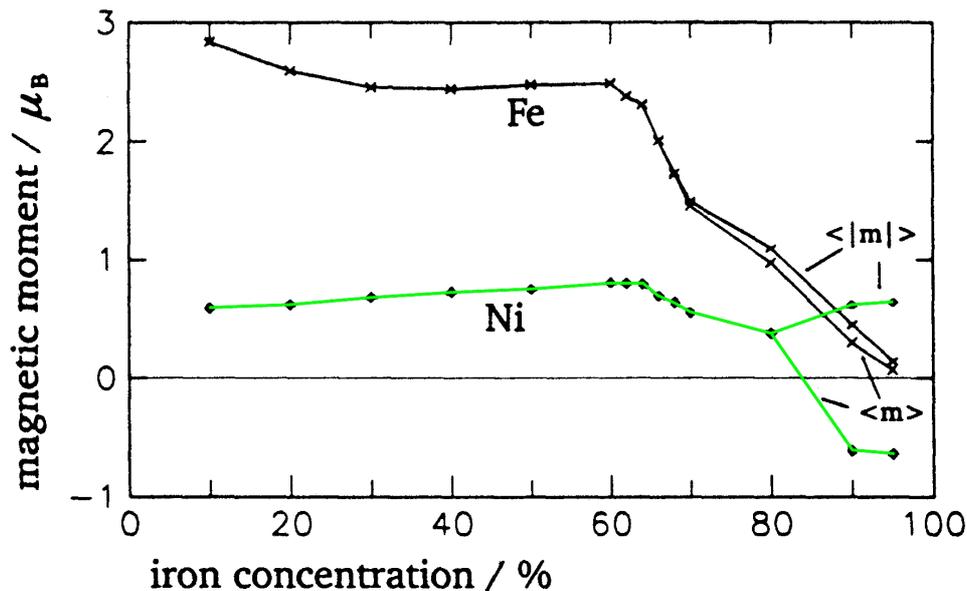


Abbildung 5.8 berechnete Momente von Eisen und Nickel [Frü91]

Für Proben mit 65% und 75% Eisengehalt sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 die Momentverteilungen dargestellt. Während sich für Nickel jeweils recht scharfe Verteilungspeaks ergeben, weisen die Eisenatome eine recht breite und inhomogene Momentverteilung auf. Für die typische Invar-Zusammensetzung mit 65% Fe-Gehalt ergeben sich keine antiferromagnetisch geordneten Eisen-Momente, was wiederum als Indiz gegen das Konzept des latenten Antiferromagnetismus gewertet werden kann. Für 75% Fe-Gehalt ergibt sich allerdings ein kleiner Anteil antiferromagnetisch geordneter Eisen-Momente. Hierbei kann es sich allerdings auch um ein Artefakt handeln, das durch die geringe Größe des betrachteten Ensembles entsteht.

Es wurden weiterhin Berechnungen zur Volumenabhängigkeit der Momente einer $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierung durchgeführt. Abbildung 5.11 zeigt mittleres Moment und die elementspezifischen Fe- und Ni-Momente bei Variation der Nächste-Nachbar-Abstände beziehungsweise der Dichte. Im Bereich der realistischerweise für Invar-Legierungen anzunehmenden Atomabstände um 0,25nm ergibt sich ein deutlicher, aber stetiger Anstieg des Eisen-Momentes, wogegen das Nickel-Moment praktisch konstant bleibt.

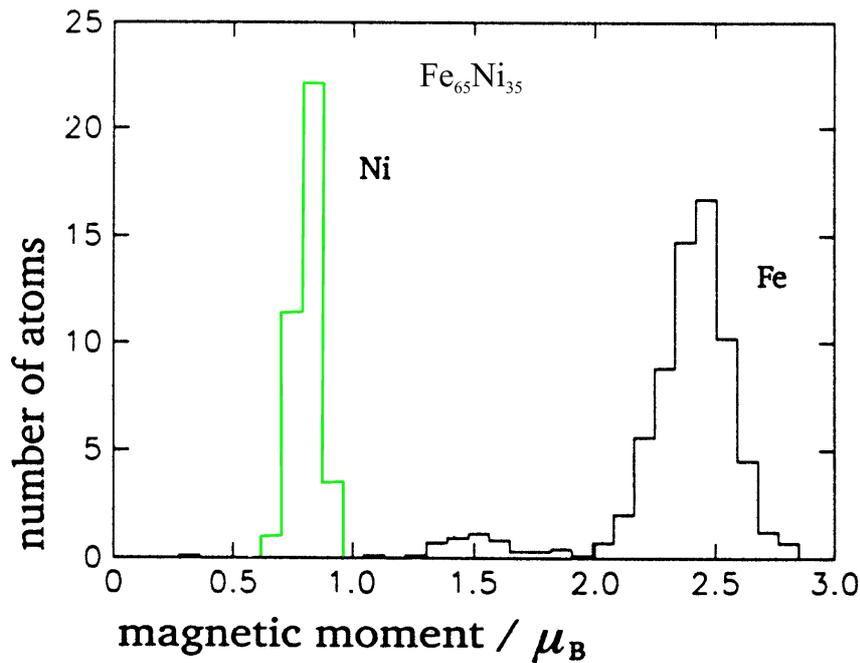


Abbildung 5.9 Häufigkeitsverteilung der Momente bei Fe₆₅Ni₃₅ [Frü91]

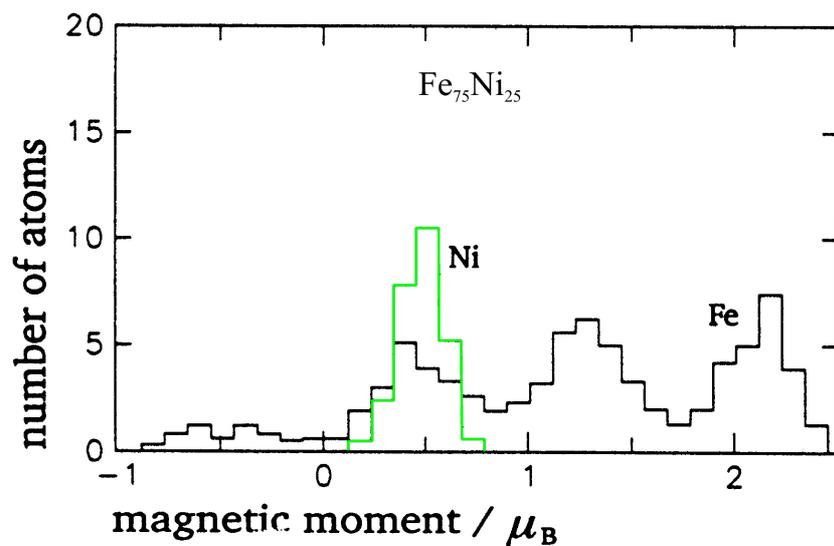


Abbildung 5.10 Häufigkeitsverteilung der Momente bei Fe₇₅Ni₂₅ [Frü91]

Im Rahmen dieses Modells kann man zu den Schlussfolgerungen kommen, dass der Magnetovolumeneffekt beim Invar von den Eisen-Atomen getragen wird, und die ursprüngliche Weissche Hypothese insoweit zu modifizieren ist, als eine breitere Verteilung von Eisen-Zuständen anzunehmen ist. Erste diesbezügliche experimentelle Hinweise finden sich in den Messungen von Kachi und Asano [Kac69], die in der Invar-Region eine breite Verteilung von Gitterkonstanten gefunden haben.

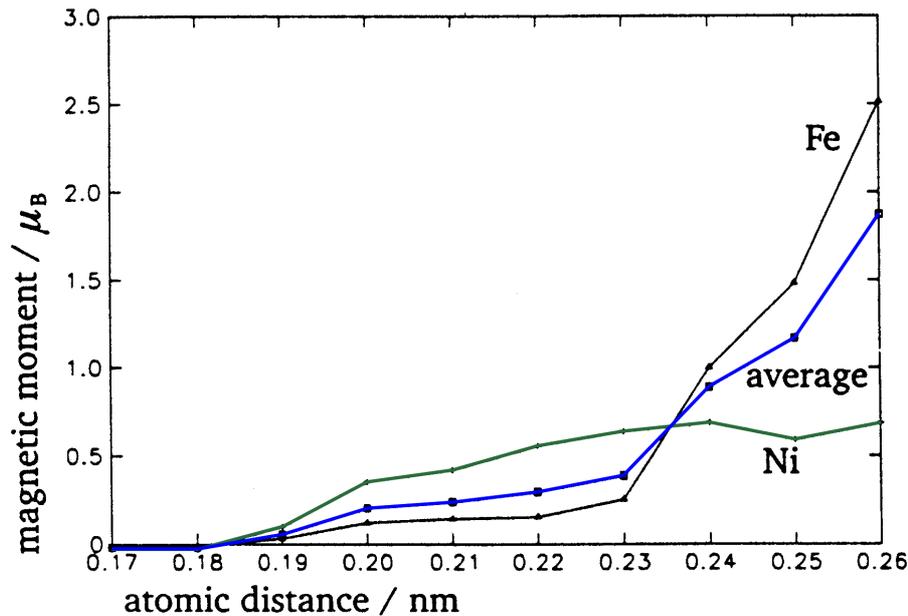


Abbildung 5.11 Abhängigkeit der Momente vom Atomabstand [Frü91]

5.1.4 Nicht-kollineare Spinkonfigurationen

In Berechnungen am γ -Fe System, die nicht-kollineare Spinkonfigurationen zuließen, ergaben sich für das Spinsystem neue Möglichkeiten von Gleichgewichtskonfigurationen. Diese neuen, komplexen Spinkonfigurationen sind teilweise energetisch günstiger als kollineare Konfigurationen. Van Schilfgaard, Abrikosov und Johansson haben einen solchen Ansatz auf das Fe-Ni Invar-System angewendet [vSch99].

Zugrunde gelegt wurde dabei ein Ensemble aus 21 Eisen- und 11 Nickel-Atomen. Die elektronische Struktur wurde im Rahmen der LSDA (local spin density approximation) unter Anwendung der LMTO- (linear muffin-tin orbitals) Methode berechnet; die Behandlung des nicht-kollinearen Magnetismus wird in [Ant95] und [Ant96] beschrieben. Abbildung 5.12 zeigt Spin-Grundzustandskonfigurationen für verschiedene Atomvolumina einer Fe-Ni-Legierung.

Es zeigt sich ein Übergang von der ferromagnetischen Konfiguration mit großem Atomvolumen zu zunehmend ungeordnet ausgerichteten Spinkonfigurationen mit abnehmendem Atomvolumen beim Eisen. Eingeleitet wird dieser Übergang in einem bestimmten Volumenbereich durch den spin-flip einzelner Fe-Fe nächster-Nachbar-Paare zu einer annähernd antiferromagnetischen Konfiguration. Bei weiterer Abnahme des Atomvolumens entwickeln sich die magnetischen Momente und deren Ausrichtung dann kontinuierlich. Die Nickelmomente bleiben allerdings über den gesamten Volumenbereich weitestgehend ferromagnetisch ausgerichtet.

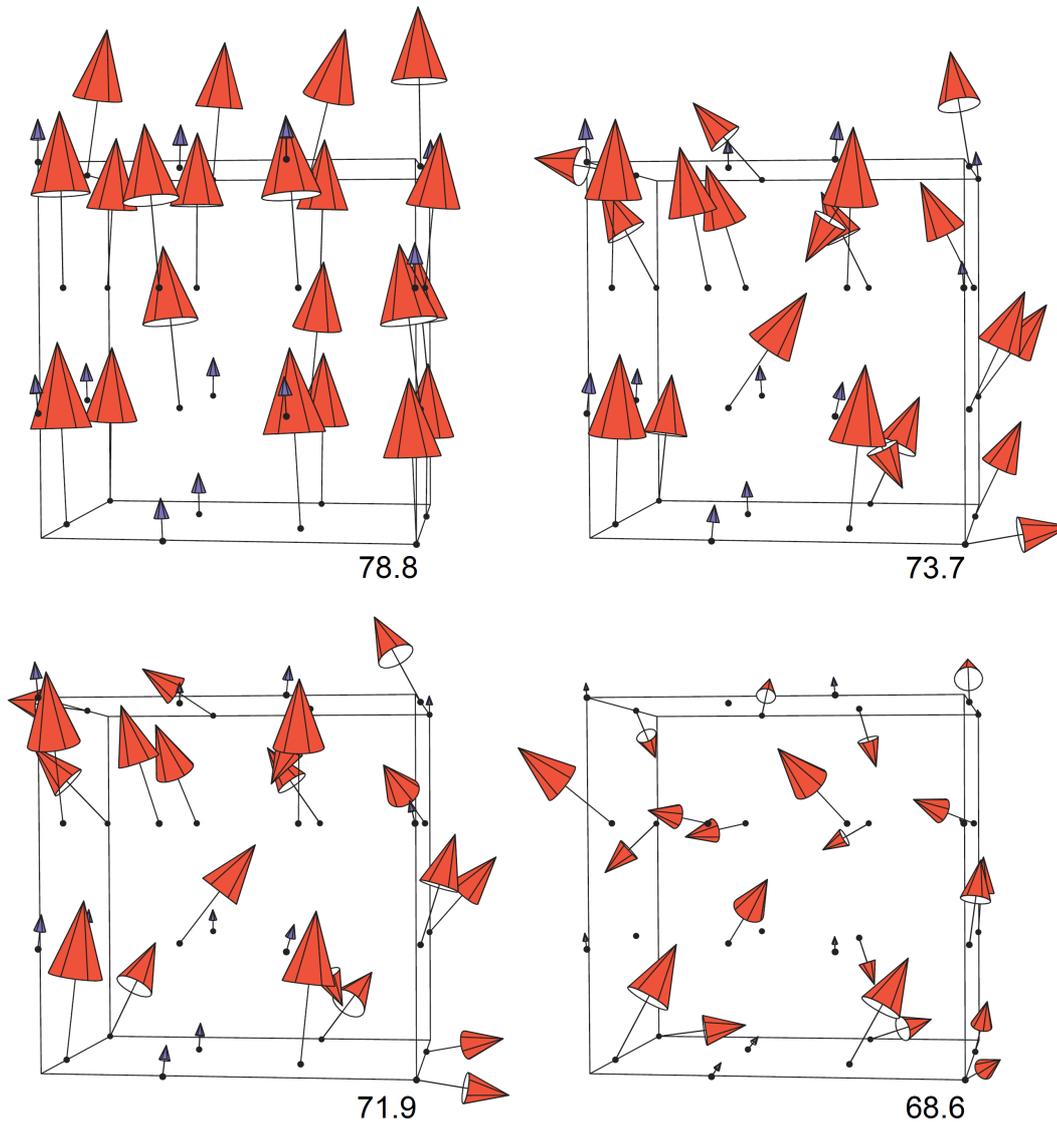


Abbildung 5.12 Spinkonfigurationen in Abhängigkeit vom Atomvolumen [vSch99]

Die Abnahme des mittleren magnetischen Momentes ergibt sich in diesem Modell sowohl aus einer Änderung des Betrags der lokalen magnetischen Momente, wie auch aus deren veränderten Ausrichtung. Das mittlere Moment nimmt so deutlich schneller ab als der mittlere Betrag der lokalen Fe und Ni Momente (Abbildung 5.13a). Bei einem Vergleich mit älteren kollinearen Rechnungen zeigen diese einen bei niedrigeren Atomvolumina beginnenden und deutlich abrupteren Übergang vom HS-Zustand und einen zum LS-Zustand.

In Abbildung 5.13b werden Bindungsenergiekurven in Abhängigkeit vom Atomvolumen gezeigt. Verglichen werden Rechnungen zum klassischen 2γ -Modell mit den nicht-kollinearen Rechnungen sowie einem kollinearen Modell, welche sowohl parallele wie antiparallele Spinausrichtung zulässt. Für das 2γ -Modell ergibt sich bei einem

bestimmten Volumen eine Überschneidung der HS- und der LS-Kurven, was zu einer Verzweigung im Verlauf der Bindungsenergiekurve führt. Man erkennt, dass die nicht-kollinearen Rechnungen zum energetisch stabilsten Grundzustand führen und zu einem kontinuierlichen Übergang führen, bei dem als Konsequenz das magnetische Moment in Abhängigkeit von der Zusammensetzung keinen abrupten Abfall aufweist, sondern stetig abnimmt, wie es sich auch in den Experimenten zeigt.

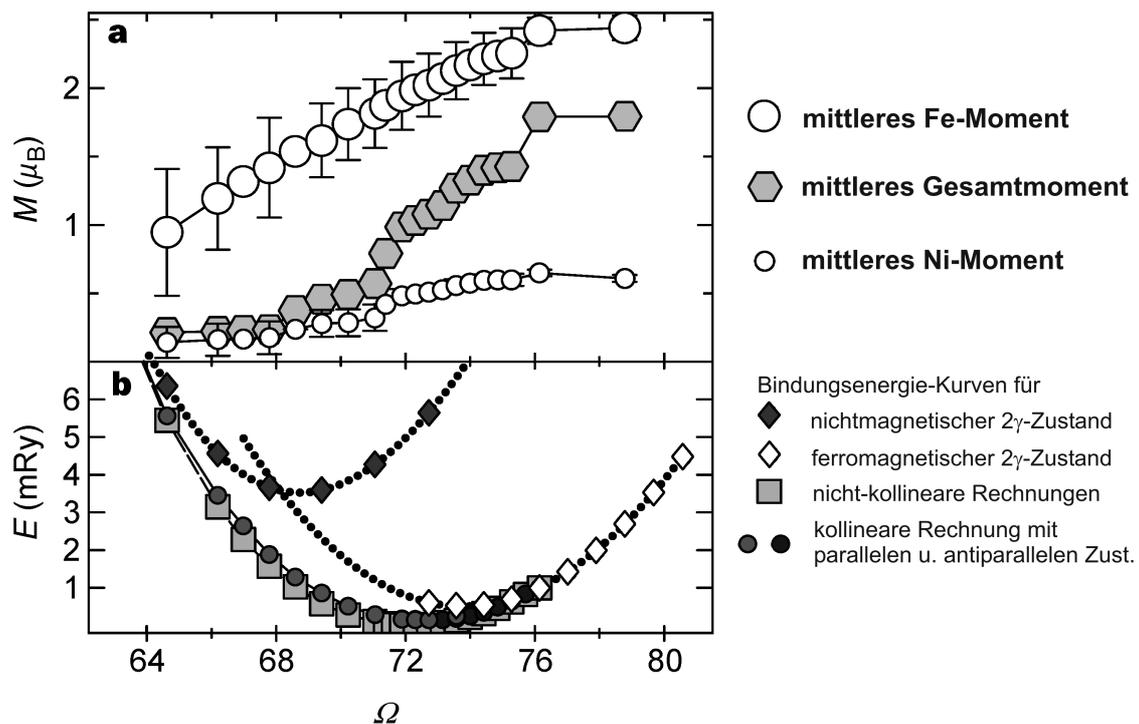


Abbildung 5.13 Momente und Bindungsenergien in Abhängigkeit vom Atomvolumen [vSch99]

Cowlam et al. haben Neutronenstreuungsexperimente mit Polarisationsanalyse an verschiedenen Systemen durchgeführt. Für $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ -Glass und einige andere Systeme wurde so die Existenz nicht-kollinear ferromagnetischer Strukturen bestätigt [Cow88, Cow91, Cow98, Wil00]. Bei Messungen an einer $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierung [Cow03] ergab sich aber das konventionelle Verhalten eines kollinearen Ferromagneten.

Ob nicht-kollineare magnetische Konfigurationen die zutreffende Erklärung für das Invar-Problem sind, steht also durchaus noch in Frage. Ein kontinuierlicher Übergang vom magnetischen zum unmagnetischen Verhalten in Abhängigkeit der Probenzusammensetzung kann wie in Abschnitt 5.1.3 auch mit anderen Ansätzen modelliert werden. Ein Übergang erster Ordnung ergibt sich nur bei simplen 2-Zustands-Modellen.

5.2 Ergebnisse aus Messungen an Eisen-Nickel Legierungsschichten

Zum Verhalten von fcc-Eisen-Nickel-Legierungen wurden auch experimentelle Ergebnisse veröffentlicht, die meist durch Messungen an dünnen Schichten auf Kupfersubstrat gewonnen wurden. Da so Parallelen zu den hier im weiteren vorgestellten eigenen Ergebnissen bestehen, bietet es sich an, diese zum Vergleich heranzuziehen und hier ebenfalls kurz vorzustellen.

Schumann et al. [Schu97b, Schu00] haben fcc $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ Schichten auf Cu(100) mit SMOKE (surface magneto-optical Kerr effect) und MLD untersucht. Unterschiedliche Probenzusammensetzungen mit 0% bis 92% Eisengehalt wurden mit Schichtdicken zwischen 5,5ML und 9ML bei 300K hergestellt. Die SMOKE-Untersuchungen ergaben nahezu rechteckige Hystereseschleifen bei Magnetisierung in der $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Aus dickenabhängigen Messungen an $\text{Fe}_{92}\text{Ni}_8$ im Bereich von 2ML bis 11ML an bei Raumtemperatur präparierten Schichten [Tha04] wird für Schichtdicken oberhalb 4ML auf die Existenz einer magnetischen Oberflächenlage (live surface layer) auf inneren Lagen mit verschwindender Netto-Magnetisierung geschlossen. In beiden Bereichen ist die Magnetisierung dabei senkrecht zur Oberfläche. LEED-Messungen weisen in diesem Bereich auf die Bildung einer verzerrten bcc-Phase hin, analog zum Verhalten von Fe/Cu-Schichten.

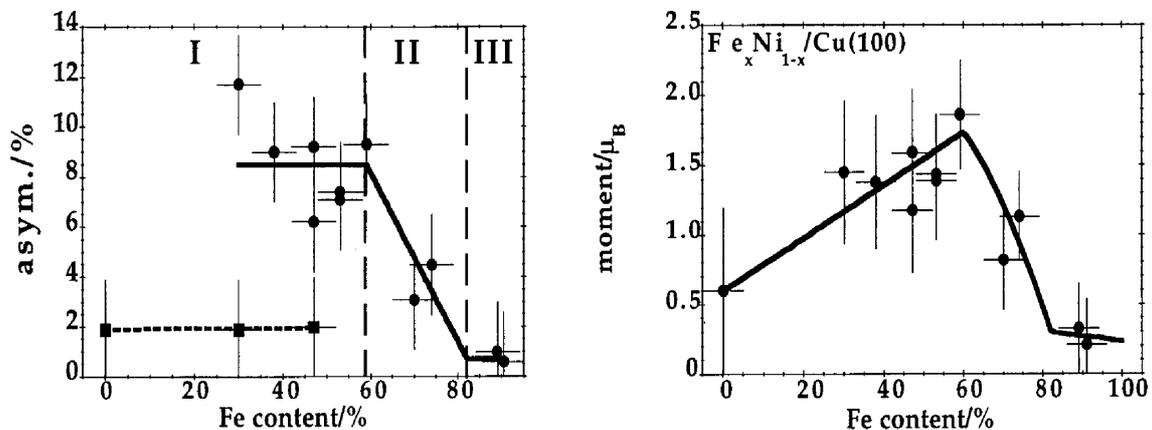


Abbildung 5.14 MLD-Asymmetrien und mittleres Moment ultradünner FeNi-Schichten [Schu00]

Abbildung 5.14 zeigt auf der linken Seite MLD-Daten für Fe 3p (Punkte, durchgezogene Linie) und Ni 3p (Quadrate, gestrichelte Linie). Durch geeignete Normierungen wurde aus diesen Daten das mittlere Gesamtmoment errechnet. Das atomare Nickel-Moment wird dabei als konstant angenommen und für Schichtzusammensetzungen oberhalb von 50% Eisengehalt, für die keine Nickel-Messungen der Asymmetrie ausgewertet wurden, einfach extrapoliert. Aufgrund der geringen Anzahl an

Messpunkten in den Bereichen II und III eine Beurteilung des Verhaltens im Bereich des Phasenüberganges zwischen 60% und 90% Eisengehalt praktisch nicht möglich.

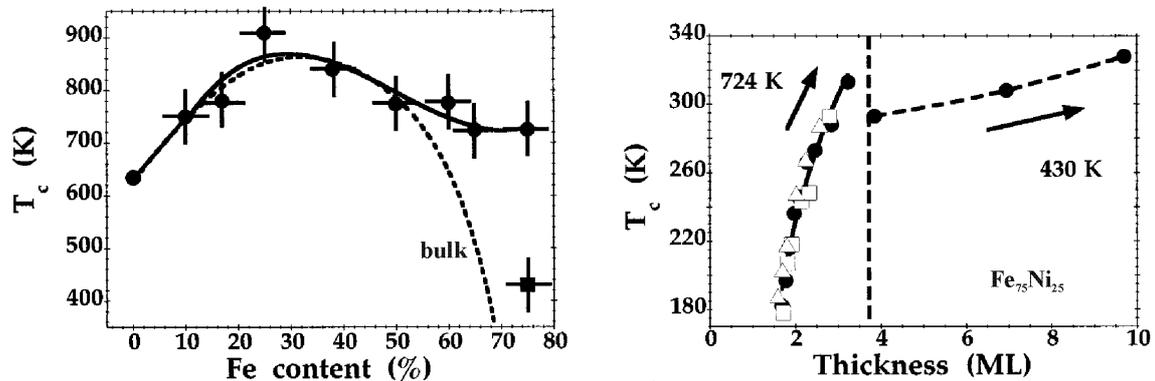


Abbildung 5.15 Curietemperaturen bei ultradünnen FeNi/Cu-Schichten [Schu97a]

Bei Messungen der Curie-Temperatur T_c an dünnen FeNi-Schichten [Schu97a] wird grundsätzlich ein Anstieg der Curietemperatur mit zunehmender Schichtdicke beobachtet. Bis zu einem Eisengehalt von etwa 50% stimmen dabei die extrapolierten Grenzwerte für $T_c(n \rightarrow \infty)$ (n : Anzahl der Atomlagen) gut mit den Curietemperaturen des Volumenmaterials überein (siehe Abbildung 5.15 links). Beim Volumenmaterial kommt es bei größerem Eisengehalt zu einem Einbruch der Curietemperaturen, bei den Dünnschichtproben kommt es zu einer Diskontinuität in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Unterhalb von 4ML steigt $T_c(n)$ stetig an, eine Extrapolation dieses Kurvenverlaufes liefert ähnlich hohe Werte für $T_c(n \rightarrow \infty)$ wie sie auch bei niedrigen Eisenkonzentrationen anzutreffen sind. Wie am Beispiel von Fe₇₅Ni₂₅ in Abbildung 5.15 rechts gezeigt, bricht die tatsächliche Curietemperatur der Schichten bei einer Dicke von etwa 4ML ein, um dann bei weiter zunehmender Schichtdicke langsam wieder anzusteigen. Interessanterweise erhält man bei den Dünnschichtproben selbst bei einer Eisenkonzentration von 75% noch ein ferromagnetisches Signal, wogegen bei Volumenproben das Moment in diesem Bereich schon zusammengebrochen ist.

Freeland et al. [Fre98] haben Messungen mit einem SQUID-Magnetometer, sowie Mössbauer-Spektroskopie an Multilagenstrukturen, die abwechselnd aus 4 Monolagen ⁵⁷Fe_xNi_{1-x} in einer Konzentrationsreihe und jeweils 100Å Cu bestanden, sowohl für die (111)- wie auch für die (100)-Orientierung durchgeführt. Es wird ein Abfall der Sättigungsmagnetisierung der Proben bei hohen Eisenkonzentrationen gefunden (Abbildung 5.16), der gegenüber dem Volumenmaterial allerdings zu höherem Eisenanteil verschoben ist. Die Mössbauer-Daten weisen auf die Ausbildung eines antiferromagnetischen Zustandes in diesem Bereich hin.

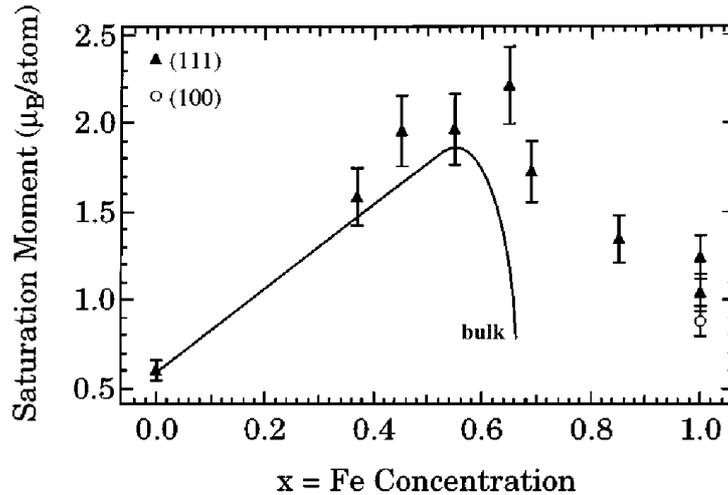


Abbildung 5.16 Sättigungsmoment in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration [Fre98]

Foy et al. haben verschiedene Messungen am System $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}$ durchgeführt [Foy03]. Das Schichtwachstum wurde mittels RHEED im Bereich $0,45 < x < 0,9$ für Schichtdicken bis 50ML untersucht. Es ergaben sich keine Anzeichen für eine martensitische Transformation in den Schichten. Weiterhin wurden XANES- und EXAFS-Spektren an 5ML und 30ML dicken Schichten $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}$ für $x=0,60$; $0,75$; $0,80$ untersucht. Auch XRD-Messungen an 50ML $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ Schichten auf Cu/MgO wurden für $x=0,53$; $0,66$; $0,75$; $0,81$ durchgeführt, wobei diese Schichten jeweils mit einer 50ML dicken Kupferschicht bedeckt waren. Aus diesen Messungen ergaben sich keine Hinweise auf Anteile von bcc-Struktur oder auf das Entstehen von geordneten Legierungsstrukturen wie Fe_3Ni .

