Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften manganhaltiger Heusler Legierungen mittels Photoelektronen- und Röntgenspektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik der Universität Osnabrück vorgelegt von

Stefan Plogmann

aus

Georgsmarienhütte

– Osnabrück, im Oktober 1999 –

Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften manganhaltiger Heusler Legierungen mittels Photoelektronen- und Röntgenspektroskopie!

Was sich für Physiker wie ein ganz normales Thema einer Dissertation anhört, ist für Außenstehende oft ein Grund des Erstaunens. Und das aus unterschiedlichen Gründen: die einen denken, daß es ja schön und gut ist und jeder das machen kann, was er will, aber daß es doch wichtigere und sinnvollere Dinge im Leben zu tun gibt, wie zum Beispiel das Reparieren eines kaputten Autos oder das Verkaufen von Versicherungen, als sich um etwas zu kümmern, was keinen so richtig interessiert, geschweige denn weiterbringt. Die anderen verstehen kein Wort des Titels und denken, daß es sich hierbei um ein äußerst wichtiges und sehr schwieriges Thema handelt, das normale Leute, wie sie es sind, gar nicht verstehen können und daß es gut ist daß sich jemand für so etwas interessiert.

Die Wahrheit liegt wie so oft in der Mitte: Den einen sei gesagt, daß es meiner Meinung nach schon sehr wichtig ist, daß man sich mit der Grundlagenforschung beschäftigt, auch wenn die Anwendungen dieser Ergebnisse noch einige Jahre bis Jahrzehnte auf sich warten lassen können; den anderen sei gesagt, daß, auch wenn es sich um ein interessantes Thema bei dieser Dissertation handelt, es sich nicht um ein Thema von außerordentlicher Tragweite, sondern um ein typisches physikalisches Problem handelt, das im Rahmen einer Promotion behandelt wird.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

Die hier untersuchten Heusler Legierungen gehören zu den "Dauerbrennern" in der Forschung. Diese ternären intermetallischen Verbindungen mit der chemischen Formel X_2YZ wurden schon 1903 von F. Heusler entdeckt und erfreuen sich aufgrund ihrer besonderen magnetischen und elektronischen Eigenschaften eines großen Interesses. Eigenschaften sind z. B. ein großer magneto-optischer Kerr Effekt oder das HMF (Halb-Metallischer-Ferromagnet)-Verhalten einiger Heusler Legierungen.

Aufgrund der großen Anzahl möglicher Heusler Legierungen beschränkt sich diese Arbeit auf die Legierungen, die als Y-Element das Mangan besitzen. Das Interessante an diesen Legierungen ist die Bildung von lokalen magnetischen Momenten an den einzelnen Atomen, wobei das größte Moment von ca. $4\mu_B$ am Manganatom selbst sitzt. Diese Heusler Legierungen werden oft als ideale Modellsubstanzen für die Ausbildung und Kopplung von lokalen Momenten angesehen, wobei durch die Veränderung der X- und Z-Elemente eine relativ einfache Möglichkeit besteht, unterschiedliche Einflüsse, wie z. B. die Anzahl der Valenzbandelektronen oder den Abstand der Mn-Mn-Atome, auf das magnetische Verhalten zu studieren. So konnten bis heute eine Vielzahl weiterer, teilweise Semi-Heusler Legierungen, teilweise quarternärer Legierungen mit speziellen Eigenschaften hergestellt werden, um diese Effekte zu bestätigen [1, 2]. Bis auf wenige Ausnahmen ist es jedoch weiterhin schwierig Einkristalle herzustellen, die gerade für Oberflächenuntersuchungen, aber auch für einige Anwendungen, wie z. B. für Spinvalves oder lichtbrechende Elemente an Synchrotrons[1] notwendig sind. Experimente zur Herstellung einkri-

[1]Solche Einkristalle werden schon seit einiger Zeit verwendet, da es möglich ist, große Cu_2MnAl Einkristalle herzustellen

stalliner dünner Schichten, die z. B. Anwendung bei magnetischen Schreib- und optischen Leseköpfen finden können, zeigten gerade für die wichtigsten Vertreter der HMF Erfolge, die bei PtMnSb schon 1989 zur Anmeldung eines US-Patentes führten [3, 4].

Trotz dieser großen industriellen Anwendungsmöglichkeiten und langer intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen ist es bisher nicht gelungen, ein geschlossenes Bild der elektronischen und magnetischen Eigenschaften zu erreichen. So ist die Untersuchung der Heusler Legierungen durch die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) in dieser Arbeit ein wichtiger Aspekt. Mit dieser etablierten und bewährten Untersuchungsmethode werden die elektronischen Zustände, die für ein physikalisches Verständnis der magnetischen Eigenschaften entscheidend sind, sowohl im Valenzband- als auch im Rumpfniveau-Bereich qualitativ und quantitativ untersucht. Die durch das Heusler-Projekt ermöglichte enge Zusammenarbeit mit der Theorie läßt durch Vergleiche der experimentellen Daten mit den Rechnungen eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse zu. Obwohl XPS ein Methode zur Untersuchung der direkten elektronischen Eigenschaften ist, steht in diesen Messungen das magnetische Verhalten der Heusler Legierungen stark im Vordergrund. Dabei werden neue Erkenntnisse zur Interpretation der magnetischen Eigenschaften in XPS Spektren angewandt, die auf einer mikroskopischen Beschreibung des Magnetismus basieren.

Desweiteren stehen Röntgenemissions-Spektren zur Verfügung, die eine Bestimmung der partiellen Zustandsdichten im Valenzband möglich machen.

Um die magnetischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene genauer zu untersuchen, werden MCD (Magnetic Circular Dichroism) Messungen durchgeführt. Dabei kann bei den Absorptionsmessungen auf ein bewährtes theoretisches Modell, den Summenregeln von Thole und Carra, zurückgegriffen werden, das auch schon bei ähnlich komplizierten Materialien Anwendung fand. Bei den Emissionsmessungen im weichen Röntgenlichtbereich hingegen liegt eine solche Theorie nicht vor, was einerseits die Interpretation schwierig machen andererseits neue Erkenntnisse bringen kann. Durch diese Kombination von neueren und etablierten einerseits und elektronischen und magnetischen Untersuchungsmethoden andererseits ist somit ein großer, für das physikalische Verständnis wichtiger Bereich der Heusler Legierungen abgedeckt.

Die weitere Arbeit ist wie folgt aufgebaut: zuerst werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen der einzelnen Meßverfahren soweit wie nötig behandelt. Danach schließt sich eine genauere Beschreibung der untersuchten Materialien, den Heusler Legierungen, an. Im 4. Kapitel werden die verschiedenen Probenpräparationen, unter besonderer Berücksichtigung der Präparation eines NiMnSb(100) Einkristalls, vorgestellt. Die Darstellung der Ergebnisse und deren Diskussion beginnt im anschließenden Kapitel mit den Röntgenphotoelektronen-Spektren; es folgen die Röntgenabsorptions- und Röntgenemissionsmessungen. Eine Zusammenfassung beschließt die Arbeit.

Kapitel 2

Meßmethoden

In diesem Kapitel wird in die verwendeten Meßmethoden und deren theoretischen Hintergründe eingeführt. Dabei handelt es sich hauptsächlich um die Photoelektronen-Spektroskopie, die sich in XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) und UPS (Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie) aufteilt. Weitere Ergebnisse wurden mit der Röntgen-Absorptions- und der Röntgen-Emissions-Spektroskopie (XAS, XES) erzielt, wobei auch magnetischer Dichroismus im weichen Röntgenlichtbereich (SXE-MCD: Soft-X-Ray Emission Magnetic Circular Dichroism) untersucht wurde. In Abbildung 2.1 ist schematisch dargestellt, welche Informationen über die Probe mit den jeweiligen Methoden gewonnen werden können. Da es sich in dieser Arbeit um magnetische Materialien handelt, ist es besonders interessant, sich die elektronischen Eigenschaften anzuschauen. Um dieses möglichst vollständig zu tun, sind sowohl die besetzten und unbesetzten Zustände im Valenzband, als auch die kernnahen Zustände wichtig. Die Untersuchung der Rumpfzustände erfolgt mit der Photoelektronen-Spektroskopie, die neben Informationen über die Linienform etc. auch zur absoluten Bestimmung der Ener-

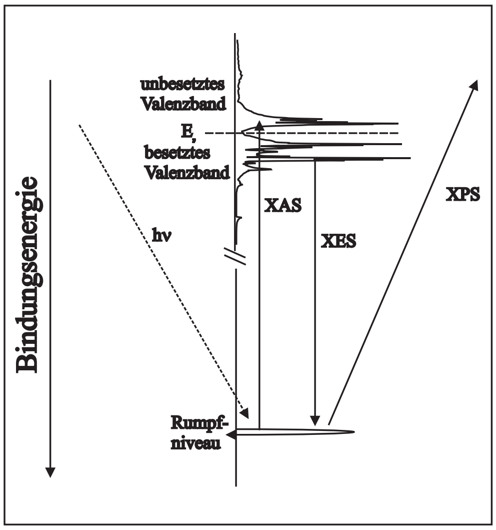


Abbildung 2.1: Experimentelle Methoden, die in dieser Arbeit angewendet wurden und deren Informationsgehalt [5].

gie und somit zur Kalibrierung der anderen Meßmethoden benötigt wird. Auch das Valenzband ist mit der Photoelektronen-Spektroskopie zu untersuchen, wobei hier die DOS, die totale Zustandsdichte der besetzten Zustände abgebildet wird. Mit XES werden auch die besetzten Zustände des Valenzbandes abgebildet, wobei hierbei noch entscheidend ist, daß diese Methode aufgrund des Loches im Rumpfniveau elementspezifisch ist, d. h. es wird die partielle Zustandsdichte der besetzten Zustände gemessen (PDOS). Auch die XAS-Messungen sind elementspezifisch, sie beinhalten aber Informationen zu den unbesetzten Zuständen im Valenzband, die mit den anderen Methoden nicht zu erzielen sind. Somit läßt sich mit den hier aufgeführten Methoden die elektronische Struktur eines System sehr umfassend beschreiben. Durch teilweise Benutzung von zirkular polarisierter Strahlung werden durch Dichroismus-Effekte auch die magnetischen Eigenschaften der Systeme meßbar. Insgesamt ist es mit diesen Methoden möglich, eine mikroskopische Beschreibung sowohl der elektronischen als auch der magnetischen Eigenschaften durchzuführen. Im folgenden werden weitere Einzelheiten der jeweiligen Meßmethoden aufgezeigt und deren theoretische und experimentelle Grundlagen erläutert.

2.1 Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

Die Grundidee des Photoeffektes geht auf eine von Hallwachs [6] und Hertz [7] im Jahre 1888 gemachte Entdeckung zurück. Sie bestrahlten eine Metallprobe mit Licht und erkannten, daß geladene Teilchen aus dem Metall ausgelöst wurden (äußerer Photoeffekt). 1899 zeigte Lenard, daß es sich dabei um Elektronen handelt, deren Anzahl proportional zur Lichtintensität, deren kinetische Energie aber völlig unabhängig davon war [8]. Dieser Widerspruch zur klassischen Physik wurde 1905 durch Einsteins Formel

$$E_{kin,max} = h \cdot \nu - e\varphi, \tag{2.1}$$

für die er 1921 den Nobelpreis erhielt, gelöst [9]. Die Formel besagt, daß die maximale kinetische Energie $E_{kin,max}$ eines aus einem Festkörper emittierten Elektrons gleich der Energie des anregenden Lichtes $h \cdot \nu$ minus der Austrittsarbeit $e\varphi$ der Probe ist. Die Austrittsarbeit ist definiert als die Arbeit, die ein Elektron verrichten muß, um einen Festkörper verlassen zu können [10]. Somit gibt Gleichung 2.1 eine Quantifizierung der Energie des Lichtes in Photonen an, die abhängig von der Frequenz des Lichtes ist. Weiter gilt hiernach, daß dieses Photon seine Energie auf ein Elektron übertragen kann, welches dabei in ein höheres unbesetztes Niveau gehoben wird, oder, falls die Energie des Elektrons größer als die Austrittsarbeit ist, in den Außenraum emittiert. Bei der PES werden die ausgelösten Elektronen winkel- und/oder energieaufgelöst detektiert. Über die so erlangte Häufigkeitsverteilung wird eine Aussage über die möglichen Anfangszustände gemacht. Wird das Elektron nicht direkt an der Fermikante ausgelöst, gilt für die kinetische Energie des Elektrons:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{Bind} - \mathrm{e}\Phi \tag{2.2}$$

mit E_{Bind} = Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-Niveau. Der Bezug der gemessenen Bindungsenergie der Elektronen auf das Fermi- und nicht auf das Vakuum-Niveau ist in der Photoelektronen-Spektroskopie allgemein üblich und resultiert aus einer elektrisch leitenden Verbindung von Analysator und Probe, die eine Angleichung beider Fermi-Niveaus zur Folge hat. Eine weitere Folge dieser Angleichung ist, daß in Formel 2.2 nicht die Austrittsarbeit $\mathrm{e}\Phi$ der jeweiligen Probe, sondern die des Spektrometers $\mathrm{e}\Phi_{\mathrm{Spektrometer}}$ berücksichtigt werden muß [11–13]. Man unterteilt die PES in zwei Bereiche, die sich hauptsächlich durch die Energie des anregenden Lichtes unterscheiden, wobei deren Übergang seit dem Einsatz von intensiver Synchrotronstrahlung fließend ist (vgl. Abb. 2.2). Bei XPS betrachtet man hauptsächlich die energetisch tieferliegenden Rumpfelektronen, während man mit UPS das Valenzband untersucht. Die mathematische Beschreibung der Photoelektronenspektroskopie wird im nächsten Kapitel behandelt.

2.1.1 Theoretische Beschreibung der PES

Zur Beschreibung des Photoemissionsprozesses wird im allgemeinen auf zwei unterschiedliche Modelle zurückgegriffen. Hierbei handelt sich einmal um das 3-Stufen-Modell, in dem der gesamte Prozeß in drei voneinander unabhängige Abschnitte eingeteilt wird. Das andere Modell ist das sogenannte Ein-Stufen-Modell, das den ganzen Prozeß in einem Schritt behandelt. Zuerst soll nun das 3-Stufen-Modell vorgestellt werden.

3-Stufen-Modell

In dem von Berglund und Spicer 1964 vorgeschlagenen Modell der Photoemission [14] wird der gesamte Prozeß in drei voneinander getrennt zu betrachtende Stufen unterteilt [1]. Der erste Teil entspricht der Anregung des Elektrons durch ein

[1]Anhand dieses Modells ist es gut möglich, die unterschiedlichen Effekte in der Photoelektronenspektroskopie zu beschreiben. Benutzt wird heutzutage aber eher das rechenaufwendige,

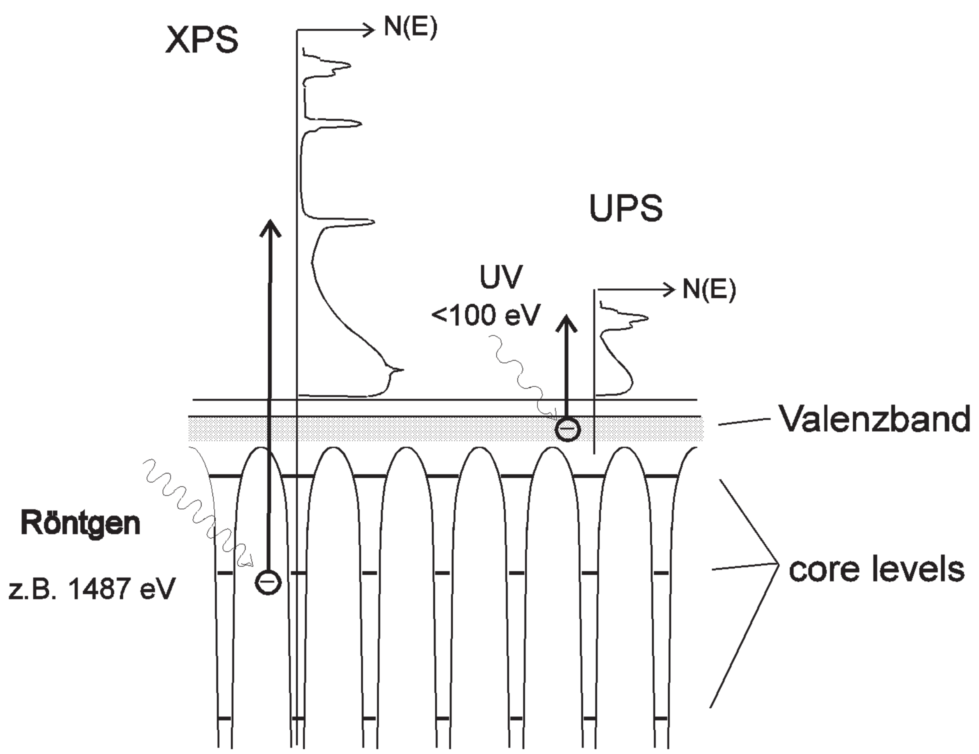


Abbildung 2.2: Schema der Entstehung von Photoelektronenspektren bei XPS und UPS.

Photon. Bei der quantenmechanischen Beschreibung dieses Übergangs aus einem Anfangszustand $|\Psi_i>$ (mit der Energie E_i) in einen Endzustand $|\Psi_f>$ (mit der Energie E_f), betrachtet man das einfallende Licht als einen Störoperator H, der auf $|\Psi_i>$ wirkt. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird dann wie folgt durch Fermis Goldene Regel bestimmt [15]:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} | < \Psi_f | H | \Psi_i > |^2 \; \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \tag{2.3}$$

Die Delta-Funktion $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ entspricht dabei der Energieerhaltung in diesem Prozeß. Der Störoperator des elektromagnetischen Feldes des einfallenden Lichtes lautet:

$$H = \frac{e}{2m_e c}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2m_e c^2}\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}, \tag{2.4}$$

weiter unten dargestellte Einstufenmodell.

mit e als Elektronenladung, m_e als Elektronenmasse, c als Lichtgeschwindigkeit, $\mathbf{p}$ als Impulsoperator, $\mathbf{A}$ als Vektorpotential und Φ als skalares Potential. Benutzt man als Näherung, daß Zweiphotonenprozesse vernachlässigt werden ($\mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$), daß das elektromagnetische Feld als transversale Welle in Dipolnäherung beschrieben werden kann (d.h. Wellenlänge des Lichtes $\gg$ atomare Abstände; in Worten: $\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)}$) und wendet man die Coulombeichung ($\Phi = 0$) an, folgt für den genäherten Störoperator H' [16–18]:

$$H' = \frac{e}{m_e c}\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}. \tag{2.5}$$

Für die Übergangsrate von $|\Psi_i>$ nach $|\Psi_f>$ ist das Matrixelement $M = |<\Psi_f|H'|\Psi_i>|^2$ entscheidend. Dieses Matrixelement hängt dabei von der Polarisation des eingestrahlten Lichtes (enthalten in H' durch $\mathbf{A}_0$) und von den Symmetrien des Anfangs- und Endzustandes ab. Aus diesen Informationen lassen sich dann die sehr nützlichen Dipolauswahlregeln für die Photoemission ableiten, die Auskunft darüber geben, welche Elektronenübergänge bei der entsprechenden Meßanordnung möglich sind und welche nicht [19].