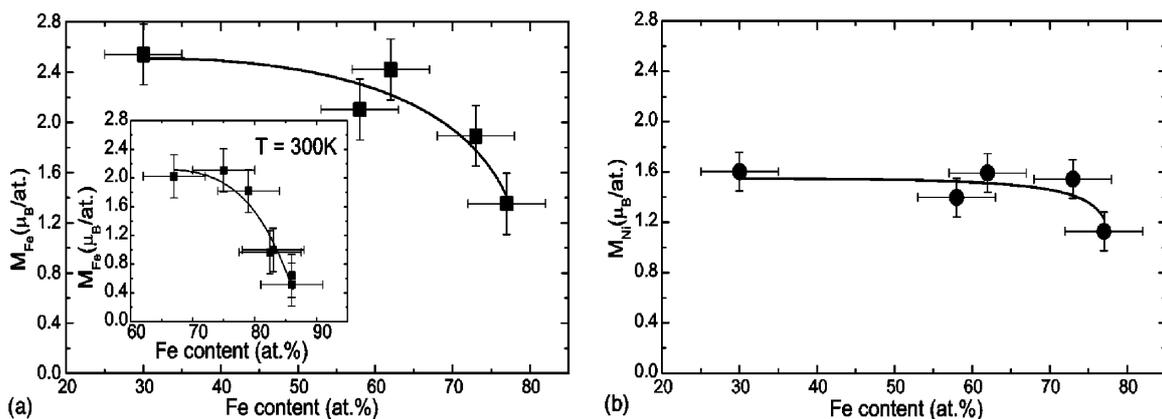


Abbildung 5.17 magnetische Momente von Fe (a) und Ni (b) bei 10K sowie für Fe bei 300K (Inset) aus XMCD-Untersuchungen [Foy03]

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Systems wurden XMCD-Messungen an $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}$ Schichten mit Dicken zwischen 10ML und 20ML durchgeführt. Die Messungen bei 10K wurden für Eisen und Nickel an den $L_{2,3}$ -

Absorbtionskanten in Remanenz durchgeführt. Am Eisen wurden zusätzlich Messungen bei 300K in Sättigung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Die soweit vorgestellten Messungen der verschiedenen Gruppen haben den Nachteil, dass die Auflösung der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Verhaltens gerade im Übergangsbereich, wo das magnetische Moment zusammenbricht, relativ gering ist. Aussagen in Bezug auf die Art des Überganges sind so schwierig. Einige Theorien sagen einen abrupten Übergang erster Ordnung voraus, andere, wie auch van Schilfgaardes Modell der nicht-kollinearen Spinkonfigurationen [vSch99], erwarten dagegen auch für $T=0K$ einen kontinuierlichen Übergang. In diesem Zusammenhang ist auch ein Vergleich von Raumtemperatur- und Tieftemperaturverhalten interessant, wozu aber idealerweise und im Gegensatz zu den oben vorgestellten Messungen von Foy et al. [Foy03] das gleiche Messverfahren und gleiche Proben verwendet werden sollten. Eine solche Messreihe wird nun im Weiteren vorgestellt.

5.3 Eigene Messreihe

Es wurden Eisen-Nickel-Legierungen in fcc-Struktur in einem weiten Konzentrationsbereich untersucht. Dazu wurden dünne Eisen-Nickel-Schichten in situ durch Koevaporation im Ultrahochvakuum auf einem Kupfer-Substrat präpariert. Durch Verwendung eines Kupfer-Einkristalls als Substratmaterial gewährleistet man eine gute Anpassung des Wirtsmaterials an die gewünschte Kristallstruktur der aufgedampften Schichten, da der Kupferkristall fcc-Struktur mit einer Gitterkonstante von $a=3.615\text{\AA}$ hat. Zu γ -Eisen mit einer Gitterkonstante $a=3.577\text{\AA}$ besteht demnach nur eine geringe Gitterfehlpassung. Für Legierungen mit hohem Eisenanteil ab etwa 65%, bzw. 80% für Pulvermaterial, ist dies eine der wenigen Möglichkeiten, um bei niedrigen Temperaturen Eisen-Nickel-Legierungen in fcc-Struktur zu stabilisieren. Bei Volumenproben findet bei hohem Eisenanteil ein Übergang zur bcc-Struktur statt, auch reines Eisen als Volumenprobe liegt in dieser Form vor.

5.3.1 Probenpräparation und Messverfahren

Bei der Probenpräparation werden zunächst Adsorbate aus dem Restgas oder noch vorhandene aufgedampfte Schichten durch Sputtern mit Edelgasen vom Kupferkristall entfernt. Die Sauberkeit der Oberfläche wird durch eine XPS-Messung oder LEED beziehungsweise ein Augerelektronenspektrum überprüft. Anschließend müssen die beim Sputtern entstandenen Defekte ausheilen, was durch Tempern der Probe geschieht.

Die Eisen-Nickel-Legierungsschichten werden mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Dazu werden zwei wassergekühlte Elektronenstrahlverdampferöfen jeweils einzeln unter Kontrolle mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät auf die gewünschten Aufdampfraten eingestellt. Mit dem Aufdampfvorgang wird jeweils begonnen, wenn die Proben temperatur nach dem Tempern wieder auf etwa 100°C gefallen ist. Die Gesamt-Aufdampf rate liegt bei etwa 1-2ML/min, die Aufdampfzeit wird so gewählt, dass sich eine Schichtdicke von 30ML ergibt.

Abbildung 5.18 zeigt das XPS-Spektrum des reinen Kupferkristalls nach dem Sputtern und Tempern im Vergleich mit Spektrum einer auf den Kristall aufgedampften 30ML dicken $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}$ Legierungsschicht. Die Intensität ist dabei in freier Skalierung gegen die kinetische Energie der detektierten Photoelektronen aufgetragen.

Die untere Kurve zeigt das Spektrum des sauberen Kupferkristalls. Die beiden 2p-Peaks sind deutlich zu erkennen, des weiteren die charakteristischen Auger-Linien, sowie die schwächeren 3s- und 3p-Peaks.

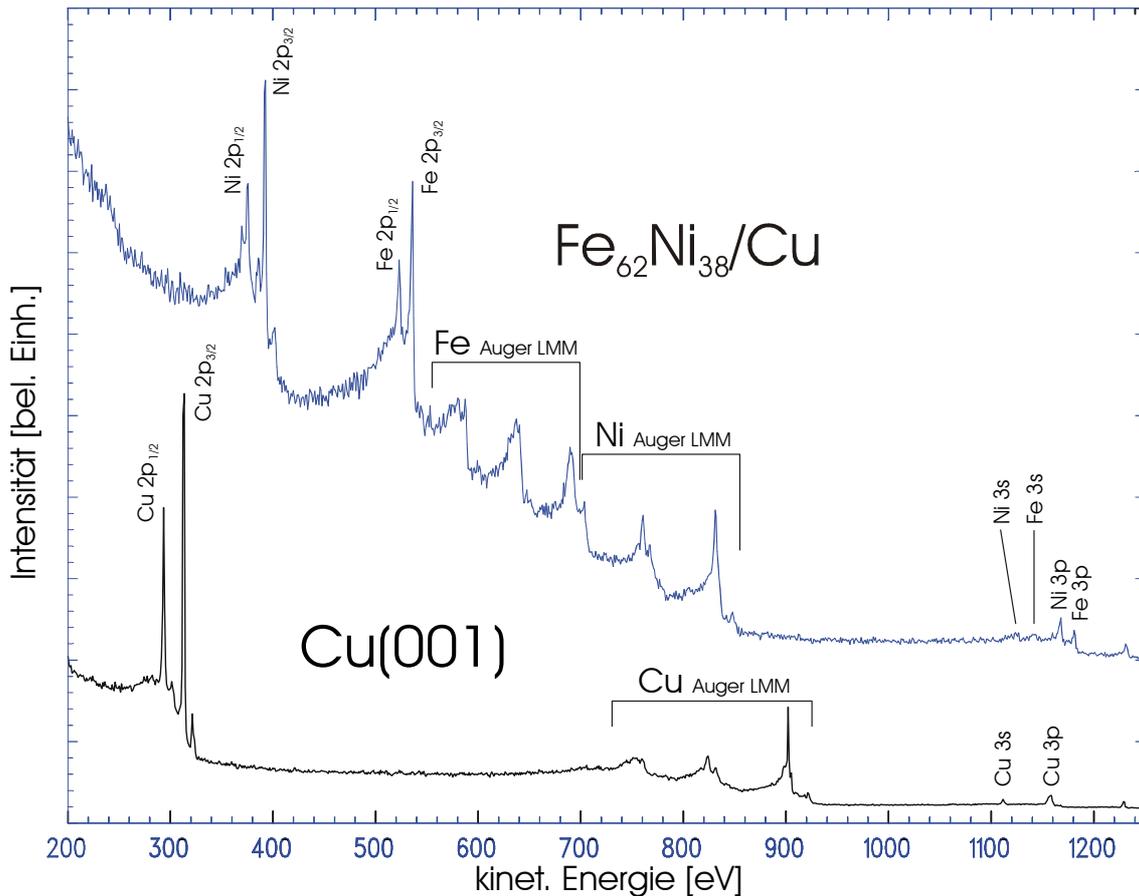


Abbildung 5.18 XPS-Spektren von reinem Cu und $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}/\text{Cu}$ bei Anregung mit der Mg-K_{α} -Linie

Das Spektrum der 30ML $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}$ -Schicht zeigt die obere Kurve. Von den Cu-Peaks des Substrates ist dabei nichts mehr zu erkennen. Dies ist auf die begrenzte Austrittstiefe der Photoelektronen zurückzuführen. Am stärksten ausgeprägt sind im Spektrum wieder die 2p-Peaks, hier von Eisen und Nickel, sowie die Augerpeaks. Die 3s-Peaks sind aufgrund der niedrigeren Wirkungsquerschnitte nur schwach zu erkennen, die 3p-Niveaus von Eisen und Nickel weisen zwar auch deutlich niedrigere Intensitäten auf als die jeweiligen 2p-Peaks, sind aber noch deutlich im Spektrum erkennbar.

5.3.2 Analyse der Zusammensetzung

Zur Einordnung der Messwerte, insbesondere aus den magnetischen Untersuchungen, in die Eisen-Nickel Konzentrationsreihe, ist eine möglichst genaue Bestimmung der tatsächlich erreichten Zusammensetzung der präparierten Schichten nötig. Während des Aufdampfens nimmt der Substratkristall die Position ein, an der zuvor mit dem Schwingquarz die Aufdampfraten ermittelt wurden. Eine eventuell danach noch auftretende Drift der Öfen kann so nicht mehr ermittelt werden. Die erreichten Schichtzusammensetzungen an der Probenoberfläche werden daher nach dem Aufdampfen aus Photoemissionsmessungen errechnet. Ausgewertet werden dabei die

Intensitäten der 2p Rumpfniveaus, im Falle des Nickels einschließlich auch der Satelliten. Aufgrund der endlichen Breite der Peaks werden dabei die Flächen unter den Peaks als Maß für deren Intensitäten herangezogen. Der Anteil einer bestimmten Atomsorte an der Legierungszusammensetzung ergibt sich prinzipiell aus dem Verhältnis der 2p Peakfläche dieser Atomsorte zur Summe der 2p Peakflächen der Legierungsbestandteile. Zu berücksichtigen sind dabei allerdings noch folgende Einflüsse:

Die Empfindlichkeit des Spektrometers ist im Allgemeinen von der Elektronenenergie abhängig. Für Messungen im hier verwendeten FAT-Modus (fixed analyser transmission) ergibt sich eine umgekehrte Proportionalität der Empfindlichkeit ϕ zur kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen E_{kin} :

$$\phi \propto \frac{1}{E_{\text{kin}}} \quad (5.3)$$

Die Anregung erfolgt mit der Mg K_{α} -Linie. Dabei unterscheiden sich die Ionisationswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Niveaus. Wirkungsquerschnitte σ_j für Fe 2p_{1/2}, Fe 2p_{3/2}, Ni 2p_{1/2} und Ni 2p_{3/2} können den Berechnungen von J.H. Scofield [Sco76] bei Anregung mit der Mg K_{α} -Linie entnommen werden. Angegeben sind jeweils die mit dem Hartree-Slater Atommodell berechneten relativen Wirkungsquerschnitte bezogen auf den 1s Zustand des Kohlenstoffs.

Energieniveau	$\sigma_j / \sigma_{C\ 1s}$
Fe 2p _{1/2}	5,43
Fe 2p _{3/2}	10,54
Ni 2p _{1/2}	7,18
Ni 2p _{3/2}	13,92

Tabelle 5.1 berechnete Wirkungsquerschnitte der Fe- und Ni-Niveaus [Sco76]

Alternativ sind auch empirisch bestimmte atomare Empfindlichkeitsfaktoren verfügbar, die auch die Empfindlichkeitscharakteristik des Spektrometers im FAT-Modus beinhalten (nach Wagner et al., in [Wag90]).

Energieniveau	$(\sigma\phi)_{j,\text{empir.}} / (\sigma\phi)_{F\ 1s,\text{empir.}}$
Fe 2p	3,0
Ni 2p	4,5

Tabelle 5.2 empirische Empfindlichkeitsfaktoren bezogen auf die gesamte 2p-Peakfläche [Wag90]

Es wurden beide Varianten durchgerechnet, wobei die Verwendung der theoretisch berechneten Wirkungsquerschnitte bei der Bestimmung der Zusammensetzungen systematisch höhere Eisenkonzentrationen ergab, als nach der Bestimmung der Aufdampfraten mittels Schwingquartz zu erwarten war. Für die Bestimmung der Schichtzusammensetzungen wurden daher die empirischen Empfindlichkeitsfaktoren verwendet.

Bei der Ermittlung der Peakintensitäten ist eine von der Energie abhängige Untergrundzählrate zu berücksichtigen. Diese entsteht durch Sekundärelektronen aus Anregungsprozessen niedrigerer Bindungsenergie, die auf ihrem Weg zur Kristalloberfläche inelastische Stöße erlitten haben. In den Spektren müssen die Beiträge der primären Elektronen von den unerwünschten Beiträgen der Sekundärelektronen getrennt werden. Die meisten Sekundärelektronen haben niedrige kinetische Energien. Photoemissionsspektren zeigen in diesem Energiebereich einen hohen Sockel von Sekundärelektronen, auf dem die Beiträge der primären Elektronen liegen. Hier erhält man mit linearen oder parabelförmigen Ansätzen für das Untergrundspektrum eines Peaks gute Ergebnisse. Bei höheren kinetischen Energien wie bei den hier betrachteten 2p Niveaus sieht man in den Spektren vor und hinter den Peakstrukturen einen weitgehend flachen Untergrund. Auf der Seite niedrigerer kinetischer Energien ist das Untergrundniveau dabei höher, da die primären Elektronen der Peakstruktur natürlich durch inelastische Stöße zusätzliche Sekundärelektronen niedrigerer kinetischer Energien erzeugen. Eine für solche Fälle geeignete Untergrundkorrektur liefert ein Berechnungsverfahren, das auf D.A. Shirley [Shir72] zurückgeht und einen nach ihm benannten „Shirley-Untergrund“ liefert. Dabei wird zunächst ein konstanter Untergrundssockel abgezogen, der sich aus dem konstanten Bereich bei höherer kinetischer Elektronenenergie nach dem Peak bestimmen lässt. Es wird nun angenommen, dass der verbleibende Untergrund bei einer bestimmten kinetischen Energie durch inelastische Streuprozesse eines konstanten Anteils aller erzeugten Elektronen höherer kinetischer Energie erzeugt wird. Dieser für den jeweiligen Peak als konstant angenommene Faktor ergibt sich aus der Normierungsbedingung, die verlangt, dass die im Bereich niedriger kinetischer Energien vor dem Peak konstante Intensität durch die Untergrundkorrektur ebenfalls auf Null gesetzt werden soll. Der untersuchte Bereich umfasse kinetische Energien im Bereich von E_1 bis E_2 , die gemessene Intensität sei $I(E)$ mit $E_1 \leq E \leq E_2$. Bei Vernachlässigung der statistischen Schwankung der Messwerte erhält man die Intensität des konstanten

Untergrundsockel I_B als Intensität am höherenergetischen Ende des Messbereichs $U_k = I(E_2)$, in der Praxis wird man über den Bereich konstanter Intensität mitteln. Man erhält die um den konstanten Untergrund korrigierte Intensität

$$I_{kU}(E) = I(E) - U_k. \quad (5.4)$$

Der Shirley-Untergrundabzug ergibt sich dann als:

$$I_{SU}(E) = I_{kU}(E) - U_S(E) \quad (5.5)$$

$$U_S(E) = I_{SU}(E_1) \frac{\sum_{E_i > E} I_{kU}(E_i)}{\sum_{E_i > E_1} I_{kU}(E_i)}$$

Im Prinzip handelt es sich hierbei um ein iteratives Verfahren, beginnend mit $I_{SU}(E_1) = I_{kU}(E_1)$, wobei die Veränderungen durch zusätzliche Iterationsschritte in der Regel vernachlässigbar sind. Diese eher heuristische Methode liefert einen stetigen, differenzierbaren Untergrund, der den erwarteten stufenartigen Intensitätsverlauf des durch inelastische Streuung der Primärelektronen entstehenden Sekundärelektronen-Untergrundes gut wiedergibt. Das Verfahren kann allerdings versagen, wenn der Messbereich um den Peak zu klein gewählt wurde oder andere Primärstrukturen energetisch zu nahe liegen.

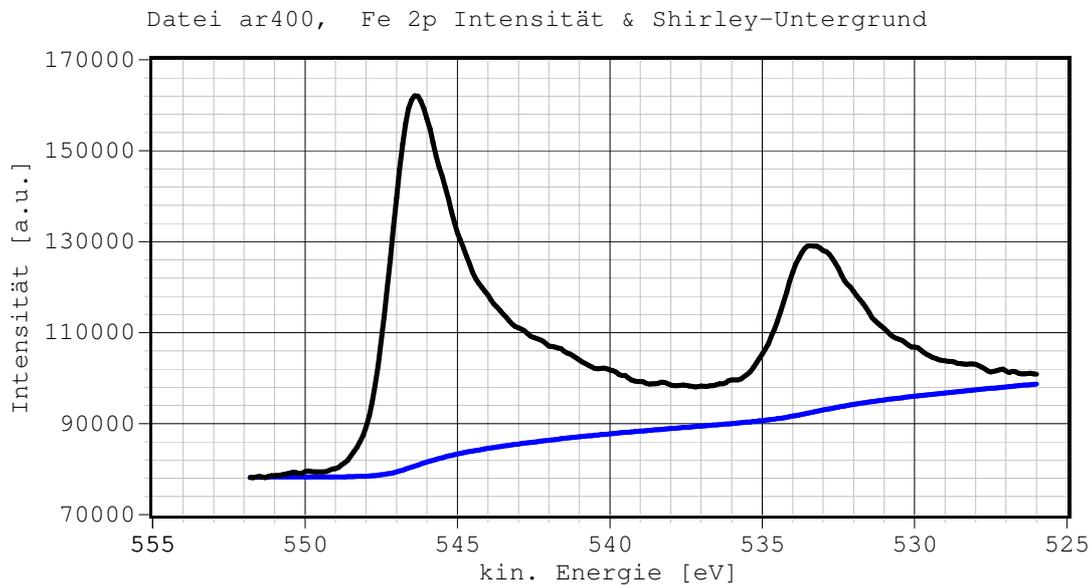


Abbildung 5.19 Fe 2p Spektrum mit berechnetem Shirley-Untergrund

An den 2p Niveaus von Eisen und Nickel traten in dieser Hinsicht keine Probleme auf. An den präparierten Eisen-Nickel-Schichten wurden jeweils Spektren der 2p Niveaus aufgenommen und unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte (Spektrometerempfindlichkeit, unterschiedliche Anregungsquerschnitte, Shirley-Untergrundabzug)

skriptgesteuert ausgewertet. Die Abbildungen 5.19 und 5.20 zeigen exemplarisch zwei Spektren mit den berechneten Untergründen.

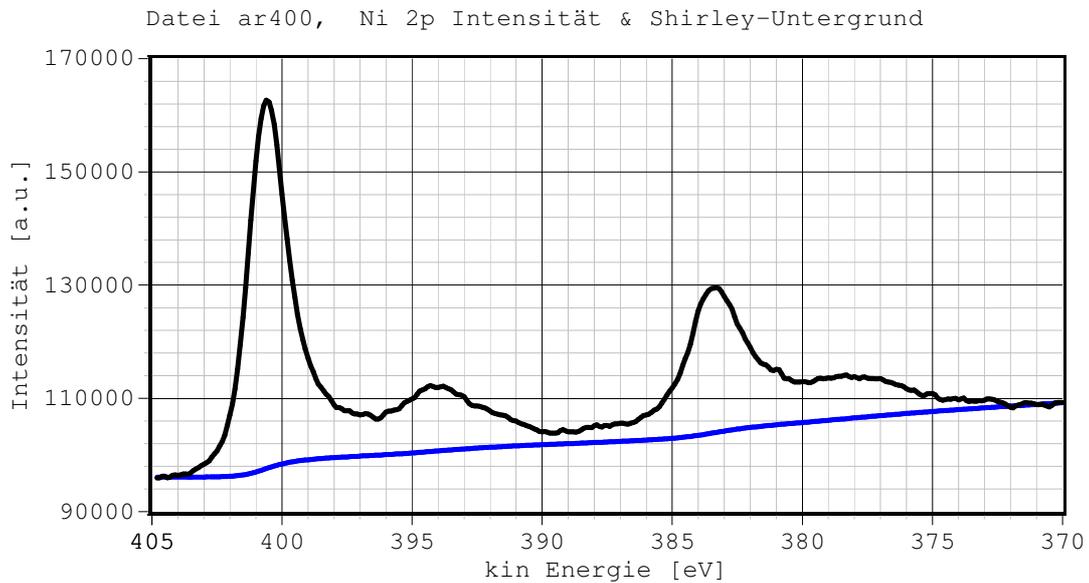


Abbildung 5.20 Ni 2p Spektrum mit berechnetem Shirley-Untergrund

Die Spektren werden nach dem Untergrundabzug in die $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Anteile aufgeteilt und nach Gewichtung mit den zugehörigen Korrekturfaktoren werden aus den Flächenanteilen A_i die Schichtzusammensetzungen $c_{\text{Fe,Ni}}$ berechnet:

$$A_{i,\text{korr}} = \frac{A_i}{\sigma_i \phi_i}, \quad \text{mit } i \in \{\text{Fe } 2p_{3/2}, \text{Fe } 2p_{1/2}, \text{Ni } 2p_{3/2}, \text{Ni } 2p_{1/2}\}$$

$$c_{\text{Fe}} = \frac{A_{\text{Fe } 2p_{3/2},\text{korr}} + A_{\text{Fe } 2p_{1/2},\text{korr}}}{\sum_i A_{i,\text{korr}}} \quad (5.6)$$

$$c_{\text{Ni}} = 1 - c_{\text{Fe}}$$

Bei Verwendung der empirischen Empfindlichkeitsfaktoren (Tabelle 5.2) vereinfachen sich die Ausdrücke entsprechend.

5.3.3 Analyse der Struktur

Zur Herstellung der Eisen-Nickel-Legierungsschichten wurde gesputtertes und getempertes Cu(001)-Substrat verwendet. Die Dicke der aufgedampften Schichten betrug dabei jeweils 30ML. Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung zu den fcc- $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}$ -Legierungen kann eine Stabilisierung der fcc-Struktur über den gesamten Konzentrationsbereich erreicht werden. So ergibt sich aus dem Verhältnis der Gitterkonstanten von fcc-Eisen und fcc-Kupfer eine Gitterfehlpassung von lediglich 1,1%, beziehungsweise für fcc-Nickel 2,4%.

	Gitter	Gitterkonstante a	Dichte	Schmelzpunkt
Kupfer	fcc	0,3615nm	8,920g·cm ⁻³	1356K
γ-Eisen	fcc	0,3577nm	7,873g·cm ⁻³	1812K
β-Nickel	fcc	0,3528nm	8,908g·cm ⁻³	1725K

Tabelle 5.3 Materialeigenschaften von Cu, Fe und Ni in fcc-Struktur [Lan86, Mac88, Dar87]

Der kristalline Zustand der Proben wurde durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an den 3p-Niveaus des Substrats und der Legierungskomponenten der aufgedampften Schichten überprüft. Dabei werden Photoelektronenbeugungseffekte ausgenutzt. Wegen der hohen kinetischen Energien der durch die Mg K_α-Strahlung aus den 3p-Niveaus angeregten Photoelektronen dominiert dabei die Vorwärtsstreuung. Dies führt zu Intensitätspeaks bei Emissionswinkeln, die dicht besetzten Kristallrichtungen entsprechen. Die erwarteten Richtungen maximaler Intensität lassen sich Abbildung 5.21 entnehmen.

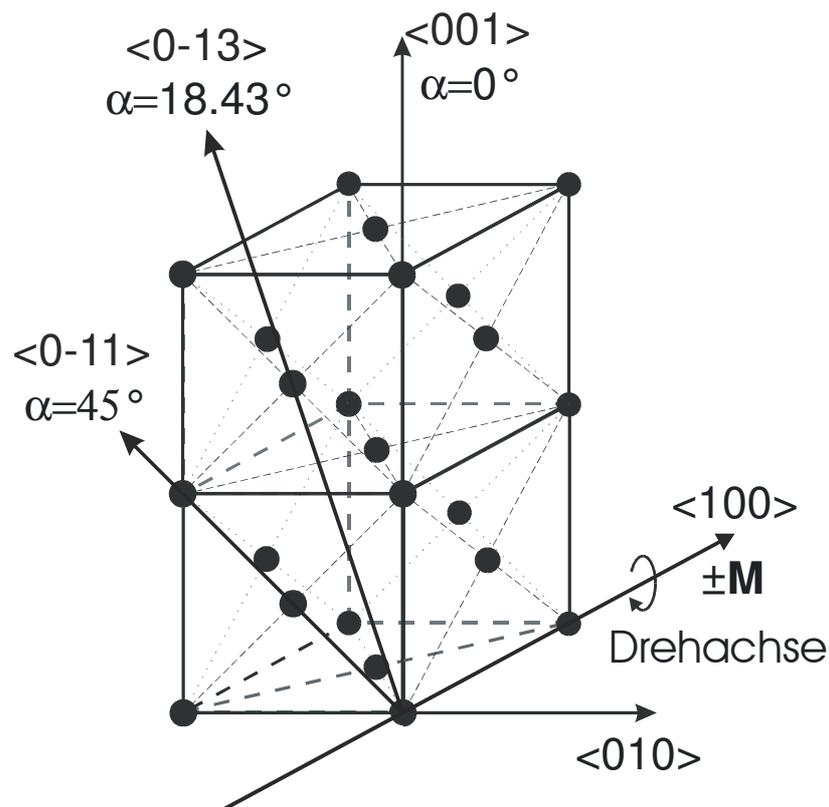


Abbildung 5.21 dicht besetzte Richtungen in fcc-Kristallgitter

Häufig wird die Winkelverteilung der Photoelektronen so bestimmt, dass man für jeden gemessenen Winkel über den Energiebereich des Peaks integriert und dann die integrierte Intensität gegen den Emissionswinkel aufträgt.

Dies ist in Abbildung 5.22 exemplarisch für das Cu 3p Niveau des Substrates, das Fe 3p Niveau für Legierungsschichten mit niedriger bzw. hoher Eisenkonzentration, eine reinen Fe-Schicht auf Kupfersubstrat, sowie das Fe 3p Niveau einer bcc-Fe/Ag(001)-Probe bei Drehung um die $\langle 100 \rangle$ -Achse dargestellt.

Man erkennt weitgehende Gemeinsamkeiten zwischen den Winkelverteilungen des Cu-Substrates mit fcc-Struktur und denen der FeNi-Legierungsschichten. Die deutlichsten und schärfsten Maxima treten bei Emissionswinkeln von 0° sowie 19° auf, entsprechend den Kristallrichtungen $\langle 001 \rangle$ und $\langle 0^{1/2} 3/2 \rangle$ mit theoretischen Beugungswinkeln von 0° und $18,43^\circ$. Der zur $\langle 011 \rangle$ -Richtung gehörende Beugungspeak bei 45° ist hingegen in der Breite deutlich verschmiert, dies allerdings auch beim Substratkristall. Hier scheinen bereits instrumentell bedingte Abschattungen das PED-Signal zu überlagern. Auch die Winkelverteilung der reinen Eisenschicht auf Kupfer entspricht diesem Muster.