Der zweite Teil dieses Modells beinhaltet den Weg des Elektrons durch den Festkörper. Dabei spielen die inelastischen Stöße des Elektrons eine entscheidende Rolle. Für diese Stöße gibt es unterschiedliche Stoßpartner, wie z. B. andere Elektronen oder Phononen. Ein wichtiger Parameter, der dieses Verhalten beschreibt, ist die inelastische mittlere freie Weglänge. Darunter versteht man die Länge λ, die ein Elektron im Mittel zwischen zwei inelastischen Stößen im Festkörper zurücklegt. Zusätzlich auftretende elastische Stöße, die zu Richtungsänderungen führen können, bleiben hierbei unberücksichtigt. Die Energieabhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge im Bereich von 200 eV bis 2000 eV wird näherungsweise durch die Bethe-Gleichung beschrieben [20]:

$$\lambda = \frac{E}{{E_p}^2 \beta ln(\gamma E)}. \tag{2.6}$$

E entspricht der Elektronenenergie in eV, E_p ist die Plasmonenenergie des freien Elektronengases (ebenfalls in eV)[2], β und γ sind Parameter. Die Einheit der mittleren freien Weglänge wird dabei in Ångström angegeben. In dem Energiebereich,

[2] $E_p = 28.8\sqrt{N_\nu \rho / M}$, mit N_ν = Anzahl der Valenzelektronen pro Molekül, ρ = Dichte und M = Molekulargewicht.

der für die Röntgenanregung mit Al K_α und Mg K_α-Strahlung interessant ist, läßt sich diese Gleichung auf ein einfaches Potenzgesetz reduzieren. So wird die mittlere freie Weglänge zwischen 100 eV und 1000 eV allgemein durch die Formel $\lambda \propto E^{\frac{1}{2}}$ beschrieben, wobei bei genaueren Berechnungen für unterschiedliche Materialien auch abweichende Exponenten auftreten (z.B. bei NiO gilt: $\lambda \propto E^{0.7}$ [21]). Insgesamt ergibt sich daraus eine Informationstiefe, das ist der Bereich aus dem 95% der detektierten Elektronen stammen, die, abhängig von der Meßgeometrie, im Bereich von 10 bis 15 Ångström liegt[3].

Die dritte Stufe dieses Modells beschreibt die Emission des Elektrons in den Außenraum. Sie läßt sich als eine Brechung des Elektrons an einer Potentialbarriere beschreiben, wobei es sich um ein effektives Potential V_0 handelt, das man auch als inneres Potential bezeichnet.

Über Symmetrie- und Geometriebetrachtungen läßt sich dieses V_0 experimentell bestimmen (Zero-Slope-Methode, siehe z. B. [22, 23]).

Die Anwendung des 3-Stufen-Modells und der daraus entwickelten Zero-Slope-Methode liegt hauptsächlich in UPS-Messungen und den häufig dabei durchgeführten Bandstrukturbestimmungen: Bei Veränderung der Anregungsenergie des Lichtes (oder der Änderung des Detektionswinkels bei gleicher Anregungsenergie) können unterschiedliche Positionen im reziproken oder Impulsraum ausgemessen werden. Mit Hilfe des ebenfalls gemessenen V_0 und der detektierten Bindungsenergie der einzelnen Zustände läßt sich dann die Dispersion der Elektronenbänder bestimmen.

Einstufenmodell

Die andere Möglichkeit zur Berechnung des Photoemissionsstroms bietet das heute favorisierte Einstufenmodell. Hierbei wird der Photoemissionsprozeß, wie der Name schon sagt, nicht künstlich in drei Teile gespalten, sondern als ein einstufiger, dynamischer Prozeß verstanden. Das angeregte Elektron wird dabei als ein zeitinvertierter und spinpolarisierter LEED-Zustand (Low Energy Electron Diffraction) beschrieben, der die vollständige Streuung des Elektrons im Kristall enthält. Als Anfangszustand wird je nach Energie ein Valenzbandzustand oder ein Rumpfniveauzustand angenommen [24–26]. Grundlage dieses Modells ist wiederum Fermis Goldene Regel, wie sie in Formel 2.3 dargestellt ist, mit dem genäherten Hamilton-Operator H' aus Gleichung 2.5. Bei der Beschreibung des Anfangszu-

[3] Die Eindringtiefe der Photonen liegt in diesem Energiebereich im μm Bereich und ist demnach nicht entscheidend für die Bestimmung der Informationstiefe.

standes wird die sogenannte sudden approximation verwendet, die aussagt, daß wegen des schnellen Anregungsprozesses die Wechselwirkung des verbleibenden (N-1)-Elektronensystems mit dem angeregten Elektron vernachlässigt werden kann [27, 28]. Der Anfangszustand, oder auch die Ein-Elektronen-Spektraldichte des Anfangszustandes, läßt sich dabei durch die Ein-Elektronen-Greensfunktion des wechselwirkenden Vielteilchensystems ausdrücken, die wiederum durch die Dyson Gleichung definiert ist. Die gesamten Vielteilchenwechselwirkungen werden in der Dyson Gleichung durch die komplexe Selbstenergie $\Sigma(E_l)$ berücksichtigt. Wird diese auf 0 gesetzt, sind keine Vielteilcheneffekte in der Rechnung enthalten. Die Beschreibung des Endzustandes erfolgt über einen zeitumgekehrten LEED-Zustand, der mit der Greenschen Funktion eines hochenergetischen Wellenfeldes bestimmt werden kann, welche aus Vielfachstreutechniken folgt. Die Intensität des Photostroms läßt sich dann letztendlich, bei Transformation in die Ortsdarstellung und Vernachlässigung von Temperatureffekten, in folgender Form schreiben [29–31]:

$$I(\varepsilon_f, \mathbf{k}_{||}) \;=\; -\frac{1}{\pi} Im \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \;\; \Psi_f^{*t}(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) \; G_1(E, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \; \Delta^{\dagger}(\mathbf{r}')\Psi_f^{t}(\mathbf{r}'). \quad (2.7)$$

Wenn entsprechende Kristallpotentiale vorhanden sind, ist es mit diesem Modell möglich, sowohl Zustände im Valenzband als auch Rumpfzustände element-, orbital-und spinaufgelöst zu berechnen. Solche Rechnungen wurden für die Rumpfniveaus der gemessenen Heusler Legierungen von T. Schlathölter durchgeführt und sind im Vergleich mit den experimentellen Daten im Ergebnisteil dieser Arbeit dargestellt. Die ebenfalls dort gezeigten Valenzbandrechnungen sind theoretische Ergebnisse von J. Braun, erzielt mit der gleichen Methode.

Zu weiteren Erläuterungen siehe z.B. [26].

2.2 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Benutzt man bei der Photoelektronen-Spektroskopie als anregendes Licht eine Röntgenquelle ($h\nu \geq 1000eV$), so spricht man von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die eine Untersuchung der Rumpfniveaus der jeweiligen Probe möglich macht. Da diese kernnahen Zustände Informationen über die chemische Bindung der Elemente beinhalten, wird diese Methode auch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt. Für grundlegende Arbeiten zu dieser Meßmethode und deren Etablierung erhielt K. Siegbahn im Jahre 1981 den Nobelpreis [32–34]. Kommen wir nun zur genaueren Betrachtung der physikalischen Effekte bei XPS.

2.2.1 Chemische Verschiebung

In einer Verbindung kann sich die Energie eines detektierten Elektrons, im Vergleich zu dessen Energie im reinen Element, um bis zu einige eV verschieben. Grund dafür sind Wechselwirkungen mit benachbarten Atomen, der chemischen Umgebung, die zu einer Ladungsumverteilung führen. Diese chemische Verschiebung [4] entsteht aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten der Nachbaratome, die den Austausch oder die Verschiebung der äußeren, an der Bindung beteiligten Elektronen, zur Folge haben. Dadurch ergibt sich für die restlichen Elektronen ein verändertes Potential, dem sie sich anpassen. Je nachdem, ob sie sich am Atom befinden, das eher Elektronen abgibt oder sie anzieht, wird ihre Bindungsenergie erhöht oder erniedrigt. Aufgrund von Vergleichen mit der Bindungsenergie definierter gemessener Materialien und Rechnungen, läßt sich dann eine Zuordnung der in der Probe enthaltenen chemischen Verbindungen vornehmen.

Eine formale Beschreibung dieses Effektes ist durch das Charge-Potential Modell von Gelius [11, 13, 35] möglich. Dort wird die Verschiebung der Bindungsenergie ΔE eines elektronischen Zustandes relativ zu einem Referenzzustand durch die Wechselwirkung mit den Punktladungen der Nachbaratome berechnet:

$$\Delta E \sim k_i q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}. \tag{2.8}$$

Dabei wird die Wechselwirkung der Rumpfelektronen mit den Valenzelektronen des eigenen Atoms durch die k_i berücksichtigt; q_i beschreibt den Ladungsunterschied des Atoms zum Referenzzustand. Die oft als Madelung-Potential bezeichnete Summe $\sum \frac{q_B}{r_{AB}}$ beinhaltet die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Atomen A und B im Abstand r_{AB}. Vielteilcheneffekte sind in diesem Modell nicht enthalten.

2.2.2 Spin-Bahn-Kopplung

Ein weiterer vielbeobachteter Effekt in den XP-Spektren ist das Auftreten einer Aufspaltung in zwei Zuständen, sogenannter Doublets, die aus der Spin-Bahn-Kopplung resultiert. Diese Kopplung, im j -j Schema beschrieben - welches üblicherweise nur für schwerere Elemente mit Ordnungszahlen $Z > 75$ angewandt wird

[4] Der englische Begriff dafür, chemical shift, ist auch im deutschen Sprachraum gebräuchlich.

- führt bei einem nicht verschwindenden Bahndrehimpuls ($l > 0$) zu zwei energetisch unterschiedlichen Zuständen, die mit der Quantenzahl $j = l \pm s$ beschrieben werden. Sie berücksichtigt somit die energetische Differenz aus der parallelen bzw. der antiparallelen Ausrichtung des Spin-Momentes zu dem Bahn-Moment. Die Größe der Aufspaltung hängt dabei sowohl von der Hauptquantenzahl n, als auch von dem Bahndrehimpuls l auf diesen Schalen ab. Ein Beispiel der unterschiedlichen Aufspaltungen und deren Intensitäten ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

Emissionslinie	Bahndrehimpuls l	Aufspaltung Δ E	Intensitäten
$4f_{5/2} - 4f_{7/2}$	3	~ 4 eV	3 : 4
$4d_{3/2} - 4d_{5/2}$	2	~ 20 eV	2 : 3
$4p_{1/2} - 4p_{3/2}$	1	~ 100 eV	1 : 2

Tabelle 2.1: Spin–Bahn–Aufspaltung am Beispiel des Elementes Gold für $n = 4$.

Aus dem Verhältnis der Entartung (2j+1) lassen sich die relativen Intensitäten der beiden Zustände bestimmen, die in erster Näherung ihren Flächenverhältnissen in den XP-Spektren entsprechen. Somit gilt:

$$\frac{I_{j=l-s}}{I_{j=l+s}} = \frac{2(l-\frac{1}{2})+1}{2(l+\frac{1}{2})+1} = \frac{l}{l+1}. \tag{2.9}$$

2.2.3 Austausch-und Multiplettaufspaltung

Neben der Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung gibt es eine weitere Aufspaltung, die aufgrund der Spin-Spin-Wechselwirkung zustande kommt. Sie wird im Falle eines reinen Spinmomentes, d.h. $l = 0$ (s-Zustände), Austauschaufspaltung genannt, während bei zusätzlichem Bahndrehimpuls von Multiplettaufspaltung gesprochen wird. Ursache dieser Aufspaltung ist die Wechselwirkung eines ungepaarten Rumpfelektrons mit den Elektronen einer nicht vollständig abgeschlossenen äußeren Schale. Wird ein Elektron durch die Photoemission aus einem Rumpfniveau ausgeschlagen, so verbleibt ein ungepaartes Elektron im Festkörper. Je nachdem wie die Ausrichtung dieses Spins zum Spin des Valenzbandes ist, parallel oder antiparallel, ergibt sich eine energetisch andere Position des Rumpfelektrons. Ist der Spin parallel ausgerichtet, so kann eine Austauschwechselwirkung erfolgen, die, bei langsamer Emission des angeregten Elektrons, auf dieses übergehen kann. Dadurch wird die detektierte Bindungsenergie dieses Elektrons gegenüber der des

Elektrons mit der antiparallelen Spinstellung im Photoemissionsspektrum um die Austauschaufspaltungsenergie verschoben. Diese Erklärung der Austauschaufspaltung, die auf einem Modell von Mizuta und Kotani [36] beruht, sieht die Ursache des Effektes also in der Wechselwirkung des ungepaarten Rumpfelektrons mit dem Valenzband und somit in einem Effekt, der auf dem Endzustand des Photoemissionsprozesses beruht. Rechnungen von Ebert [37] hingegen legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei nicht um einen Endzustands- sondern um einen Grundzustandseffekt handelt. So lieferten vollrelativistische Berechnungen der elektronischen Struktur, die keine Endzustands- sondern nur Grundzustands-Eigenschaften berücksichtigen, ebenfalls eine Austauschaufspaltung. Eine direkte experimentelle Trennung dieser beiden Modelle mit der Photoelektronen-Spektroskopie ist jedoch nicht möglich, da dort immer ein Rumpfniveau-Loch vorhanden ist und Anfangs- und Endzustand nicht getrennt voneinander beobachtet werden können. Einzig der Vergleich der gemessenen Spektren mit Rechnungen, denen entweder das eine oder das andere Modell zugrunde liegt, lassen eine Aussage zugunsten des einen oder anderen zu.

2.2.4 Auger-Zustände

Neben den direkt durch die Photoemission ausgelösten Elektronen werden bei XPS auch Zustände gemessen, die durch Auffüllen der entstandenen Rumpfniveau-Löcher zustande kommen. Es handelt sich dabei um die Auger-Zustände, die erstmals von P. Auger im Jahr 1925 entdeckt wurden [38]. Der Augerprozeß ist ein Mehrteilchenprozeß, an dem mindestens 2 Elektronen beteiligt sind und der in einer Zeitskala von etwa 10^{-14} Sekunden stattfindet. Dabei betrachtet man den ionisierten Zustand nach der Photoemission als Anfangszustand dieses Effektes. Das dadurch entstandene Rumpfloch wird nun von einem auf einer höheren Schale befindlichen Elektron aufgefüllt. Die so entstandene Energie wird strahlungsfrei auf ein anderes Elektron übergeben, welches dann die Probe verläßt und im XP-Spektrum detektiert wird. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist dabei unabhängig von der Energie des anregenden Lichtes. Eine Beschreibung dieser Übergänge erfolgt durch die Nennung der an diesem Prozeß beteiligten Elektronen. Als erstes wird die Schale des Rumpfloches, dann die des dieses Loch auffüllenden Elektrons und als drittes die Schale des in den Außenraum emittierten Elektrons genannt. So ist der in Abbildung 2.2.4 gezeigte Übergang ein KL_IL_{III} Zustand. Vernachlässigt man die als Folge der Locherzeugung auftretenden Relaxationen des Systems, dann kann man die kinetische Energie der Auger-Elektronen beschreiben

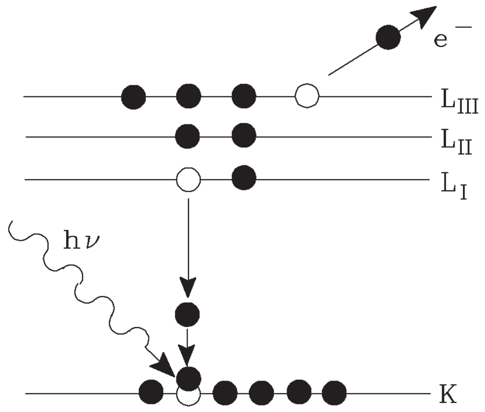


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Augerübergangs. Das Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron aus der L_1-Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird auf ein Elektron in der L_3-Schale übertragen, welches dann als Auger-Elektron emittiert wird [21].

als:

$$E(K, L_I, L_{III})_{Kin} \sim E(K) - E(L_I) - E(L_{III}) - e\phi. \tag{2.10}$$

Stammen die beiden Elektronen, zwischen denen die Energie strahlungsfrei übertragen wird, aus der gleichen Schale, so spricht man von einem Coster-Kronig-Übergang. Befindet sich auch das aufgefüllte Rumpfloch auf der gleichen Schale, wird es Super-Coster-Kronig-Übergang genannt. Diese speziellen Auger-Übergänge besitzen eine wesentlich kürzere Lebensdauer (10^{-15} bis 10^{-16} Sekunden) als normale Augerübergänge. Grund dafür ist die stärkere Überlappung der beteiligten Orbitale.

2.2.5 Linienform

Betrachtet man ein PE-Spektrum, so läßt es sich in zwei Teile, in ein primäres und ein sekundäres Spektrum unterteilen. Der primäre Teil, um den es in diesem Kapitel geht, entsteht direkt bei der Anregung eines Elektrons, der sekundäre Teil bildet infolge inelastischer Prozesse einen Untergrund. Im primären Teil des Spektrums befinden sich Zustände, die eindeutig den Elektronen zugeordnet werden können, die den Festkörper ohne zusätzliche Energieverluste verlassen haben. Diese Zustände besitzen, wenn es sich bei den untersuchten Materialien um Metalle handelt, zu höheren Bindungsenergien asymmetrische Verbreiterungen. Das liegt an der hohen Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau, die zu niederenergetischen Verlusten der Photoelektronen führt [39–45]. Die Breite der Zustände wird dabei von unterschiedlichen Faktoren bestimmt. Zum einen ergibt sich aufgrund der experimentellen Anordnung eine Verbreiterung der Zustände, die einerseits auf die energetische und spatiale Auflösung des Detektors und andererseits auf die Linienbreite der anregenden Strahlung zurückzuführen ist. Diese Verbreiterung der Zustände ist symmetrisch in der Energie und kann somit mit einer Gauss-Kurve simuliert werden. Zum anderen bestimmen Lebensdauereffekte die Linienbreite. So ergibt die Heisenbergsche Unschärferelation eine Beziehung zwischen der Lebensdauer eines Zustandes und dessen energetischer Schärfe: $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Das bedeutet: je kleiner die Linienbreite des detektierten Zustandes ist, desto größer ist die Lebensdauer des zugehörigen Rumpfloches; umgekehrt ergibt sich aus einem breiten Zustand eine wesentlich kürzere Lebensdauer des Lochzustandes. Wichtig ist bei dieser Betrachtung, daß man andere Verbreiterungen und deren Ursachen mit berücksichtigen oder sie definitiv ausschließen muß. So ergeben sich, sowohl aufgrund von Temperatureffekten als auch durch eine schlechte Ordnung der Kristalle Linienverbreiterungen [46–50]. Eine andere Möglichkeit sind im Spektrum nicht aufgelöste chemical shifts, die die Zustände breiter erscheinen lassen, als sie es aufgrund der Lebensdauer-Verbreiterung sind. Eine mathematische Beschreibung der Linienform ist mittels unterschiedlicher Kurvenformen möglich. Nach einer Theorie von DONIACH und ŠUNJIĆ lassen sich Emissionslinien von Metallen mittels der folgenden Linienform beschreiben [40, 51]:

$$I(E) \;=\; I_0 \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\epsilon^2+\gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + \theta(\epsilon)\right) \quad , \tag{2.11}$$

mit

$$\theta(\epsilon) \;=\; (1-\alpha)\tan^{-1}\left(\frac{\epsilon}{\gamma}\right) \quad . \tag{2.12}$$

Hierbei entspricht Γ der Gammafunktion, 2γ der Halbwertsbreite und α einem Maß für die Asymmetrie der Emissionslinie. Bei Halbleitern und Isolatoren ergibt sich eine Asymmetrie $\alpha = 0$, was die Linienform reduziert auf eine lebendsdauerverbreitete Lorentz-Funktion:

$$I(E) = \frac{I_0\gamma}{\epsilon^2+\gamma^2}. \tag{2.13}$$

Für einfache Metalle liegt der Asymmetriefaktor je nach Material im Bereich zwischen 0.1 und 0.25 [52].

2.2.6 Untergrund

Neben dem im vorigen Kapitel beschriebenen primären Teil der PE-Spektren ergibt sich, aufgrund von Verlusten der Primärelektronen, ein Untergrund im Spektrum, der auch sekundäres Spektrum genannt wird. Zur Bestimmung dieses Untergrundes stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Eine weit verbreitete Methode zur Berechnung dieses Untergrundes, die hauptsächlich im VB-Bereich und im UV-Bereich benutzt wird, ist der Shirley-Algorithmus. Grundlage dieser Berechnung ist die Annahme, daß der inelastische Teil des Spektrums proportional zum Integral aller Intensitäten mit höherer Energie ist, wobei die Verlustwahrscheinlichkeit über den ganzen Energiebereich als konstant angenommen wird [53]. Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des Untergrundes ist von Tougaard entwickelt und auch nach ihm benannt worden [54–57]. Danach berechnet sich das korrigierte Spektrum für einen homogenen Festkörper – also das eigentliche Primärelektronenspektrum $F(E)$ – aus dem gemessenen Spektrum $j(E)$ nach folgender Formel:

$$F(E) = j(E) - \lambda(E) \int_{E}^{\infty} K(E, E' - E) j(E) dE' \qquad (2.14)$$

Die Verlustfunktion $K(E, E' - E)$ – allgemein $K(E, T)$ – beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes $T = E' - E$ pro Wegstrecke für ein Elektron mit der Energie E. Das Problem dieser Methode besteht in der Bestimmung dieser Verlustfunktion. Es hat sich aber gezeigt, daß eine Näherung von $\lambda(E)K(E, T)$ mit folgender Funktion eine ganze Reihe von Materialien sehr gut beschreibt [58]:

$$\lambda(E)K(E, T) \sim A(T) = \frac{BT}{(C + T^2)^2}. \qquad (2.15)$$

B und C sind zwei Konstanten, die durch Anpassung experimenteller Daten von Ag-, Au-, Cu–Proben zu B = 2866 eV^2 und C = 1643 eV^2 bestimmt wurden. Der Parameter B bestimmt dabei das Maximum der Verlustfunktion und wird für jedes Spektrum so angepaßt, daß gemessenes Spektrum und Untergrund bei einer $\sim$ 50 eV höheren Bindungsenergie relativ zur Hauptlinie zusammenlaufen. Hierfür ist es notwendig, die einzelnen Spektren in einem ausreichend großen Energieintervall zu messen. Die von Tougaard vorgeschlagene und von ihm " universelle Verlustfunktion" genannte Funktion hat den Fehler, daß sie gerade nicht universell benutzbar ist, sondern nur für bestimmte Proben und Elemente eine gute Übereinstimmung liefert, wie z.B. bei den oben angeführten einfachen Elementen wie Au, Cu, Ag. Um auch bei den hier untersuchten Legierungen eine vernünftige Verlustfunktion zu bekommen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Mit Hilfe von EELS Messungen, der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie, ist es möglich, diese Funktion experimentell zu bestimmen. Diese Methode wurde schon bei anderen XPS-Messungen, z.B. an Gadolinium [59–62] mit Erfolg verwendet und führte zu wesentlich besseren Ergebnissen als andere verwendete Untergründe wie der Shirley-, der "klassische" Tougaard- oder ein exponentieller Untergrund.

2.3 XPS-Apparatur

Die XPS Messungen in dieser Arbeit wurden in Osnabrück an einem PHi5600ci-Spektrometer durchgeführt (siehe Bild 2.4). Es handelt sich dabei um ein kom-

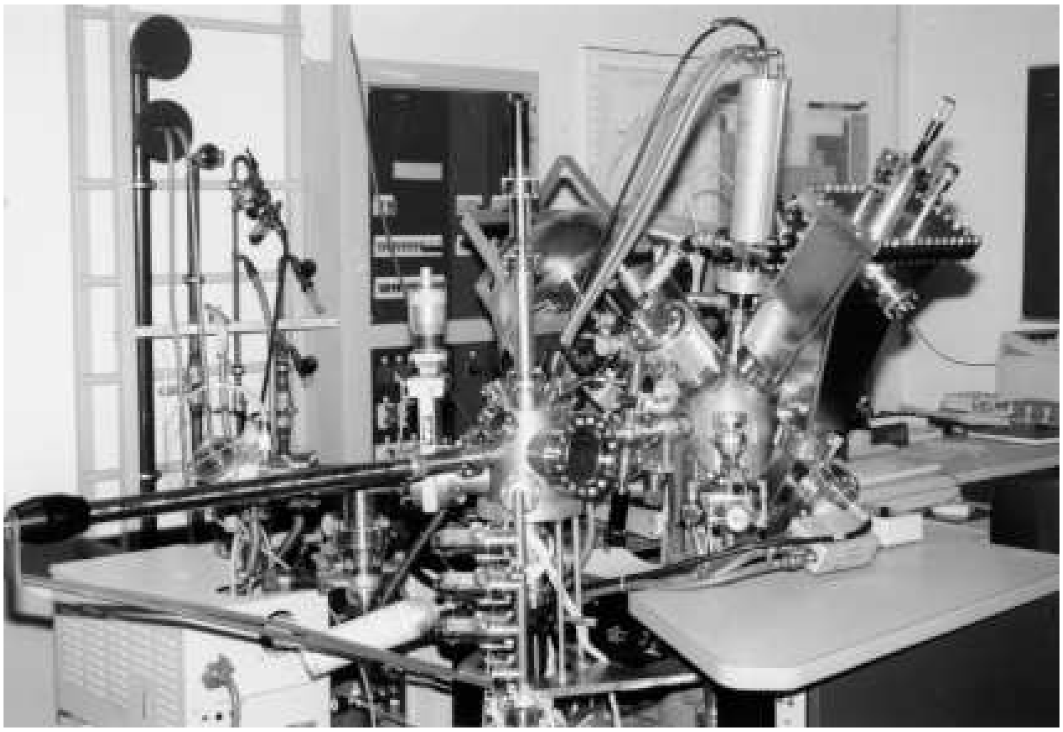


Abbildung 2.4: Foto des verwendeten PHI5600ci-Spektrometers.

merziell im Handel erhältliches Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer der Firma Perkin Elmer, das um ein zusätzliche Präparationskammer erweitert wurde. In Abbildung 2.5 ist eine schematische Darstellung dieser Apparatur zu sehen. Die wichtigsten Merkmale sollen hier kurz aufgezählt werden:

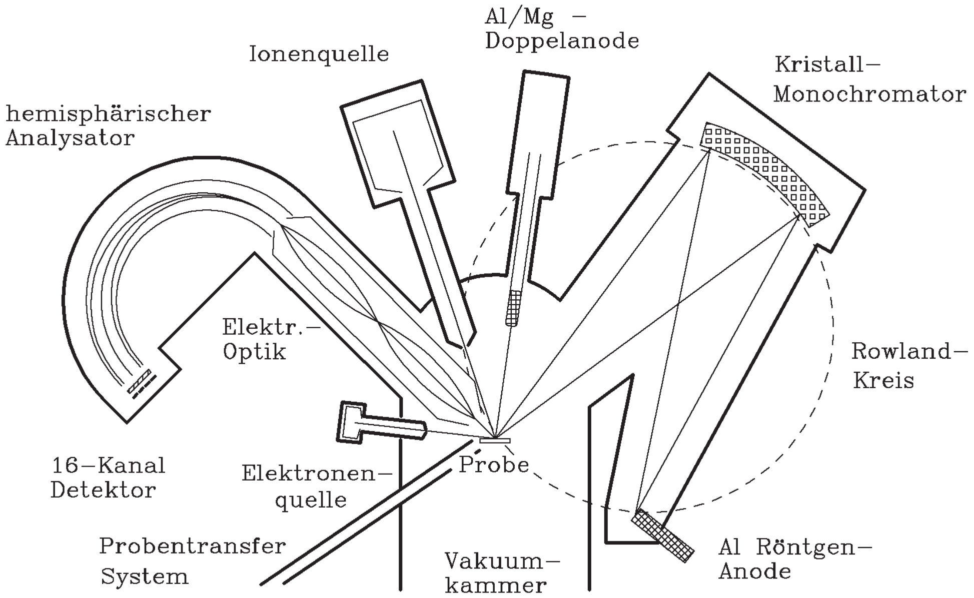


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des verwendeten PHI5600ci-Spektrometers [63], ohne Präparationskammer.

- Analysekammer

  Alle Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer durchgeführt. Die Kammer besteht aus einer Edelstahl-Legierung, die mit einer μ-Metall-Schicht zur Abschirmung äußerer Magnetfelder ummantelt ist. Der Basisdruck in der Analysekammer lag im Bereich von $3 \cdot 10^{-10}$ torr. Dieser Druck ist Voraussetzung dafür, daß eine gesäuberte Probenoberfläche während der gesamten Meßzeit, die im Bereich einiger Stunden liegen kann, nicht verschmutzt. Er wird erreicht durch eine Standardanordnung von Drehschieber-, Turbo-, Ionengetter- und Titan-Zerstäuberpumpen, wobei die Analysekammer während der Messungen zur Verminderung von Erschütterungen allein durch die Ionengetterpumpe gepumpt wird.

- Röntgenquellen

  Als Lichtquellen stehen an dieser Anlage eine unmonochromatisierte Mg, Al-Röntgendoppelanode und eine monochromatisierte Al-Röntgenanode zur

Verfügung. Die Doppelanode ist im magischen Winkel $\theta = 54.7°$ zum Analysator angebracht. Die charakteristischen Röntgenlinien sind die Mg K_α (1253.6 eV) und die Al K_α (1486.6 eV) Linien. Die Halbwertsbreite der unmonochromatisierten Strahlung liegt für die Al K_α-Strahlung bei 0.85 eV und für die Mg K_α-Strahlung bei 0.7 eV [64]. In einem Winkel von $\theta = 90°$ zum Analysator, dem Winkel, der zum maximalen Photostrom führt, befindet sich die monochromatisierte Al K_α-Anode. Über einen aus Quarz(100)-Kristallen bestehenden Monochromator wird der Röntgenstrahl sowohl monochromatisiert als auch auf die Probe fokussiert. Gleichzeitig wird die Halbwertsbreite des Strahls auf 0.3 eV reduziert. Das Grundprinzip dabei ist die Bragg-Reflexion der Strahlung am Kristallgitter des Quarzes, der zusammen mit der Röntgenquelle und der Probe auf einem Rowland-Kreis liegt (siehe Abb. 2.5).

- Analysator

  Haben die Elektronen die Probe verlassen, dann werden sie mit Hilfe eines elektrostatischen Linsensystems auf den Eingangsschlitz des Analysators abgebildet. Der Analysator, ein Spherical Capacitor Analyzer (SCA), Modell 10-360 SCA, besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln aus Metall, die durch einen μ-Metall-Schild gegen äußere Magnetfelder abgeschirmt sind. In diesem 180°-Analysator bewegen sich die Elektronen auf Ellipsenbahnen und werden am Ausgang von einem Detektor registriert. Der Analysator kann in zwei Moden betrieben werden. Bei XPS-Messungen wird der FAT Modus (Fixed Analyser Transmission) verwendet, bei dem die Elektronen vor Eintritt in den Kugelkondensator auf eine feste Paßenergie E_p beschleunigt, bzw. abgebremst werden. Es können nur Elektronen mit der Energie $E_p \pm \Delta E$ den Analysator passieren, wobei die Energieauflösung ΔE im gesamten Meßbereich konstant bleibt [5]. Die Energieauflösung des verwendeten Analysators beträgt 1.5 Prozent der Paßenergie, die bei hochauflösenden Messungen bei 11.75 eV lag. Die laterale Auflösung des Detektionssystems kann mit Hilfe der Linseneinstellungen auf 4 Größen eingestellt werden (150μm, 400μm, 800μm Durchmesser und 3×10 mm Fläche), je nachdem wie groß der zu untersuchende Bereich ist. Zur Detektion der Elektronen steht ein MCD (Multi Channel Detector) 16-Kanal-Detektor zur Verfügung, der mit MCP´s (Micro-Channel-Plates) arbeitet. Durch die gleichzeitige Erfassung mehrerer Energie-Kanäle wird die Meßzeit pro Messung deutlich verringert.

[5] Der zweite Modus, der FRR Modus (Fixed Retard Ratio), wird hauptsächlich bei Auger-Messungen eingesetzt und zeichnet sich dadurch aus, daß das Verhältnis $\Delta E/E$ während der Messung konstant ist.

- Elektronenkanone

  Zur Messung der Verlustfunktion, mit deren Hilfe man den Untergrund eines XPS-Spektrums nach dem Tougaard-Mechanismus berechnen kann (siehe 2.2.6), werden Elektronen einer bestimmten Energie auf die Probe beschleunigt und, nach Wechselwirkung mit ihr, detektiert. Dazu steht an der PHI5600ci eine Elektronenkanone zur Verfügung. Mit dieser Elektronenkanone kann man einen Elektronenstrahl mit einer beliebigen kinetischen Energie zwischen 50 eV und 10000 eV erzeugen. Die dabei erzielbare Halbwertsbreite der Elektronen liegt aufgrund eines fehlenden Monochromators bei $\Delta E = 0.25$ eV. Je nach Fokussierung werden dabei Probenströme von 5 nA - 8 nA erreicht.

- Ionenquelle und Neutralisator

  Zur Herstellung einer sauberen Oberfläche ist die Apparatur mit zwei unterschiedlichen Systemen ausgestattet. Einerseits ist es möglich die Probenoberfläche durch Beschuß mit Edelgas-Ionen zu reinigen (sputtern), indem man die oberen Atomschichten abträgt. Andererseits besteht in der Präparationskammer die Möglichkeit, die Probe mit einer Spaltzange im Vakuum zu brechen (siehe nächsten Abschnitt). Zum Sputtern steht eine differentiell gepumpte, auf einer Fläche von 10×10 mm^2 rasterbare Ionenquelle zur Verfügung. Der Fokus beträgt ~ 100 μm. Die Beschleunigungsspannung läßt sich bis maximal 4.5 kV variieren, wobei Ionenströme bis zu 3 μA erzielt werden können. Die Ionenquelle befindet sich unter 45° zur Probennormalen und zum Analysator.
  Zur Aufladungskompensation bei elektrisch schlecht leitenden Proben, wie z.B. Halbleitern und Isolatoren, befindet sich ein Neutralisator im Rezipienten. Hiermit läßt sich die Aufladung der Probe durch einen variablen Elektronenstrom von maximal 25 μA und einer variablen Spannung zwischen 0 V - 10 V kompensieren. Dieser Neutralisator wurde nur einmal verwendet, da es sich bei den hier untersuchten Proben nicht um Isolatoren handelt und somit keine Aufladungen der Proben auftrat. Nur bei einem Versuch der Probenbefestigung mit Hilfe eines nicht leitenden Klebers traten Aufladungseffekte auf, die mit dem Neutralisator behoben wurden. Als Folge dieser Ladungskompensation traten aber starke Verschmierungen und Verbreiterungen der Zustände auf, so daß bei späteren Messungen auf diese Art der Probenbefestigung verzichtet wurde.