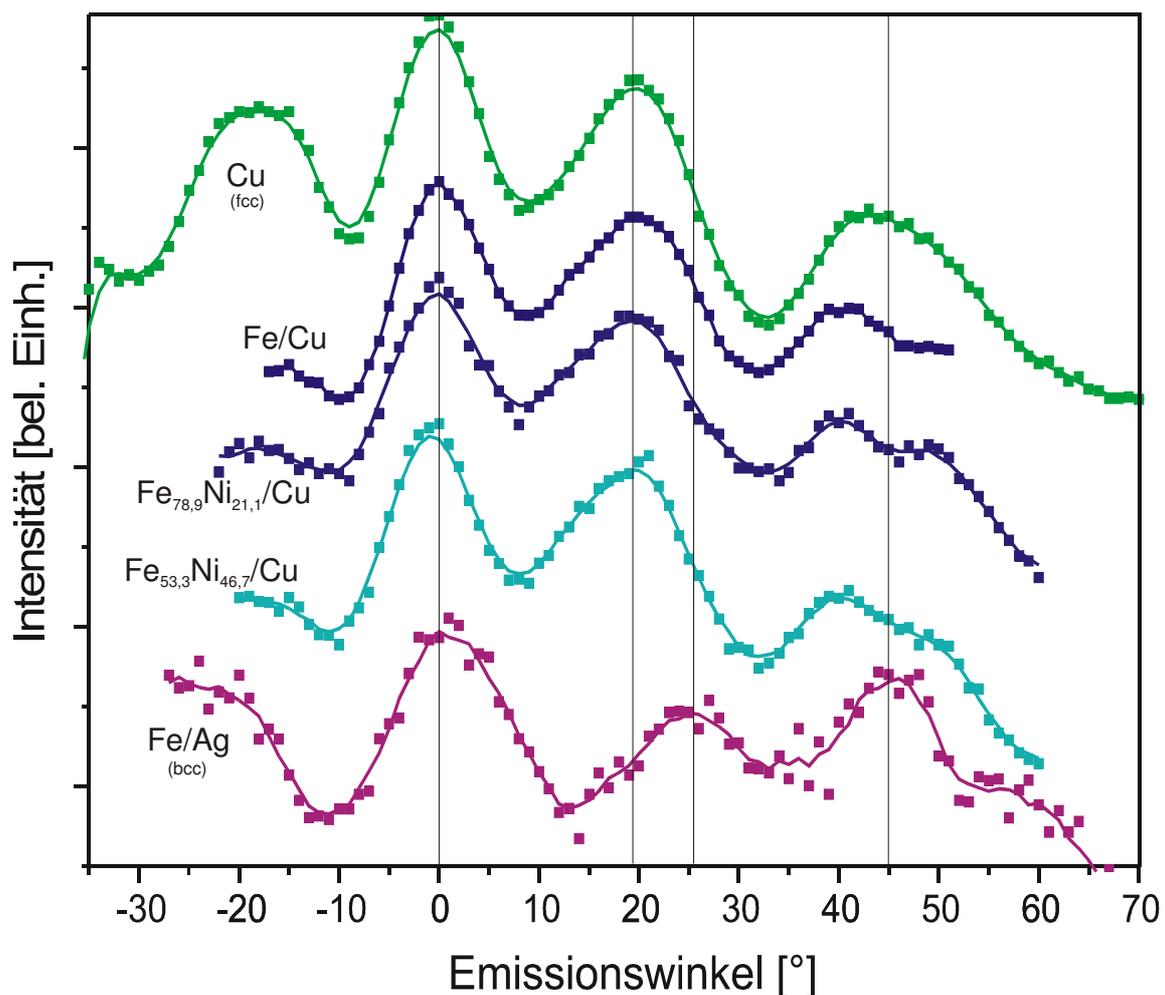


Abbildung 5.22 energieintegrierte Fe und Cu 3p-Intensitäten in Abhängigkeit vom Emissionswinkel für das Substrat und verschiedene Legierungszusammensetzungen

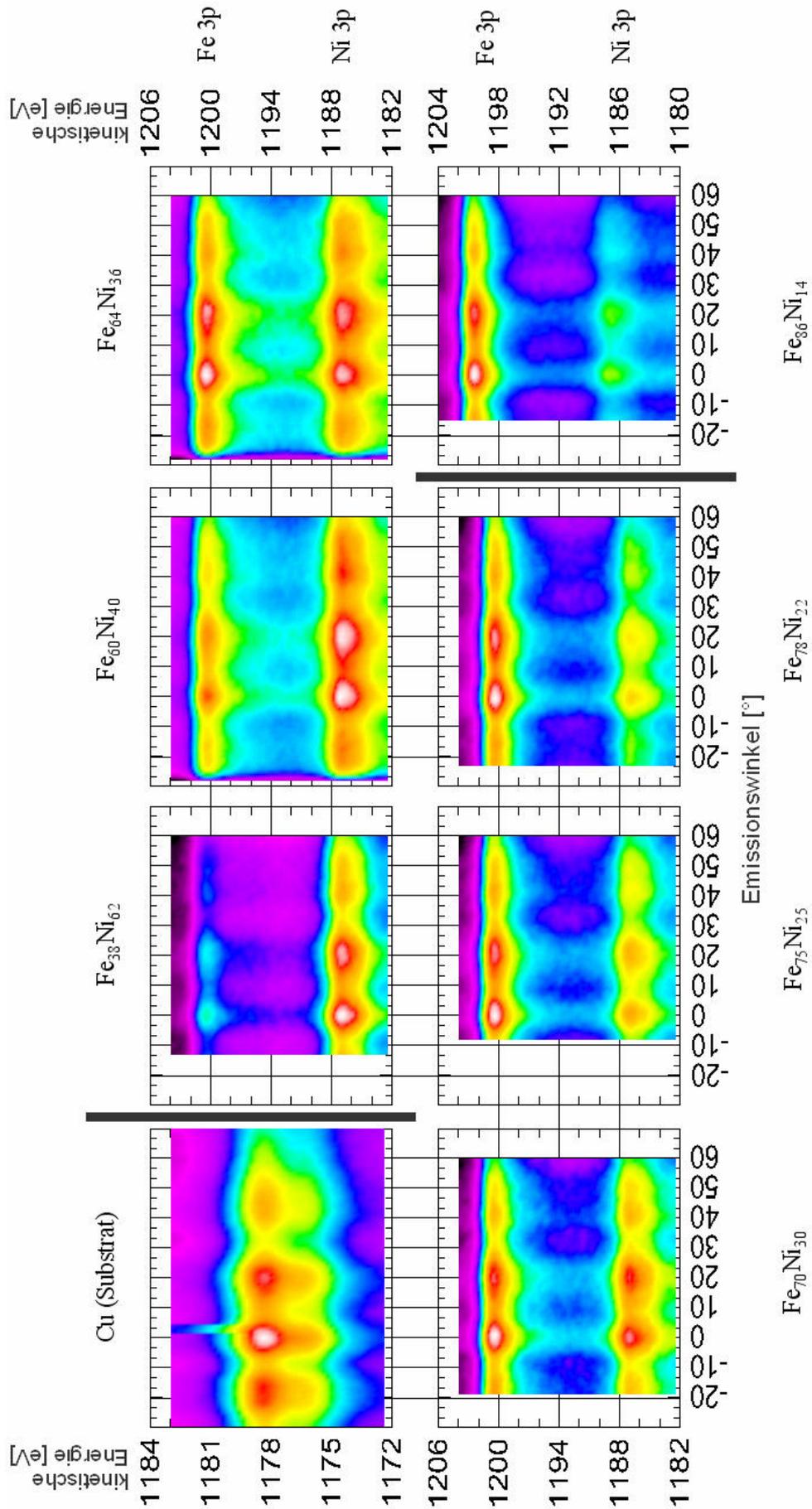


Abbildung 5.23 energie- und winkelaufgelöste 3p Spektren mit farbkodierter Intensität

Deutliche Abweichungen ergeben sich bei der Messung an einer bcc-Eisenschicht auf Silbersubstrat, die mit einer anderen Probenhalterung aufgenommen wurde. Dort verschwindet der $\langle 0\frac{1}{2}\frac{3}{2}\rangle$ -Peak zugunsten des $\langle 012\rangle$ -Peaks, der bei gemessenen 26° liegt (theoretisch bei $26,57^\circ$). Des Weiteren hat der $\langle 011\rangle$ -Peak eine deutlich geringere Breite als bei den fcc-Proben. Abschattungen treten hier erst bei größeren Emissionswinkeln auf.

Einen etwas umfassenderen Überblick über den untersuchten Konzentrationsbereich der Eisen-Nickel-Legierungsschichten zeigt Abbildung 5.23. Hier ist die Photoelektronenintensität farbkodiert in der von Emissionswinkel und kinetischer Elektronenenergie aufgespannten Ebene dargestellt. Dies ermöglicht eine einfache Übersicht über die Lage der Beugungspeaks der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen und zeigt die Intensitäten der Eisen und Nickel 3p Niveaus im selben Diagramm. Man erkennt den so auch erwarteten Übergang der Photoelektronenintensität vom Nickel zum Eisen mit steigendem Eisengehalt der Legierungsschichten.

Auch zu erkennen ist, dass die Eisen- und Nickel 3p Niveaus der jeweiligen Proben das gleiche winkelabhängigen Verhalten zeigen, was die Lage und Breite der Intensitätsmaxima angeht. Die verschiedenen Schichten und das Kupfer-Substrat zeigen diesbezüglich ebenfalls gleichartiges Verhalten. Diese Übereinstimmung belegt für die aufgedampften Legierungsschichten im so untersuchten Konzentrationsbereich von $26\% < c_{\text{Fe}} \leq 100\%$ das pseudomorphe Aufwachsen der Legierungsschichten auf das fcc-Cu-Substrat.

In aktuellen Untersuchungen wird für Eisenschichten ab cirka 11ML auf Kupfersubstrat bcc-Struktur erwartet, wobei allerdings die Probenpräparation bei Raumtemperatur oder darunter erfolgt [u.a. Ber98]. Einige Gruppen weisen auf die Möglichkeit hin, fcc-Struktur auch bei größeren Schichtdicken zu stabilisieren, wenn die Präparationstemperatur höher gewählt wird, im Bereich ab 420K [Dar89, Mac88]. Teilweise wurde dabei Grenzschicht-Interdiffusion beobachtet, insbesondere bei Temperaturen ab 470K [One87]. Bei den hier relevanten Schichtdicken liegt die Grenzschicht aber außerhalb der Ausdringtiefe der Photoelektronen.

Zum Vergleich wurden daher weitere PED-Messungen des Kupfersubstrates sowie verschiedener aufgedampfter Eisenschichten mit 15ML und 30ML Dicke durchgeführt. Dargestellt sind die Intensitäten der 3p-Rumpfniveaus in Abhängigkeit vom Emissionswinkel, die schwarz eingezeichnete Kurve ist das Referenzspektrum des Kupfersubstrates. Nur die Winkelverteilung der 30ML-Eisenschicht, die bei ca. 380K

aufgedampft wurde, entspricht in Bezug auf Lage und Amplitude der Peaks weitestgehend der Referenzkurve.

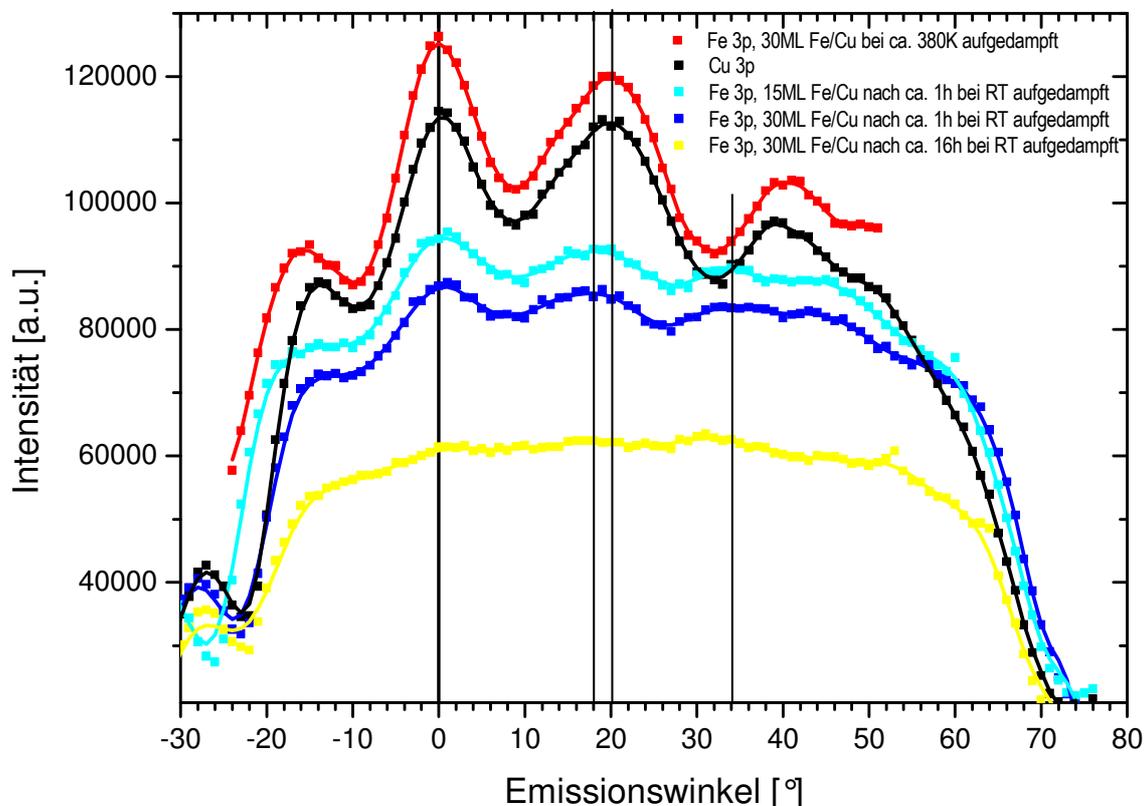


Abbildung 5.24 Beugungsintensitäten der 3p-Rumpfniveaus

Bei den Präparationen von 15ML und 30ML Eisen auf Kupfer mit schnell durch LN₂-Kühlung auf Raumtemperatur gebrachtem Substrat sind zwar auch noch erkennbare PED-Strukturen vorhanden, die Amplituden der Peaks sind aber deutlich niedriger als bei der Referenzmessung. Das erste Maximum nach dem <001>-Peak tritt außerdem etwa 2° früher auf und bei einem Emissionswinkel von etwa 34° findet man einen zusätzlichen Peak, der am Kupfer 3p-Niveau nicht auftritt.

Die Winkelverteilung der 30ML dicken Eisenschicht, bei der das Substrat durch Wärmeleitung innerhalb von etwa 16h auf Raumtemperatur abgekühlt war, zeigt kaum noch erkennbare Strukturen. Hier hat sich während der langen Abkühlzeit vor dem Aufdampfen der Eisenschicht zuviel Adsorbat auf der Kupferoberfläche gesammelt, von gut geordnetem Schichtwachstum ist hier nichts zu erkennen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass unter den hier für die weitere Messreihe verwendeten Präparationsbedingungen auch Eisen auf Kupfersubstrat mit fcc-Struktur zu stabilisieren ist. Das abweichende Verhalten der bei Raumtemperatur hergestellten Schichten weist auf den in der Literatur beschriebenen Übergang zur bcc-Struktur hin.

5.3.4 Magnetische Untersuchungen

Die magnetischen Untersuchungen wurden mit der Methode des magnetischen Lineardichroismus in der Rumpfniveauspektroskopie durchgeführt. Die Anregung erfolgt mit unpolarisierter Mg K_{α} -Strahlung einer kommerziellen Röntgenröhre. Dieses Verfahren eignet sich zur relativen Bestimmung der elementspezifischen Magnetisierung einer Probe und wurde zu diesem Zweck bereits in früheren Arbeiten eingesetzt [Kis98, Sche99a,b]. Hierbei bedeutet die *relative* Bestimmung der Magnetisierung, dass die mit diesem Verfahren ermittelte Asymmetrie dem absoluten Wert der Magnetisierung proportional ist. Dieser Proportionalitätsfaktor kann mit dem MLDAD nicht bestimmt werden, wohl aber das elementspezifische Verhalten in Abhängigkeit von Probenzusammensetzung, Temperatur, oder anderen Parametern. Die Asymmetrie wird durch Differenzbildung zweier Spektren entgegengesetzter Probenmagnetisierung und anschließende Normierung gebildet. Die Messungen erfolgten an den $2p_{3/2}$ -Niveaus von Eisen und Nickel, da hier die erreichten Intensitäten bei Anregung mit Mg K_{α} -Strahlung am größten sind. Es wird ein konstanter Untergrund abgezogen, da der Peaksockel bei niedriger Bindungsenergie im erfassten Energiebereich gut definiert ist. Im Bereich höherer Bindungsenergien wurde der Messbereich zugunsten einer besseren Statistik der Dichroismus-Strukturen eingengt, wodurch aber die Anpassung eines an sich realistischeren Shirley-Untergrundes verhindert wird. Durch den Untergrundabzug liegen die Intensitäten im Bereich des Peaksockels nahe bei Null. Eine Normierung des Differenzspektrums in der Form

$$A(E_B) = \frac{I^{M\uparrow}(E_B) - I^{M\downarrow}(E_B)}{I^{M\uparrow}(E_B) + I^{M\downarrow}(E_B)} \quad (5.7)$$

wäre wegen des verschwindenden Nenners daher nicht sinnvoll. Man bezieht sich daher auf das Maximum des Summenspektrums:

$$A'(E_B) = \frac{I^{M\uparrow}(E_B) - I^{M\downarrow}(E_B)}{\max[I^{M\uparrow}(E_B) + I^{M\downarrow}(E_B)]} \quad (5.8)$$

Die Asymmetriewerte verkleinern sich dadurch tendenziell etwas, ihren Maximalwert erreicht die Asymmetrie aber in der Nähe des Intensitätsmaximums, wo der Unterschied zwischen den Berechnungsarten klein ist.

Abbildung 5.25 zeigt Intensitätsspektren des Eisen $2p_{3/2}$ -Niveaus für die beiden Magnetisierungsrichtungen sowie die sich daraus ergebenden Asymmetriekurven exemplarisch anhand einer $Fe_{54}Ni_{46}$ -Probe. In Abbildung 5.26 sind die entsprechenden Daten des Nickel $2p_{3/2}$ -Niveaus dargestellt. Die Messungen wurden bei unterschied-

lichen Temperaturen durchgeführt, die Messwerte bei Raumtemperatur sind in den Diagrammen in Rot eingetragen, die bei Kühlung der Probe mit flüssigem Helium aufgenommenen Werte sind in Blau aufgetragen.

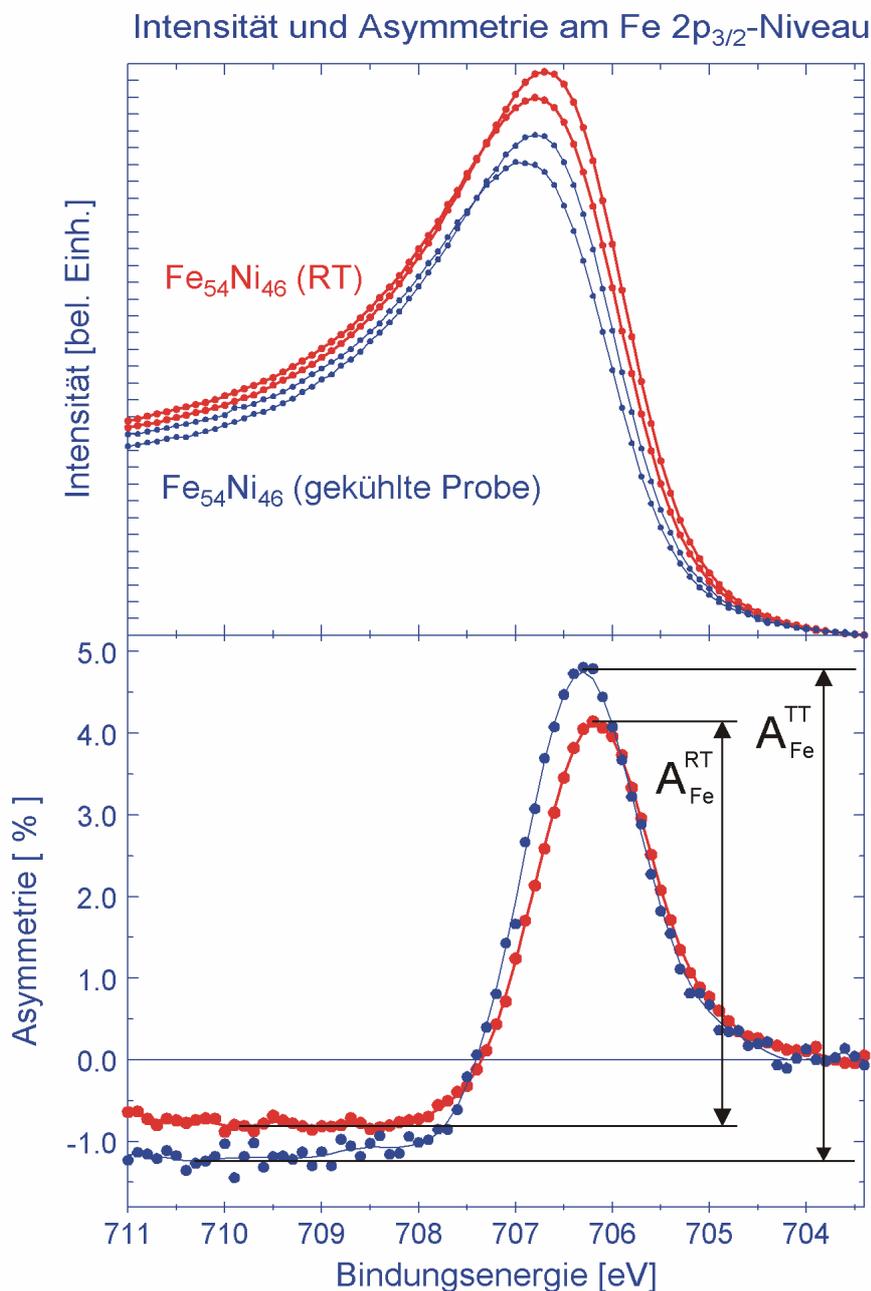


Abbildung 5.25 Asymmetrie und Intensität am Fe $2p_{3/2}$ -Niveau im Temperaturvergleich

Mit Kühlung wurden Temperaturen um 44K erreicht, gemessen am Probenhalter unmittelbar neben dem Kupferkristall. Für Heliumkühlung sind dies keine besonders guten Werte, man ist hier aber in Hinblick auf die Durchführung winkelaufgelöster Messungen auf einen großen sichtbaren Bereich der Probe, sowohl für die Röntgenquelle wie auch für das Spektrometer, angewiesen, was die Möglichkeiten der Wärmeabschirmung gegenüber der Umgebung begrenzt, insbesondere da die

Röntgenröhre mit ca. 300W Primärleistung trotz wassergekühltem Mantel auch die größte Wärmequelle darstellt.

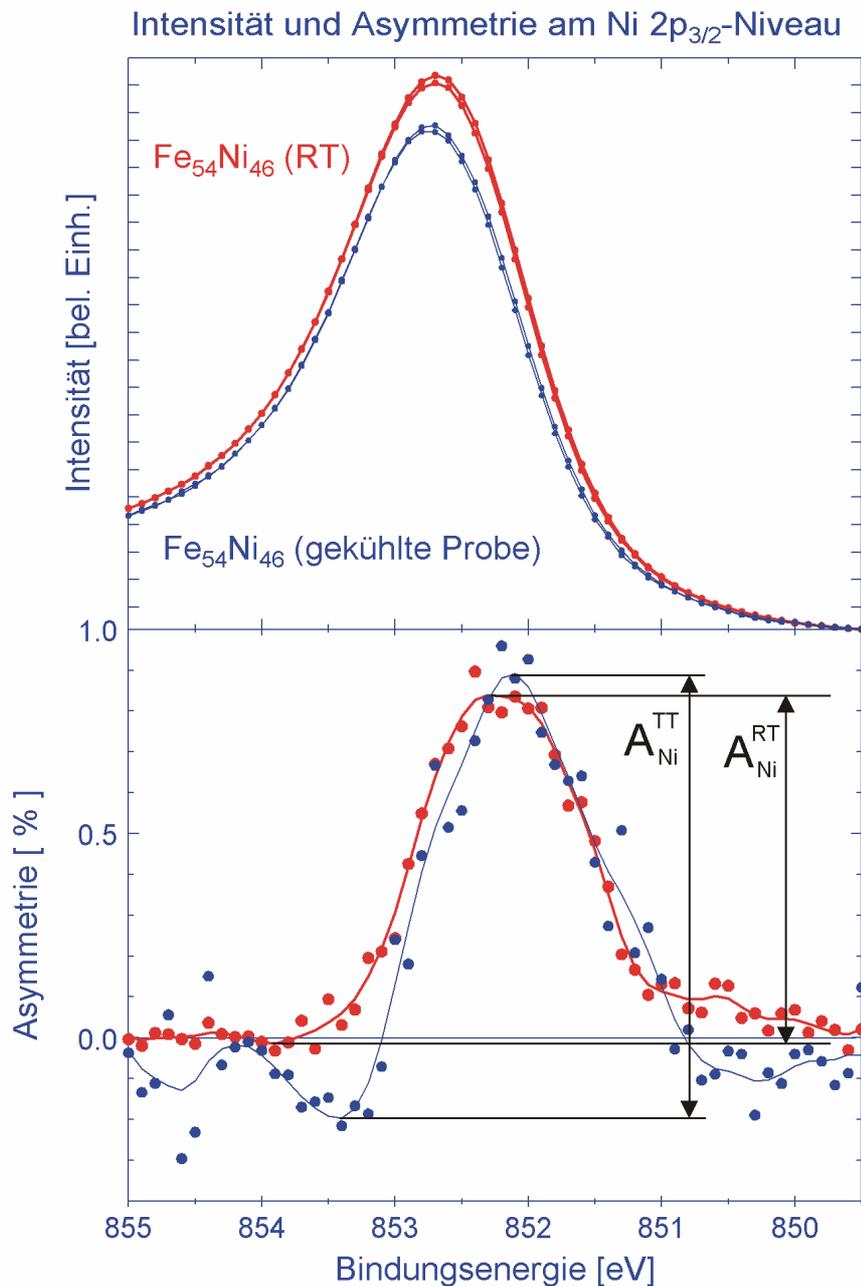


Abbildung 5.26 Asymmetrie und Intensität am Ni $2p_{3/2}$ -Niveau im Temperaturvergleich

Der Dichroismus am Nickel $2p_{3/2}$ -Niveau ist um etwa den Faktor 5 kleiner als am $2p_{3/2}$ -Niveau von Eisen. Erst durch Umrüstung des Spektrometers auf Mehrkanaldetektion wurde der Effekt beim Nickel sinnvoll auswertbar, was neben der Möglichkeit der He-Kühlung ein wesentlicher Fortschritt zu früher durchgeführten Messreihen [Sche99a,b] ist. Trotzdem ist die Streuung der Asymmetriewerte hier noch deutlich größer als beim Eisen. Für die quantitative Auswertung der Abhängigkeit der elementspezifischen Magnetisierung von der Probenzusammensetzung und der Proben temperatur wird an

den Asymmetriekurven jeweils die Differenz von Asymmetriemaximum und Asymmetrieminimum abgelesen, wie es in den Diagrammen auch dargestellt ist.

Die Abhängigkeit der Eisen $2p_{3/2}$ -Asymmetrie von der Probenzusammensetzung ist in Abbildung 5.27 für beide untersuchten Temperaturen dargestellt. Die Raumtemperaturmessungen sind rot dargestellt, die gekühlten Messungen blau. Als Ergänzung zu den Messdaten sind Fitkurven eingetragen. Die Fitkurven entstehen aus einer Gradengleichung, die den weitgehend linearen Verlauf der Asymmetrie bis zum Zusammenbruch des Magnetisierung charakterisiert und mit einer Funktion gefaltet wird, die formal an die Fermi-Verteilungsfunktion erinnert:

$$A_{\text{fit}} = K_1 + K_2 \cdot \frac{1 - K_3 \cdot c_{\text{Fe}}}{1 + e^{\frac{c_{\text{Fe}} - c_0}{K_4}}} \quad (5.9)$$

Dabei bestimmt K_1 den Offset der Kurve, K_2 die Höhe des Plateaus, K_3 die Steigung des linearen Anteils, c_0 die Lage des stufenartigen Abfalls und K_4 die „Aufweichung“ der Stufe.

Ebenfalls eingetragen sind Messungen des magnetischen Momentes aus Neutronenstreuungsexperimenten und der von James et al. berechnete Konzentrationsverlauf des Eisenmomentes bei einem Phasenübergang erster Ordnung.

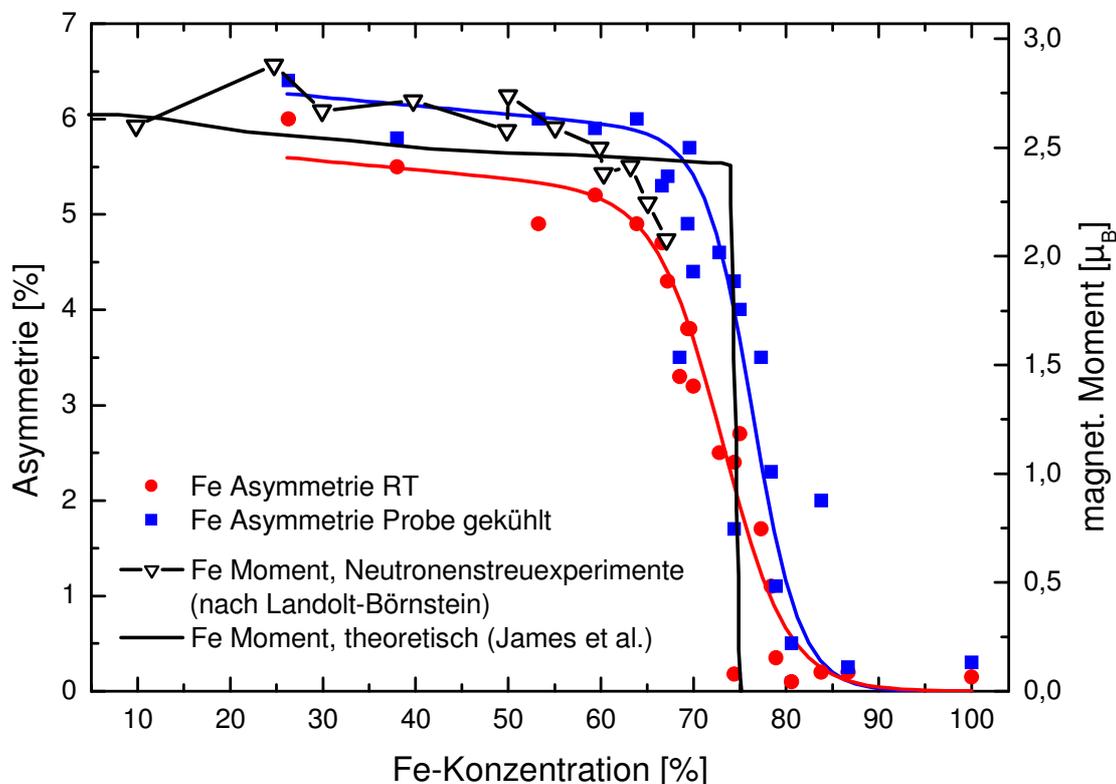


Abbildung 5.27 Temperaturvergleich der Fe Asymmetrie in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung

Die Asymmetriewerte wurden so skaliert, dass sich eine möglichst weitgehende Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der Asymmetriewerte bei Tieftemperatur in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration und den entsprechenden Daten aus den Neutronenstreuungsexperimenten ergab. Bis etwa 60% Fe-Gehalt lassen sich die Kurvenverläufe so zu Deckung bringen. Bei den Daten aus den Neutronenstreuungsexperimenten beginnt dann der Abfall des Eisenmomentes, bei den Asymmetriedaten erfolgt der Abfall bei etwa 5% höheren Eisenkonzentrationen. Dies ist wahrscheinlich auf eine Stabilisierung der HS-Phase bei den hier untersuchten dünnen Schichten durch das Substrat zurückzuführen. Auch in den Rechnungen von James et al. [Jam99] tritt der Zusammenbruch des Eisenmomentes gegenüber den Neutronenstreuungsmessungen am Volumenmaterial erst bei höherer Eisenkonzentration auf. In den Rechnungen wird der strukturelle Phasenübergang zur bcc-Struktur ebenfalls unterdrückt beziehungsweise nicht berücksichtigt. Eine Ausdehnung des ferromagnetischen Bereiches zu höheren Eisenkonzentrationen bei fcc-stabilisierten Schichtsystemen wurde auch von Schumann et al. [Schu97a] bei Schichtdicken von 5,5-9ML und von Freeland et al. [Fre98] an $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{Cu}$ Multilagenstrukturen beobachtet.

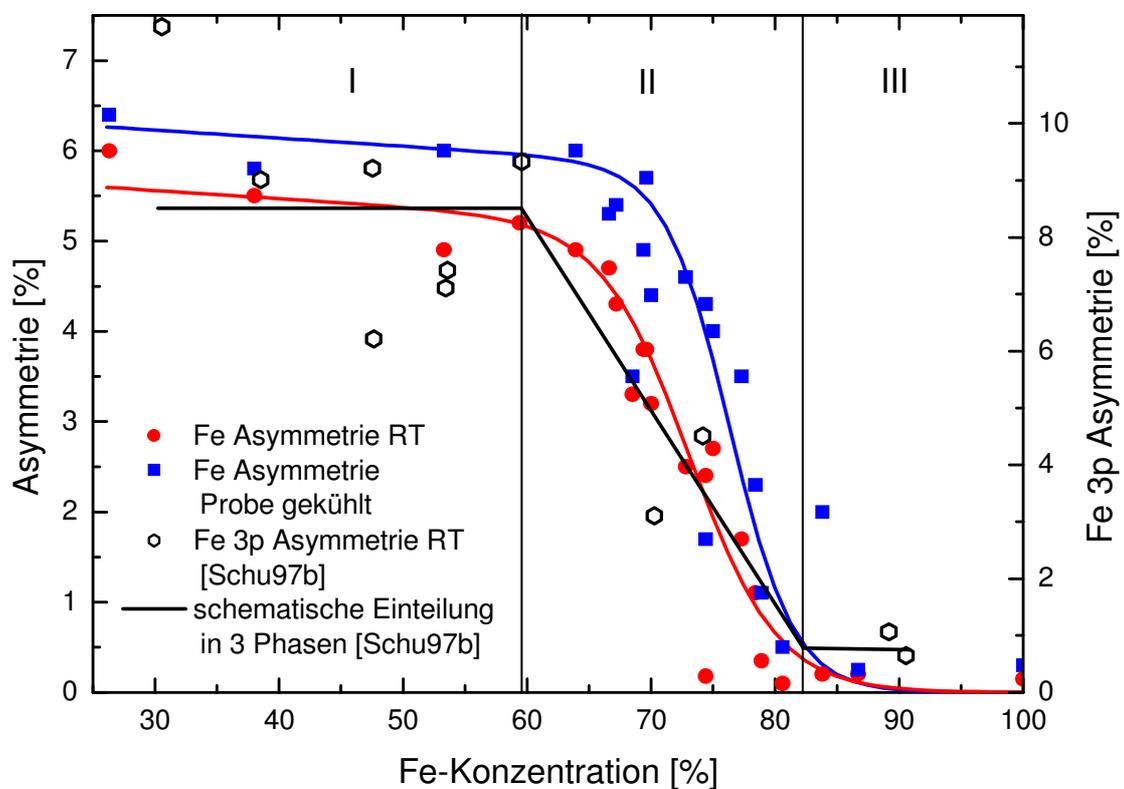


Abbildung 5.28 Vergleich mit Messungen der Fe 3p Asymmetrie bei RT an 5,5-9ML Schichten [Schu97b]

Bei den Tieftemperaturmessungen liegt der Verlauf der Asymmetriekurve insgesamt erwartungsgemäß bei höheren Werten als bei Raumtemperatur. Das interessante Ergebnis dieser Messungen liegt darin, dass der Abfall der Magnetisierung im Bereich des Phasenüberganges bei tiefen Temperaturen steiler ist als bei Raumtemperatur und auch erst bei etwas höherem Eisenanteil erfolgt. Nimmt man hierfür die Halbwertspunkte der Fitkurven als charakteristische Größe, so verschiebt sich der Zusammenbruch der Asymmetriekurve bei den Tieftemperaturmessungen um etwa 4 Prozentpunkte gegenüber den Raumtemperaturdaten in Richtung höherer Eisenkonzentrationen. Ein Übergang erster Ordnung von einem HS- zu einem LS-Zustand wie bei den Rechnungen von James et al. ist in den Messungen allerdings nicht zu finden.