- Präparationskammer

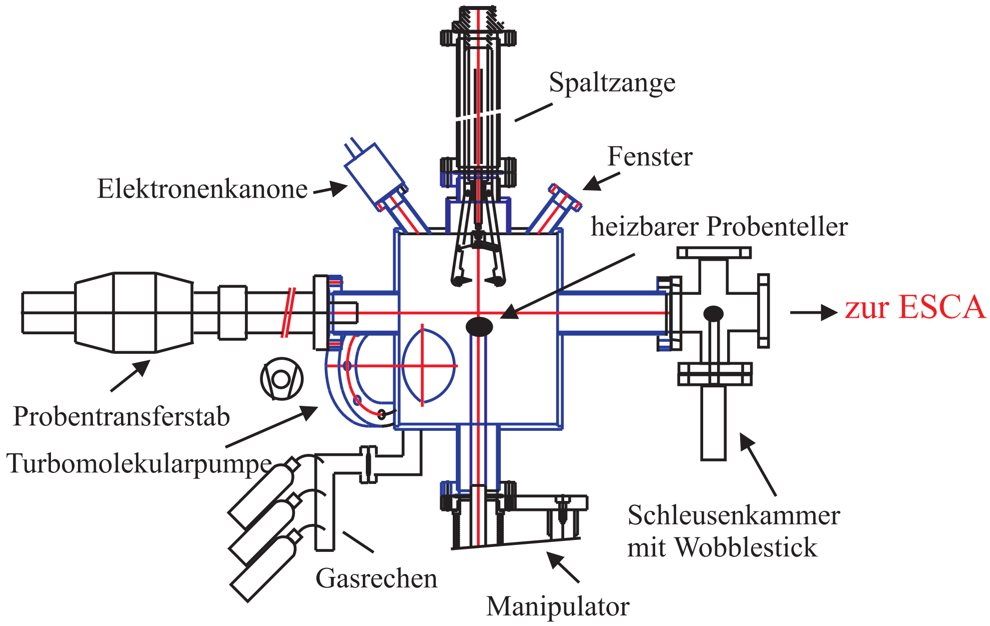


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Präparationskammer, um die das PHI5600ci-Spektrometer erweitert wurde. In dieser Kammer wurden die Proben unter Vakuum mit einer Spaltzange gebrochen [65].

In Abbildung 2.6 ist eine schematische Darstellung der verwendeten Präparationskammer zu sehen. Aus zwei Gründen wurde das ESCA-System mit dieser Präparationskammer versehen. Erstens, damit die Möglichkeit besteht, die Probe im Vakuum zu Heizen und mit verschiedenen Molekülen zu begasen ohne den Druck in der Hauptkammer zu verschlechtern, und zweitens, um eine Möglichkeit zu haben, die eingeschleusten Proben unter UHV-Bedingungen zu brechen. Das geschieht mit einer in der FMW (Feinmechanische Werkstatt) der Universität Osnabrück hergestellten Spaltzange (siehe 2.6). Desweiteren wurde über diese Präparationskammer der Probentransfer durchgeführt, der einen relativ schnellen Probenwechsel (ca. 1 Stunde) ermöglichte. Zusätzlich ist die Kammer mit einer weiteren Elektronenkanone ausgestattet, die in dieser Arbeit aber nicht benutzt wurde.

2.4 Röntgen-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen sowohl der Röntgenemissions-(Röntgenemissions-Spektroskopie im harten Röntgenlichtbereich (XES) und der SXE (Soft-X-Ray-Emission-Spectroscopy)) als auch der Röntgenabsorptions-Spektroskopie (XAS) dargestellt. Anders als bei der PES wird bei den hier vorgestellten Methoden hauptsächlich Licht detektiert. Der grundlegende Prozeß, der bei Röntgenemissions-Messungen untersucht wird, ist das Wiederauffüllen eines Elektronen-Lochs im kernnahen Bereich. Die Erzeugung dieses angeregten Zustands, der in der XE-Spektroskopie oft als Anfangszustand angenommen wird, erfolgt dabei durch Elektronen oder Photonen. Zum Auffüllen dieses Zustands gibt es unterschiedliche Wege. Zum einen kann das Rumpfloch durch einen Augerübergang und zum anderen durch Fluoreszenz-Abregung besetzt werden, wobei der Augerkanal häufig noch unterteilt wird in einfache Augerübergänge und in Coster-Kronig-Übergänge (siehe auch 2.2.4). Die möglichen Zerfallskanäle sind in Abb. 2.7 am Beispiel eines 3d Elements dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung sind die Abregungs-Kanäle des L_3-Zustands, links Auger rechts Fluoreszenz, im unteren analog die des L_2-Zustands zu sehen. Der L_3-Fluoreszenz-Kanal ist in zwei Kanäle unterteilt, dem L_α-Übergang ($3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$) und dem L_l-Übergang (3s $\rightarrow$ 2p)[6]. Ähnliches gilt beim $2p_{1/2}$-Zustand, aus dem das L_β-Spektrum ($3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$) und das wesentlich intensitätsschwächere L_η-Spektrum (3s $\rightarrow 2p_{1/2}$) folgt. Das L_β-Spektrum ist im Gegensatz zum L_α-Übergang von schwächerer Intensität, nicht nur aufgrund der geringeren Anzahl der beteiligten Rumpf-Elektronen, sondern auch wegen zusätzlich auftretender sehr schneller Coster-Kronig-Prozesse. Das hieraus entstehende L_3-Loch wird dann über die im oberen Teil des Bildes gezeigten Kanäle gefüllt, wobei jedoch zusätzlich ein Loch im Valenzband existiert.

2.4.1 Röntgen-Emissions-Spektroskopie im harten Röntgenlicht-Bereich (XES)

XES Messungen mit Anregungen im höheren Energiebereich haben als ein ausgezeichnetes Ziel, die partiellen Zustandsdichten der besetzten Zustände im Valenzband zu messen [67]. Das geschieht durch Detektion von emittierter Röntgenstrahlung einer ionisierten Probe. Die Ionisation kann sowohl durch Anregung mit Licht, als auch durch Anregung mit einem Elektronenstrahl erfolgen und liegt energetisch weit über der Absorptionskante der gemessenen Übergänge, typischerweise im Be-

[6] Der 4s $\rightarrow$ 2p-Übergang wird aufgrund seiner geringen Intensität vernachlässigt.

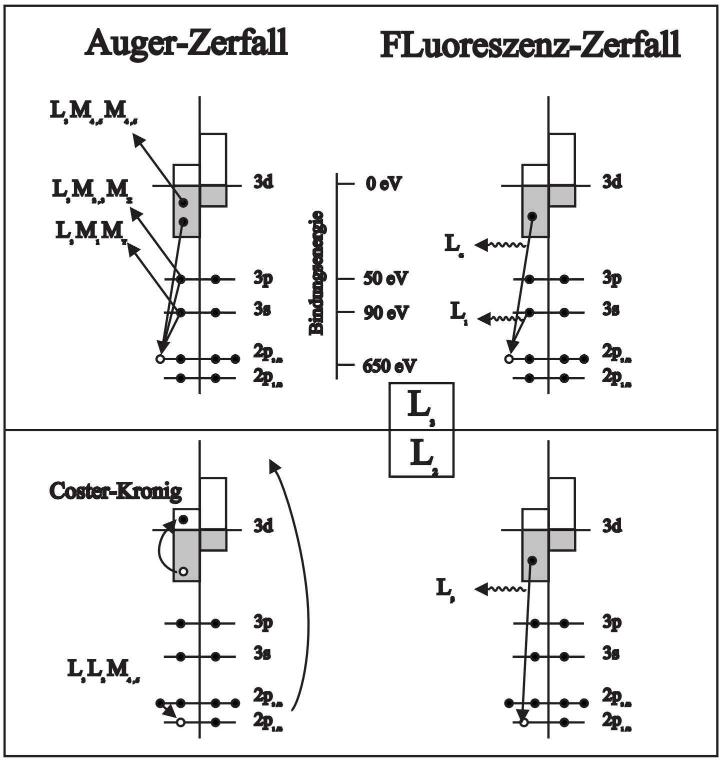


Abbildung 2.7: Zerfallskanäle der 2p-Löcher nach L_2 und L_3 Anregungen. Oben: Zerfall des $2p_{3/2}$-Lochs. Unten: Zerfall des $2p_{1/2}$-Lochs. Links: Auger-Kanal. Rechts: Fluoreszenz-Kanal [66].

reich 1 keV - 10 keV. Unter Berücksichtigung der optischen Dipol-Auswahlregeln wird das so erzeugte Rumpfniveau-Loch durch ein Elektron unter Aussendung von Lichquanten aufgefüllt, oder aber durch einen Augerprozeß besetzt. Die Wahrscheinlichkeit der Augerabregung im Zusammenhang mit der Ordnungszahl ist in Abb. 2.8 zu sehen. Die magnetischen Auswahlregeln sind um zwei Größenordnungen kleiner und somit nicht entscheidend. Die Notation der Übergänge ist wie folgt: Durch die Schale des anfänglichen Lochs erfolgt die erste Einteilung in Serien wie K, L, M, N etc.. Dieser Buchstabe wird dann mit einem griechischen Index versehen, der die Linien innerhalb dieser Serie bezeichnet. Schließlich wird die Feinstruktur dieser Linien durch eine weitere Zahl im Index beschrieben. So beschreibt z. B. der Übergang L_α den Übergang von $2p_{3/2} - 3d_{3/2,5/2}$ und L_β den Übergang $2p_{1/2} - 3d_{3/2}$. Ein Bild möglicher Übergänge und deren Notation ist in Abbildung 2.9 zu sehen.

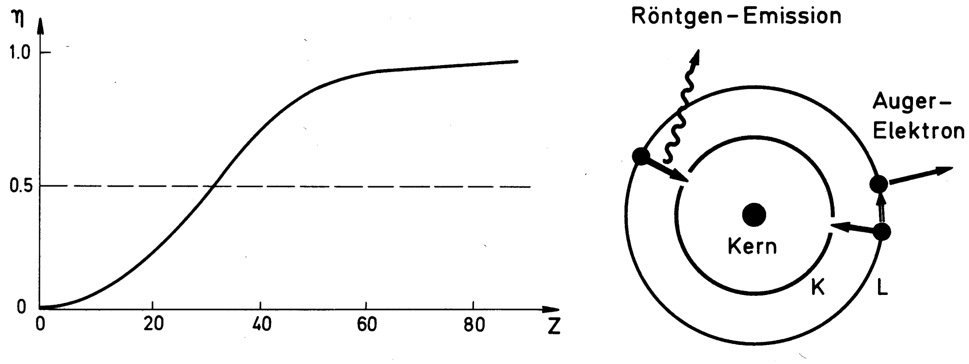


Abbildung 2.8: Auger-Koeffizient als Funktion der Ordnungszahl im Vergleich zum Konkurrenzprozeß der Fluoreszenz, schematisch [19].

2.4.2 XES-Apparatur

In Abbildung 2.10 ist die schematische Darstellung einer XES-Apparatur zu sehen. Sie stimmt im wesentlichen mit der Apparatur, die in dieser Arbeit benutzt wurde, überein. Die Messungen für diese Arbeit sind an einem RSM-500 Spektrometer in Ekaterinburg, Rußland, durchgeführt worden. Dieses Instrument ist mit einem Gitter mit 600 Linien mm^{-1} und dem Radius R = 6m ausgestattet. Zur Aufnahme der verschiedenen Wellenlängen wird der Winkel θ variiert und die Intensitäten werden mit Hilfe von Szintilationsdetektoren gemessen. Die Röntgenemission der Probe wird durch die Anregung mit einer Elektronenkanone erreicht; die Beschleunigungsspannung der Elektronen lag bei 4.5 keV. Die Probe wurde auf eine wassergekühlte Kupferanode aufgebracht, der Anodenstrom lag bei 0.6 mA bis 0.7 mA. Die Wellenlängen-Analyse der emittierten Strahlung erfolgt über einen geeigneten Kristall unter Ausnutzung der Bragg-Beziehung

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \tag{2.16}$$

mit θ = Einfallswinkel, d = Gitterabstand des Kristalls, n = Ordnung und λ = Wellenlänge des Lichtes. Die Energieauflösung der Messungen betrug 0.7 eV. Der Basisdruck lag im Bereich von 10^{-6} mbar, was aufgrund der geringeren Oberflächensensitivität dieser Meßmethode, folgend aus der größeren Austrittstiefe der detektierten Strahlung, ausreichend ist. Alle Messungen wurden von Y. Yarmoshenko und M. Yablonskikh durchgeführt; die Messungen an einem NiMnSb(110) Einkristall entstanden während eines Gastaufenthaltes am Institut für Metall-Physik, Russische Akademie der Forschung in Ekaterinburg im September 1998. Publi-

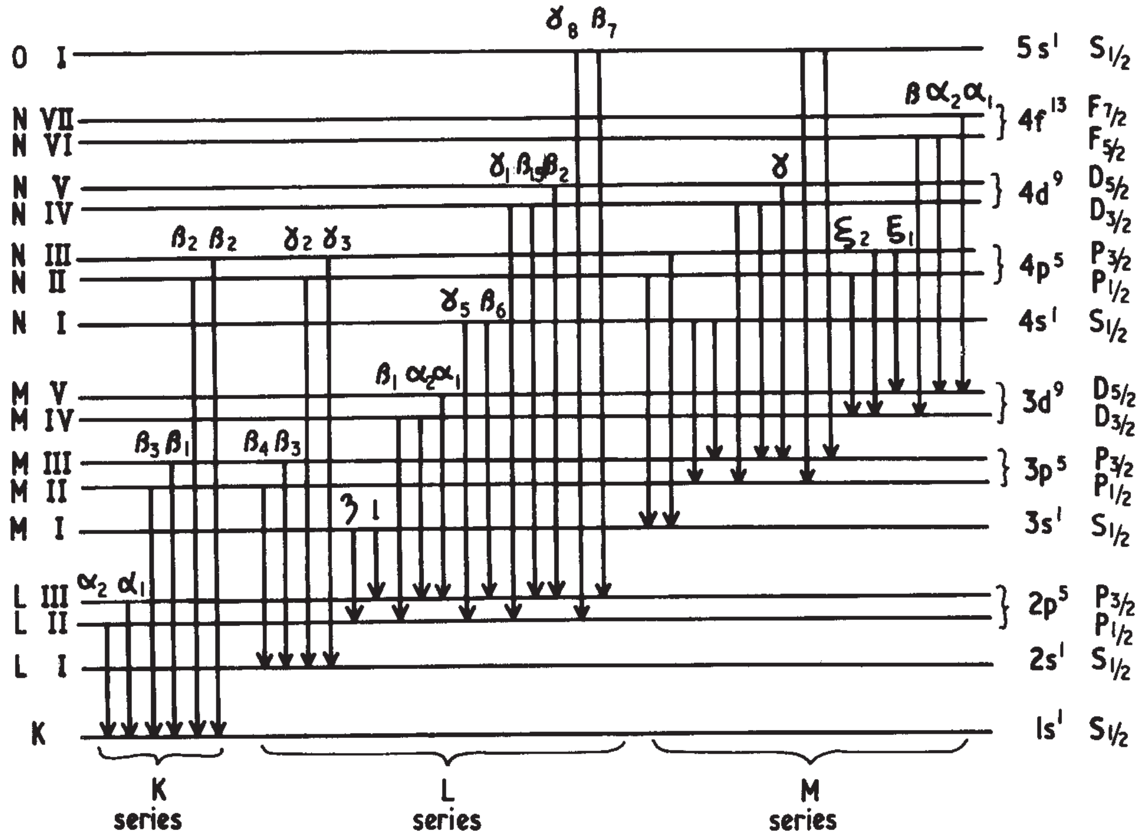


Abbildung 2.9: Mögliche Übergänge, die in einem XE-Spektrum auftreten können [67].

ziert sind diese Ergebnisse in [68].

2.4.3 Röntgen-Emissions-Spektroskopie im weichen Röntgenlicht-Bereich (SXE)

Bei der Röntgen-Emissions-Spektroskopie im weichen Röntgenlicht-Bereich, die nach seiner englischen Bezeichnung auch SXE (Soft-X-Ray-Emission) genannt wird, befindet sich die Energie des anregenden Lichtes in der Nähe der gemessenen Absorptionskante. Dadurch treten zusätzlich zu den in XES auftretenden Effekten noch Satelliten, naheliegende Rumpfniveau-Übergänge und resonante Effekte auf, die einerseits zwar einen Informationsgewinn bedeuten, andererseits jedoch sehr

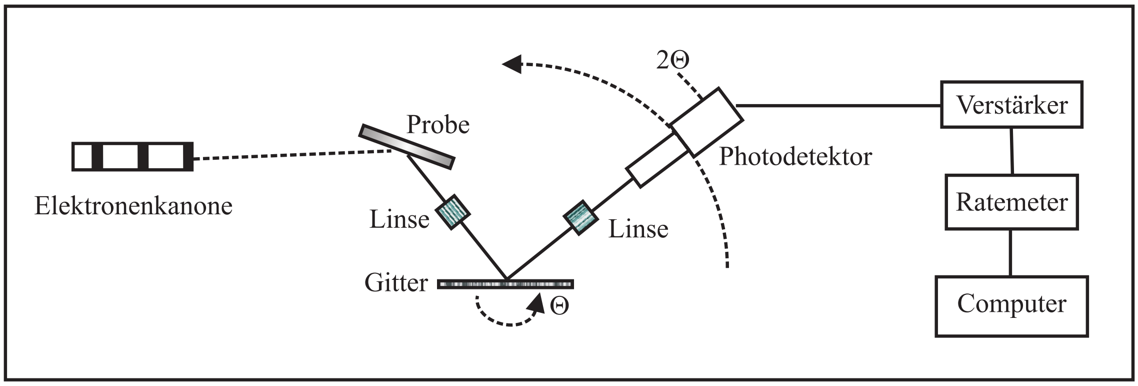


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines XE-Spektrometers.

schwer zu deuten sind [69]. SXE ist trotz dieser Schwierigkeiten in den letzten Jahren vielfach sowohl bei Molekülen als auch bei Festkörpern angewandt worden. Dieses liegt hauptsächlich darin begründet, daß mit Synchrotrons der 2. und 3. Generation Lichtquellen zur Verfügung stehen, die eine energieaufgelöste Anregung möglich machen [70]. So besitzen sie die nötige Intensität, um auch bei den geringen Fluoreszenz-Raten von teilweise 0.1% (im Gegensatz zu Auger und Coster-Kronig-Übergängen, die die restlichen 99.9% des Lochzerfalls ausmachen), genügend hohe Zählraten zu erzielen. Weitere Vorteile der Synchrotronanregung im Gegensatz zur Elektronenanregung sind

- die große Eindringtiefe, die die Messungen unempfindlicher gegenüber Oberflächen-Effekten macht,
- die geringere Zerstörung der Probe bei der Einstrahlung, die z. B. bei organischen Molekülen zum Vorteil wird,
- der höhere Grad der Anregungsenergie-Selektion, da bei der Elektronenanregung die Elektronen inelastisch gestreut werden können und somit eine Vielzahl von Anregungsenergien angeboten werden und
- die definierte Polarisation der anregenden Strahlung, die entweder zirkular oder linear sein kann.

Zur theoretischen Beschreibung der SXE-Spektren wird, wie auch bei der Photoelektronen-Spektroskopie, auf Fermis Goldene Regel zurückgegriffen. Man unterscheidet dabei zwei unterschiedliche Modelle: Im Zweistufenmodell werden der anregende Prozeß, das Herausschlagen eines Rumpfelektrons, und das darauffolgende Wiederauffüllen des so entstandenen Loches, als zwei voneinander unabhängige Prozesse aufgefaßt, die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Es kann also sowohl der Anregungs- als auch der Emissionsprozeß separat mit Fermis Goldener Regel berechnet werden, indem die entsprechenden Anfangs- und Endzustände des Prozesses angenommen werden[7]. Das daraus entstehende SXE-Spektrum ergibt sich dann aus Multiplikation der beiden Übergangswahrscheinlichkeiten; gibt es zusätzlich noch verschiedene angeregte Zustände, so werden deren Wahrscheinlichkeiten addiert. Dieses Modell findet oft Anwendung, wenn es sich bei den Messungen nicht um resonante Anregungen handelt oder Anregungen mit nicht monochromatisierter Strahlung vorhanden sind. Kommt man jedoch in den Bereich der resonanten Anregung, so gibt es unterschiedliche, nahe zusammenliegende Zustände, die nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können, da sie interferieren. Zusätzlich hängen deren Intensitäten von der Anregungsenergie ab. Zur theoretischen Beschreibung eines solchen Systems werden Anregung und Emission nicht getrennt voneinander, sondern als ein Prozeß betrachtet. Daher wird dieses Modell auch Einstufenmodell genannt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden in diesem Modell durch die Kramers-Heisenberg-Gleichung für den nichtresonanten Fall und durch die modifizierte Kramers-Heisenberg-Formel im resonanten Fall beschrieben. In dieser Arbeit soll nicht weiter auf diese theoretischen Modelle eingegangen werden, da für die hier untersuchten Materialien keine entsprechenden Rechnungen zur Verfügung standen. Zur Herleitung dieser Gleichungen und für weitere Informationen, siehe z. B. [71, 72].

2.4.4 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)

Ziel der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist, den Absorptionskoeffizienten $\mu(\omega)$ oder den dazu proportionalen Absorptions-Wirkungsquerschnitt (AWQ) zu messen. Das bedeutet, daß man die Wahrscheinlichkeit der Absorption, die ein Röntgenphoton einer bestimmten Energie $h\nu$ besitzt, bestimmt.

Die Anzahl der Rumpfniveau-Löcher N, die in einer Tiefe z der Probe erzeugt werden, ist gegeben durch:

$$dN \propto \mu(\theta, \omega) e^{-\mu(\theta,\omega) z} dz. \tag{2.17}$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen Lichteinfall und Probenoberfläche. Diese Gleichung sagt aus, daß die Anzahl der produzierten Löcher in einer bestimmten Pro-

[7]Der Hamiltonoperator ist dabei der gleiche wie in 2.4, bzw. bei Anwendung der Dipol-Näherung wie in 2.5.

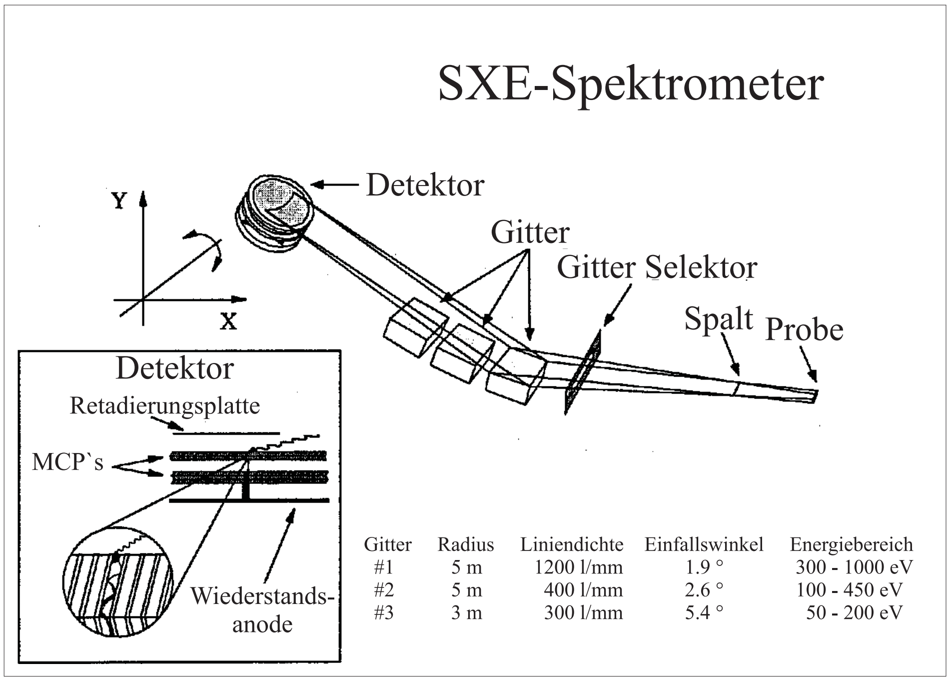
bentiefe proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Aufgrund dieser Aussage und zwei weiterer Annahmen ist es möglich, durch Messung der Zerfallsprodukte, entweder der Fluoreszenz-Photonen oder sekundärer Elektronen, den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen. Die zusätzlichen Annahmen sind einerseits, daß man die Anzahl der Zerfallsprozesse als proportional zur Anzahl der existierenden Rumpfniveau-Löcher ansieht und andererseits, daß die Dicke der Schicht, die das gemessene Signal liefert, klein ist, im Vergleich zur Absorptionslänge. Im Falle dünner Proben wird häufig die Absorption gemessen, indem die Intensität des einfallenden und des transmittierten Lichtes energieabhängig detektiert wird. Bei dickeren Proben ist dies oft nicht mehr möglich. Dort wird das charakteristische fluoreszierende Licht oder die sekundären Elektronen gemessen. Aufgrund der englischen Namen werden diese beiden Meßmethoden auch als TFL (Total Fluorescence Yield) bzw. als TEY (Total Electron Yield) Modus bezeichnet. In dieser Arbeit wurden, aufgrund von experimentellen Gegebenheiten, beide Moden gemessen. Diese Ergebnisse liefern Informationen über die partiellen unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus. Desweiteren wurden diese Messungen mit zirkular polarisiertem Synchrotronlicht und einer magnetisierten Probe ausgeführt, was zu zusätzlichen Effekten, wie dem MCD (Magnetic Circular Dichroism) führt [73–83]. Mit diesen Messungen läßt sich das magnetische Moment der Probe, separiert nach Spin- und Bahn-Anteil, direkt bestimmen.

2.4.5 SXE-Apparatur

In Abbildung 2.11 ist eine schematische Darstellung der wichtigsten Elemente der SXE-Apparatur zu sehen. Das Bild ist einer Doktorarbeit aus der Arbeitsgruppe Prof. Nordgrens in Uppsala, Schweden, entnommen [72]. Die in dieser Arbeit vorgestellten XAS und SXE Messungen sind in Zusammenarbeit mit dieser Gruppe und der Gruppe aus Ekaterinburg, in Grenoble am ESRF[8] entstanden. Der Umstand, daß der Abregungskanal der Fluoreszenz im Gegensatz zu Augerprozessen sehr klein ist und somit nur sehr geringe Intensitäten bei den SXE Messungen auftreten, erfordert einige Besonderheiten im experimentellen Aufbau, die hier kurz beschrieben werden.

Der Grundaufbau der Meßapparatur besteht in einem Spalt, der das von der Probe emittierte Licht auf ein lichtbrechendes Element fokussiert, dem lichtbrechenden Element und einem Photodetektor. Alle Komponenten sind auf dem Rowland Kreis positioniert, um höhere Intensitäten zu erlangen. Der spezielle Aufbau des

[8] European Synchrotron Radiation Facility



Gitter	Radius	Liniendichte	Einfallswinkel	Energiebereich
#1	5 m	1200 l/mm	1.9 °	300 - 1000 eV
#2	5 m	400 l/mm	2.6 °	100 - 450 eV
#3	3 m	300 l/mm	5.4 °	50 - 200 eV

Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der wichtigsten Elemente der SXE-Apparatur, mit der in Grenoble gemessen wurde.

Spalts wird in Abb. 2.12 gezeigt. Dabei wurde beachtet, daß die Änderung der Größe des Spalts symmetrisch zu einem Punkt auf dem Rowland Kreis erfolgen muß, was mit einer Lineardurchführung und dem in Bild 2.12 entsprechenden mechanischen Aufbau realisiert wurde. Neben der spatialen Auflösung des Detektors und den Eigenschaften des Gitters, bestimmt hauptsächlich die Größe des Spalts die energetische Auflösung der Messungen. Bei unseren Messungen lag die Spaltbreite im Bereich von 10 μm bis 30 μm. In Bild 2.12 sind oben rechts zwei unterschiedliche Spalte gezeigt. Es wurde der linke von beiden benutzt; der rechte Spalt ist für helizitätsauflösende Messungen konzipiert und besitzt einen Spiegel als untere Kante, der durch Spiegelung des Lichtes die Polarisation auflöst.

Als lichtbrechendes Element werden fokussierende, sphärische Gitter eingesetzt, da diese es durch die Dispersion der einfallenden Strahlung erlauben, gleichzeitig unterschiedliche Energiebereiche zu messen. Um einen möglichst großen energetischen Bereich abzudecken, werden 3 Gitter mit unterschiedlicher Liniendichte und

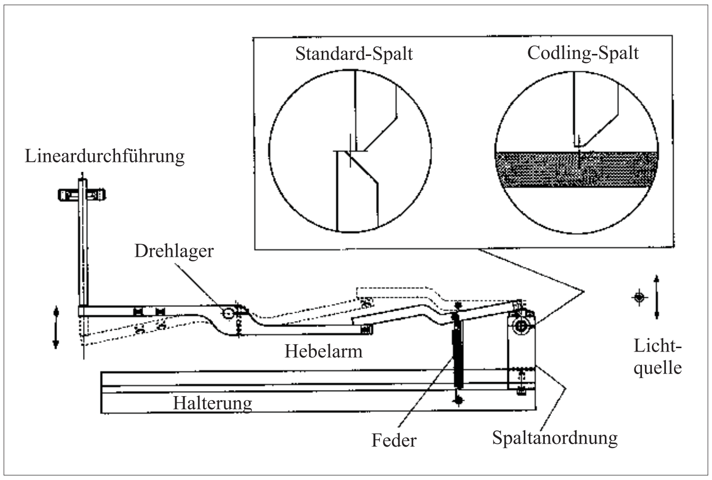


Abbildung 2.12: Aufbau des Spalts der SXE-Apparatur, der das Licht auf das Gitter fokussiert.

unterschiedlichen Radien eingesetzt. Diese arbeiten mit unterschiedlichen Einfallswinkeln und werden über einen verstellbaren horizontalen Spalt (Gitter-Selektor) angewählt. In Abbildung 2.11 sind die unterschiedlichen Daten der einzelnen Gitter aufgelistet. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde in 2. Ordnung mit dem 1200 Linien/mm Gitter gemessen. Zur Detektion der Photonen wird ein zweidimensionaler MCP (Multi Channel Plate)-Detektor benutzt. Dieser ist mit 3 Freiheitsgraden (2 Translationen und 1 Rotation) ausgestattet, um je nach benutztem Gitter richtig auf dem Rowland Kreis positioniert werden zu können. Er besteht aus 3-5 MCP's, wovon das erste MCP zur Erhöhung der Effektivität mit einer 3000 Å dicken CsI-Schicht bedampft ist[9]. Zusätzlich sorgt eine Retadierungsplatte oberhalb des äußersten MCP für eine höhere Elektronenausbeute. Die Elektronen werden dann mit Hilfe einer Widerstandsanoden-Schaltung ausgelesen (siehe Inlet in Abb. 2.11). Die Gesamtauflösung der Messungen lag je nach Wahl der Spaltgröße und der Größe des Eintrittsspalts der Synchrotronstrahlung bei 0.8 eV bis 3 eV. Eine bessere Auflösung konnte aufgrund sehr geringer Zählraten (3 - 8 Counts pro Sekunde) nicht erzielt werden. Zur Aufnahme der XAS-Messungen standen noch ein Channeltron und mehrere Gitter in der Beamline zur Messung des Photonenstroms zur Verfügung. Desweiteren konnte für MCD Messungen ein Permanentmagnet (NdFeB, H = 0.2 T) hinter der Probe positioniert werden, so daß diese (anti)parallel zum einfallenden Licht magnetisiert wurde. Die Messun-

[9]Dadurch wird die Anzahl der ausgeschlagenen Elektronen pro Photon erheblich gesteigert.

gen fanden an der ID12B, der "Dragon Beamline for Polarisation Dependent Soft X-Ray Spectroscopy" statt. Dieses Strahlrohr ist im Moment die stärkste Quelle für zirkular polarisierte Strahlung am ESRF in Grenoble und wird hauptsächlich zur Untersuchung von magnetischen Oberflächen, dünnen Filmen und kleinen Partikeln benutzt. Eine schematische Darstellung der Beamline ist in Abbildung 2.13 zu sehen. Einige Charakteristika seien hier nur kurz erwähnt, weitere Details sind in [84] zu finden. Es handelt sich um einen Undulator mit einer Magnetperiode von 85 mm. Der zur Verfügung stehende Energiebereich liegt zwischen 500 eV und 1600 eV. Bei einem Polarisationsgrad von 80% − 90% [85] wird abhängig von der Auflösung ein Photonenflux von etwa $10^{10} - 10^{12}$ ph/s/100mA auf der Probe erreicht. Die Probenpräparation für diese Messungen wurde durch Feilen der Pro-

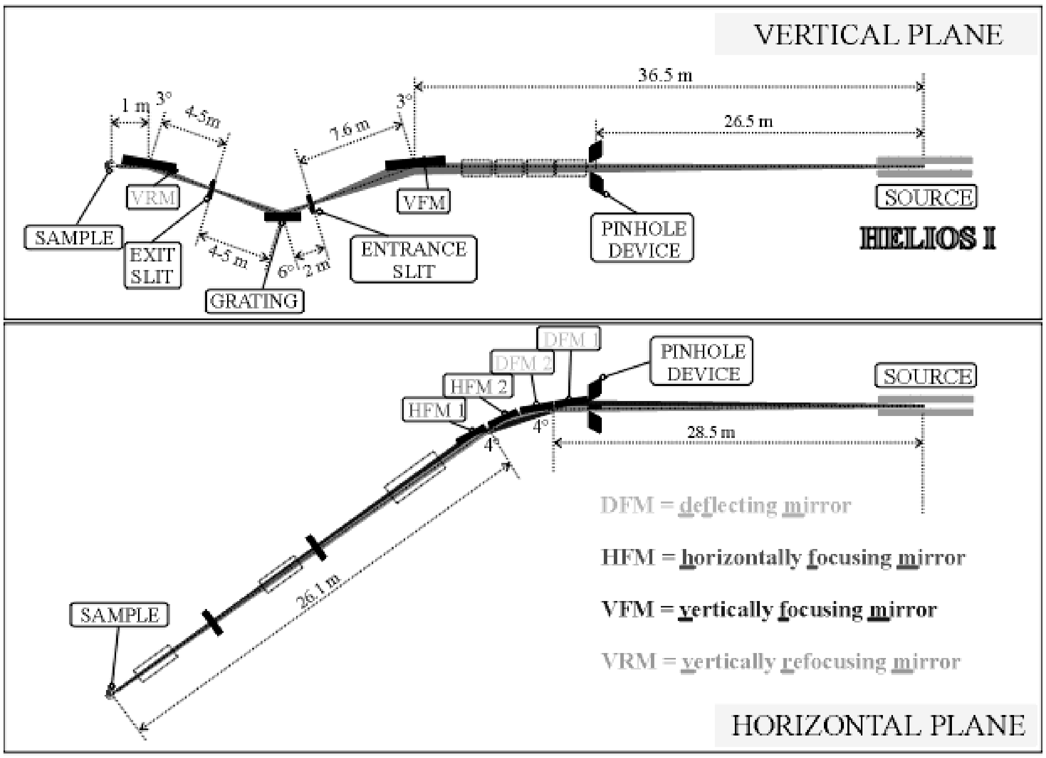


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau des ESRF-Strahlrohres ID12B, an dem in Grenoble die SXE und XAS Messungen stattfanden.

be mit einer Diamantfeile durchgeführt. Dazu stand in der Schleusenkammer eine Diamantfeile zur Verfügung, mit der man mittels eines Wobble-Sticks die Probe feilen und somit eine saubere Oberfläche herstellen konnte. Daß dabei die oberflächennahen Schichten stark gestört wurden, ist wegen der großen Eintritts- bzw. Austrittstiefe der Photonen bei dieser Meßmethode nicht so entscheidend.

2.5 Magnetischer Dichroismus (MD)

Es ist seit langem eine bekannte Tatsache, daß es Wechselwirkungen zwischen dem Magnetfeld einer Probe und elektromagnetischer Strahlung gibt. So entdeckte schon Zeeman [86] durch magnetische Felder induzierte Polarisationsphänomene im sichtbaren Bereich des Lichtes, die jedoch eher zur Atomphysik gezählt werden. Doch auch in der Festkörperphysik sind magnetisch induzierte Lichteffekte bekannt, wie z.B. der Faraday oder der Kerr-Effekt oder der magnetische Dichroismus. Im Röntgenbereich wurden diese Effekte jedoch lange nicht betrachtet, da der komplexe Brechungsindex annähernd den Wert 1 hat und somit die Polarisationseffekte sehr klein sind. Nur wenn die Photonenenergie in der Nähe einer Absorptionskante liegt, sind diese Effekte deutlicher zu erkennen. Der Effekt des magnetischen Dichroismus wurde 1975 von Erskin und Stern [87] für zirkular polarisiertes Röntgenlicht für das magnetooptische Absorptionsspektrum der Ni M_{23}-Kante vorhergesagt. Die ersten experimentellen Messungen fanden durch Schütz et al. [83] und van der Laan et al. [73] Mitte der achtziger Jahre statt. Insgesamt gibt es mehrere unterschiedliche Arten des magnetischen Dichroismus, die zwar alle auf der Wechselwirkung von Licht und magnetischem Feld beruhen, sich aber in der Art der Strahlung oder der detektierten Teilchen unterscheiden. So gibt es als erste Einteilung den Unterschied von MCD (Magnetic Circular Dichroism) und MLD (Magnetic Linear Dichroism). Desweiteren tritt dieser Effekt winkelabhängig auf (MDAD, Magnetic Dichroism in Angular Distribution) und kann sowohl in der Photoelektronen-Spektroskopie im XPS- und UPS-Bereich als auch in der Röntgen-Absorptions- und Röntgen-Emissions-Spektroskopie auftreten. In dieser Arbeit werden MCD Messungen der letztgenannten Spektroskopien betrachtet.