Abbildung 5.28 zeigt den Vergleich mit der am 3p-Niveau des Eisens bei Raumtemperatur gemessenen Asymmetrie in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration. Im Übergangsbereich (II) zwischen 60% und 90% Eisengehalt gibt es dabei nur zwei Messpunkte, so dass ein quantitativer Vergleich mit den hier vorgestellten Daten des 2p_{3/2}-Niveaus bezüglich der Steilheit, mit der die Asymmetrie abfällt, nicht sinnvoll ist. Von dieser Einschränkung abgesehen ergibt sich ein durchaus ähnlicher Verlauf der Messwerte im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Raumtemperaturmessungen. Die Absolutwerte der Asymmetrie liegen bei den Messungen von Schumann et al. am 3p Niveau höher. Hierbei spielen zwei Faktoren eine Rolle: Es wird ein anderes Rumpfniveau für die Untersuchungen herangezogen, und es wurde eine Synchrotronstrahlungsquelle verwendet, die linear polarisiertes Licht liefert und somit einen besseren magnetischen Kontrast gegenüber der hier verwendeten unpolarisierten Laborquelle ermöglicht.

Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus in Absorption erlauben über die Anwendung von Summenregeln eine Bestimmung von Absolutwerten der element-spezifischen magnetischen Momente. Solche XMCD-Experimente wurden von Foy et al. an den L_{2,3}-Absorptionskanten von Eisen und Nickel bei Fe_xNi_{1-x}/Cu-Schichten mit 10-20ML Dicke durchgeführt [Foy03]. Beide Messreihen, die bei 10K und bei Raumtemperatur an unterschiedlichen Proben und Messaufbauten entstanden, sind in Abbildung 5.29 zum Vergleich eingetragen.

Im Tieftemperaturbereich ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufes zwischen den XMCD-Messungen bei 10K und den hier durchgeführten MLDAD-Messungen bei etwa 44K. Die XMCD-Messungen bei 300K zeigen

wie erwartet niedrigere Maximalwerte des magnetischen Moments. Auffällig ist allerdings der spätere Abfall des Momentes gegenüber den Messungen bei 10K.

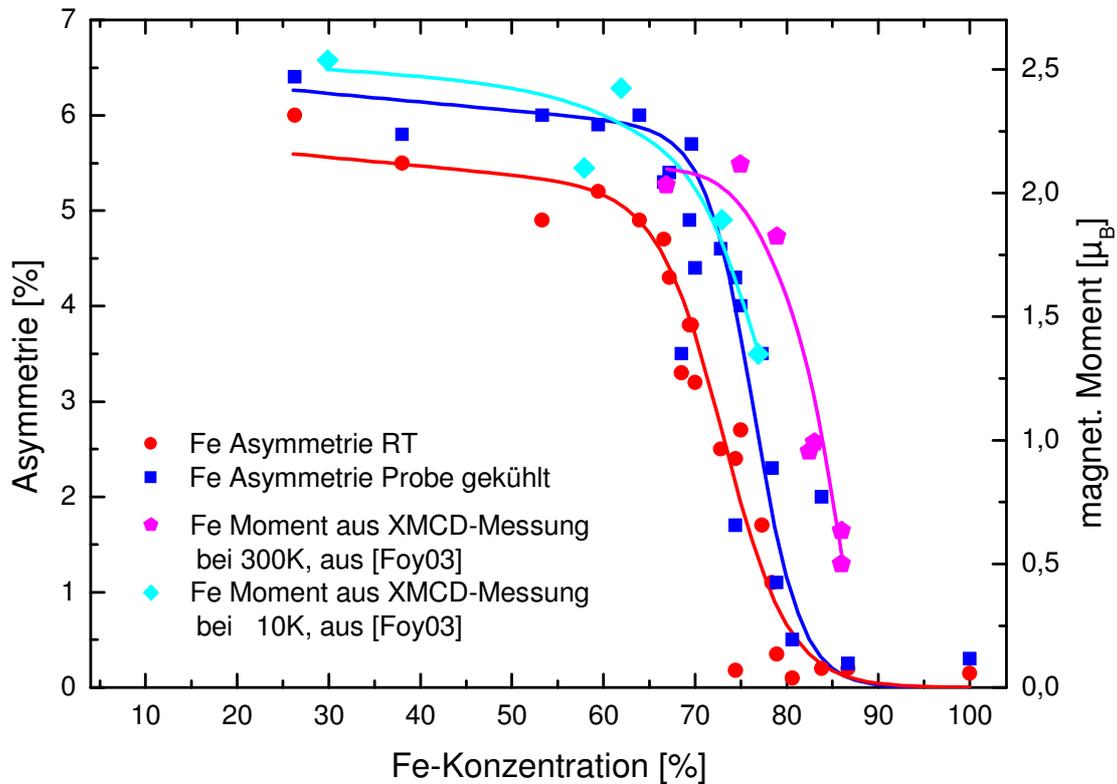


Abbildung 5.29 Vergleich mit magnetischen Momenten aus XMCD-Messungen [Foy03]

Physikalisch ist ein solcher Anstieg des magnetischen Momentes bei Temperaturerhöhung nicht zu erwarten, die Ursache dürfte eher in dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Wechsel von Messverfahren, Messapparatur und Proben zwischen den Messungen bei 10K und 300K zu finden sein. Die 10K-Messungen wurden bei remanenter Magnetisierung der Proben durchgeführt, wobei der MCD durch Wechsel der Lichthelizität oder Ummagnetisierung mittels 0,5T-Magnetpulsen bestimmt wurde. Die 300K-Messungen wurden in einem anderen Synchrotron-Experiment bei fester zirkularer Lichtpolarisation in einem externen angelegten, umschaltbaren Magnetfeld von 1T durchgeführt. Bei beiden Experimenten wurden die Proben in situ präpariert, waren also nicht identisch.

In Abbildung 5.30 sind nun in gleicher Weise die Asymmetriedaten des Nickel $2p_{3/2}$ -Niveaus bei Raumtemperatur und bei He-gekühlten Proben dargestellt. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Messungen am Eisen. Die Asymmetriewerte der gekühlten Proben liegen höher und der Zusammenbruch der Nickel-Magnetisierung erfolgt bei etwas höherer Eisenkonzentration verglichen mit den Raumtemperaturmessungen. Allerdings streuen die Einzelwerte sowohl bei den Asymmetriedaten wie

auch bei den Neutronenstreuungsmessungen stärker als bei der Eisenkomponente, bedingt durch die niedrigere Intensität des Nickel $2p_{3/2}$ -Signals bei höheren Eisenkonzentrationen und den gleichzeitig gegenüber dem Eisen um etwa Faktor 6 kleineren magnetischen Effekt.

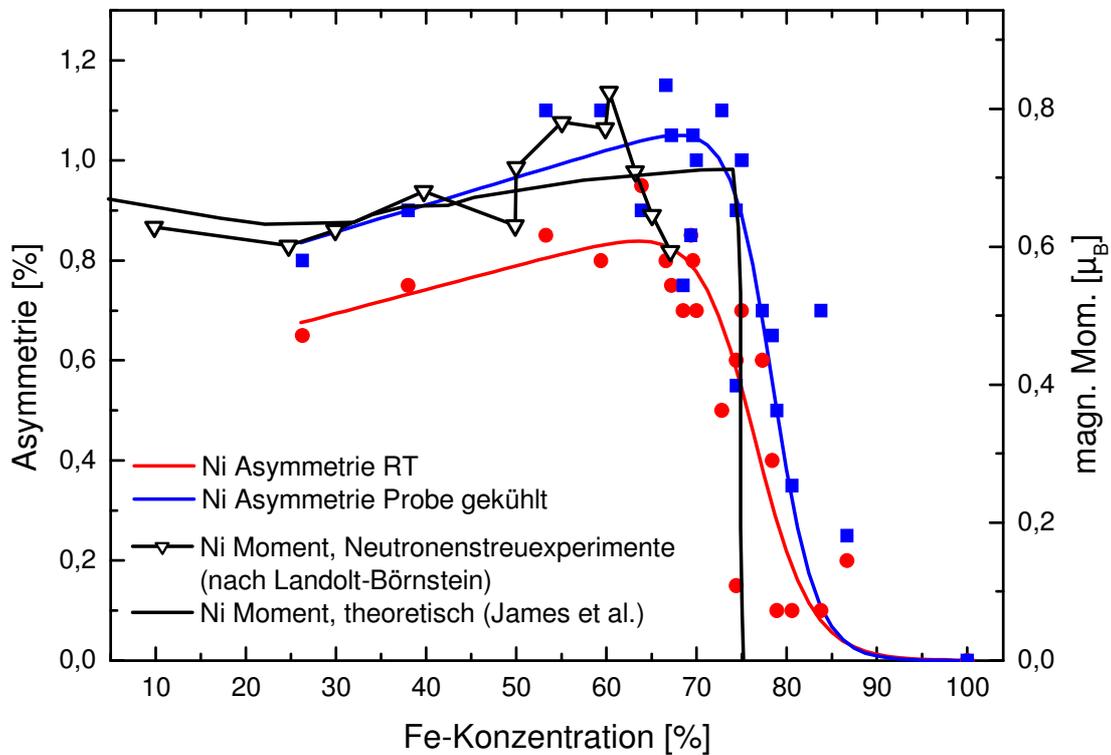


Abbildung 5.30 Temperaturvergleich der Ni Asymmetrie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Auch beim Nickel stimmen die Kurvenverläufe der Asymmetrie bei tiefer Temperatur und des aus Neutronenstreudaten bestimmten magnetischen Momentes bis etwa 60% Eisengehalt gut überein. Der Abfall der Nickel-Asymmetrie ist bei den Dünnschichtproben wiederum gegenüber den Neutronenstreuungsmessungen an Volumenproben zu höheren Eisenkonzentrationen verschoben.

Zu den Raumtemperatur-Messungen von Schumann et al. am Fe 3p Niveau gibt es auch Pendantes am Nickel [Schu00]. Diese sind in Abbildung 5.31 zum Vergleich eingetragen. Die Überschneidungsbereich mit den hier durchgeführten Messungen ist nicht sehr groß und liegt etwa zwischen 30% und 50% Eisengehalt der Proben. Hier lässt sich bei geeigneter Skalierung natürlich eine Übereinstimmung der Asymmetrieverläufe feststellen. Da die Nickel-Messungen von Schumann et al. den Bereich des Abfalls der magnetischen Momente nicht mit erfassen, ist die Aussagekraft dieses Vergleiches jedoch sehr begrenzt.

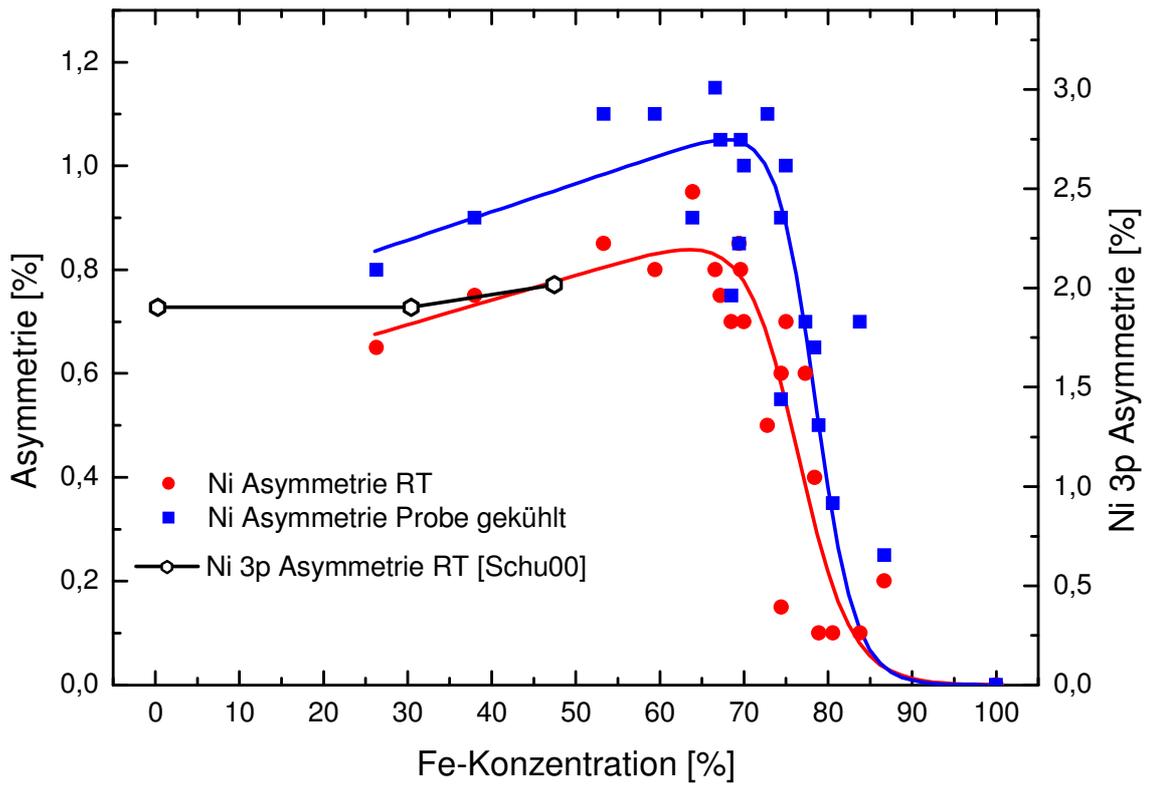


Abbildung 5.31 Vergleich mit Messungen der Fe 3p Asymmetrie bei RT an 5,5-9ML Schichten [Schu00]

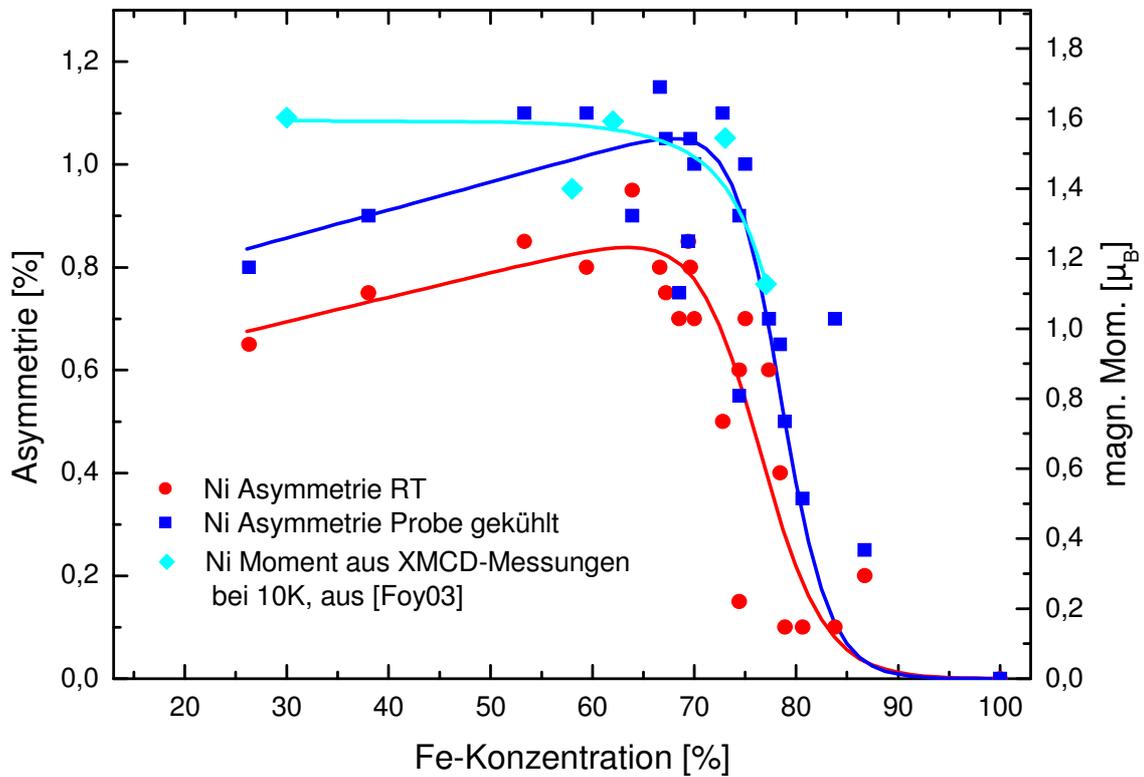


Abbildung 5.32 Vergleich mit magnetischen Momenten aus XMCD-Messungen [Foy03]

XMCD-Messungen zur Bestimmung der Nickel-Momente mittels Summenregeln wurden von Foy et al. [Foy03] ebenfalls analog zu den Messungen am Eisen durchgeführt, dabei beschränkte man sich beim Nickel allerdings auf Tieftemperaturmessungen bei 10K.

Soweit sich ein Vergleich anhand der geringen Zahl an Messpunkten durchführen lässt, kann man sagen, dass die Messungen von Foy et al. den Zusammenbruch der Nickel-Momente bei derselben Eisenkonzentration zeigen, wie bei den hier durchgeführten Tieftemperaturmessungen der Asymmetrie bei 44K. Inwieweit der bei niedrigeren Eisenkonzentrationen in den Messungen aus [Foy03] als konstant angenommene Verlauf des Nickel-Momentes auf tatsächlich anderes Verhalten der dort untersuchten Schichten hinweist oder nur durch statistische Abweichung des Randpunktes bei 30% Eisengehalt entsteht, kann hier nicht geklärt werden. Auch ergibt die durchgeführte Momentanalyse ein maximales Nickelmoment von etwa $1,6\mu_B$, wogegen aus Neutronenstreuexperimenten an Volumenproben in diesem Konzentrationsbereich ein maximales Nickel-Moment von etwa $0,8\mu_B$ gefunden wird.

Die hier mittels MLDAD durchgeführten Asymmetriemessungen erlauben, wie bereits dargestellt, nur eine relative, aber keine absolute Bestimmung der Magnetisierung. Allerdings stehen Vergleichsdaten anderer Verfahren zur Verfügung – wie die weiter oben dargestellten mittels Neutronenstreuung gewonnenen Ergebnisse oder XMCD-Momentanalyse – um eine Kalibrierung der Asymmetriewerte vorzunehmen.

Zum Vergleich werden die Tieftemperaturmessungen herangezogen. Bis zu einem Eisengehalt der Proben von 60% liegen die Curie-Temperaturen des Eisen-Nickel-Systems oberhalb von 600K, so dass thermische Ordnungs-Unordnungs-Einflüsse auf die Magnetisierung vernachlässigt werden können. In diesem Rahmen lassen sich lokales Moment und elementspezifische Magnetisierung näherungsweise gleichsetzen. Für höhere Temperaturen sowie bei höheren Eisenkonzentrationen muss zwischen diesen Begriffen differenziert werden.

Hier werden die Proportionalitätsfaktoren $k_{Fe,Ni}$ von Asymmetrie $A_{Fe,Ni}$ und magnetischen Momenten $M_{Fe,Ni}$ aus dem Vergleich mit den Daten aus Neutronenstreuexperimenten bestimmt. Für die Eisenmomente ergäbe sich auch bei Verwendung der XMCD-Daten aus [Foy03] keine Veränderung. Für die Nickelmomente erhielt man jedoch höhere Werte. Allerdings sind die dort untersuchten Schichten deutlich dünner als die hier präparierten 30ML dicken Legierungsschichten, für die man eher ein Verhalten ähnlich dem Volumenmaterial erwarten kann. Für die

später erfolgende Analyse der konzentrationsgewichteten Gesamtmagnetisierung ist die Kalibrierung des Nickelmomentes ohnehin weniger von Bedeutung, da das Nickel im vor allem interessierenden Übergangsbereich bei hohen Eisenkonzentrationen wegen des geringeren Stoffmengenanteils und des niedrigeren Absolutbetrages des Momentes einen nur sehr kleinen Beitrag leistet. Man erhält also für $k_{\text{Fe,Ni}} = M_{\text{Fe,Ni}} / A_{\text{Fe,Ni}}$ die in Tabelle 5.3 eingetragenen Werte. Somit lassen sich den einzelnen Asymmetriemessungen jetzt Werte des elementspezifischen lokalen Momentes beziehungsweise der Magnetisierung zuordnen.

I	k_i [$\mu_B / \%_{\text{Asym.}}$]
Fe	0,439
Ni	0,725

Tabelle 5.4 Kalibrierungsfaktoren für die $2p_{3/2}$ -Asymmetrie

Da auch die Probenzusammensetzung bekannt ist, lässt sich durch konzentrationsgewichtete Mittelung auch zu jeder Probenzusammensetzung ein mittleres magnetisches Moment M_m , beziehungsweise Gesamt-Magnetisierung, berechnen, was für den Vergleich mit anderen Messmethoden oder theoretischen Resultaten interessant ist.

$$\begin{aligned} M_m(c_{\text{Fe}}) &= c_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}}(c_{\text{Fe}}) + (1 - c_{\text{Fe}}) \cdot M_{\text{Ni}}(c_{\text{Fe}}) \\ &= c_{\text{Fe}} \cdot k_{\text{Fe}} \cdot A_{\text{Fe}}(c_{\text{Fe}}) + (1 - c_{\text{Fe}}) \cdot k_{\text{Ni}} \cdot A_{\text{Ni}}(c_{\text{Fe}}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

In Abbildung 5.33 sind die so errechneten Gesamt-Magnetisierungen aus den Asymmetriedaten für Raumtemperatur und gekühlte Proben dargestellt. Man erkennt wieder die bekannte Tendenz zu höherer Magnetisierung bei tiefen Temperaturen, so dass die Tieftemperaturwerte durchgehend über den Raumtemperaturwerten liegen. Der Abfall der Magnetisierung bei niedriger Temperatur in dieser Darstellung steiler. Hierbei ist aber auch der Einfluss des höheren Maximalwertes zu berücksichtigen.

Für einige Probenzusammensetzungen wurden von Crangle und Hallam die Verläufe der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur für das Volumenmaterial untersucht. Dabei ergab die Auftragung von reduzierter Magnetisierung M/M_0 gegen reduzierte Temperatur T/T_c deutliche Abweichungen bei den Kurvenverläufen der verschiedenen Zusammensetzungen [Cra63]. Aus diesen Daten wurden zum Vergleich mit den hier durchgeführten Messungen die Werte für die Magnetisierung bei 50K und 300K entnommen. Die konzentrationsabhängigen Verläufe sind für beide Temperaturen im Inset von Abbildung 5.33 dargestellt.

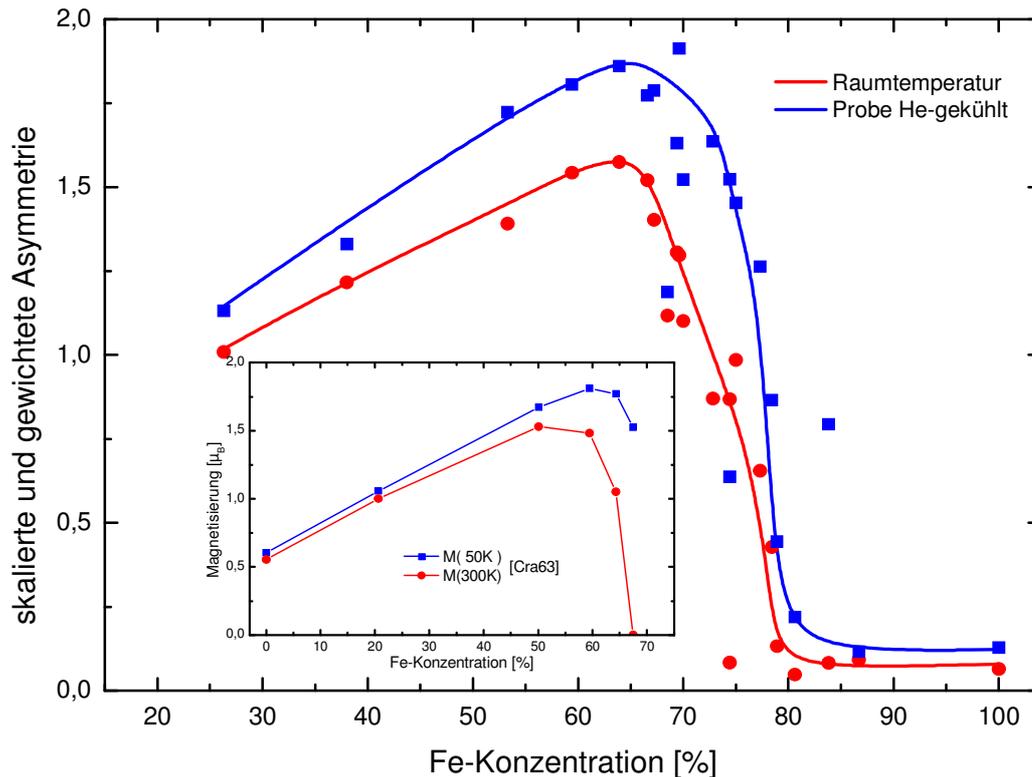


Abbildung 5.33 Aus Asymmetriedaten und Zusammensetzung berechnete Gesamtmagnetisierung, Inset: Magnetisierungskurven für 300K und 50K [Cra63]

Volumenproben und Schichtsystem verhalten sich qualitativ ähnlich, sowohl bei 300K wie auch bei 50K beginnt allerdings der Abfall der Magnetisierungskurven bei den Volumenproben schon bei niedrigerem Eisengehalt. Dieses Verhalten zeigte sich auch schon bei der Untersuchung der elementspezifischen Magnetisierung und bestätigt wiederum eine Stabilisierung der HS-Phase bei dünnen Schichten durch Kopplung an die Kristallstruktur des Substrates.

Schumann et al. haben ebenfalls aus ihren Eisen- und Nickel-Asymmetriewerten ein mittleres Gesamtmoment errechnet [Schu00]. Dabei wurde wegen der geringen Anzahl vorhandener Nickel-Messwerte allerdings der Mittelwert dieser der Einzelmessungen für ein als konzentrationsunabhängig konstant angesetztes Nickelmoment zugrunde gelegt.

Weil das Nickelmoment im Bereich des Phasenübergangs, wie bereits erwähnt, nur wenig zum mittleren Gesamtmoment beiträgt, ist trotz dieser recht rigorosen Näherung kein allzu großer Fehler zu befürchten. Trotz einer etwas abweichenden Skalierung der Messdaten ergibt sich in Abbildung 5.34 insgesamt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die angegebene Trendlinie bei [Schu00] verläuft zwar im Bereich des Phasenüberganges etwas flacher als bei den in dieser Arbeit aus den Raumtemperatur-

daten erzielten Ergebnissen, angesichts der geringen Anzahl von Werten und deren starker Streuung gibt es dort allerdings auch eine größere Unsicherheit bei der Anpassung der Ausgleichskurve.

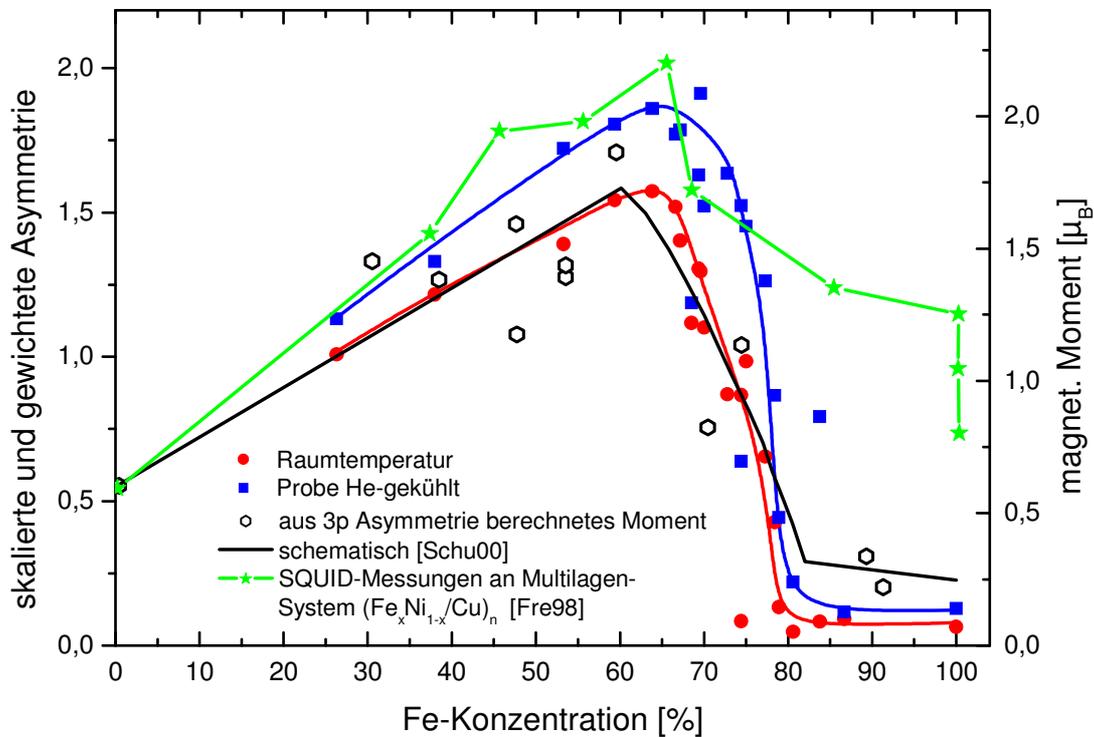


Abbildung 5.34 Gesamt magnetisierung aus $2p_{3/2}$ -Asymmetriedaten im Vergleich mit anderen experimentellen Ergebnissen an Schichtsystemen

Mit eingetragen sind Ergebnisse von SQUID-Messungen des magnetischen Gesamtmomentes von FeNi-Legierungsschichten, die sandwichartig zwischen fcc-Kupfer-Pufferschichten eingebettet waren [Fre98]. Obwohl dieses System in Bezug auf Präparation und Kristallorientierung nicht direkt mit den hier untersuchten Schichtsystemen vergleichbar ist, lässt sich in den Ergebnissen doch exemplarisch erkennen, dass fcc-Eisen-Nickel-Legierungen unter speziellen Bedingungen über den gesamten Konzentrationsbereich in einer ferromagnetischen Phase zu stabilisieren sind. Um allein die beiden Kurvenformen bei den untersuchten Probertemperaturen in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration besser vergleichen zu können, werden in Abbildung 5.35 die beiden Kurvenverläufe auf gleiche Maximalwerte normiert. Zum Vergleich sind außerdem experimentelle Werte des mittleren Momentes aus einer Zusammenstellung von Sedov [Sed98] eingetragen, sowie der theoretische Verlauf für einen Phasenübergang erster Ordnung nach Abrikosov [Abr95], wobei in beiden Fällen die Rechnungen für eine Temperatur von 0K erfolgten.

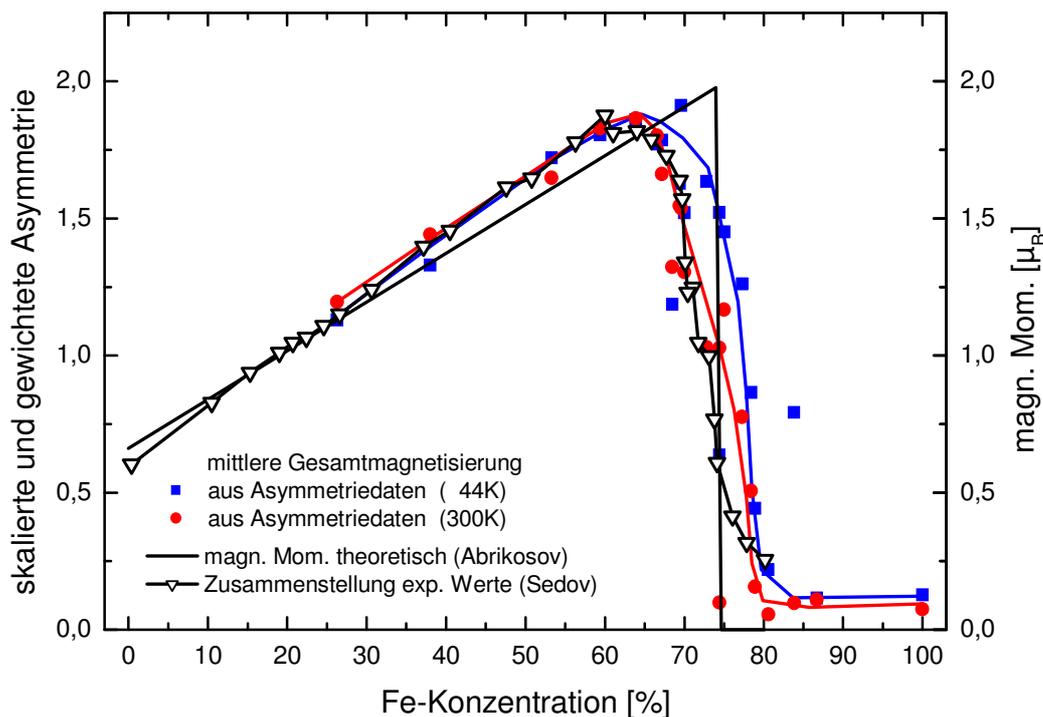


Abbildung 5.35 Kurvenverläufe der Gesamtmagnetisierung aus $2p_{3/2}$ -Asymmetriedaten für RT und TT (normiert auf gleiche Maximalwerte) im Vergleich mit experimentellen und theoretischen Daten

Der Abfall der Gesamtmagnetisierung beginnt für beide Temperaturen ab einem Eisengehalt der Probe von etwa 65%. Während die Raumtemperaturwerte sofort mit einem recht gleichmäßigen Abfall beginnen, halten sich die Tieftemperaturwerte bis zu einem Eisengehalt von 75% noch oberhalb von $1,5\mu_B$, was 83% des Maximalwertes entspricht. Die Magnetisierung bei Raumtemperatur ist für diese Zusammensetzung bereits auf $1,0\mu_B$ abgefallen (55% des Maximalwertes). Oberhalb einer Eisenkonzentration von 75% beginnt bei den Tieftemperaturmessungen ein starker Abfall, der deutlich steiler ausfällt als bei Raumtemperatur. Der Halbwertspunkt verschiebt sich bei tiefen Temperaturen zu einer etwa 4% höheren Eisenkonzentration. Der steilere und spätere Abfall des Momentes bei den Tieftemperaturmessungen könnte Indiz für einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung bei 0K sein. Die verbleibende Unschärfe des Überganges bei den Tieftemperaturmessungen könnte zum einen durch die noch verbliebene Temperatur der Probe und zum anderen durch Inhomogenitäten der Schichtzusammensetzung bedingt sein. Die kontinuierliche Abnahme des Momentes bei Raumtemperatur wäre dann ein Temperatureffekt. Berücksichtigt man den Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit der Peakbreiten und Peakaufspaltung (Abschnitt 5.3.5) auf die Asymmetriemessungen, so erscheint die Annahme eines kontinuierlichen Übergangs allerdings nahe liegender.

Erstaunlich ist die gute Übereinstimmung der Raumtemperaturdaten mit der Zusammenstellung experimenteller Werte nach Sedov, da diese im Allgemeinen durch Extrapolation temperaturabhängiger Messungen gegen $T=0\text{K}$ entstehen. Hier kompensiert die Stabilisierung der Zustände mit hohem Moment durch die Ankoppelung der Schichten an das Substrat offenbar zufällig den thermisch bedingten Abfall der Magnetisierung.

Ausgehend von den in Abbildung 5.33 gezeigten Verläufen der Gesamt-Magnetisierung, gibt Abbildung 5.36 jetzt eine Darstellung der Differenz der Magnetisierungskurven bei 44K zu den Raumtemperaturmessungen, bezogen auf den Verlauf bei 44K. Die Streuung der Datenpunkte ist durch die Differenzbildung natürlich noch größer als bei den Ausgangsdaten. Obwohl die größte absolute Abweichung zwischen Raumtemperatur und 44K bei einem Eisengehalt von etwa 75% auftritt, nimmt der relative Unterschied zwischen den Messungen zu, bis zum endgültigen Zusammenbruch der Magnetisierung oberhalb von 80% Eisengehalt, wo sich der Quotient nicht mehr sinnvoll auswerten lässt.

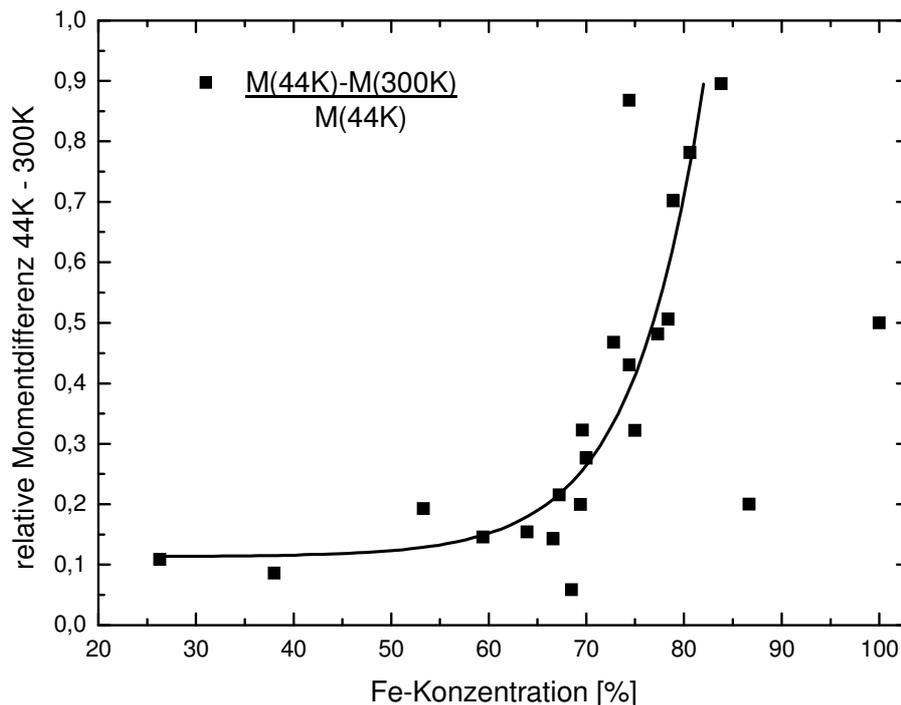


Abbildung 5.36 Abweichung der Kurvenverläufe des berechneten Gesamt magnetisierungen bei Temperaturänderung

Unterhalb des Übergangsbereiches zwischen 65% und 85% Eisengehalt sind die Unterschiede der Kurvenformen eher gering. Dies kann bei Proben mit Eisengehalt ab etwa 70% auf eine Curie-Temperatur hinweisen, die im Bereich der Raumtemperatur oder darunter liegt.

Um das Verhalten von Eisen und Nickel in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung zu vergleichen ist in Abbildung 5.37 das Verhältnis von Eisen-Asymmetrie zu Nickel-Asymmetrie aufgetragen. Es fällt zunächst auf, dass dieses Verhältnis nicht konstant ist, sondern mit steigendem Eisengehalt der Probe abnimmt.

Bis zu einem Eisengehalt von etwa 60% kommen hier ein Anstieg der Nickelasymmetrie und ein leichter Abfall der Eisenasymmetrie zusammen.

Im Bereich des Invar-Übergangs, wo der Zusammenbruch der Magnetisierung beginnt, wird die Abnahme des Verhältnisses von Eisen- zu Nickel-Asymmetrie stärker. Der Abfall der Eisen-Asymmetrie ist offenbar überproportional zum Abfall der Nickel-Asymmetrie. In Abbildung 5.38 sind die Fitkurven für die Asymmetrien von Eisen und Nickel bei den beiden untersuchten Temperaturen im Vergleich aufgetragen, wobei der besseren Übersicht halber auf die Darstellung der einzelnen Messdatenpunkte verzichtet wurde. Man erkennt, dass der überproportionale Abfall der Eisen-Asymmetrie letztlich darauf zurückzuführen ist, dass der Einbruch der Nickel-Asymmetrie gegenüber dem Eisen zu etwas höheren Konzentrationen verschoben ist.

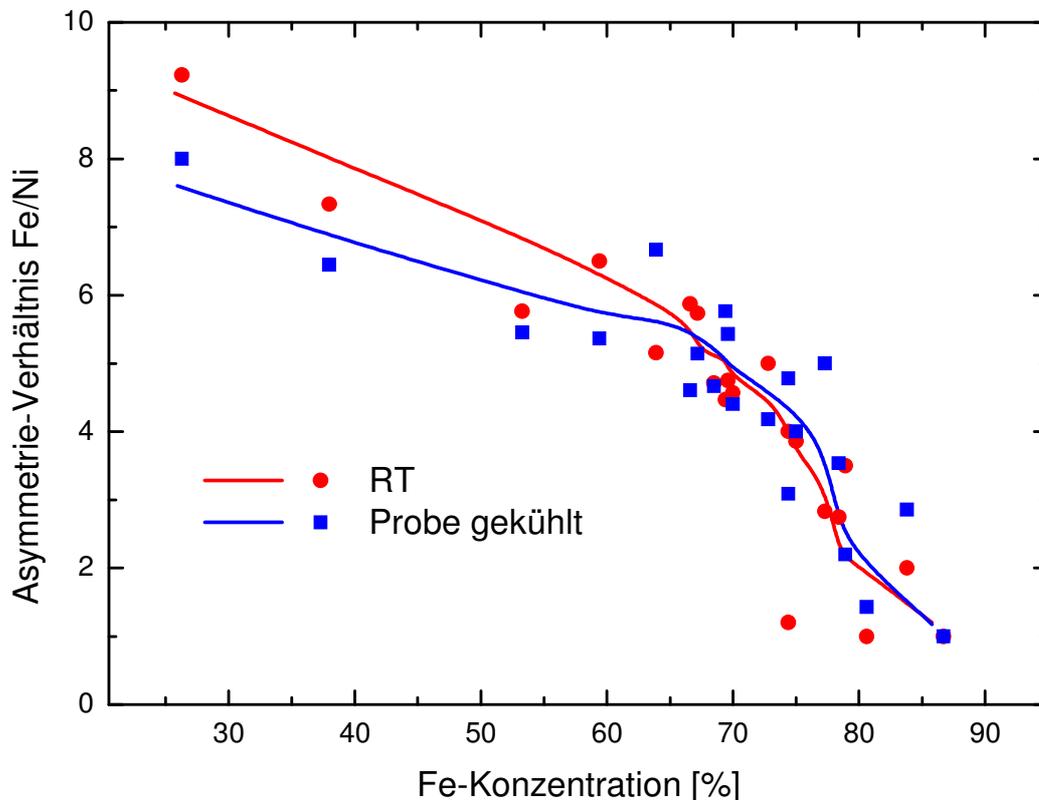


Abbildung 5.37 Verhältnis von Eisen- und Nickel-Asymmetrie

Letzteres zeigt sich auch in den Darstellungen der errechneten mittleren Momente in Abbildungen 5.34-35. Ab einem Eisengehalt von etwa 75% bei Raumtemperatur (78%

bei 44K) wird dort der Abfall des mittleren Moments noch einmal steiler, wenn dann auch beim Nickel der stärkste Abfall der Asymmetrie zu beobachten ist.

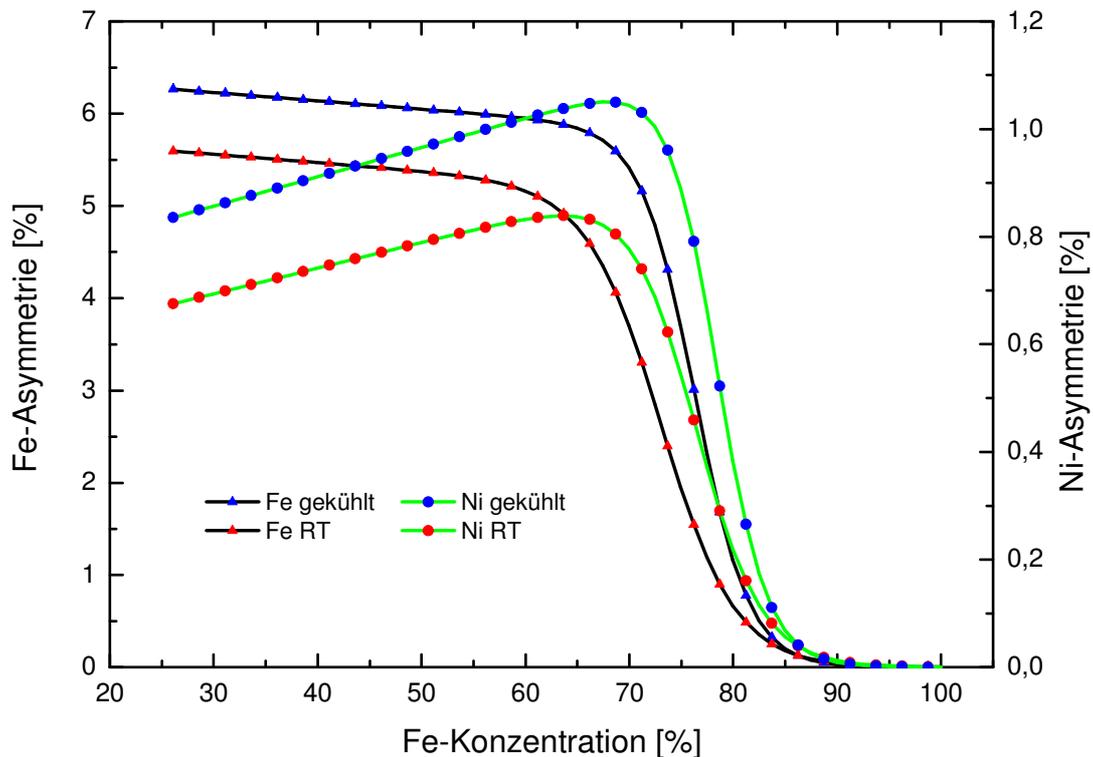


Abbildung 5.38 Vergleich der Fe und Ni Asymmetrieverläufe

Über einen weiten Konzentrationsbereich, bis etwa 60% Eisengehalt, ist das Eisen-zu-Nickel-Verhältnis bei Raumtemperatur größer als bei tiefer Temperatur. Dies weist auf unterschiedliches Temperaturverhalten der beiden Legierungskomponenten hin. In Abbildung 5.38 wird deutlich, dass die relative Änderung der Asymmetrie in Abhängigkeit von der Temperatur beim Nickel in diesem Bereich größer ist als beim Eisen.

Die konzentrationsabhängigen Verläufe der Eisen-Nickel-Asymmetrieverhältnisse sind insgesamt aber kontinuierlicher als die der einzelnen Momente oder des mittleren Momentes.

Oberhalb eines Eisengehaltes von 80% liegen die Eisen und Nickel Asymmetriewerte nahe Null, so dass in diesem Bereich die Angabe von Verhältniswerten keine Aussagekraft mehr hat.

5.3.5 Halbwertsbreiten der $2p_{3/2}$ -Niveaus von Eisen und Nickel

Die Messungen an den Eisen-Nickel-Legierungsschichten zeigten eine auffällige Abhängigkeit, insbesondere der Fe $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Linienformen, von der Legierungszusammensetzung. Die eisenreicheren Schichten haben eine deutlich schmalere Linienform als eisenarme Schichten.

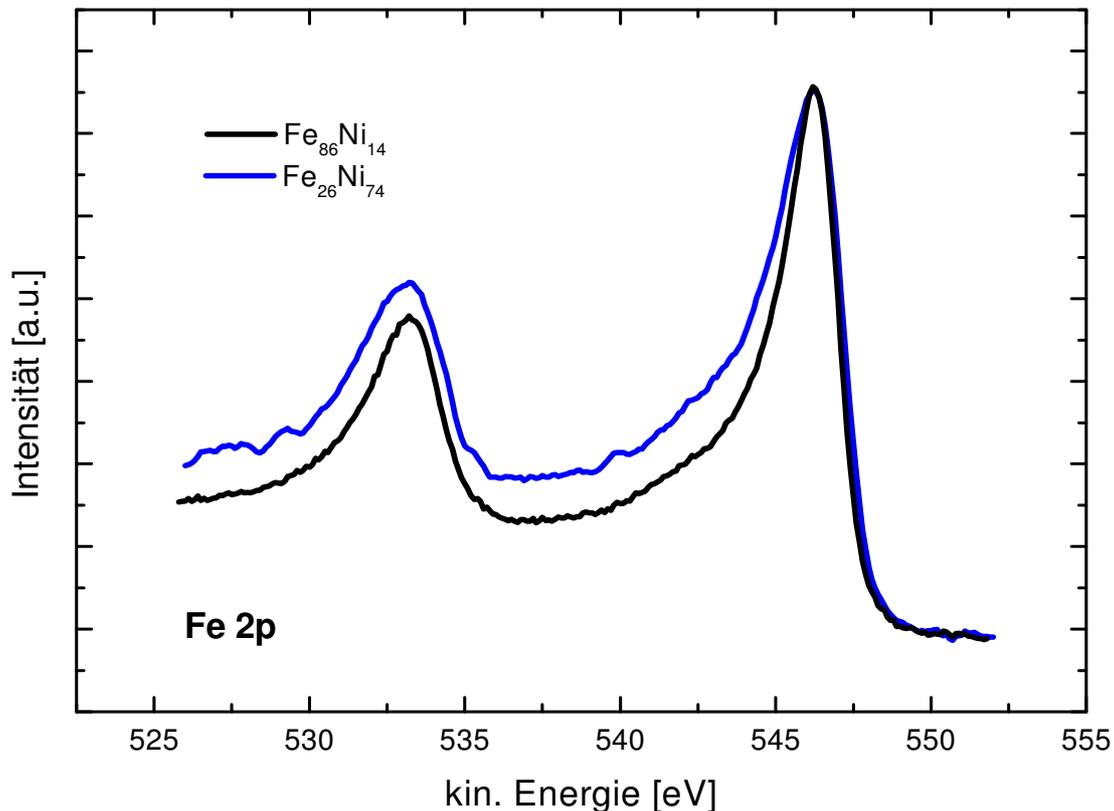


Abbildung 5.39 Spektren des $2p$ -Niveaus von Eisen bei unterschiedlicher Probenzusammensetzung

Dieser Effekt ist qualitativ schon durch Übereinanderlegen der Intensitätsverläufe für verschiedene Probenzusammensetzungen sichtbar, was für eine $\text{Fe}_{86}\text{Ni}_{14}$ und eine $\text{Fe}_{26}\text{Ni}_{74}$ Schicht in Abbildung 5.39 gezeigt wird. Beide Kurven sind, bei gleicher Energieskala, auf der Intensitätsachse so skaliert worden, dass Peaksockel und Peakmaximum des $2p_{3/2}$ Niveaus zur Deckung kommen. Neben den unterschiedlichen Peakbreiten erkennt man auch einen steileren Anstieg des Untergrundes bei der eisenärmeren Probe.

Die quantitative Bestimmung der Halbwertsbreiten aus den Spektren der verschiedenen Legierungsschichten erfolgt nach Abzug eines Shirley-Untergrundes. Die Auswertung geschieht durch eine zusätzliche Subroutine in derselben Software, die auch zur in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Bestimmung der Legierungszusammensetzung verwendet wird. Für beide Auswerteverfahren werden dieselben Spektren zugrunde

gelegt. Diese Spektren sind im Anschluss an die Probenpräparation bei Raumtemperatur gemessen worden, wobei die Energieschrittweite der Messungen 100meV beträgt. Zwischenwerte bei der Auswertung der Peakbreiten wurden durch lineare Interpolation zwischen den Messpunkten gewonnen. Es wird jeweils die gesamte Breite bei der Hälfte der maximalen Peakhöhe angegeben (FWHM).

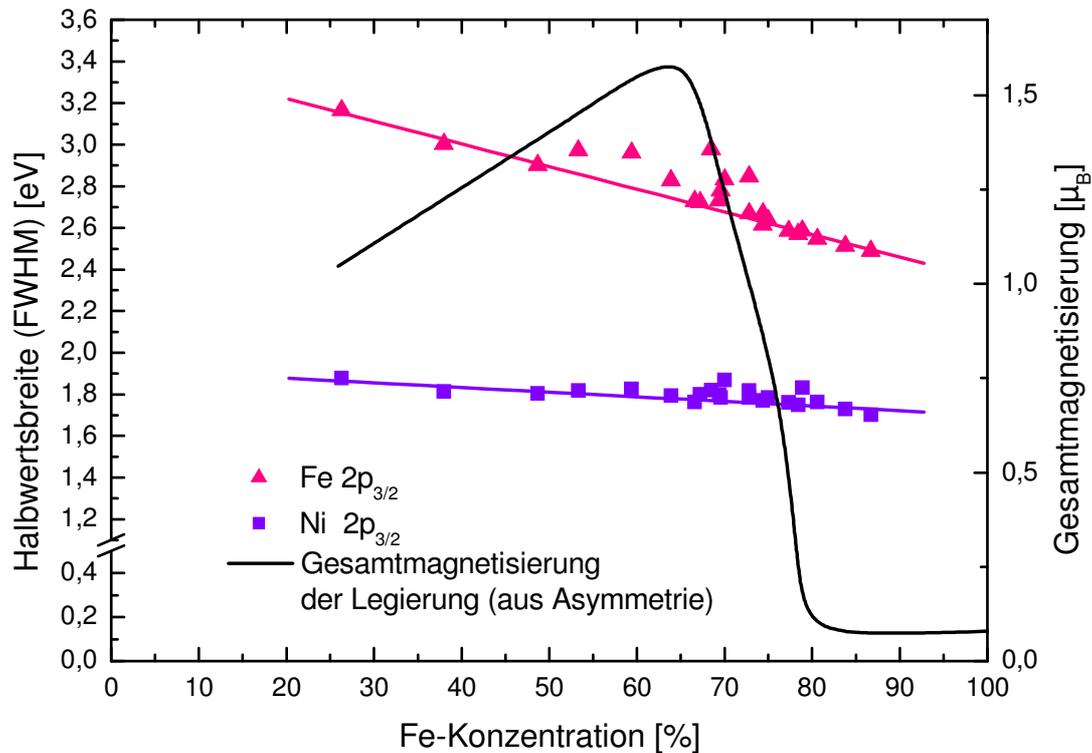


Abbildung 5.40 Halbwertsbreiten der Fe und Ni $2p_{3/2}$ -Niveaus

In Abbildung 5.40 sind die so bestimmten Halbwertsbreiten der $2p_{3/2}$ -Niveaus jeweils für Eisen und für Nickel dargestellt. Überlagert wird diesen Kurvenverläufen noch der schwarz dargestellte Verlauf der Asymmetrie am Eisen $2p_{3/2}$ -Niveau bei Raumtemperatur.

Um festzustellen, in wie weit hier eine Abhängigkeit von der Probestemperatur besteht, wurden auch die Daten der $2p_{3/2}$ -Niveaus aus den magnetischen Messungen bei Raumtemperatur und He-Kühlung ausgewertet. Bei den magnetischen Messungen ist das gemessene Energieintervall zugunsten einer besseren Zählstatistik deutlich kleiner, wodurch die Daten nicht direkt vergleichbar sind. Innerhalb der experimentellen Auflösungsgrenzen lässt sich kein systematischer Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Halbwertsbreiten erkennen.

Sowohl beim Eisen wie auch beim Nickel sind die $2p_{3/2}$ -Linien bei eisenreichen Legierungsschichten schmäler. Besonders beim $2p_{3/2}$ -Niveau des Eisens ist zu erkennen, dass die Abnahme der Peakbreite weitgehend linear erfolgt. Abweichungen vom

linearen Verlauf treten im magnetischen Instabilitätsbereich auf, dort wo die Gesamtmagnetisierung abfällt. Nach dem Zusammenbruch der Magnetisierung erfolgt bei hohen Eisenkonzentrationen eine Rückkehr zu dem ursprünglichen linearen Zusammenhang, für den man ein Vegardsches Gesetz der folgenden Form formulieren kann:

$$\Delta E(c_{\text{Fe}}) = \Delta E_{c_{\text{Fe}}=0} \cdot (1 - c_{\text{Fe}}) + \Delta E_{c_{\text{Fe}}=1} \cdot c_{\text{Fe}}, \Delta E: \text{Halbwertsbreite} \quad (5.10)$$

Auch die Nickel-Linienbreiten nehmen bei hohen Eisenkonzentrationen ab, die Streuung der Werte ist hier allerdings deutlich stärker. Die Linienbreiten des $2p_{3/2}$ -Niveaus sind beim Nickel von den absoluten Werten (1,70eV-1,88eV) her kleiner als beim Eisen, liegen aber noch signifikant über der in Abschnitt 3.3 mit etwa 1eV abgeschätzten apparativen Gesamtauflösung. Auch die konzentrationsabhängige Abnahme ist hier schwächer. Beim Eisen $2p_{3/2}$ -Niveau nimmt die gemessene Peakbreite über den untersuchten Konzentrationsbereich um etwa ein Drittel ab, beim Nickel nur um etwa 10%, womit die absolute Verringerung der Linienbreite von etwa 150meV in der Größenordnung der Energieschrittweite der Messung (100meV) liegt.

Erste Hinweise auf eine Veränderung der Linienform bei Eisen-Nickel-Legierungen finden sich in [Ber78]. Ein weitgehend lineares Verhalten der Linienbreiten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung wurde hier auch schon in [Sche99b] beobachtet. Eine starke Streuung im Bereich zwischen 50% und 70% Eisengehalt ist dabei nicht aufgefallen, in diesem Bereich sind allerdings nur relativ wenige Proben untersucht worden.

Zur genaueren Analyse der Peakform in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung wurden die Intensitätsverläufe des Eisen 2p-Niveaus nach Abzug eines Shirley-Untergrundes mit jeweils 5 Linien angefitet, die mit Doniach-Šunjić-Linienformen gefaltet wurden. Im Gegensatz zur Beschreibung des magnetischen Lineardichroismus in Kapitel 2.4 in einem Einteilchenmodell wird hierbei ein atomares Endzustandsmodell zugrunde gelegt. Eine Diskussion verschiedener Modelle und ihrer Ergebnisse findet sich in [Bet04], die Beschreibung eines Endzustandsmodells für Fe und Cr und dessen Anwendung auf 2p-Rumpfniveauspektren und den MLDAD in [Bet05].

Im Endzustandsmodell koppeln die offenen Schalen des Systems zu unterschiedlichen Gesamtdrehimpulsen J_F . Im hier betrachteten Fall der Fe 2p Rumpfniveauphotoemission sind hierbei die Valenzelektronen und das 2p Rumpfloch beteiligt. Im verwendeten jj-Kopplungsschema koppelt der Gesamtdrehimpuls j_0 des 2p Rumpfloches mit dem Gesamtspin der Valenzelektronen zu J_F , wobei der Bahndrehimpuls der

Valenzelektronen vernachlässigt wird. Die mittlere Gesamtzahl der 3d-Elektronen je Eisen-Atom liegt bei 7,4. Dies führt zu einer Mischung aus $3d^7$ und $3d^8$ Konfigurationen, von denen hier zur Beschreibung der Spektren nur der $2p^5 3d^8$ Endzustand herangezogen wird. Es ergeben sich in diesem Modell 3 Linien für das $2p_{3/2}$ -Niveau ($J_F=5/2, 3/2, 1/2$) und 2 Linien für das $2p_{1/2}$ -Niveau ($J_F=1/2, 3/2$), deren Intensitäten jeweils proportional zu $2J_F+1$ sind.

Die für die Fits verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.5 angegeben. Eine Verteilung der Gesamtintensitäten für $j_0=3/2$ und $j_0=1/2$ von 2:1, beziehungsweise ein Verzweigungsverhältnis (branching ratio) $A_{3/2}/(A_{1/2}+A_{3/2})$ von 0,66 aus den zu $j_0=3/2$ und $j_0=1/2$ gehörigen Peakflächen $A_{1/2}$ und $A_{3/2}$, wie sie aus obigem Ausdruck für die relativen Intensitäten folgt, wurde im Berechnungsschema (s. Tabelle 5.5) nicht zwingend vorgegeben. Es ergibt sich asymptotisch für verschwindende Eisenkonzentration. Zu höheren Eisenkonzentrationen findet man eine kontinuierliche Abnahme des Verzweigungsverhältnisses bis zu Werten um 0,61. Eine Abnahme des Verzweigungsverhältnisses findet man beispielsweise auch mit zunehmender Schichtdicke bei ultradünnen Mn/Cu-Schichten [Dür97]. Sie entsteht durch Übergang von lokalisiertem Mn bei niedrigem Bedeckungsgrad zu stärkerer elektronischer Wechselwirkung bei einer steigenden Anzahl benachbarter Mn-Atome. Auch ein high-spin zu low-spin Übergang kann das Verzweigungsverhältnis verringern.