2.5.1 MCD in der Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (MCD-XAS)

Wird bei XAS Messungen zur Anregung zirkular polarisiertes Licht benutzt, ergeben sich unterschiedliche Absorptionswahrscheinlichkeiten für unterschiedliche Spinrichtungen. Gemessen wird dieser Unterschied $\mu_c = (\mu^+ - \mu^-)/2$, wobei μ^+ (μ^-) der Absorptionskoeffizient für zirkular polarisiertes Licht mit der Helizität parallel (+) und antiparallel (-) zu den Majority-(Minority-) Spins bedeutet. Als Normierung dieser Größe dient der unpolarisierte Absorptionskoeffizient, oft angegeben als $\mu_0 = (\mu^+ + \mu^-)/2$. μ_c ist eine Konsequenz aus zwei gleichzeitig auftretenden relativistischen Effekten, der Spin-Bahn-Kopplung und dem Spinmagnetismus. Daraus folgt z.B. für einen $2p_{3/2}$ Zustand, betrachtet man nur die Anregung des Rumpfelektrons und Dipol-Übergänge bei Absorption von rechts zirkular polarisiertem Licht, ein Verhältnis von 62.5% zu 37.5% für spin up zu spin down Elektronen. Das Verhältnis für den $2p_{1/2}$ Zustand liegt bei 25% zu 75%. Anschaulich ist dieses in Bild 2.14 zu sehen, wobei die relativen Übergangs-

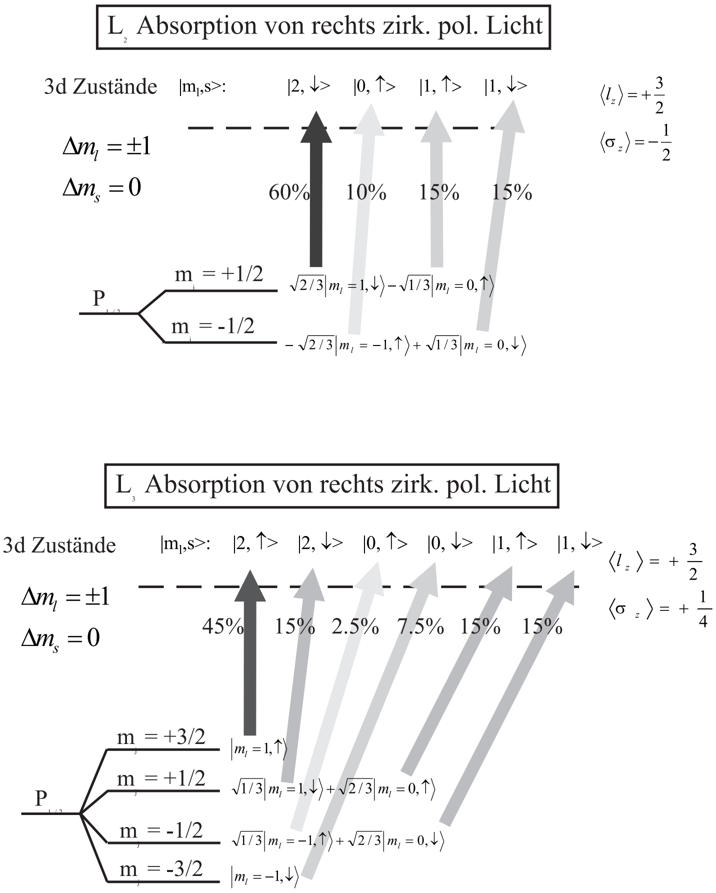


Abbildung 2.14: Absorption eines rechts zirkular polarisierten Photons durch atomare $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$ Multipletts. Die $|j, m_j >$ Zustände sind als $|l, s, m_l, m_s >$ Eigenzustände angegeben, um die Dipol-Auswahlregeln zu verdeutlichen. Die relativen Übergänge werden durch die Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmt [88].

wahrscheinlichkeiten bestimmt werden durch die Verhältnisse der Clebsch-Gordan-Koeffizienten für den Übergang $\Delta m_l = \pm 1$, da das Licht nur an das Bahnmoment koppelt. Zieht man jetzt noch die Zustandsdichte des Valenzbandes in Betracht, so wird diese Übergangswahrscheinlichkeit mit der Anzahl der Valenzbandlöcher der einzelnen Spinrichtungen gewichtet, die im Falle der Einteilchennäherung durch die Zustandsdichte des Grundzustands gegeben ist. Es folgt somit für den Absorptionskoeffizienten:

$$\mu(E) \propto |M(E)|^2 \cdot \rho(E), \tag{2.18}$$

mit $|M(E)|^2$ als Übergangsmatrixelement und $\rho(E)$ als energieabhängige Zustandsdichte im Valenzband. In dieser Näherung werden Vielteilcheneffekte und Relaxationen, als Antwort auf den angeregten Zustand, vernachlässigt und gegebenenfalls durch eine Lorentz-Verbreiterung der Zustände berücksichtigt. Ein durch polarisiertes Licht ausgeschlagenes Elektron kann aufgrund seiner eigenen Spinpolarisierung als spinabhängige Meßsonde der unbesetzten Zustände am Ferminiveau angesehen werden. Untersucht man ferromagnetische Proben, so ist diese Zustandsdichte aufgrund der Verschiebung durch die Austauschwechselwirkung für das Majority-Band anders als für das Minority-Band (siehe 2.15). Wenn man annimmt, daß das Übergangsmatrixelement M weder von der Spin- noch von der Bahnquantenzahl, d. h. nur von den Clebsch-Gordan-Koeffizienten abhängt, so läßt sich schreiben:

$$\mu^{\pm} = \mu_0 \pm \mu_c \propto |M(E)|^2 (\rho \pm \langle \sigma_z \rangle \cdot \Delta\rho_s). \tag{2.19}$$

ρ bezeichnet dabei die totale Zustandsdichte, während $\Delta\rho_s = \rho^+ - \rho^-$ auch Spindichte genannt wird. Berücksichtigt man, daß das Photoelektron auch einen Erwartungswert des Bahnmomentes $\langle l_z \rangle = 3/4$ besitzt, der wegen $\Delta m = \pm 1$ für beide L-Kanten gleich ist, ergibt sich bei gleichzeitiger Normierung:

$$\frac{\mu_c}{\mu_0} = \langle \sigma_z \rangle \frac{\Delta\rho_s}{\rho} + \langle l_z \rangle \frac{\Delta\rho_{ml}}{\rho}, \tag{2.20}$$

mit $\Delta\rho_s$ bzw.$\Delta\rho_{ml}$ als Spin- bzw. Bahn-Polarisation des d-Endzustands. Über die einfache Annahme, daß die lokalen Spin- bzw. Bahnmomente der d-Elektronen durch $\mu_s = -\mu_{Spin}^{Loch} = -\mu_B \cdot \int \Delta\rho_s(E)dE$, bzw. durch $\mu_l = -\mu_{Bahn}^{Loch} = -2\mu_B \cdot \int \Delta\rho_{ml}(E)dE$ gegeben ist, folgt für das lokale Spinmoment der L-Kante

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} \propto \frac{4}{3} \int ([\frac{\mu_c}{\mu_o}]_{L_2} - [\frac{\mu_c}{\mu_o}]_{L_3})\rho(E)dE \tag{2.21}$$

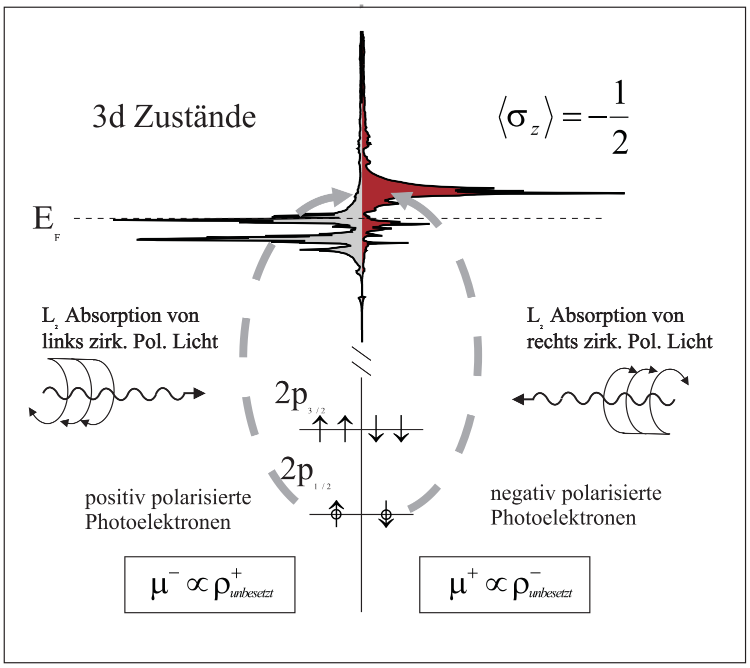


Abbildung 2.15: Absorptionsprozeß eines rechts (links) polarisierten Photons in einem 3d-Ferromagneten. Die Magnetisierungsrichtung der Probe parallel zum Photonenspin. Wegen der Austauschaufspaltung ergeben sich für die Spinrichtungen unterschiedliche Zustandsdichten für die unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus [88].

und für dessen Bahnmoment

$$\frac{\mu_L}{\mu_B} \propto -\frac{2}{9} \int (4 \cdot [\frac{\mu_c}{\mu_o}]_{L_3} + 2 \cdot [\frac{\mu_c}{\mu_o}]_{L_2}) \rho(E) dE. \tag{2.22}$$

Diese anschauliche Herleitung der Formeln für den Spin- bzw. Bahnmagnetismus nach Schütz et al. weicht etwas von den aus den optischen Summenregeln theoretisch hergeleiteten Formeln ab, die von Thole [78]und Carra [82] gefunden wurden. Diese lauten für das Spin-Moment

$$\int (\Delta\mu_{L_3} - 2\Delta\mu_{L_2}) dE = \frac{N}{3N_h}(\langle S_z \rangle + 7\langle T_z \rangle) \tag{2.23}$$

und für das Bahn-Moment

$$\int (\Delta\mu_{L_3} + \Delta\mu_{L_2}) dE = \frac{N}{2N_h}\langle l_z \rangle, \tag{2.24}$$

mit N = Integriertes Spektrum für unpolarisiertes Licht und $\langle T_z \rangle$=Erwartungswert des magnetischen Dipol-Operators (entspricht dem ashperischen Moment des Spins). Diese beiden Formeln werden auch die Summenregeln des MCD in der Absorptionsspektroskopie genannt. Für die in dieser Arbeit untersuchten L-Übergänge der 3d Übergangsmetalle stellt es eine gute Näherung da, wenn man $\langle T_z \rangle$ gegenüber $\langle S_z \rangle$vernachlässigt [82]. Wenn man diese beiden Summenregeln anschaulich darstellt, dann ergibt sich folgendes Bild (vgl. Abb. 2.16): Besitzt eine Probe nur

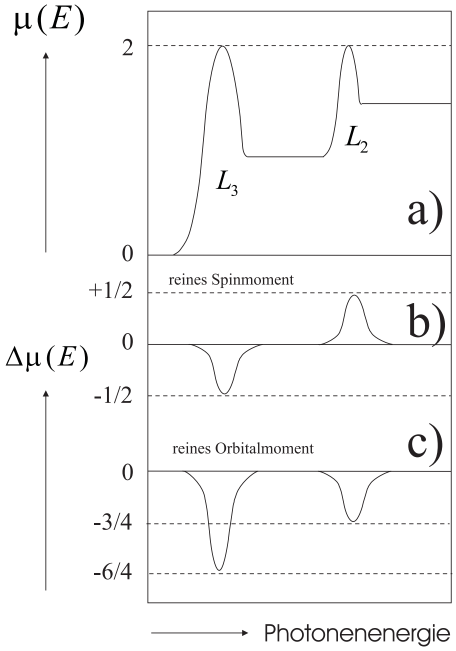


Abbildung 2.16: a) Schematische Darstellung des $L_{2,3}$ Absorptionsspektrums für ein Atom mit nicht vollbesetzter d Schale. b) Resultierendes XAS-MCD Signal, unter der Voraussetzung, daß eine vollständige Spinmagnetisierung der unbesetzten d Zustände vorhanden ist und kein Bahnmagnetismus. c) XAS-MCD Signal für die gleiche Probe bei vollständiger Bahn-Polarisation und dem Spinmoment Null [89].

einen reinen Spinmagnetismus, so ergibt sich für das MCD Signal der L_3-Kante die gleiche Fläche wie für die L_2-Kante, jedoch mit umgedrehtem Vorzeichen (siehe Abb. 2.16b). Für den Fall der reinen Bahnmagnetisierung sind die Flächenverhältnisse von L_3 zu L_2 2:1 und mit dem gleichen Vorzeichen versehen (siehe 2.16c).

2.5.2 MCD in der weichen Röntgen-Emissions-Spektroskopie (MCD-SXE)

Nach der theoretischen Vorhersage und der späteren experimentellen Verifizierung des MCD in der Absorptionsspektroskopie wurden 1991 von Strange [90] ähnliche Effekte für die Röntgen-Emissions-Spektroskopie an Fe theoretisch vorausgesagt. Diese wurden später von Hague et. al [91] experimentell mit zirkular polarisiertem weißem Synchrotronlicht für die Fe L_α- und L_β-Emission nachgewiesen. Bis heute wurden mehrere MCD-SXE Untersuchungen, vorwiegend mit monochromatisierter zirkularer Anregung, z.B an Fe, Co, Ni, Cu und auch an dünnen Schichten und Verbindungen wie MnO oder CrO [66, 92, ?], durchgeführt. Anschaulich läßt sich dieser Effekt wie folgt erklären: Durch die Anregung mit zirkular polarisiertem Licht ergibt sich, wie im letzten Kapitel gezeigt, eine Polarisation des Rumpfniveau-Lochs. Für den darauffolgenden Zerfallsprozeß des angeregten Zustands gelten die gleichen Matrixelemente wie für die Locherzeugung, was bedeutet, daß eine größere Anzahl von Valenzbandelektronen mit dem gleichen Spin das Loch auffüllen, als VB-Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Somit ergibt sich auch in der SXE ein direkter Zusammenhang zwischen Photonenspin des anregenden Lichtes, Magnetisierungsrichtung der Probe und Spin des Valenzbandes, was Grundlage des MCD ist. In Abbildung 6.2 ist eine schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse zu sehen. Im folgenden wird eine theoretische Beschreibung für MCD-SXE im Zweistufenmodell gegeben. Dieses Modell ist anschaulich gehalten und benutzt einige Näherungen, die nötig sind, um einen allzu großen Rechenaufwand zu vermeiden. So werden die Übergangsmatrixelemente vernachlässigt, was dazu führt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten nur von der PDOS, bzw. nur von der Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände, abhängen. Die Relaxationen des elektronischen Systems werden im Rigid-Band-Modell behandelt, was bedeutet, daß die Struktur der Zustandsdichte sich nicht verändert, sondern nur deren Position relativ zum Fermi-Niveau. Desweiteren fehlen jede Art von Vielteilcheneffekten, die gerade bei resonanter Anregung einen großen Einfluß besitzen können.

Da der Absorptionsprozeß eine entscheidende Rolle spielt, wird zuerst der Absorptions-Wirkungsquerschnitt (AWQ) σ für zirkulare Anregung betrachtet: Während für die Anregung mit hoher Energie, d.h. nicht in der Nähe der Absorptionskante, nur die $M_j^\pm$'s maßgeblich für die AWQ's sind, werden für Anregungsenergien knapp oberhalb Fermi die relativen Verhältnisse der unterschiedlichen Spinrichtungen $M_j^\pm$ mit der Anzahl der unbesetzten Zustände, bzw. deren Differenz gewichtet. Es

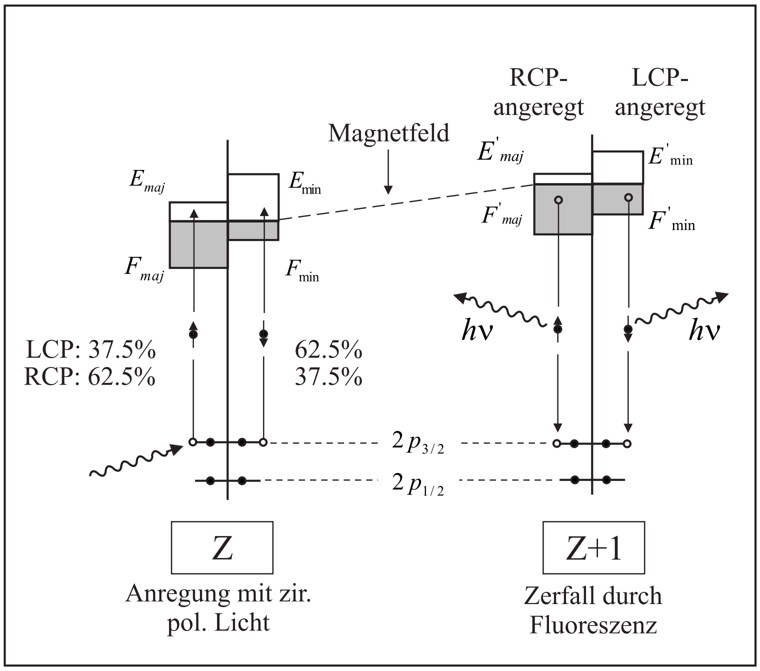


Abbildung 2.17: Darstellung der Prozesse bei MCD-SXE. links: Anregung eines Rumpfniveaus mit zirkular polarisierter Strahlung in einen unbesetzten Zustand oberhalb des Fermi-Niveaus. Die Anregungswahrscheinlichkeiten $M_j^{\pm}$ für links polarisiertes (LCP) und rechts polarisiertes (RCP) Licht sind angegeben. Die Besetzungszahlen der besetzten und unbesetzten Valenzbandzustände für den Grundzustand (Z) sind spinaufgelöst mit $F_{max,min}$ bzw. $E_{max,min}$ bezeichnet. rechts: Bild des Fluoreszenzprozesses im angeregten Zustand (Z+1) mit seinen veränderten Besetzungszahlen $E'_{max,min}$ und $F'_{max,min}$.

ergibt sich für das XAS-MCD Signal:

$$\Delta\sigma_j = (M_j^- - M_j^+)(E_{maj} - E_{min}). \tag{2.25}$$

Daraus folgt, daß bei Variation der Anregungsenergie nahe der Fermigrenze eine Veränderung der MCD Spektren zu erwarten ist, da dort die Zustandsdichte strukturiert ist. Dies ist nicht der Fall für höhere Anregungen, da dann nur noch gleichbleibende Kontinuums-Zustände als Endzustände der Anregung vorhanden sind. Da es sich bei dem nun erreichten Zustand wegen des Rumpflochs um einen angeregten Zustand handelt, ist eine Relaxation und somit eine Veränderung der Besetzungszahl im Valenzband zu erwarten. Je nach Größe der Lebensdauer, die im Bereich von 10^{-15} Sekunden liegt, ist auch eine unvollständige Relaxation des

Systems möglich, zu der die neue Zustandsdichte, ausgedrückt durch E'$_{maj,min}$ und F'$_{maj,min}$, gehört. Die Fluoreszenz wird nun durch zwei Faktoren bestimmt: erstens durch die Besetzungszahlen der besetzten Zustände F'$_{maj,min}$ und zweitens durch die Polarisation des aufzufüllenden Rumpflochs. Letzteres ist wiederum durch den oben beschriebenen Anregungsprozeß terminiert. Die Intensität des durch die Fluoreszenz ausgesendeten Lichtes läßt sich somit folgendermaßen ausdrücken [66]:

$$I_j^A \propto \frac{M_j^- E_{maj} F'_{maj} + M_j^+ E_{min} F'_{min}}{\sigma_j^A(total)} \tag{2.26}$$

für die antiparallele Stellung von Photonenspin und Magnetisierungsrichtung der Probe und

$$I_j^P \propto \frac{M_j^+ E_{maj} F'_{maj} + M_j^- E_{min} F'_{min}}{\sigma_j^P(total)} \tag{2.27}$$

für die parallele Stellung. Durch $\sigma_j^{P,A}(total)$, den totalen Absorptions-Wirkungsquerschnitt, der sich ergibt aus dem AWQ für die betrachtete Absorptionskante $\sigma_j^{P,A}$ (hier $L_{2,3}$) und dem AWQ anderer niederenergetischer Absortionskanten σ_j^{andere}, wird eine Normierung des Fluoreszenzstroms auf die Intensität pro anregendes Photon erreicht. Das aus diesem Strom folgende SXE-MCD Signal wird analog zu XAS beschrieben mit

$$\Delta I_j = \frac{2(I_j^P - I_j^A)}{I_j^P + I_j^A}, \tag{2.28}$$

wobei die Asymmetrie hier in Prozent angegeben ist. Zur weiteren Betrachtung ist eine Fallunterscheidung in resonante und nichtresonante Anregung sinnvoll. Betrachten wir zuerst den nichtresonanten Fall. In diesem Fall wird ein Photoelektron in einen Bereich angeregt, in dem die Zustandsdichte für beide Spinrichtungen gleich ist. Daher sind die totalen AWQ für unterschiedliche Spinrichtungen, die $\sigma_j^{P,A}$, als gleich anzunehmen. Es folgt für das SXE-MCD Signal:

$$\Delta I_j^{NR} \propto (M_j^- - M_j^+)(F'_{maj} - F'_{min}). \tag{2.29}$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Ergebnis aus den XAS-Rechnungen, so sieht man, daß sich das Vorzeichen des MCD Signals für SXE und XAS umdrehen. Die Ursache ist darin zu suchen, daß für das eine Signal (XAS) die Unterschiede der besetzten und für das andere Signal (SXE) der unbesetzten Valenzband-Zustände verantwortlich sind.

Bei der Betrachtung des resonanten Falls werden oft zwei Fälle betrachtet, und zwar a) $\sigma^{P,A} \gg \sigma^{andere}$ und b) $\sigma^{P,A} \ll \sigma^{andere}$. Aus Gleichung 2.28 wird dann [66]:
a)

$$\Delta I_j^{R,a} \propto (j-1)(F'_{maj} - F'_{min}) \tag{2.30}$$

und b)

$$\Delta I_j^{R,b} \propto (j-1)(E_{maj}F'_{maj} - E_{min}F'_{min}). \tag{2.31}$$

Dabei ist es bei den hier untersuchten L-Kanten so, daß man bei der L_3-Absorption vom Fall a) und bei der L_2-Absorption vom Fall b) ausgehen kann. Dies liegt an den für die L_2-Absorption möglichen zusätzlichen Valenzband und $2p_{3/2}$-Anregungen, die für einen größeren Untergrund sorgen. Diese Unterscheidung macht ein großes Problem der theoretischen Untersuchungen deutlich bzw. versucht dieses zu umgehen, nämlich die Bestimmung des AWQ, der zur Normierung notwendig ist. Dies tritt besonders bei der L_2-Kante in den Vordergrund, weil dort die gleichzeitige Absorption an der L_3-Kante für eine geringere Absorption an der L_2-Kante sorgt.

Kapitel 3

Untersuchte Materialien

3.1 Allgemeines zu Heusler Legierungen

Als Heusler Legierung werden ternäre, intermetallische Verbindungen beschrieben, die die stöchiometrische Formel X_2YZ besitzen und in der $L2_1$ Struktur kristallisieren. Anschaulich bedeutet dies, daß sie aus 4 ineinander verschachtelten fcc Gittern bestehen, deren einzelne Untergitter von den entsprechenden Elementen besetzt sind (d. h. zwei Untergitter werden vom X-Element und jeweils eins vom Y- bzw. vom Z-Element gebildet). Für die $L2_1$ Struktur ist es dabei notwendig, daß die Untergitter B und D gleich besetzt sind. Die Ursprünge der jeweiligen Gitter sind durch die Koordinaten $(0, 0, 0); (1/4, 1/4, 1/4); (1/2, 1/2, 1/2); (3/4, 3/4, 3/4)$ gegeben. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.1 anhand von Co_2MnSn zu sehen. Erstmals hergestellt wurden diese Legierungen von F. Heusler im Jahre 1903 [93], der aus einer CuMn und MnAl-Schmelze eine Cu_2MnAl Legierung herstellte. Das Interessante an diesen Verbindungen war, daß sie, obwohl sie aus drei nicht ferromagnetischen Elementen bestanden, eine ferromagnetische Legierung ergaben. Eine Übersicht über die möglichen enthaltenen Elemente und deren Einbauplätze in der Heusler Legierungen, ist in [94] zu finden. Neben den "klassischen" Heusler Legierungen gibt es auch solche, die, obwohl sie streng genommen nicht die geforderten Strukturmerkmale besitzen, auch zu dieser Stoffklasse gezählt werden. Eine Unterklasse bilden die sogenannten Semiheusler Legierungen - sie besitzen die Strukturformel XYZ, was bedeutet, daß eins der vier Untergitter unbesetzt ist - eine andere z. B. die quartären Verbindungen, die sich aus 4 Elementen zusammensetzen.

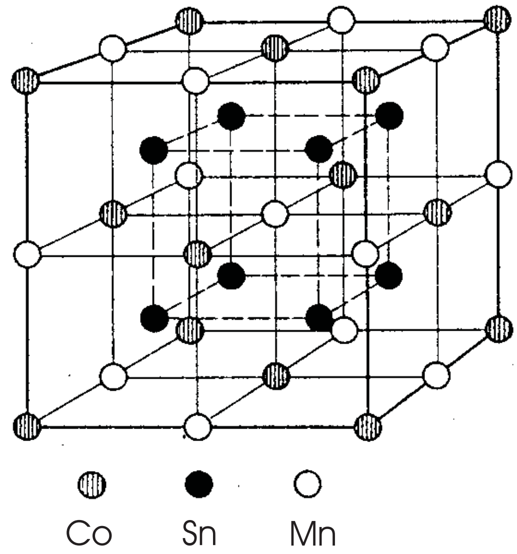


Abbildung 3.1: Struktur der Heusler Legierungen am Beispiel des Co_2MnSn. Die Co-Atome besetzten 2 Untergitter (B und D), die Mn- und die Sn-Atome jeweils ein Untergitter.

3.2 Mn-haltige Heusler Legierungen

Aufgrund der großen Anzahl möglicher Heusler Legierungen ist es ratsam, eine Einteilung vorzunehmen, um sich auf eine überschaubare Menge von Proben und deren speziellen Eigenschaften zu beschränken. Eine mögliche und hier in dieser Arbeit vorgenommene Separation ist das magnetische Verhalten. So ist zum Beispiel bekannt [95–97], daß Heusler Legierungen mit Ti als Y-Element einen itineranten Magnetismus besitzen, während Heusler Legierungen mit Mn auf dem Y-Platz als Magneten mit lokalen Momenten gelten. Auf diese lokalen magnetischen Materialien wird sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit konzentriert.

Die Mn-haltigen Heusler Legierungen (X_2MnZ bzw. XYZ) gelten als die "gebräuchlichsten" Heusler Legierungen. Das liegt einerseits daran, daß sie als erste entdeckt wurden und andererseits an ihren teilweise bemerkenswerten magnetischen und elektronischen Eigenschaften. So ist zum Beispiel von PtMnSb sowohl theoretisch als auch experimentell bekannt, daß es sich um einen halb-metallischen Ferromagneten (HMF) handelt [98]. Das bedeutet, daß dieses Material in einer Spinrichtung ein metallisches Verhalten besitzt, während in der anderen Spinrichtung eine Energielücke am Fermi-Niveau existiert, die im Bereich von $E_{gap} \leq 1$eV liegt. Dieser HMF-Zustand wurde noch für einige weitere Heusler Legierungen theoretisch vorhergesagt, konnte aber bis jetzt noch nicht eindeutig experimentell bestätigt werden. So liegen z.B. Rechnungen vor, nach denen Fe_2MnSi, Co_2MnGa und Co_2MnSi auch HMF´s sein sollen [99, 100]. Experimentelle Beweise dieser

Eigenschaft sind bis jetzt noch nicht erbracht worden.

3.3 Vorwissen

Die Heusler Legierungen sind zwar schon 1903 von F. Heusler entdeckt worden, ein weit verbreitetes, gesteigertes Interesse ergab sich aber erst ab 1983, nachdem de Groot et al. aufgrund von Berechnungen den halbmetallischen Charakter einiger Heusler Legierungen und Semi-Heusler Legierungen vorausgesagt hatte [98, 108, 109]. Daraufhin wurden dann unterschiedlichste Methoden angewandt, um die strukturellen, optischen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Heusler Legierungen im allgemeinen und im speziellen zu untersuchen. So gab es neben Röntgenbeugungsexperimenten zur Klärung der Struktur und der Gitterkonstanten auch Messungen des Kerr-Effektes, thermodynamische Messungen zum Magnetismus (z.B. Suszeptibilität) und auch Neutronenstreu-Experimente zur Bestimmung der magnetischen Struktur und der atomaren magnetischen Momente, Bandstrukturrechnungen und eine Vielzahl von Photoemissionsmessungen. Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Ergebnissen sollen hier, geordnet nach den X-Elementen, kurz dargestellt werden:

- Fe_2MnZ; Z = Al, Si

  Erste experimentelle Untersuchungen an Fe_2MnSi führten 1976 Ziebeck und Webster durch. In Ref. [110] beschreiben sie Ergebnisse von Suszeptibilitätsmessungen, ebenso wie Neuronenstreu-Experimenten und Röntgendiffraktometrie-Messungen an einer stöchiometrischen Fe_2MnSi Probe. Sie fanden eine ca. 10 %ige Unordnung zwischen den Fe und Mn-Atomen, was einer DO_3-Struktur in der $L2_1$-Struktur entspricht. Bei 77 K ergaben die Neutronenstreu-Experimente ein lokales magnetisches Moment am Mn-Atom von $\mu_{Mn} = 1.4\mu_B$, am Fe von $\mu_{Fe} = 0.35\mu_B$. Für 4.2 K wurde ein Wert von $\mu_{Mn} = 2.4\mu_B$ bei antiferromagnischer Kopplung der Mn-Atome angegeben. Die magnetische Struktur der Mn-Atome wechselte von antiferromagnetisch (unterhalb von 69 K) über ferromagnetisch (69 K - 214 K) zu paramagnetisch. Die Werte für die Sättigungs-Magnetisierung lagen bei $\mu_{0K} = 1.76\mu_B$ und $\mu_{69K} = 2.09\mu_B$, die effektive Magnetisierung bei Raumtemperatur lag bei $\mu_{eff}/mol = 4.56\mu_B$. Spätere Untersuchungen von Nagano et al. [111] ergaben ähnliche Werte ($T_c = 219K$). Fujii et al. [101] führten

1994 Bandstruktur-Rechnungen für Z = Al, Si und P durch. Daraus ergab sich für Fe_2MnSi $\mu_{Mn} = 2.63\mu_B$ und $\mu_{Fe} = 0.2\mu_B$. Für Fe_2MnAl liegen nur diese theoretischen Werte vor, mit $\mu_{Mn} = 2.35\mu_B$ und $\mu_{Fe} = 0.16\mu_B$. Ein weiteres Ergebnis dieser Rechnungen war die theoretische Vorhersage, daß sowohl Co_2MnSi als auch Fe_2MnSi[1] HMF-Charakter besitzen.

- Co_2MnZ; Z = AL, Ga, Sn, Sb

  Ebenfalls Webster [112] stellte Neutronenstreu-Experimente an Co_2MnZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb) bei 4.2 K vor. Für alle untersuchten Legierungen wurde ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur zwischen 600 K und 1000 K gefunden. Es wurden Röntgenbeugungs-Messungen an Puder-Proben durchgeführt, die für Co_2MnAl eine starke Mn-Al Unordnung zeigen, was zu einer teilweisen B2-Struktur führt. Die Proben mit Z = Si, Ga, Ge, und Sn zeigen eine gut geordnete $L2_1$-Struktur, während die Co_2MnSb-Probe zwei Phasen besitzt, mit 95 % $Co_{1.5}MnSb$ und 5 % reinem Co. Die magnetischen Eigenschaften dieser Heusler Legierungen sind im Detail in Tabelle 3.1 aufgeführt. Generell ergibt sich ein Sättigungsmoment von $4 - 5\mu_B$ pro Einheitszelle, wobei sich am Mangan das größere Moment mit $3 - 3.8\mu_B$ befindet, während das Co-Atom ein Moment von $0.5 - 0.75\mu_B$ besitzt. Für die Legierungen mit Z aus der IV B-Gruppe ergibt sich dabei ein ähnliches magnetisches Verhalten ($\mu_{sat} \simeq 5.1\mu_B$, $\mu_{Mn} \simeq 3.6\mu_B$, $\mu_{Co} \simeq 0.75\mu_B$), ebenso für die Elemente, die ein Gruppe III B- Element besitzen ($\mu_{sat} \simeq 4.0\mu_B$, $\mu_{Mn} \simeq 3.0\mu_B$ und $\mu_{Co} \simeq 0.5\mu_B$). Betrachtet man die beiden einzelnen Gruppen, nimmt die Curie-Temperatur mit wachsendem Gitterabstand ab [2]. Eine theoretische Erklärung der unterschiedlichen Gruppen (IIIB, IVB), wird durch die unterschiedliche Zustandsdichte der 3d-Elektronen sowohl vom Mn als auch vom Co gegeben. Die PDOS sind für alle Co-Heusler Legierungen von der Struktur her ähnlich, lediglich die Position zum Fermi-Niveau wird durch die unterschiedliche Anzahl der s-Elektronen, bestimmt durch das Z-Element, verschoben. Dadurch entstehen unterschiedliche Besetzungszahlen, die zu den magnetischen Momenten führen [113]. Weitere Rechnungen [99] an Co_2MnZ sagen voraus, daß durch die Wahl der sp-Elektronen des Z-Elementes neue HMF gefunden werden können [3], da durch die Anzahl

[1] Fe_2MnSi ist HMF im ferromagnetischen Zustand, der Grundzustand ist jedoch antiferromagnetisch.

[2] Bei diesen Betrachtungen muß berücksichtigt werden, daß $Co_{1.5}MnSb$ aufgrund der anderen Stöchiometrie ein abweichendes Verhalten zeigt.

[3] Bei einer Anzahl von 4 sp-Elektronen im Valenzband sollten die Legierungen $Co_2MnZ_{1-x}Z'_x$ HMF-Verhalten zeigen.

der sp-Elektronen die Position des Ferminiveaus innerhalb der Energielücke justiert werden kann. Die Größe des Gaps wird dabei nicht beeinflußt und hängt nur von der d-d-Wechselwirkung der X und Y-Atome ab. Daraus folgt, daß sowohl Co_2MnSi als auch Co_2MnGe halbmetallisch sind. Experimentelle Bestätigungen dieser These konnten bis jetzt nicht erbracht werden.

- Ni_2MnZ; Z = In, Sn, Sb

  Die Heusler Legierungen mit Ni als X-Element besitzen ebenfalls die $L2_1$-Struktur. Messungen des totalen magnetischen Momentes ergaben wiederum einen Wert von ca. $4\mu_B$. Polarisierte Neutronenstreu-Experimente beschränken das lokale Moment am Ni-Atom auf $< 0.3\mu_B$. Damit ergibt sich am Mn-Atom ein Wert von ca. $3.7\mu_B$, der jedoch für die Verbindung Ni_2MnSb kleiner ist. Rechnungen von de Silva et al. [102] legen ein magnetisches Moment am Mn-Atom um $3.43\mu_B$ für Z = In, Sn nahe, für Z = Sb reduziert sich dieses Moment wegen der größeren Anzahl an sp-Elektronen auf $3.13\mu_B$. Das Ni-Atom trägt ein Moment um $0.3\mu_B$. Die Ni-haltigen Heusler Legierungen besitzen eine Curie-Temperatur um 300-350 K und sind somit bei Raumtemperatur Ferromagneten. Ein anderes physikalisches Phänomen wurde am Ni_2MnGa entdeckt, das als magnetically controlled shape memory bezeichnet wird. Dabei wird durch Deformation der $L2_1$-Struktur das magnetische Verhalten verändert, was laut [114] aufgrund des Rigid-Band-Verhaltens der Heusler Legierungen und durch den Einfluß der Gitterabstände auf das lokale magnetische Moment begünstigt wird.

- Cu_2MnAl

  Cu_2MnAl ist wohl die am häufigsten untersuchte Heusler Legierung. Dadurch, daß es möglich ist, große einkristalline Proben davon herzustellen, findet dieses Material schon seit längerer Zeit Anwendungen im technischen Bereich, z. B. als Monochromatoren an Synchrotronstrahlrohren. Analog zu den bis jetzt besprochenen Legierungen besitzt das Mn-Atom ein großes lokales Moment von $4.12\mu_B$ (Experiment) bzw. $3.19\mu_B$ (Theorie). Die Curi-Temperatur beträgt 630 K.