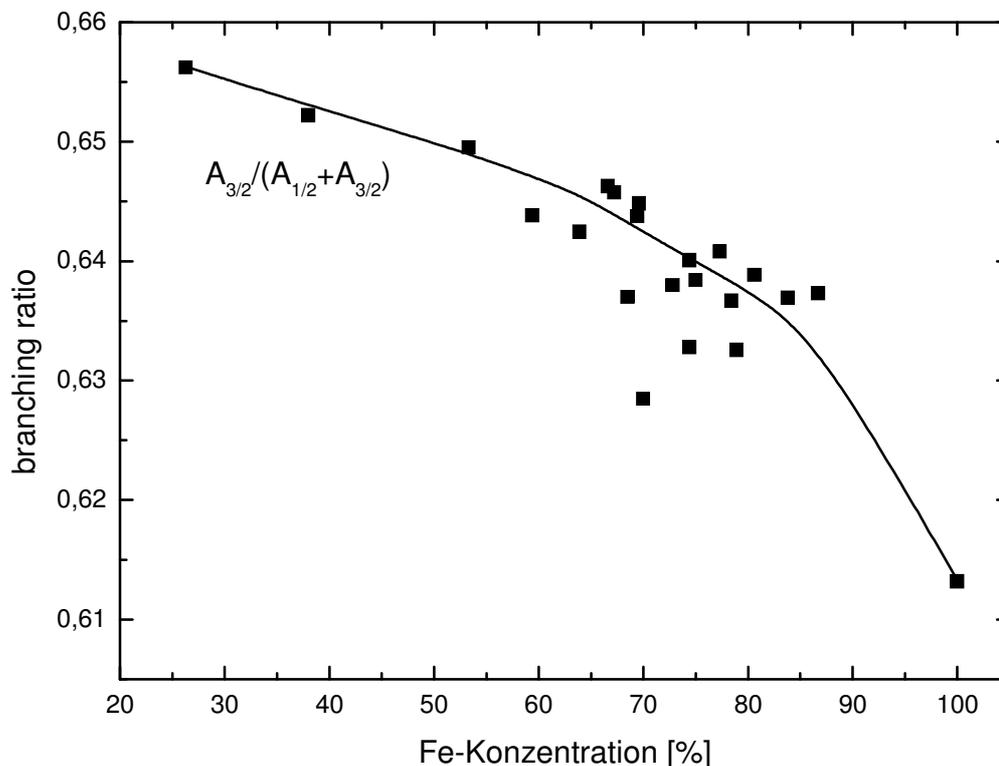


Abbildung 5.41 Fe 2p $3/2$ - $1/2$ -Verzweigungsverhältnis

Linie	j_0	J_F	E_{kin}	$FWHM_{Lorentz}$	$FWHM_{Gauss}$	α	I
1	$3/2$	$5/2$	*	0,64	1,0	0,28– 0,37	$3I_3$
2		$3/2$	*				$2I_3$
3		$1/2$	*				I_3
4	$1/2$	$1/2$	*	1,55		0,25	I_4
5		$3/2$	*				$2I_4$
6	Mg-K $_{\alpha 3,4}$		$E_{4,kin}+9eV$				$0,08I_4$
7	Anregungen der Linien		$E_{4,kin}+10eV$				$0,04I_4$
8	4,5		$E_{5,kin}+9eV$				$0,08I_5$
9			$E_{5,kin}+10eV$	$0,04I_5$			

Tabelle 5.5 Ausgangsparameter für die Fits der Fe 2p Spektren

Die Anpassung an die unterschiedlichen Linienformen erfolgte bei vorgegebenen Intensitätsverhältnissen der Unterniveaus durch Variation der energetischen Abstände. In den Abbildungen 5.42 und 5.43 sind exemplarisch die Resultate für eine eisenarme und eine eisenreiche Probe dargestellt.

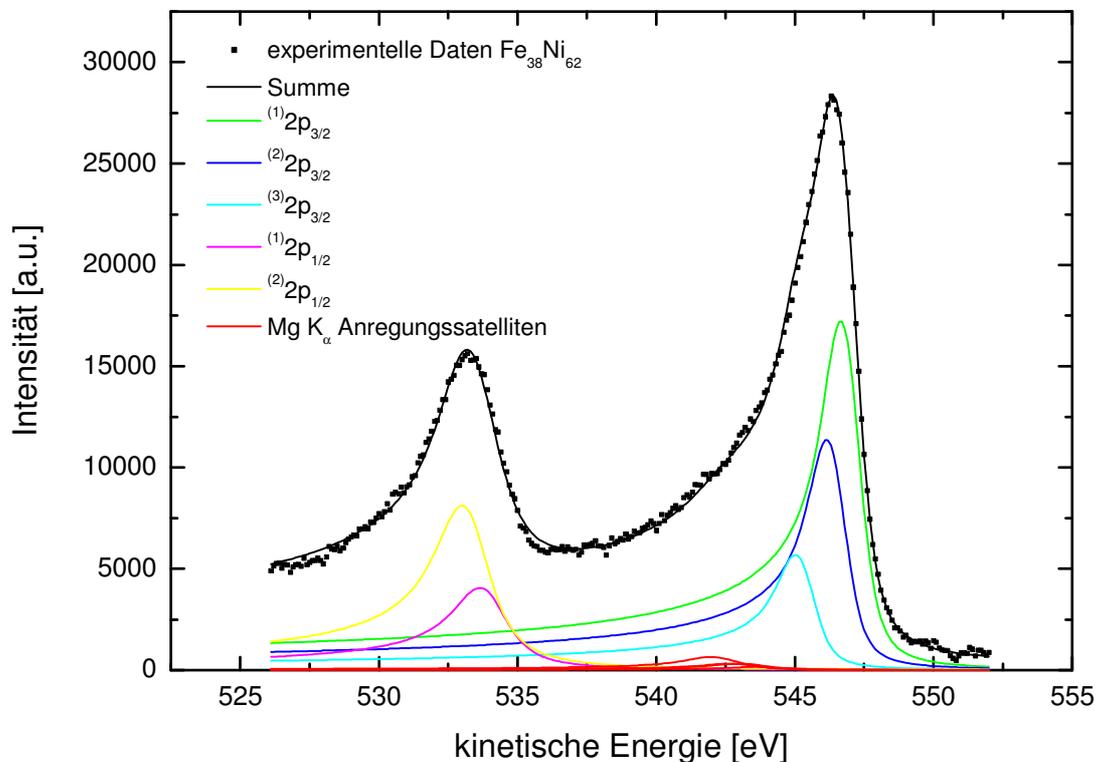


Abbildung 5.42 Resultat des Fits für Fe₃₈Ni₆₂

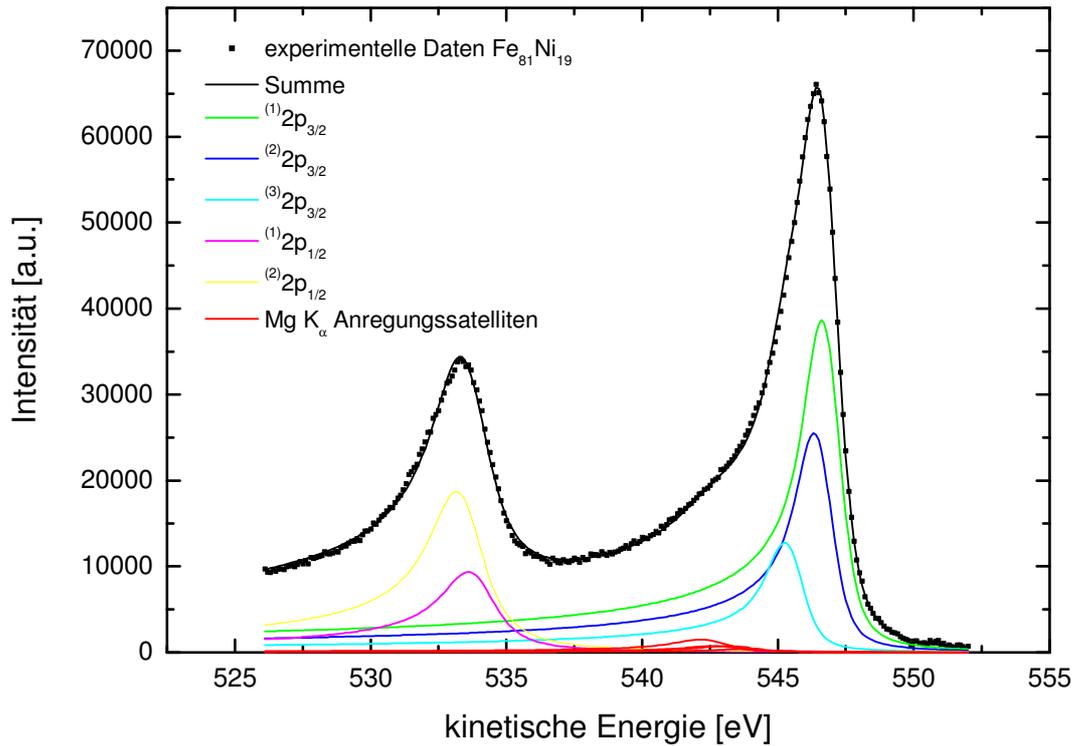


Abbildung 5.43 Resultat des Fits für Fe₈₁Ni₁₆

Betrachtet man die Abhängigkeit der Linienpositionen des 2p_{3/2}-Niveaus in von der Probenzusammensetzung, so ergibt sich folgendes Bild:

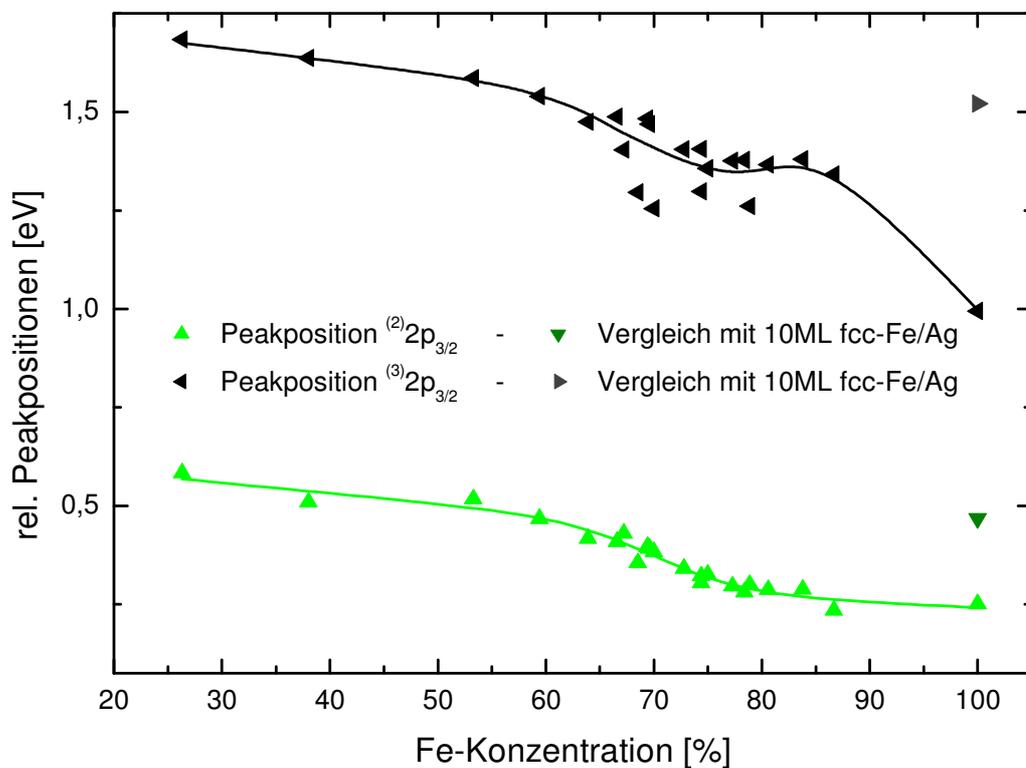


Abbildung 5.44 Peakpositionen bezogen auf den Hauptpeak

Die Angaben für die energetischen Positionen sind dabei bezogen auf den Hauptpeak mit der größten Intensität. Mit eingetragen sind die Werte für eine ferromagnetische 10ML bcc-Fe/Ag-Schicht. Für den drittstärksten Peak $^{(3)}2p_{3/2}$ ist eine geglättete Ausgleichskurve mit eingetragen, der Verlauf des zweitstärksten Peaks $^{(2)}2p_{3/2}$ wurde mit folgendem Ausdruck angefitet, der formal auch schon zur Beschreibung der Fe- und Ni-Asymmetrieverläufe diente:

$$E_{\text{rel,fit}} = K_1 + K_2 \cdot \frac{1 - K_3 \cdot c_{\text{Fe}}}{1 + e^{\frac{c_{\text{Fe}} - c_0}{K_4}}} \quad (5.11)$$

Beim drittstärksten Peak gibt es zwischen 65% und 80% einen Einbruch im Kurvenverlauf, der mit einer stärkeren Streuung der Peakpositionen einhergeht. Die Positionen des zweitstärksten Peaks streuen weniger stark.

Die Peakpositionen der ebenfalls untersuchten bcc-Fe/Ag-Probe korrespondieren mit den Werten der eisenarmen fcc-FeNi-Schichten und unterscheiden sich deutlich von den Werten der $\text{Fe}_{100}\text{Ni}_0/\text{Cu}$ -Schicht.

In Abbildung 5.45 sind anstelle der relativen Linienpositionen nun die Abstände jeweils benachbarter Peaks dargestellt. Abstand⁽¹⁾ zwischen den Peaks $^{(1)}2p_{3/2}$ und $^{(2)}2p_{3/2}$ ist dabei per Definition identisch mit der relativen Position von $^{(2)}2p_{3/2}$.

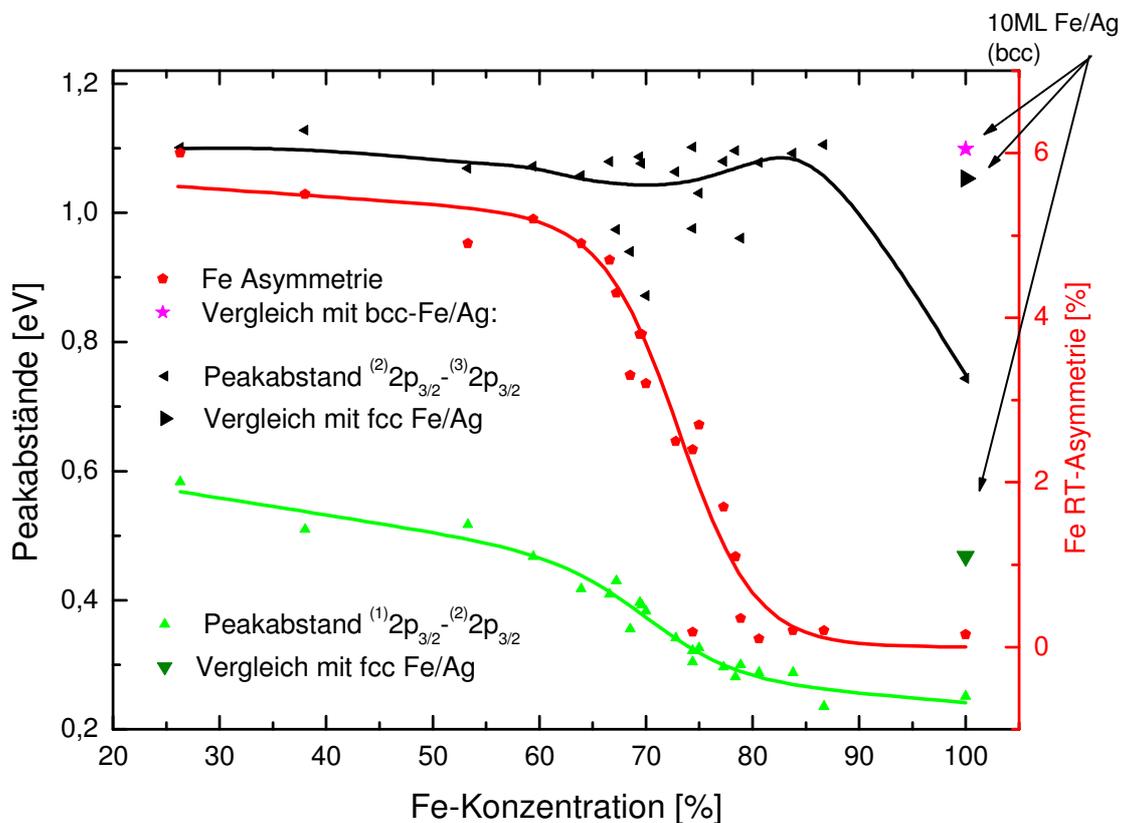


Abbildung 5.45 Abstände der benachbarten Peaks und Intensitätsasymmetrie

Für Abstand⁽²⁾ zwischen den Peaks ⁽²⁾2p_{3/2} und ⁽³⁾2p_{3/2} ergibt sich über einen großen Fe-Konzentrationsbereich ein weitgehend konstanter Verlauf. Ein Abfall findet sich erst zum letzten Messwert bei Fe₁₀₀Ni₀/Cu hin. Für diesen Bereich wären weitere Messdaten oberhalb von Fe₈₇ interessant gewesen.

Um Zusammenhänge zwischen den magnetischen Legierungseigenschaften und der Peakstruktur zu erkennen, wurde in dieser Darstellung der Verlauf der magnetischen Intensitätsasymmetrie des Fe 2p_{3/2}-Niveaus mit eingetragen.

Sowohl der konzentrationsabhängige Verlauf der Intensitätsasymmetrie wie des Peakabstandes⁽¹⁾ lassen sich in drei Bereiche einteilen:

1. Der Bereich niedriger Eisenkonzentrationen mit schwach abfallenden Werten der Intensitätsasymmetrie und etwas deutlicher abnehmendem Peakabstand⁽¹⁾, wobei in beiden Fällen eine klare Differenzierung zum anschließenden Bereich vorhanden ist.
2. Der Bereich von etwa 60%-80% Eisenanteil, der die Invar-Region einschließt und in dem sowohl die Intensitätsasymmetrie wie auch der Peakabstand⁽¹⁾ deutlich einbrechen.
3. Der Bereich hoher Fe-Konzentrationen, wo die Intensitätsasymmetrie auf Werte nahe Null zusammengebrochen ist und sich der Peakabstand⁽¹⁾ auf einen praktisch konstanten, aber nicht verschwindenden Wert um etwa 0,25eV einstellt.

Es gibt hier eine deutliche Korrelation von magnetischem Verhalten und der Aufspaltung zwischen den beiden stärksten Linien im Fit des 2p_{3/2}-Niveaus. Diese Übereinstimmung setzt sich auch bei Einbeziehung der Messungen an der 10ML Fe/Ag-Schicht mit bcc-Struktur fort. Die Fe/Ag-Schicht ist ferromagnetisch mit hohem magnetischem Moment. Dementsprechend liegen auch die ermittelten Aufspaltungen im Bereich derjenigen fcc-Fe_xNi_{100-x}-Proben mit ähnlich hoher Magnetisierung beziehungsweise Asymmetrie.

In Abbildung 5.46 sind neben Peakabstand⁽¹⁾ und der Fe 2p_{3/2}-Asymmetrie zum Vergleich Ergebnisse der Dissertation von M.E. Gruner [Gru03] eingetragen. Dargestellt sind in der unteren Hälfte des Diagramms Rechnungen für den Betrag der lokalen Fe-Momente in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei Temperaturen zwischen 50K und 400K. Diese Größe sollte entscheidenden Einfluss auf die Peakaufspaltung haben, unabhängig von der Ausrichtung dieser Momente. Tatsächlich ergibt sich eine qualitative Ähnlichkeit der Kurvenverläufe des lokalen

Momentes zwischen 200K und 300K, sowie dem aus Raumtemperatur-Messungen bestimmten Peakabstand⁽¹⁾. Der Abfall der Werte bei den berechneten lokalen Momenten ist dabei im Vergleich zum Peakabstand⁽¹⁾ zu höheren Eisenkonzentrationen verschoben und über einen größeren Bereich ausgeschmiert. Da sich ähnliches Verhalten auch beim Vergleich der Rechnungen von Gruner für die Gesamt-Magnetisierung des Legierungssystems mit dem vielfach dokumentierten Verhalten des realen Systems zeigt, kann diese Abweichung dem Modellcharakter der Berechnungen zugeschrieben werden.

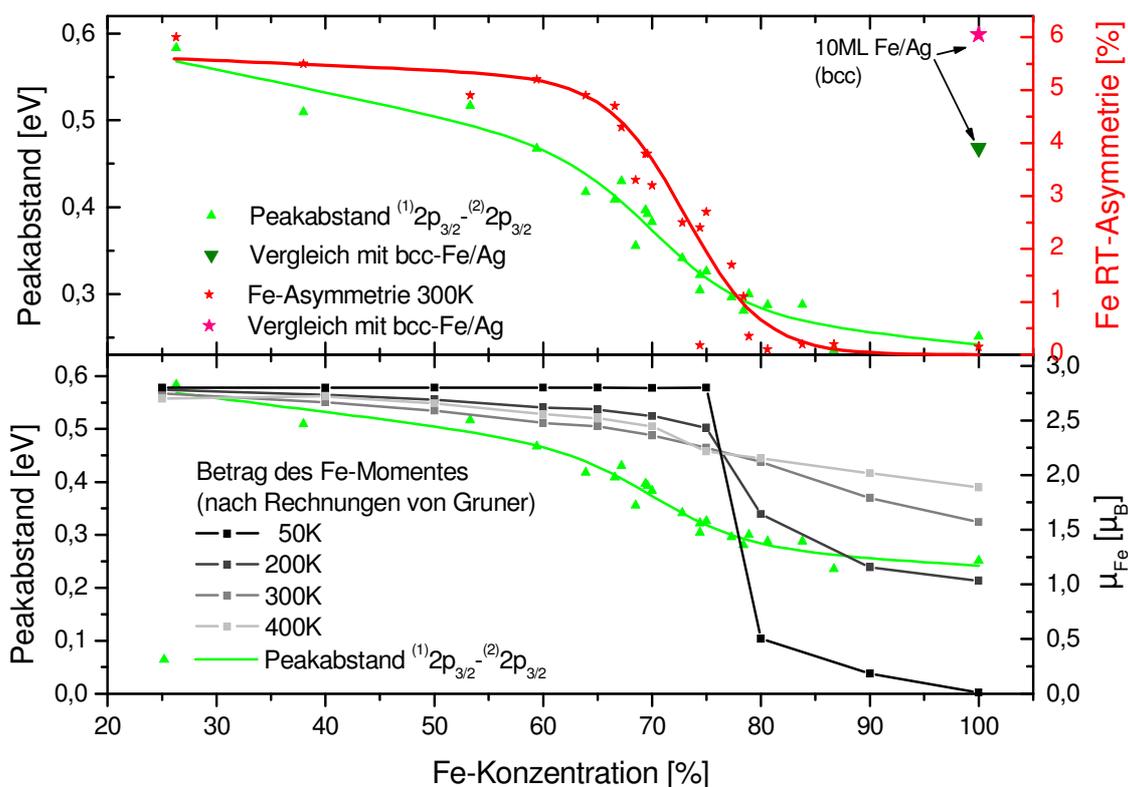


Abbildung 5.46 Vergleich des Peakabstands⁽¹⁾ mit magnetischer Intensitätsasymmetrie und dem Betrag des lokalen Fe-Moments nach Gruner [Gru03]

Eine Gemeinsamkeit des aus den Fits bestimmten Peakabstands⁽¹⁾ und des lokalen Eisen-Moments nach Gruner besteht darin, dass sie im hier verglichenen Temperaturbereich nicht auf Null zusammenbrechen, im Gegensatz zu Asymmetrie und der Magnetisierung. Der MLDAD bestimmt die gemittelte Projektion der element-spezifischen Magnetisierung auf eine ausgezeichnete Richtung. Zieht man nun die Multiplettaufspaltung als ein Maß für die lokalen magnetischen Momente unabhängig von deren Ausrichtung heran, so kann man schlussfolgern, dass der Zusammenbruch der Magnetisierung beim fcc-Eisen-Nickel-System tatsächlich mit einer Veränderung

der lokalen Momente verbunden ist und nicht nur einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang oder eine Änderung der leichten Magnetisierungsachse darstellt. Allerdings sagen die Rechnungen von Gruner für hohe Eisenkonzentrationen einen mit der Temperatur steigenden Unordnungs-Einfluss auf die Gesamt-Magnetisierung voraus, wogegen bei tiefen Temperaturen die Veränderung des lokalen Fe-Moments dominierend ist. Dies impliziert eine Temperaturabhängigkeit der Multiplettaufspaltung im Bereich hoher Eisenkonzentrationen, deren experimentelles Verhalten diesbezüglich noch untersucht werden muss.

Eine weitere Konsequenz der bei hohen Eisenkonzentrationen abnehmenden Multiplettaufspaltung des Fe $2p_{3/2}$ -Niveaus betrifft die Proportionalitätsbeziehung zwischen Magnetisierung und Asymmetrie. Bei gleich bleibender Magnetisierung und gleicher Breite der einzelnen Unterniveaus können sich Änderungen der Asymmetrie auch durch eine veränderte Multiplettaufspaltung ergeben. Für das Eisen-Nickel-System betrifft dies den Bereich hoher Eisenkonzentrationen mit kleiner Aufspaltung der Unterstrukturen des Fe $2p_{3/2}$ -Niveaus. Da sich die gemessene Asymmetrie aus der Änderung der Intensitätsverteilung der Unterniveaus bei Magnetisierungsumkehr ergibt, führt die begrenzte apparative Auflösung bei starker Verkleinerung der Strukturaufspaltung zu einem zusätzlichen scheinbaren Abfall der Asymmetriewerte im Bereich hoher Fe-Konzentrationen (>75%). Als Beleg für einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung eignet sich eine Betrachtung der Steilheit der Asymmetrieabnahme in diesem Zusammensetzungsbereich damit nicht, denn die tatsächliche Magnetisierungsabnahme dürfte schwächer sein, als es die gemessenen Asymmetriewerte nahe legen.

6 Untersuchungen am System FeCuNbSiB/Si

In früheren Arbeiten wurde ein so genanntes metallisches Glas (Metglas, $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$) in Hinblick auf die Auswirkungen der amorphen Materialstruktur auf den magnetischen Dichroismus untersucht [Sche98, Sche99b]. Finemet ($\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$) ist ein ähnliches Material, das durch sein Herstellungsverfahren nanokristalline Struktur erhält und in anderen Arbeitsgruppen in Magnetfeldsensoren eingesetzt wird. Die dabei verwendeten gesputterten Schichten sollen hier mittels MLDAD auf ihre magnetischen Eigenschaften hin analysiert werden.

6.1 Finemet

Eine Schmelze aus Eisen mit Beimischungen von Silizium und Bor, sowie kleinerer Anteile von Kupfer und Niob ist das Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Finemet (eingetragenes Warenzeichen von Hitachi Metals Ltd.). Durch den speziellen Herstellungsprozess entsteht daraus einen nanokristalliner weichmagnetischer Werkstoff. Eine typische Zusammensetzung ist $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$.

Die Zusätze von Silizium und Bor verringern die Beweglichkeit der Atome in der Schmelze. Aus der Schmelze mit diesen Bestandteilen entsteht durch „rapid quenching“ mit der „single roll“ Methode ein ca. $18\mu\text{m}$ dünnes Metallfolienband. Die mit diesem Verfahren erreichte Abkühlungsgeschwindigkeit von 10^6 K/s bewirkt die glasartige Erstarrung der Schmelze. Man erhält ein amorphes, relativ weichmagnetisches Material hoher mechanischer Härte und Zugfestigkeit.

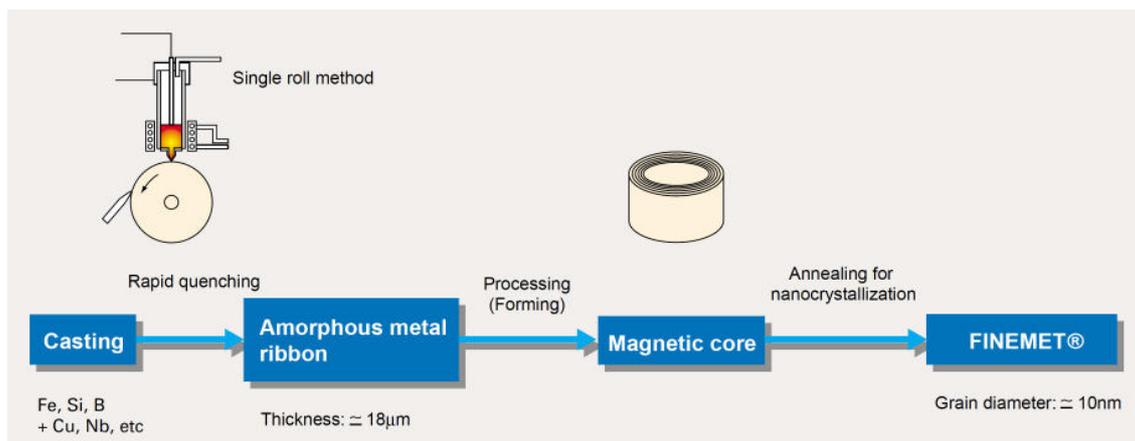


Abbildung 6.1 Prozessschritte bei der Herstellung von Finemet-Produkten [Hit03]

Die Bänder werden zunächst zu den gewünschten Formen (z.B. Spulenkern) weiterverarbeitet. Die für Finemet charakteristische nanokristalline Struktur entsteht erst anschließend durch eine Hitzebehandlung, während der die Kristallisation stattfindet. Dabei entstehen in der amorphen Phase zunächst Kupfer-Cluster, die dann als

Nukleationskeime für bcc-Eisen-(Si)-Kristallite dienen. Durch die Bildung der Eisenkörner kommt es so zu einer Anreicherung mit Niob und Bor in der verbleibenden amorphen Phase, wodurch sich deren Stabilität erhöht und das weitere Kornwachstum der Eisenkörner gestoppt wird. Die sich schließlich ausbildende Struktur besteht aus Eisen-Silizium-Körnern in einer Matrix aus dem amorphen Restmaterial. Der sich einstellende Korndurchmesser liegt in der Größenordnung um 10nm [Hit03].

Da diese Wärmebehandlung das Material spröde werden lässt, wird sie nach der für das gewünschte Endprodukt erforderlichen Formgebung durchgeführt. Durch Anlegen eines Magnetfeldes während der Wärmebehandlung lässt sich die Form der Hysteresekurven und damit das Remanenzverhältnis B_r/B_s beeinflussen.

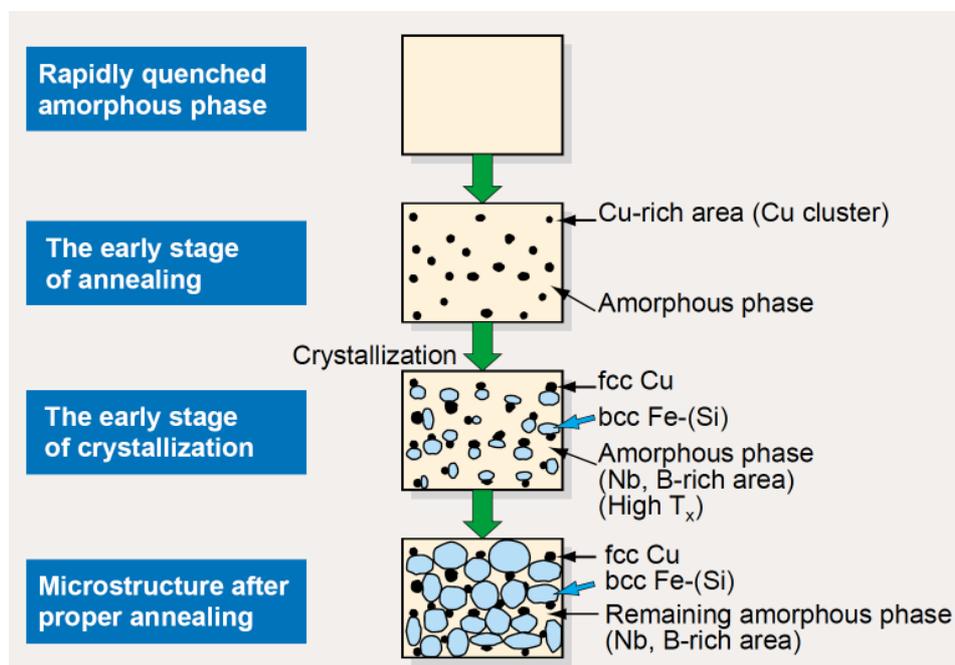


Abbildung 6.2 Bildung der nanokristallinen Struktur [Hit03]

In Tabelle 6.1 sind einige magnetische Kenngrößen von Finemet-Werkstoffen mit denen von amorphen und konventionellen kristallinen Materialien verglichen.

Sowohl mit amorphen wie auch mit nanokristallinen Materialien lassen sich gute weichmagnetische Charakteristika wie hohe Permeabilität und geringe Hystereseverluste beziehungsweise Koerzitivfeldstärken erreichen. Amorphe Materialien haben aber den Nachteil niedrigerer Curie-Temperaturen und ihre Temperaturstabilität ist schlechter, da die bei höheren Temperaturen einsetzende Rekristallisation zu Korngrößen bis nah an den μm -Bereich führt, was eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften zu Folge hat. Abbildung 6.3 zeigt einen Vergleich des Alterungsverhaltens einer Finemet-Legierung mit einer amorphen Kobalt-Legierung anhand der relativen Permeabilität $\mu_r(1\text{kHz})$ bei einer Temperatur von 100°C .

Material	B _s [T]	B _r /B _s [%]	H _c [A/m]	μ _r (1kHz) [·10 ³]	μ _r (100kHz) [·10 ³]	P _{cv} (100kHz) [kW/m ³]	λ _s [·10 ⁻⁶]	T _c [°C]
Finemet FT-1H	1,35	90	0,8	5	1,5	950	+2,3	570
Finemet FT-1M	1,35	60	1,3	70	15	350	+2,3	570
Finemet FT-3H	1,23	89	0,6	30	5	600	0	570
Finemet FT-3L	1,23	5	0,6	50	16	250	0	570
Amorphe Fe-Legierungen	1,56	83	2,4	5	5	2200	+27	415
Amorphe Co-Legierungen	0,55	5	0,3	115	18	280	0	180
Amorphe Co-Legierungen	0,60	85	0,3	30	10	460	0	210
Stahl, 3%Si	1,9	85	6,0	2,7	0,8	8400	-0,8	750
Stahl, 6,5%Si	1,3	63	45	1,2	0,8	5800	-0,1	700
Permalloy	0,74	55	0,5	50	5	1000	0	460
Permalloy	0,74	80	2,4	-	-	1200	0	460

Tabelle 6.1 Eigenschaften verschiedener magnetischer Materialien [Hit03]

Die erreichbaren Sättigungsflussdichten sind unter den Legierungen bei Si-Stählen am größten, Reineisen liegt mit 2,2T noch darüber. Die auf Eisenlegierungen basierenden amorphen Materialien und Finemet erreichen ein ähnliches Niveau wie die Si-Stähle, die relativen Permeabilitäten sind jedoch deutlich höher und die Hystereseverluste um bis zu Faktor 30 niedriger.

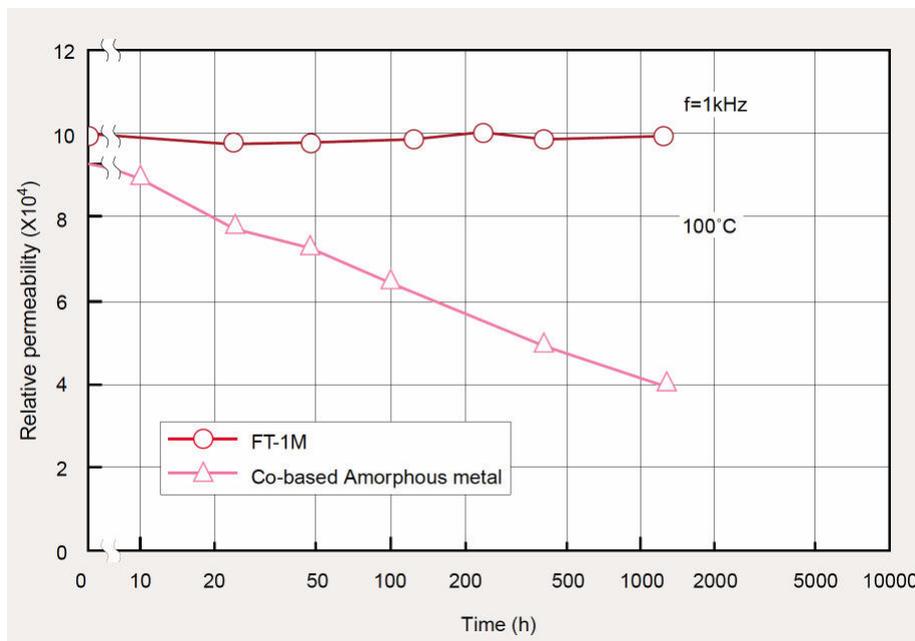


Abbildung 6.3 Alterungsverhalten von Finemet und amorphem Co-basiertem Material [Hit03]

Die Hauptanwendungsgebiete von Finemet liegen im Bereich von Spulenkernen und Transformatorkernen. Interessant ist das Material dabei vor allem für Impuls- und Hochfrequenzbereich. So steigt zum Beispiel die Hystereseverlustleistung mit dem

Produkt aus Frequenz, Materialvolumen und Hystereseffläche. Die hohe Permeabilität und Sättigungsinduktion von Finemet erlauben kleine Baugrößen, was zusammen mit der kleinen Hystereseffläche für geringe Verluste sorgt, aber auch Spielraum für Produktminiaturisierung eröffnet.

6.2 Magnetische Untersuchungen an gesputterten Schichten

Ein Projekt am Institut für Angewandte Physik beschäftigt sich mit der Entwicklung und Charakterisierung von Magnetfeldsensoren auf Grundlage des GMI-Effektes. Dazu werden auch Sensoren hergestellt, zu deren Bestandteilen gesputterte FeCuNbSiB-Schichten gehören. Das verwendete Sputtertarget hat dabei die Finemet-Zusammensetzung. Wichtig ist nun, wie sich der gegenüber der Finemet-Herstellung unterschiedliche Verarbeitungsprozess auf die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Schichten auswirkt.

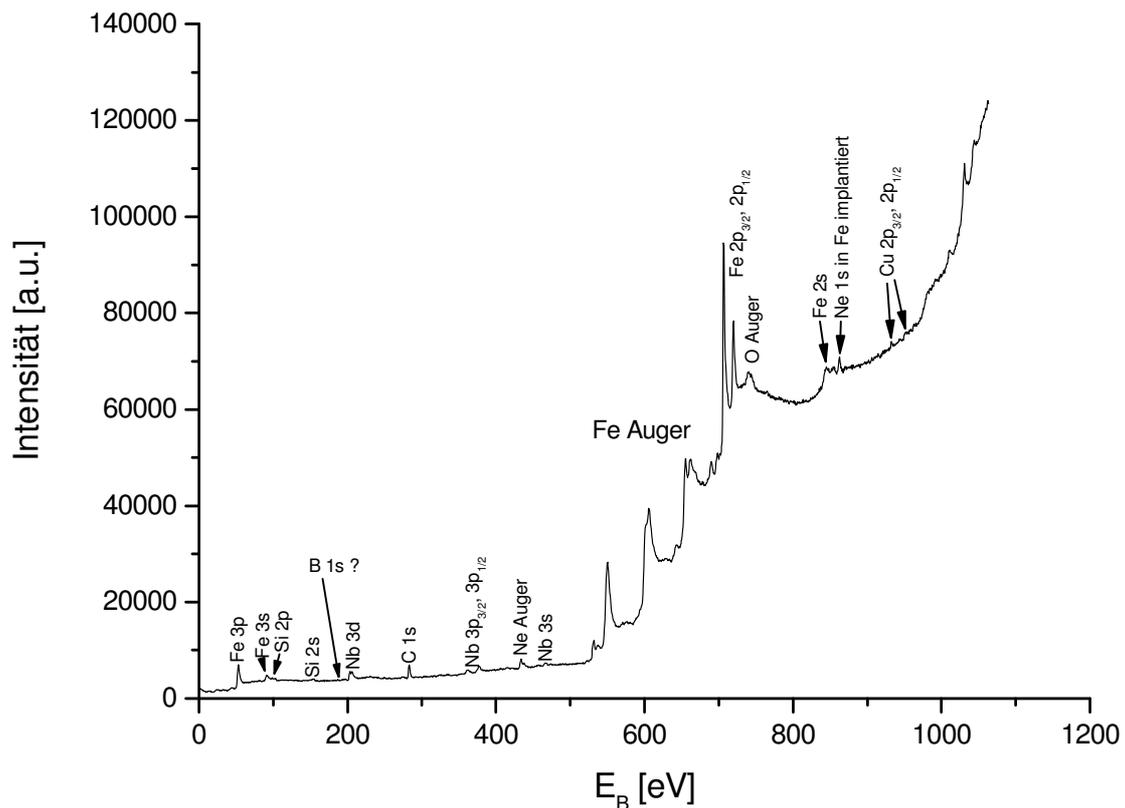


Abbildung 6.4 Photoemissionsspektrum einer gesputterten Finemet-Schicht auf einem Si-Wafer

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften solcher Schichten unter den hier verwendeten Präparationsmethoden wurden XPS-Messungen an einer etwa 3 μm dicken, durch Sputtern eines Finemet-Targets hergestellten Schicht auf einem Silizium-Wafer durchgeführt.

Die obige Abbildung 6.4 zeigt ein XPS-Übersichtsspektrum einer solchen Schicht bei Anregung mit der Mg-K $_{\alpha}$ -Linie, welches Rückschlüsse auf Sauberkeit und Zusammensetzung der Probe erlaubt. Unmittelbar vor der hier gezeigten Messung wurde die Schicht durch mehrmaliges Sputtern mit Ne-Ionen von Oberflächenverunreinigungen befreit, da die Präparation in einer anderen Anlage durchgeführt wurde. Man erkennt im Spektrum Peaks, die auf dabei in der Schicht implantiertes Neon hinweisen. An dieser Schicht wurden magnetischen Untersuchungen mittels Röntgenphotoemission unter Ausnutzung des magnetischen Lineardichroismus in der Winkelverteilung durchgeführt. Das Verfahren lässt auch die Verwendung unpolarisierter Anregungsquellen wie die hier genutzten kommerziellen Röntgenröhren zu. Bei Messung an remanent magnetisierten Proben in einer geeigneten Geometrie erhält man eine Intensitätsasymmetrie der Rumpfniveau-Photoelektronenintensität beim Wechsel zwischen entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen. Dieses Verfahren wurde auch in den vorigen Abschnitten genutzt und ist dort genauer beschrieben. Die erhaltene Asymmetrie ist proportional zur Magnetisierung, beziehungsweise bei Messung in Sättigung zum magnetischen Moment. Durch die Messung an Rumpfniveaus ist das Verfahren elementspezifisch. Bei den hier durchgeführten Messungen wird die Asymmetrie in normierter Form als Differenzspektrum der beiden Magnetisierungsrichtungen bezogen auf das Maximum des Summenspektrums angegeben. Als charakteristischen Einzelwert einer Messung wird die Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert der Asymmetriekurve verwendet.

Ziel der Untersuchung war es, zu klären ob auch die die gesputterten Schichten die gewünschten weichmagnetischen Eigenschaften des Targetmaterials aufweisen. Dazu wurden bei Probertemperaturen von 25°C und 160°C Messreihen durchgeführt, bei denen die Asymmetrie am 2p $_{3/2}$ -Niveau des Eisens in Abhängigkeit von der Pulsstärke des zur Ummagnetisierung der Probe angelegten Magnetfeldes gemessen wurde. Aus der Geometrie von Spule und Probenanordnung wurde die Magnetfeldstärke bei den verschiedenen Stromstärken der zur Ummagnetisierung angelegten Strompulse bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Probe bei beiden untersuchten Temperaturen ab etwa 200e in Sättigung geht und damit tatsächlich noch weichmagnetisches Verhalten zeigt. Aufgrund der deutlich niedrigeren Sättigungsmagnetisierung bei 160°C stellt sich die Frage nach der Curietemperatur.

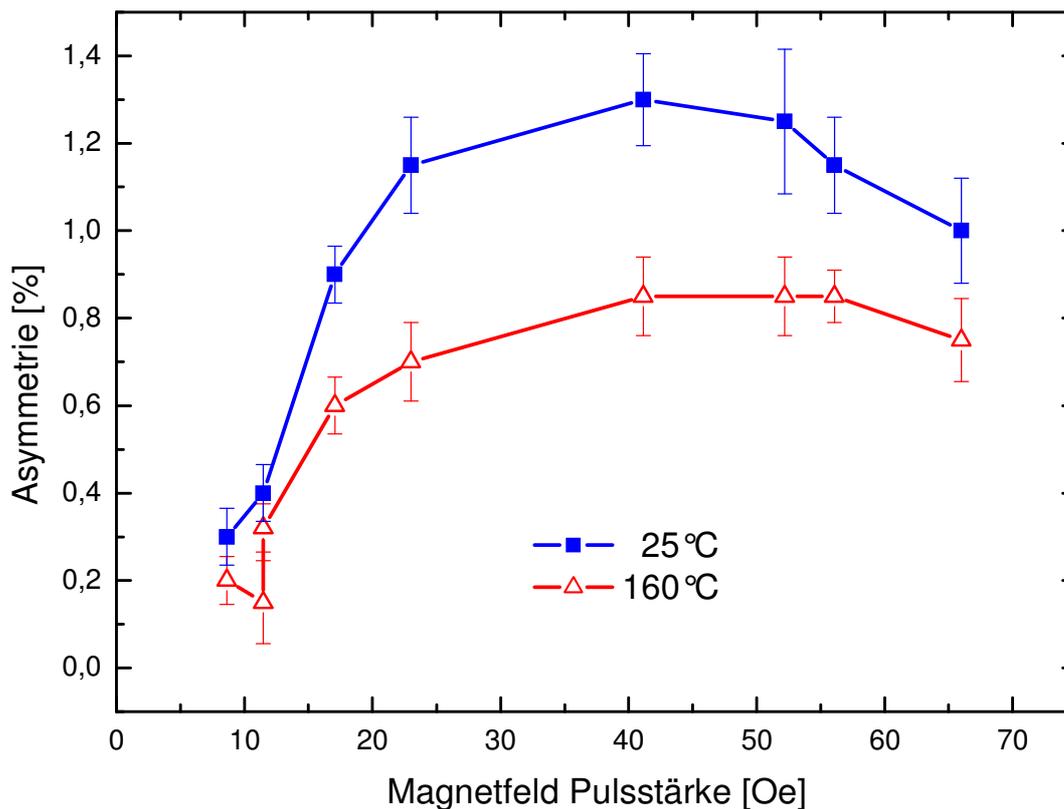


Abbildung 6.5 Fe $2p_{3/2}$ -Asymmetrie in Abhängigkeit von magnetischer Pulsstärke

Dazu wurde eine weitere Messreihe durchgeführt, bei der mit einem konstanten Pulsstrom im Sättigungsbereich ummagnetisiert und das Verhalten der Asymmetrie in Abhängigkeit von der Proben­temperatur untersucht wurde. Abbildung 6.6 zeigt die Asymmetrie am Eisen $2p_{3/2}$ -Niveau bei den verschiedenen Temperaturen.

Bei etwa 211°C (entsprechend 484K) bricht die Magnetisierung der Probe zusammen. Auch Neuweiler und Kronmüller [Neu98] beobachten eine Verringerung der Curie­temperatur auf 530K bei den von ihnen untersuchten gesputterten FeCuNbSiB-Schichten auf Al_2O_3 -(Saphir)-Substrat gegenüber 590K bei dem verwendeten Targetmaterial. Die Ursachen sind durch den Sputterprozess bedingt. Es ergibt sich eine andere Struktur, eine andere Zusammensetzung, da die Sputter­raten elementspezifisch unterschiedlich sind, sowie ein Dimensionalitätseffekt durch die geringe Dicke der gesputterten Schichten. Diese Einflüsse sind bei der Konzeption eines GMI-Sensors zu beachten.

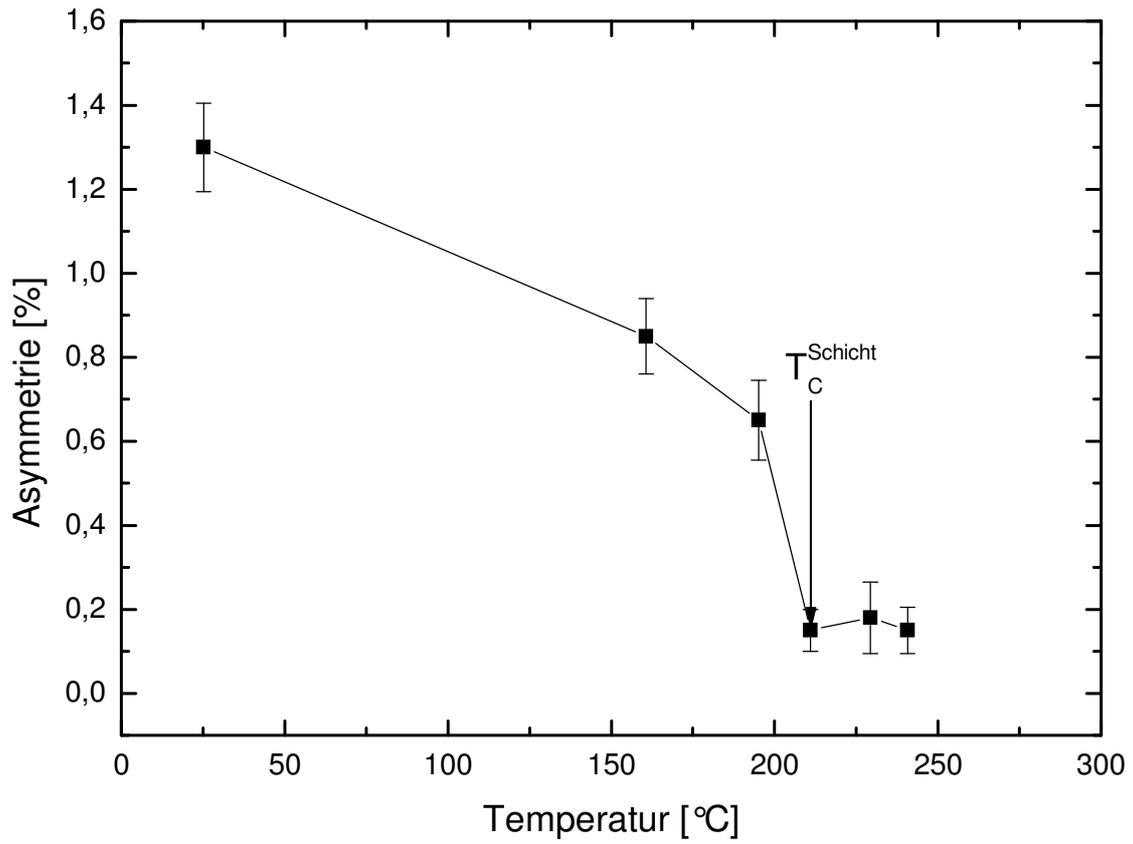


Abbildung 6.6 Fe 2p_{3/2}-Asymmetrie in Abhängigkeit von der Proben­temperatur

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte der Materialphysik mit Hilfe des so genannten magnetischen Dichroismus in der Rumpfniveauphotoemission untersucht.

- Dabei stand zunächst eine grundlegende Frage zur Physik des Dichroismus (MLDAD) im Vordergrund. Es wurde der Einfluss des Einstrahlwinkels auf die durch Photoelektronenbeugung entstehenden emissionswinkelabhängigen Strukturen des Dichroismus untersucht. Dazu wurde ein experimenteller Aufbau mit zwei annähernd spiegelsymmetrisch angeordneten Röntgenquellen verwendet.

Als Ergebnis der Messung erhält man die Intensitätsverteilungen der Photoelektronen für die beiden entgegengesetzten Magnetisierungsrichtungen $I_{M\uparrow}(E_b, \alpha)$ und $I_{M\downarrow}(E_b, \alpha)$ in Abhängigkeit von Bindungsenergie E_b und Emissionswinkel α , jeweils für die beiden Einstrahlrichtungen $\pm\theta$. Der Dichroismus ergibt sich als Differenz der beiden Spektren, ebenso wie die (normierte) Asymmetrie $A(E_b, \alpha)$ als von der absoluten Intensität unabhängige Größe. Die hier untersuchte Probe bestand aus einer dünnen $\text{Fe}_{46}\text{Ni}_{54}$ Schicht, die in situ im Ultrahochvakuum auf $\text{Cu}(001)$ -Substrat aufgedampft wurde.

Der Vergleich der beiden Asymmetrieverteilungen $A^{\pm\theta}(E_b, \alpha)$ führt zu dem Schluss, dass ein Wechsel zwischen beiden Einstrahlkonfiguration einer Vorzeichenumkehrung sowohl des Dichroismus wie auch des Emissionswinkels entspricht. Dieses Resultat der Untersuchungen wird durch Symmetriebetrachtungen bestätigt. Unter Berücksichtigung der axialen Natur des Magnetisierungsvektors ergibt sich, dass eine Ausgangskonfiguration aus Anregung mit linker Röntgenquelle und Magnetisierung $M\uparrow$ bei Spiegelung an der durch Magnetisierungsrichtung und Wellenvektor des Photoelektrons gebildeten Ebene eine Konfiguration aus Anregung mit rechter Röntgenquelle und Magnetisierung $M\downarrow$ ergibt. Der Emissionswinkel α wird durch Spiegelung zu $-\alpha$. Aus der Paritätserhaltung ergibt sich, dass die experimentellen Ergebnisse der Ausgangskonfiguration und der mit $(M\uparrow \rightarrow M\downarrow, \alpha \rightarrow -\alpha)$ gespiegelten Konfiguration identisch sein müssen.

Eine zusätzliche Messung mit einer zweiten Röntgenquelle in gespiegelter Konfiguration liefert also keine neue physikalische Information, eröffnet aber

die Möglichkeit, den Dichroismus zu bestimmen, ohne die Probe ummagnetisieren oder azimuthal um 180° drehen zu müssen. Unter Anwendung obiger Symmetriebeziehung kann man die Umkehr der Magnetisierungsrichtung durch zur Spiegelung der Strahlungseinfallsrichtung bei gleichzeitiger Drehung der Probe von α nach $-\alpha$ ersetzen. Ein solches Verfahren ohne Notwendigkeit der in-situ-Ummagnetisierung ist wichtig für die Untersuchung von Proben mit hoher Sättigungsmagnetisierung, bei denen die benötigten Feldstärken aus apparativen Gründen in situ nicht erreichbar wären.

- Zur Untersuchung des magnetischen Phasenübergangs bei Eisen-Nickel-Legierungen wurden $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Cu}(001)$ -Schichten mit $x \in [26\%; 100\%]$ und einer Dicke von 30ML in einer umfangreichen Konzentrationsreihe präpariert. Die Probenzusammensetzung wurde durch quantitative Auswertung der Fe- und Ni-2p-Spektren bestimmt.

Die strukturelle Untersuchung der Proben erfolgte mittels Photoelektronenbeugung. In den winkelaufgelösten Spektren der Fe- und Ni-3p-Niveaus fanden sich die für fcc-Struktur typischen Beugungsmaxima in den Richtungen dicht besetzter Kristallachsen. Auch bei reinen Eisenschichten auf Kupfer konnten bei geeigneter Präparationstemperatur die fcc-typischen Intensitätsmaxima beobachtet werden.

Die magnetische Analyse beruht auf dem magnetischen Lineardichroismus in der Winkelverteilung, der ein elementspezifisches Signal entsprechend der mittleren Magnetisierungskomponente senkrecht zur Ebene von Photoneneinfalls- und Elektronendetektionsrichtung liefert. Durch die Möglichkeit der Probenkühlung mit flüssigem Helium bestand die Möglichkeit, Messungen bei Raumtemperatur (300K) mit Messungen bei Tieftemperatur (44K) zu vergleichen. Dies ist in Hinblick auf einige Theorien interessant, die für das fcc-Eisen-Nickel-System im Tieftemperaturbereich – die Rechnungen erfolgten für 0K – einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung vorhersagten.

Die elementspezifischen Verläufe der Tieftemperatur-Asymmetrie liegen erwartungsgemäß über denen bei Raumtemperatur und sind weitgehend mit den durch Neutronenstreuung bestimmten Momenten an Volumenproben vergleichbar, was eine Bestimmung der Proportionalitätsfaktoren für die Umrechnung von Asymmetrie und elementspezifischer Magnetisierung bei

Eisen und Nickel erlaubt. Allerdings erfolgt der Zusammenbruch der Magnetisierung bei den Volumenproben schon bei niedrigerer Eisenkonzentration. Dies kann als eine Folge der Stabilisierung der Gitterstruktur und Atomabstände bei den Dünnschichtproben durch Ankopplung an das Kupfersubstrat gedeutet werden.

Die Bestimmung der Proportionalitätsfaktoren der Atomsorten erlaubt die Berechnung einer konzentrationsgewichteten mittleren Gesamtmagnetisierung in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung und -temperatur. Die mittlere Gesamtmagnetisierung steigt bei beiden untersuchten Temperaturen zunächst mit zunehmender Eisenkonzentration linear an, um dann oberhalb von etwa 65% Fe einzubrechen. Bis etwa 75% Fe erfolgt der Abfall der Gesamtmagnetisierung bei 44K langsamer als bei Raumtemperatur, darüber ist er deutlich steiler. Ab etwa 80% Fe ist die Magnetisierung in beiden Fällen fast vollständig verschwunden. Qualitativ verhalten sich Volumenproben ähnlich, aber der Abfall der Magnetisierung erfolgt wie schon bei den elementspezifischen Daten bei niedrigerer Eisenkonzentration. Oberhalb von 70% Eisengehalt liegen wegen des beim Volumenmaterial erfolgenden Übergangs zur bcc-Struktur keine Vergleichsdaten vor.

Der steilere Zusammenbruch der Gesamtmagnetisierung bei 44K erinnert an die Vorhersage eines Übergangs erster Ordnung, ein spontaner Zusammenbruch bei einer bestimmten Eisenkonzentration ist allerdings in den Messdaten nicht zu erkennen. Es muss weiterhin vermutet werden, dass für das Eisen-Nickel-System der Zusammenhang zwischen Asymmetrie und Magnetisierung im Bereich kleiner Asymmetriewerte von der im Allgemeinen gültigen Proportionalitätsbeziehung abweicht. Eine Analyse der Peakform des Fe $2p_{3/2}$ -Niveaus zeigt zu hohen Eisenkonzentrationen hin eine Verringerung der Aufspaltung der Unterstrukturen. Da sich die gemessene Asymmetrie aus der Änderung der Intensitätsverteilung der Unterniveaus bei Magnetisierungs-umkehr ergibt, führt die begrenzte apparative Auflösung zu einer zusätzlichen Aufteilung des Asymmetrieverlaufs in diesem Bereich.

Die Analyse der Eisen-2p-Peakform erfolgte in einem atomaren Endzustandsmodell. Die Multiplettaufspaltung des $2p_{3/2}$ -Niveaus zeigt in Bezug auf die Abstände der beiden stärksten Linien eine deutliche Korrespondenz zu der Stärke des magnetischen Dichroismus. Während der MLDAD die gemittelte

Projektion der elementspezifischen Magnetisierung auf seine sensitive Richtung bestimmt, sollte die Multiplettaufspaltung ein Maß für die lokalen magnetischen Momente unabhängig von deren Ausrichtung sein. Man kann somit schlussfolgern, dass der Zusammenbruch der Magnetisierung beim fcc-Eisen-Nickel-System tatsächlich mit einer Veränderung der lokalen Momente verbunden ist und nicht nur einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang darstellt.

- Die magnetischen Eigenschaften einer mittels $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ -Target gesputterten Schicht auf Si-Substrat wurden in Hinblick auf ihre Verwendbarkeit bei der Herstellung von GMI-Magnetfeldsensoren untersucht. Gegenüber den ebenfalls aus demselben Ausgangsmaterial hergestellten nanokristallinen Finemet-Werkstoffen ergeben sich bei der gesputterten Schicht andere magnetische Kenngrößen, wie zum Beispiel eine signifikant niedrigere Curie-Temperatur. Die für die Sensoranwendung gewünschten weichmagnetischen Eigenschaften zeigen sich aber auch beim untersuchten Schichtsystem.

8 Literaturverzeichnis

- Abr95 I.A. Abrikosov, O. Eriksson, P. Söderlind, H.L. Skriver, B. Johansson. *Theoretical aspects of the Fe_cNi_{1-c} Invar alloy*. Phys. Rev. B, 51, (1995), 1058
- Ant95 V.P. Antropov, M.I. Katsnelson, M. van Schilfgaarde, B.N. Harmon. *Ab initio spin dynamics in magnets*. Phys. Rev. Lett., 75, (1995), 729
- Ant96 V.P. Antropov, M.I. Katsnelson, B.N. Harmon, M. van Schilfgaarde, D. Kusnezov. *Spin dynamics in magnets: equation of motion and finite temperature effects*. Phys. Rev. B, 54, (1996), 1019
- Asa69 H. Asano. *Magnetism of gamma Fe-Ni Invar Alloys with low Nickel Concentration*. J. Phys. Soc. Japan, 27, (1969), 542
- Ban64 Y. Bando. *Magnetization of face centred cubic Iron-Nickel Alloys in Vicinity of Invar Region*. J. Phys. Soc. Japan, 19, (1964), 237
- Bau90 L. Baumgarten, C.M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers, J. Kirschner. *Magnetic x-ray dichroism in core-level photoemission from ferromagnets*. Phys. Rev. Lett. 65, (1990), 492
- Ber78 K. Berndt, O. Brümmer, U. Marx. *Study of the Fe 2p states by means of photoelectron spectroscopy in iron and iron alloys*. Phys. Stat. Sol. (b) 86, (1978), K93
- Ber92 Bergmann, Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 Festkörper*. de Gruyter Verlag (1992)
- Ber98 A. Berger, B. Feldmann, H. Zillgen, M. Wuttig. *Correlation between the microscopic and macroscopic magnetic properties in ultrathin Fe/Cu(100)-films*. J. Magn. Mater. 183, (1998), 35
- Bet04 C. Bethke. *Magnetischer Dichroismus in spin- und winkelaufgelöster Rumpfniveauphotoemission von Cr, Fe, Co und Ni*. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2004)
- Bet05 C. Bethke, E. Kisker, N.B. Weber, F.U. Hillebrecht. *Core-valence interactions in Cr and Fe 2p photoemission*. Phys. Rev. B 71, (2005), 1
- Boz93 R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*. IEEE Press (1993)
- Cad74 M.C. Cadeville, R. Caudron, P. Costa, C. Lerner. *Evidence for a transition from strong to weak ferromagnetism in Ni-Fe alloys from an investigation on ternary (Ni-Fe)C alloys*. J. Phys F4, (1974), L87
- Car88 C. Carbone, G.S. Sohal, E. Kisker, E.F. Wassermann. *Spin-resolved photoemission from $Fe_3Pt(001)$ Invar and gamma-Fe films* J. Appl. Phys. 63, 3499

- Cow88 R.A.Cowley, N. Cowlam, L.D. Cussen. *A non-collinear magnetic-structure for the amorphous ferromagnet $Fe_{83}B_{17}$* . J. Physique, 49 C8,1988 ,1285
- Cow91 R.A.Cowley,C. Patterson , N. Cowlam P.K. Ivison, J. Martinez, L.D. Cussen. *Noncollinear magnetic-structures of Fe-based amorphous alloys*. J. Phys.: Cond. Mat. 3, (1991), 9521
- Cow03 N. Cowlam, A.R. Wildes. *A search for non-collinear ferromagnetism in INVAR*. J. Phys.: Cond. Mat., 15, (2003), 521
- Cra63 J. Crangle, G.C. Hallam. *The magnetization of face-centred cubic and body-centred cubic iron+nickel alloys*. Proc. Roy. Soc. 272, (1963), 119
- Dar87 Y. Darici, J. Marcano, H. Min, P.A. Montano. *LEED Study of Fe epitaxially grown on Cu(100)*. Surf. Sci. 182, (1987), 477
- Dar89 Y. Darici, J. Marcano, H. Min, P.A. Montano. *LEED Study of Fe epitaxially grown at 190°C on Cu(100)*. Surf. Sci. 217, (1989), 521
- Dür97 H.A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F.U. Hillebrecht, N.B. Brookes. *Electron-correlation-induced magnetic order of ultrathin Mn films*. Phys. Rev. B, 56, (1997), 8156
- Ebe91 H. Ebert, L. Baumgarten, C.M. Schneider, J. Kirschner. *Polarization dependence of the 2p-core-level photoemission spectra of Fe*. Phys. Rev. B 44, (1991), 4406
- Eng90 W.F. Engelhoff. *X-Ray Photoelektron and Auger Electron Forward Scattering: A New Tools for Surface Crystallography*. Crit. Rev. Solid State and Materials Science, 16, (1990), 213
- Ent93 P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz, V.L. Moruzzi. *First-principles calculations of the instability leading to the Invar effect*. Phys. Rev. B, 47, (1993), 8706
- Erh80 P.Erhart, B.Schönfeld, H.H. Ettwig, W. Pepperhoff. *The lattice structure of antiferromagnetic small gamma-iron*. J.Magn. Magn. Mat. 22, (1980), 79
- Fan96a A. Fanelsa. *Untersuchungen zum magnetischen Dichroismus in der winkelaufgelösten Valenzband- und Röntgenphotoemission an dünnen ferromagnetischen Schichten*. Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1996)
- Fan96b A. Fanelsa, R. Schellenberg, F.U. Hillebrecht, E. Kisker, J.G. Menchero, A.P. Kaduwela, C.S. Fadley, M.A. Van Hove. *Magnetic dichroism in core-level x-ray photoemission with unpolarized excitation*. Phys. Rev. B, 54, 24, (1996), 17962

- Fau96 M.W. Faust. *Spektroskopie an Festkörperoberflächen* Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1996)
- Foy03 E. Foy, S. Andrieu, M. Finazzi, R. Poinso, C.M. Teodorescu, F. Chevrier, G. Krill. *Magnetic instabilities in fcc Fe_xNi_{1-x} thin films*. Phys. Rev. B, 68, (2003), 094414
- Fre98 J.W. Freeland, I.L. Grigorov, J.C. Walker. *Magnetic phase transition in epitaxial $Ni_{1-x}Fe_x$ alloy thin films*. Phys. Rev. B, 57, 1, (1998), 80
- Fri90 D.J. Friedman, C.S. Fadley. *Final-state effects in photoelectron diffraction*. J. Electron Spectrosc. 51, (1990), 689
- Frü91 H. Früchtel, U. Krey. *Itinerant magnetism of fcc-iron and disordered iron-nickel-Invar alloys*. J. Magn. Magn. Mat. 94, (1991), L20
- Gol81 S.M. Goldberg, C.S. Fadley, S. Kono. *Photoionization cross-sections for atomic orbitals with random and fixed spatial orientation*. J. Electron Spectroscopy 21, 285, (1981)
- Gon80 U. Gonser, K. Krischel, S. Nasu. *Ferromagnetic ordering in fcc small gamma-Fe precipitates in Cu-Au alloys*. J. Magn. Magn. Mat. 15-18, (1980), 1145
- Gra80 U. Gradmann, H.O. Isbert. *Ferromagnetic small gamma-iron films prepared on CuAu(111) –surfaces*. J. Magn. Magn. Mater., 15-18, (1980), 1109
- Gru03 M.E. Gruner. *Monte-Carlo-Simulationen von Magnetovolumeneffekten in Festkörpern und Nanopartikeln*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, (2003)
- Gui97 Ch.E. Guillaume. C. R. Acad. Sci. 125, (1897), 235
- Hen94 M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. durchgesehene Auflage. Teubner Verlag (1994)
- Hil95 F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, T. Kinoshita, Y.U. Iderza, G. van der Laan, R. Dennecke, L. Ley. *Photoelectron Diffraction in Magnetic Linear Dichroism*. Phys. Rev. Lett., 75, (1995), 2883
- Hit03 Hitachi Metals Ltd. *Nanocrystalline soft magnetic material FINEMET*. HL-FM10 (2003)
- Iba95 H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik*, 4. Auflage. Springer Verlag (1995)
- Jam99 P. James, O. Eriksson, B. Johansson, I. A. Abrikosov. *Calculated magnetic properties of binary alloys between Fe, Co, Ni, and Cu*. Phys. Rev. B, 59, (1999), 419
- Jun94 R. Jungbluth. *Spin- und winkelaufgelöste Photoemission an 3d-Metallen* Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1994)

- Kac69 S. Kachi, H. Asano. *Concentration fluctuations and anomalous properties of INVAR alloy*. J. Phys. Soc. Japan, 27, (1969), 536
- Kad91 A.P. Kaduwela, D.J. Friedman, C.S. Fadley. *Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction*. J. Electron Spectrosc. 57, (1991), 223
- Kad95 A.P. Kaduwela, H. Xiao, S. Thevuthasan, C.S. Fadley, M.A. Van Hove. *Circular dichroism in the angular distribution of core photoelectrons from Si(001): A photoelectron-diffraction analysis*. Phys. Rev. B, 52, (1995), 14927
- Keu89 W. Keune, T. Ezawa, W.A.A. Macedo, U. Glos, K.P. Schletz, U. Kirschbaum. *Magneto-volume effects in small gamma-Fe ultrathin films and small particles*. Physica B 161, (1989), 269
- Kis98 E. Kisker, M. Faust, R. Schellenberg, A. Fanelsa, F.U. Hillebrecht. *Epitaxial Fe_{100-x}Co_x/Ag(001) alloy films: Structure and element-specific magnetic moments from magnetic linear dichroism*. J. Appl. Phys., 83, 11, (1998), 7094
- Kit93 Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*, 10. Auflage. R. Oldenbourg Verlag (1993)
- Kon60 E.I. Kondorsky, V.L. Sedov. *Antiferromagnetism of iron in face-centered crystalline lattice and the causes of anomalies in INVAR physical properties*. J. Appl. Phys. 31, (1960), S331
- Kop86 K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Verlag (1986)
- Kra75 I.O. Krause, J.G. Ferreira. *X-ray emission spectra of Mg and Al*. J. Phys. B, 8, (1975), 2007
- Kuc95 W. Kuch, M.-T. Lin, W. Steinhögl, C.M. Schneider, D. Venus, J. Kirschner. *Angle-resolved study of magnetic dichroism in photoemission using linearly polarized light* Phys. Rev. B, 51, 1, (1995) , 609
- Lag00 K. Lagarec, D.G. Rancourt. *Fe₃Ni-type chemical order in Fe₆₅Ni₃₅ films grown by evaporation: Implications regarding the Invar problem*. Phys. Rev. B, 62, (2000), 978
- Lan86 H.P.J. Wijn (Hg.). *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Landolt-Börnstein, New Series, Vol. III/19a,b, Springer Verlag, Berlin (1986)
- Leyb90 Leybold AG. *Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen* (1990)
- Lü95 H. Lüth. *Surfaces and interfaces of solid material*, 3.Auflage, Springer Verlag (1995)

- Mac88 W.A.A. Macedo, W. Keune. *Magnetism of Epitaxial fcc-Fe(100) Films on Cu(100) Investigated in Situ by Conversion-Electron Mössbauer-Spectroscopy in Ultrahigh Vacuum*. Phys. Rev. Lett. 61, (1988), 475
- Men97 Jose G. Menchero, *Spin Polarisation and Magnetic Dichroism in Core-Level Photoemission from Ferromagnets*, Dissertation, University of California at Berkeley (1997)
- Neu98 A. Neuweiler, H. Kronmüller. *Magnetization processes in amorphous and nanocrystalline FeCuNbSiB thin films*. J. Magn. Mater. 177-181, (1998), 1260
- One87 M. Onellion, M.A. Thompson, J.L. Erskine, C.B. Duke, A. Paton. *Epitaxial Growth of fcc Fe on Cu(100)*. Surf. Sci. 179, (1987), 219
- Pas48 L. Pasteur. Ann. Chim. Phys., 24, (1848), 442
- Ran96 D.G. Rancourt, M.-Z. Dang. *Relation between anomalous magnetovolume behavior and magnetic frustration in Invar alloys*. Phys. Rev. B, 54, (1996), 12225
- Ros96 H.B. Rose. *Winkel- und spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung an Rumpfniveaus von Kristallen* Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1996)
- Sche95 R. Schellenberg. *Photoelektronenspektroskopie an magnetischen Dünnschichten*. Diplomarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1995)
- Sche98 R. Schellenberg, E. Kisker, A. Fanelisa, F.U. Hillebrecht, J.G. Menchero, A.P. Kaduwela, C.S. Fadley, M.A. Van Hove. *Photoelectron diffraction: A source for magnetic dichroism in angle-resolved photoemission from ferromagnets*. Phys. Rev. B, 57, 22, (1998)
- Sche99a R. Schellenberg, H. Meinert, N. Takahashi, F.U. Hillebrecht, E. Kisker. *Structure and element-specific magnetic moments of epitaxial face-centered-cubic Fe_xNi_{1-x} alloy ultrathin films*. J. Appl. Phys. 85, 8, (1999), 6214
- Sche99b R. Schellenberg. *Winkelaufgelöste Röntgenphotoemissionsspektroskopie zur strukturellen Analyse und Bestimmung des magnetischen Dichroismus an dünnen Fe_xNi_{100-x}-Legierungsschichten*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1999)
- Sche01 R. Schellenberg, H. Meinert, A. Perez, E. Kisker. *Symmetry rules in magnetic core-level photoelectron spectroscopy from epitaxial ferromagnetic ultrathin films*. Phys. Rev. B 64, 10, (2001), 104427

- Schn96 C.M. Schneider, U. Pracht, W. Kuck, A. Chassé, J. Kirschner. *Magnetic dichroism in photoemission as a spin-resolving probe for electronic correlations*. Phys. Rev. B, 54, 22, (1996), R15619
- Schu97a F.O. Schumann, S.Z. Wu, G.J. Mankey, R.F. Willis. *Growth and magnetic properties of Co_xNi_{1-x} and Fe_xNi_{1-x} ultrathin films on Cu(100)*. Phys. Rev. B, 56, 5, (1997), 2668
- Schu97b F.O. Schumann, R.F. Willis, K.G. Goodman, J.G. Tobin. *Magnetic Instability of Ultrathin fcc Fe_xNi_{1-x} Films*. Phys. Rev. Lett. 79, 25, (1997), 5166
- Schu00 F.O. Schumann, R.F. Willis, J.G. Tobin J. *Surface-sensitive, element-specific magnetometry with x-ray linear dichroism*. Vac. Sci. Technol. A, 18, 4, (2000), 1259
- Schü87 G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik. *Absorption of Circularly Polarized X-Rays in Iron*. Phys. Rev. Lett. 58, 7, (1987), 737
- Schü90 G. Schütz. *Zirkular polarisierte Röntgenstrahlung – eine neue Sonde zum Studium des Magnetismus*. Phys. Bl. 46, 12, (1990), 475
- Sco76 J.H. Scofield. *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Section at 1254 and 1487 eV*. J. of Electr. Spectr. And Rel. Phen., 8, (1976), 129
- Sed98 V.L. Sedov, O.A. Tsigel'nik. *Magnetic moments of iron atoms in Invar Fe-Ni alloys*. J. Magn. Magn. Mat. 183, (1998), 117
- Shi72 D.A. Shirley. *High resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Phys. Rev. B, 5, 12, (1972), 4709
- Sie70 K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, E. Olson. *Angular Distribution of Electrons in ESCA Spectra from a Single Crystal*. Phys. Lett., 32A, (1970), 221
- Tan72 Y. Tanji, H. Moriya. *Elastic properties of alloys of 3d-transition elements*. Phys. Stat. Sol. (a) 13, (1972), K13
- Tha02 R. Thamankar, A. Ostroukhova, F.O. Schumann. *Spin-reorientation transition in Fe_xNi_{1-x} alloy films*. Phys. Rev. B. 66, (2002), 134414
- Tha04 R. Thamankar, S. Bhagwat, F.O. Schumann. *Structural and magnetic instabilities in ultrathin Fe-rich alloy films on Cu(100)*. Phys. Rev. B, 69, (2004), 054419
- Tho94 B.T. Thole, G. van der Laan. *Magnetic ground-state properties and spectral distributions. II. Polarized photoemission*. Phys. Rev. B, 50, (1994), 11474
- Tso87 I.A. Tsoukalas, K.G. Melidis, *Measurements on the Magnetic Properties of Fe-Ni Alloys*. Z. Metallkde. 78, (1987), 498

- Tsu87 Y. Tsunoda, N. Kunitomi, R.M. Nicklow. *Magnetic-structure of γ -Fe precipitates in a Cu matrix*. J. of Physics F 17, (1987), 2447
- vdL86 G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J.C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J.P. Remeika, H.A. Dabkowska. *Experimental proof of magnetic x-ray dichroism*. Phys. Rev. B, 34, 9, (1986)
- vdL94 G. van der Laan, B.T. Thole. *Classification for angle dependent polarized photoemission spectra using magnetic moments analysis*. Solid State Commun. 92, (1994), 427
- vdL95 G. van der Laan. *Angular resolved linear and circular dichroism in core level photoemission of metallic systems*. Phys. Rev. B, 51, (1995), 240
- Vic85a R.H. Victora, L.M. Falicov. *Exact Solution of a Four-Site d-Electron Problem: The Nickel-Metal Photoemission Spectrum*. Phys. Rev. Lett. 55, (1985), 1140
- Vic85b R.H. Victoria, L.M. Falicov. *Calculated electronic structure of chromium surfaces and chromium monolayers on iron*. Phys. Rev. B., 31, (1985), 7335
- vSch99 Mark van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson. *Origin of the invar effect in iron-nickel alloys*. Nature 400, 46, (1999)
- Vac02 Vacuumschmelze GmbH, *Weichmagnetische Werkstoffe und Halbzeuge*, Ausgabe 2002
- VSW VSW Scientific Instruments Ltd. *Instruction manual HA series „bolt-on“ hemispherical analysers with HAC5000 control unit*.
- Wag90 C. D. Wagner. *"Practical Surface Analysis"*, Appendix 6, Vol. 1., 2nd Edition, Hgs. D. Briggs und M.P. Seah, (1990), J. Wiley and Sons
- Was90 E.F. Wassermann, in: *Ferromagnetic Materials Volume 5*. K.H.J. Buschow (Herausgeber), North-Holland, (1990)
- Wei63 R.J. Weiss. *Origin of INVAR Effect*. Proc. Roy. Soc. 82, (1963), 281
- Wes94 C. Westphal, A.P. Kaduwela, C.S. Fadley, M.A. Van Hove. *Photoelectron-diffraction effects and circular dichroism in core-level photoemission*. Phys. Rev. B, 50, (1994), 6203
- Wil98 A.R. Wildes, R.A. Cowley, S. Al-Heniti, N. Cowlam, J. Kulda, E. Lelièvre-Berna. *The magnetic structure of $(Fe_{80-x}Ru_x)B_{20}$ metallic glasses*. J. Phys.: Cond. Mat. 10, (1998), 2617
- Wil00 A.R. Wildes, N. Cowlam, S. Al-Heniti, L.F. Kiss, T. Kémeny. *A polarised neutron scattering study of two samples of $Fe_{90}Zr_{10}$* . Physica B. 276, (2000), 712

- Wut92 M. Wutz, H. Adam, W. Walcher. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, 5. vollst. bearb. u. erw. Auflage. Vieweg Verlag (1992)
- Zan97 D. Zander. *Spektroskopische Untersuchungen an metallischen Schichten*. Diplomarbeit. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (1997)

A Anhang

A.1 Dipoloperator-Matrixelemente

Dipole Operator Matrix Elements, $\tilde{T}_\epsilon = rY_1^1$.

$\langle \Psi_{k\uparrow} $	$\langle \Psi_{k\downarrow} $	$ j, m_j\rangle$
$-\frac{3}{2}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{2i\phi_k}$	0	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
$\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$-\sqrt{\frac{3}{4}}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{2i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{1}{3}}\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
0	$-\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{2i\phi_k}$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Dipole Operator Matrix Elements, $\tilde{T}_\epsilon = rY_1^{-1}$.

$\langle \Psi_{k\uparrow} $	$\langle \Psi_{k\downarrow} $	$ j, m_j\rangle$
$-\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	0	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
$-\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{3}{4}}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{-2i\phi_k}$	$-\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
0	$-\frac{3}{2}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{-2i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{2}{3}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\tilde{R}_0 + \frac{1}{2}\tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin^2 \theta_k e^{-2i\phi_k}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Dipole Operator Matrix Elements, $\tilde{T}_\epsilon = rY_1^0$.

$\langle \Psi_{k\uparrow} $	$\langle \Psi_{k\downarrow} $	$ j, m_j\rangle$
$\sqrt{\frac{9}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	0	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$
$\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\tilde{R}_0 - \tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{\frac{3}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\tilde{R}_0 - \tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
0	$-\sqrt{\frac{9}{2}}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$
$\sqrt{\frac{1}{3}}\left(\tilde{R}_0 - \tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$-\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{i\phi_k}$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\sqrt{3}\tilde{R}_2 \sin \theta_k \cos \theta_k e^{-i\phi_k}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}\left(\tilde{R}_0 - \tilde{R}_2(3 \cos^2 \theta_k - 1)\right)$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

Dabei sind $\tilde{R}_1 = R_1 e^{i\delta_1}$

$$R_1 = \int_0^{\infty} f_{kl}(r) r^3 f_{nl}(r) dr \quad (\text{A.1})$$

die radialen Matrixelemente der beiden dipolerlaubten Anregungskanäle und δ_1 die zugehörigen Phasenverschiebungen. Diese wurden von Goldberg, Fadley und Kono [Gol81] für viele Stoffe und Energien berechnet und tabelliert.

A.2 Form der Rumpfniveau-Photoemissionspeaks

Im realen Photoemissionsexperiment beobachtet man keine scharfen Linien, wie man sie angesichts des δ -Terms im Ausdruck für die Photoelektronenintensität

$$I_{k\sigma}^{\varepsilon} = \left| \langle \Psi_{k\sigma} | T_{\varepsilon} | \Psi_{\text{core}} \rangle \right|^2 \delta(E_B + E_k - \hbar\omega) \quad (\text{2.41})$$

erwarten könnte, sondern Peakstrukturen endlicher Breite.

Hierfür sind zum einen instrumentelle Ursachen zu nennen, die gegeben sind durch:

- die Linienbreite der anregenden Strahlung
- die endliche Energieauflösung des Spektrometers

Weitere Faktoren ergeben sich durch Mehrelektroneneffekte im untersuchten System und führen zu:

- einer Lebensdauer verbreiterung Γ_L
- einem Asymmetriefaktor α

Die Lebensdauer verbreiterung entsteht durch die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung des Photoelektrons mit dem hinterlassenen Rumpfloch. Dadurch trägt das Photoelektron auch Information über diesen Lochzustand und dessen Relaxation. Es kommt zu einer Lorentz-Verbreiterung mit der HWHM-Breite (half width at half maximum) Γ_L , die δ -Funktion in obiger Gleichung wird zu einer Lorentz-Funktion

$$\delta(E_B + E_k - \hbar\omega) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_i}{(E_B + E_k - \hbar\omega)^2 + \Gamma_i^2} \quad (\text{A.2})$$

mit der intrinsischen Linienbreite Γ_i .

Die Lebensdauer des Lochzustandes hängt von den auftretenden Relaxationsprozessen ab. Die wichtigste Rolle spielt dabei der Augerzerfall, der Einfluß der Röntgenfluoreszenz ist dagegen zu vernachlässigen. Teilweise treten stark verbreiterte Linien auf, was auf zusätzliche Relaxationskanäle hinweist. Dies betrifft beispielsweise die bei Übergangsmetallen zu findenden gegenüber den $2p_{3/2}$ -Linien deutlich verbreiterten $2p_{1/2}$ -Linien und die Linien der $3p$ Low-Spin-Zustände [CB100]. Hier treten zusätzlich Coster-Kronig-Augerprozesse (CK) und Super-Coster-Kronig-

Augerprozesse (SCK) auf, bei denen ein weiteres (CK) beziehungsweise zwei weitere (SCK) der beteiligten Elektronen aus der gleichen Schale wie das erste stammen.

Teilweise treten in Rumpfniveauspektren auch Satellitenstrukturen auf, so beispielsweise beim Ni 2p. Diese können durch Shake-Up und Shake-Off Prozesse entstehen. Kommt es beim Photoemissionsprozess zur Anregung eines weiteren Elektrons in ein höheres Niveau, so spricht man vom Shake-Up-Prozess, im Extremfall kann es zur Ionisation kommen, was dann als Shake-Off-Prozess bezeichnet wird. Bei Metallen mit nahezu freien Leitungselektronen können Plasmonen angeregt werden. Die für diese Prozesse benötigte Energie verringert die kinetische Energie des Photoelektrons und führt zu entsprechend energetisch verschobenen Satellitenstrukturen.

Die bisher diskutierten Prozesse sind mit definierten (Mindest-)Anregungsenergien verbunden. Bei der ebenfalls möglichen Bildung von Elektron-Loch-Paaren bei den Leitungselektronen der Metalle entfällt diese Bedingung. Die hierbei auftretenden Satellitenanregungen gehen kontinuierlich aus dem Peak hervor, so dass die δ -Funktion zu einer Verteilungsfunktion mit endlichen Anteilen bei kinetischen Elektronenenergien unterhalb der Peakenergie übergeht:

$$f(E) = \frac{1}{E^{1-\alpha}} \quad (\text{A.3})$$

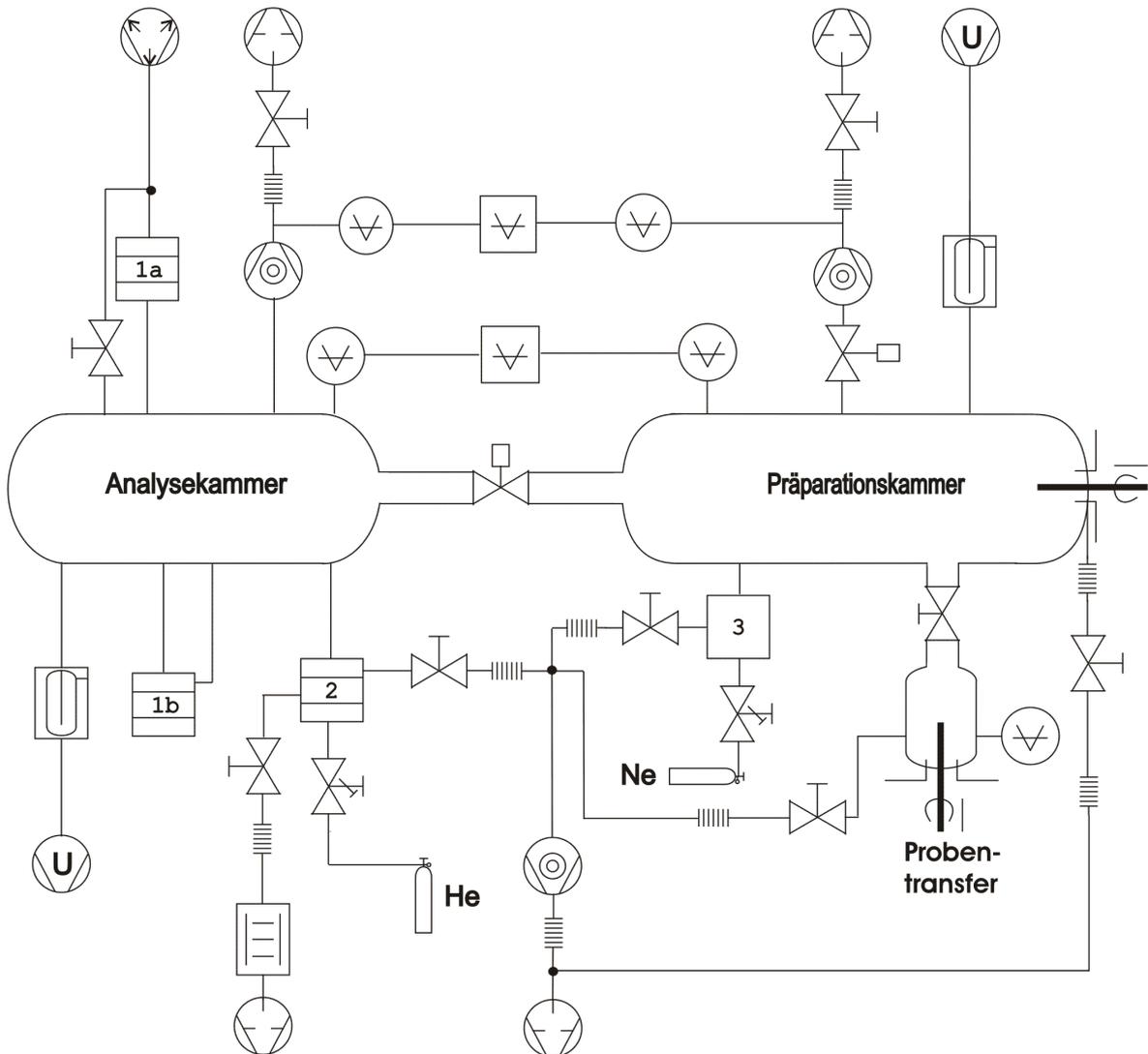
Der Asymmetriefaktor α hängt dabei von der Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante ab. Diese Verteilungsfunktion muss noch mit der Lorentzverteilungsfunktion gefaltet werden, um auch die Lebensdauer verbreiterung zu berücksichtigen. Man erhält dann die Doniach-Šunjić-Linienform [Don69]:

$$f(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(E^2 + \Gamma_L^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\arctan\frac{E}{\Gamma_L}\right) \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist Γ die Gamma-Funktion und Γ_L die schon eingeführte Lebensdauer verbreiterung.

In Festkörpern ergeben sich weitere Einflüsse auf die beobachtbare Peakform durch Streuprozesse, die die Photoelektronen erleiden, bis sie den Festkörper verlassen. Auch die instrumentelle Auflösung muss berücksichtigt werden.

A.3 Vakuumsystem



-  Drehschiebervakuumpumpe
-  Turbomolekularpumpe
-  Verdampferpumpe
-  Getterpumpe
-  Vakuummeßzelle
-  Vakuummeßgerät
-  Kühlfalle mit Vorratsgefäß
-  Sorptionsfalle

-  Ventil mit Handverschluß
-  Dosierventil
-  pneumatisches Ventil
-  Manipulator
-  bewegliche Leitung
-  Gasflasche
- 1 Röntgenröhre
- 2 UV-Lampe
- 3 Sputterkanone

A.4 Veröffentlichungen

“Structure and element-specific magnetic moments of epitaxial face-centered-cubic $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ alloy ultrathin films”

Schellenberg R, Meinert H, Takahashi N, et al.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 85 (8): 6214-6216 Part 2B APR 15 1999

“Symmetry rules in magnetic core-level photoelectron spectroscopy from epitaxial ferromagnetic ultrathin films“

Schellenberg R, Meinert H, Perez A, et al.

PHYSICAL REVIEW B 64 (10): Art. No. 104427 SEP 1 2001

A.5 Präsentationen

Vortrag “Symmetry in magnetic core-level XPS” [DPG2001]

•H. Meinert¹, A. Perez¹, R. Schellenberg² und E. Kisker¹

¹Institut für Angewandte Physik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

²Vacuumschmelze GmbH, 63450 Hanau

Vortrag “First-order high- to low-moment phase transition in FeNi alloys?”

[DPG2001]

•H. Meinert¹, A. Perez¹, R. Schellenberg² und E. Kisker¹

¹Institut für Angewandte Physik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf

²Vacuumschmelze GmbH, 63450 Hanau

Vortrag „Spinstruktur an NiO(001)-Spaltoberflächen und Spinreorientierung der Ni-Momente durch Aufbringen dünner Fe-Filme auf NiO(001)“ [DPG2003]

•U. Mick¹, N. B. Weber¹, V. Bocatius¹, H. Meinert¹, U. Hillebrecht² und E. Kisker¹

¹Institut für angewandte Physik, Universität Düsseldorf

²Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

Poster-Präsentation „Phasenübergang in $\gamma\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ – Legierungen“ [DPG2003]

•H. Meinert¹, R. Schellenberg² und E. Kisker¹

¹Institut für Angewandte Physik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

²jetzt: Vacuumschmelze GmbH

A.6 Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. E. Kisker für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit. Sein beständiges Interesse und seine Anregungen haben einen wichtigen Anteil zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Prof. Dr. Th. Heinzl.

Meinen Eltern danke ich für die Geduld und Unterstützung während meines Studiums und meiner Doktorandenzeit, deren Abschluss mein Vater leider nicht mehr miterleben konnte.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Institutes danke ich für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima am Institut für Angewandte Physik.

Besondere Erwähnung verdienen an dieser Stelle Rainer Schellenberg, Volker Bocatius, Cersten Bethke, Prof. Dr. Bärbel Fromme, Uwe Mick, Nils Weber und Wongoo Park. Mein Dank gilt der mir entgegengebrachten freundlichen Unterstützung, der angenehmen täglichen Zusammenarbeit, auch auf Tagungen und Messreisen, sowie den vielen interessanten Gesprächen – nicht nur über Physik.

Ich danke den Technikern S. Manderla, C. Möhrle, U. Rosowski und W. Gjungjek-Schützek für die Konstruktion und Fertigung von Apparaturteilen, die Unterstützung bei Elektronikproblemen sowie für die Hilfe bei den Instandhaltungs- und Umbauarbeiten an der Vakuumapparatur.