- Rh_2MnZ; Z = Sn, Ge

  Erste Untersuchungen an den Rh-haltigen Heusler Legierungen veröffentlichte Hames 1971 am Beispiel des Rh_2MnGe [115]. Auch diese Heusler Legierungen besitzen die $L2_1$-Struktur. Weitere Messungen der magnetischen Eigenschaften dieser Heusler Legierungen wurden durchgeführt, die die Sättigungs-Magnetisierung oder das totale magnetische Moment lieferten (für Rh_2MnGe:

$3.7\mu_B < \mu_{Mn} < 4.3\mu_B$, für Rh_2MnSn: $3.10\mu_B < \mu_{Mn} < 4.14\mu_B$), Neutronenstreu-Ergebnisse, die die lokalen Momente direkt bestimmen könnten, liegen bis jetzt nicht vor. Rechnungen ergeben für Mn ein Moment von ca. $3.7\mu_B$ und am Rh-Atom ein Moment um $0.4\mu_B$ [104]. Die Curie-Temperatur liegt bei über 400 K, die magnetische Struktur ist ferromagnetisch. Desweiteren wird ebenfalls in [104] gezeigt, daß die strukturelle Ordnung einen großen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften hat, und somit die Differenzen in den experimentellen Ergebnissen teilweise auf die Probenqualität zurückzuführen ist.

- Pd_2MnZ; Z = Al, Sn, Sb

  Anhand Pd-haltigen Heusler Legierungen wurde der Einfluß der Z-Elemente auf die magnetische Ordnung intensiv untersucht [116–118], wobei Übergänge vom antiferromagnetischen zum ferromagnetischen Verhalten ab einer sp-Elektronenkonzentration von n = 4 beobachtet wurden. So ist z.B. Pd_2MnIn (n = 4) antiferromagnetisch, während Pd_2MnSn (n = 5) ferromagnetisch ist. Bei weiterer Erhöhung auf n > 5 (Pd_2MnSb) bleibt die ferromagnetische Ordnung erhalten, die Curie-Temperatur wird erhöht (siehe Tabelle 3.1). Noda et al. [119] zeigten am Beispiel von Pd_2MnSn, daß das Heisenberg-Modell zur Beschreibung der Spin-Dynamik aufgrund der lokalisierten Momente, ähnlich wie in Isolatoren, benutzt werden kann und folgerten daraus, daß Heusler Legierungen als ideale Heisenberg-Ferromagneten mit langreichweitigen Wechselwirkungen angesehen werden können.

- NiMnSb

  Als einzige Semi-Heusler Legierung, die in dieser Arbeit untersucht wurde, besitzt NiMnSb die $C1_b$ Struktur. Sie gehört mit PtMnSb zu den bekanntesten Vertretern der HMF. 1983 zeigten Rechnungen der Bandstruktur dieses Verhalten bei NiMnSb [98], später auch bei PtMnSb [120], dessen großer polarer Kerr-Effekt [121] auf das HMF-Verhalten zurückgeführt wurde. Weitere Untersuchungen der optischen Eigenschaften zeigten andere Ursachen als Gründe für den großen Kerr-Effekt, wie z.B. die große Spin-Bahn-Kopplung [122], die Erhöhung der Plasmaresonanz [123] oder Interband-Übergänge [124]. Magnetische Untersuchungen durch Neutronenstreuung fanden 1984 statt [106]. Die lokalen Momente $\mu_{Mn} = 4.0\mu_B$ und $\mu_{Ni} = 0\mu_B$ wurden gefunden, das Sättigungsmoment lag bei $4.08\mu_B$. Theoretische Ergebnisse zeigten Werte von $\mu_{Mn} = 3.76\mu_B$ und $\mu_{Ni} = 0.26\mu_B$ [125]. Insgesamt ergab sich eine sehr gut geordnete $C1_b$-Struktur, was sich auch in dem ganzzahligen magnetischen Moment widerspiegelt.

Bis jetzt ist es aber trotz gezielter Untersuchungen des Spin-Polarisationsgrades der Elektronen am Fermi-Niveau nicht gelungen, einen eindeutigen experimentellen Beweis des HMF-Verhaltens zu erbringen [126]. Die Gründe hierfür werden einerseits in der im Gegensatz zum PtMnSb geringeren Spin-Bahn-Kopplung gesucht und andererseits auf experimentelle Schwierigkeiten mit der Präparation der Proben und eventueller Oberflächeneffekte bei den Messungen zurückgeführt.

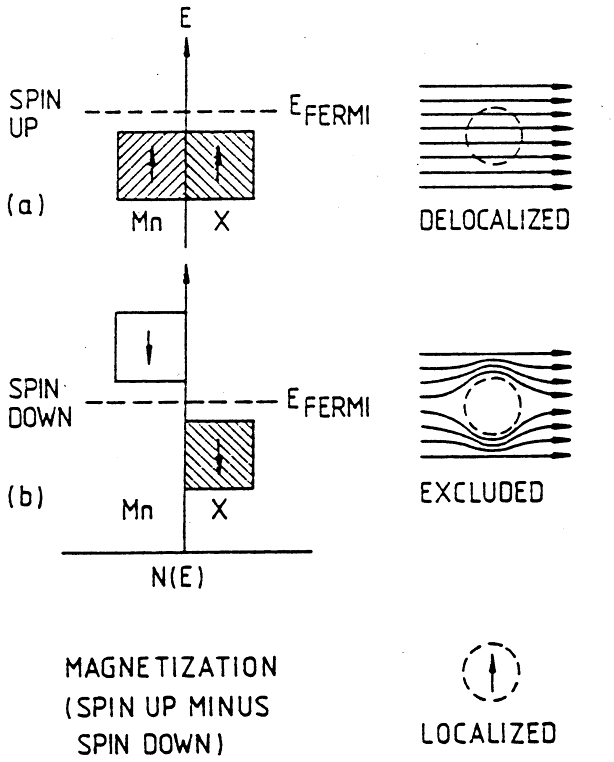


Abbildung 3.2: Modell von Kübler [105] zur Erklärung des lokalen magnetischen Momentes an den Mangan-Atomen in Heusler Legierungen. Die besetzten d-Zustände bilden ein delokales Elektronenband, während die Lochzustände lokalisiert bleiben.

Mit diesem Wissen läßt sich folgendes, allgemeines Bild der Mn-haltigen Heusler Legierungen erstellen:

Sie sind hauptsächlich ferromagnetische, in der $L2_1$-Struktur kristallisierende, ternäre Legierungen mit lokalen magnetischen Momenten am Mangan-Atom mit $\mu_{Mn} \simeq 4\mu_B$, wobei die Größe des Momentes und die eventuelle Bildung eines Gaps von der d-d Wechselwirkung der X und Y Elemente abhängen. Das lokale Verhalten der Momente beschreibt Kübler [105] wie folgt (siehe Abbildung 3.3):

Während die besetzten Zustände der Mangan-Atome mit den 3d Elektronen der X-Elemente hybridisieren können und somit delokalisierte Bänder bilden, sind die unbesetzten Zustände zu weit voneinander entfernt, um miteinander wechselwirken zu können. Daher bleiben diese Löcher am Mn-Atom lokalisiert und bilden so das lokale magnetische Moment. Die magnetische Ordnung der Heusler Legierungen kann deshalb sehr gut im Heisenberg-Modell beschrieben werden, wobei die magnetische Kopplung hauptsächlich durch die s-Elektronen des Z-Elements bestimmt wird. Die X-Elemente besitzen nur ein geringes magnetisches Moment, das von $0.75\mu_B$ bei Co über $0.3\mu_B$ (Ni) bis $0.1\mu_B$ beim Pd reicht. Betrachtet man Serien von Heusler Legierungen mit nur kleinen Änderungen (z. B. X_2^{3d}MnZ), so ist das lokale Moment abhängig vom Gitterabstand, der hauptsächlich vom X-Element bestimmt wird. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Messungen fanden auch einige Photoelektronen-Spektroskopie-Untersuchungen statt [127–132]. Dabei lag die Anregungsenergie immer unter 150 eV, also im UV-Bereich. Auf diese Ergebnisse werde ich noch näher bei der Betrachtung der XP-Valenzbänder eingehen.

Insgesamt ergibt sich aber trotz der langen und intensiven Untersuchung dieser Heusler Legierungen noch kein klares eindeutiges Bild, das sowohl experimentell als auch theoretisch geschlossen ist und die elektronischen und magnetischen Eigenschaften widerspruchslos erklärt.

Material	Struktur	a in nm	μ_{Mn} in μ_B	μ_X in μ_B	T_c in K	Θ in K
Fe_2MnAl^a	$L2_1$	0.567	2.35	0.16	-	-
Fe_2MnSi^a	$L2_1$	0.559	2.63	0.20	214	238
Co_2MnAl	$B2/L2_1$	0.5756	3.01	0.5	693	-
Co_2MnGa	$L2_1$	0.577	3.01	0.5	694	-
Co_2MnSn	$L2_1$	0.6	3.58	0.75	829	856
$Co_{1.5}MnSb$	$L2_1$	0.5929	3.75	0.75	600	-
Ni_2MnIn	$L2_1$	0.6069	3.43^b	< 0.3	314	318
Ni_2MnSn	$L2_1$	0.6053	3.43^b	< 0.3	360	357
Ni_2MnSb	$L2_1$	0.6004	3.13^b	< 0.3	365	408
Cu_2MnAl	$L2_1$	0.5949	3.49	< 0.1	603	-
Rh_2MnSn^c	$L2_1$	0.6252	$3.77/(3.65)^d$	$0.38(0.24)^d$	412	413
Rh_2MnGe^d	$\mathrm{L}2_1$	0.5993	3.61 (3.40)	0.37 (0.23)	450	-
Pd_2MnAl	$B2$	0.6165	4.4	< 0.1	$T_N = 240$	215
Pd_2MnSn	$L2_1$	0.638	$4.14 / 3.78^e$	< 0.1	189	201
Pd_2MnSb	$L2_1$	0.6419	$4.4 / 3.83^e$	< 0.02	247	259
$NiMnSb^f$	$\mathrm{C}1_b$	0.5913	4.0	<0.01	756	-
Fe_2CrAl^g	$\mathrm{L}2_1$	0.5805	-	-	246	-
Co_2CrAl^g	$\mathrm{L}2_1$	0.5887	-	-	334	-

[a] S. Fujii (Ref. [101])
[b] E. Z. da Silva (Ref. [102])
[c] J. C. Suits (Ref. [103])
[d] M. Pugacheva (Ref. [104])
[e] J. Kübler [105]
[f] R. B. Helmholdt [106]
[g] K.H.J. Buschow et al. (Ref.[107])

Tabelle 3.1: Untersuchte Heusler Legierungen und ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften (bei nicht angeführtem Literaturhinweis siehe Übersichtsartikel von Webster und Ziebeck in Landolt-Börnstein, New Series III/19c).

Kapitel 4

Probenpräparation

4.1 Präparation für XPS-Messungen

Führt man Photoemissionsmessungen durch, so erfordert die hohe Oberflächensensitivität der Methode eine nicht kontaminierte Oberfläche der untersuchten Probe. In XPS Untersuchungen werden häufig polykristalline Proben untersucht, für die zwei häufig angewandte Möglichkeiten der Präparation zur Verfügung standen. Die eine ist das Beschießen der Probe mit Edelgas-Ionen (Sputtern) und die andere Möglichkeit ist das Brechen der Probe im Vakuum direkt vor der Messung.

Erste Versuche der Präparation wurden mit Sputtern unternommen. Dies stellte die einfachere Methode dar, da die untersuchten Proben teilweise sehr hart und somit schwer zu brechen waren. Auch kam es öfter vor, daß die Probe aufgrund der starken Kräfte, die während des Brechens auftraten, aus dem Probenhalter herausgeschleudert wurden. Somit war Sputtern die Methode der Wahl, da hier keine Probleme auftraten, was den Probeneinbau angeht. Das Problem, das beim Sputtern auftaucht, ist, daß gerade bei Legierungen die Oberflächenstruktur beziehungsweise auch die Oberflächenstöchimetrie verändert wird. Außerdem tritt in Legierungen häufig präferenzielles Sputtern auf, d.h. daß die unterschiedlichen Atomsorten der Legierung unterschiedlich stark zerstäubt werden. So ist z. B. bekannt [133], daß Sputtern von NiMnSb zu einer starken Anreicherung von Nickel an der Oberfläche führt, die auch im VB durch einen stärkeren und verbreiterten Zustand bei 3 eV Bindungsenergie sichtbar wird . Nachdem einige Messungen mit Sputtern als Probenpräparation durchgeführt wurden, sind zum Vergleich die gleichen Proben mit im Vakuum gebrochenen Oberflächen untersucht worden. In

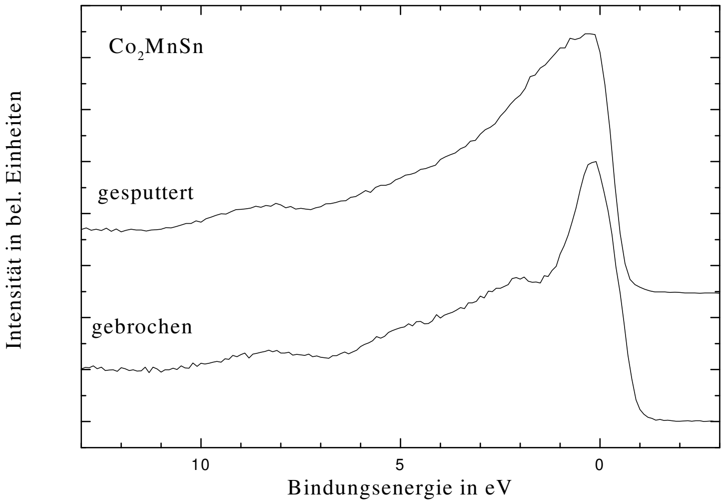


Abbildung 4.1: Vergleich des Valenzbandes von Co_2MnSn bei zwei unterschiedlichen Probenpräparationen. a) gesputterte Probe und b) im Vakuum gebrochene Probe.

Abbildung 4.1 sind die dabei erzielten Unterschiede im Valenzband dargestellt. Man erkennt deutlich, daß im Valenzband der Probe, die im Vakuum mit Hilfe der Spaltzange gebrochenen wurde, die Zustände sowohl schmaler als auch die Strukturen besser voneinander zu unterscheiden sind. Beim Mn 2p Niveau, das in Abb. 4.2 zu sehen ist, sind diese Unterschiede zwar auch zu erkennen, jedoch sind die Auswirkungen der Präparation auf das gemessene Spektrum im ganzen nicht so entscheident. Ganz ähnliche Ergebnisse sind auch mit anderen Heusler Legierungen erzielt worden, wie z. B. bei Ślebarski et al. [134] an Zr-haltigen Heusler Legierungen. In Abbildung 4.3 ist ein Vergleich zwischen der gerechneten totalen Zustandsdichte im Valenzband und den experimentellen Spektren einmal mit gesputterter Oberfläche (gestrichelte Linie) und mit gespaltener Oberfläche (gepunktete Linie) zu sehen. Auch hier sieht man deutliche Unterschiede, die darauf schließen lassen, daß die Behandlung der Oberfläche mit Edelgas-Ionen die Oberflächenstruktur nachhaltig verändert. In dem oben genannten Artikel wurden die Unterschiede bei NiZrSn auf eine Veränderung der obersten Schichten zu dem stabileren Ni_2ZrSn zurückgeführt. Ähnliches wurde auch bei Co_2ZrSn beobachtet. Als Konsequenz aus diesen Ergebnissen wurden die Proben weitestgehend in der Präparationskammer mit Hilfe der Spaltzange gebrochen und dann sofort vermessen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß es nicht möglich ist, definiert ausgerichtete Oberflächen herzustellen, die für einige winkelabhängige Messungen

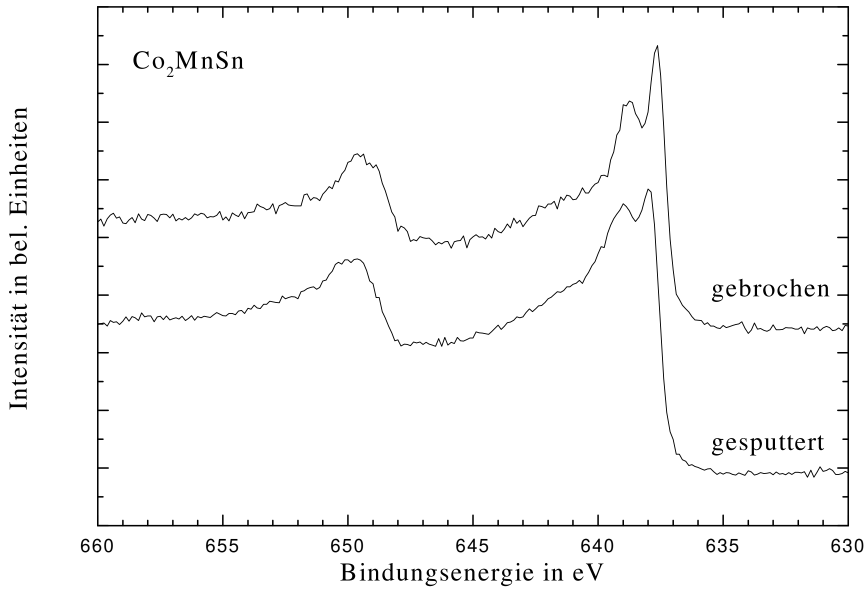


Abbildung 4.2: Vergleich des Mn 2p Zustandes von Co_2MnSn bei zwei unterschiedlichen Probenpräparationen. a) gesputterte Probe und b) im Vakuum gebrochene Probe.

von Vorteil gewesen wären.

4.2 Präparation für Röntgenemissionsmessungen

Ein entscheidender Unterschied der Röntgenemission im Gegensatz zur PES besteht darin, daß die Oberflächensensitivität hier wesentlich geringer ist. Grund dafür ist, daß nur Photonen am Meßprozeß beteiligt sind, die eine größere mittlere freie Weglänge als Elektronen besitzen. Auswirkungen dieser Tatsache sind auch in der Probenpräparation zu finden. Da eine Zerstörung der oberflächennahen Schichten nicht entscheident sind, kann man die Probenoberfläche mit einer Diamantfeile bearbeiten, um Kontaminationen von Sauerstoff und Kohlenstoff zu entfernen. Dazu stand an der SXE-Apparatur in der Schleusenkammer ein Wobble-Stick zur Verfügung, an dessen Ende eine Diamantfeile befestigt war.

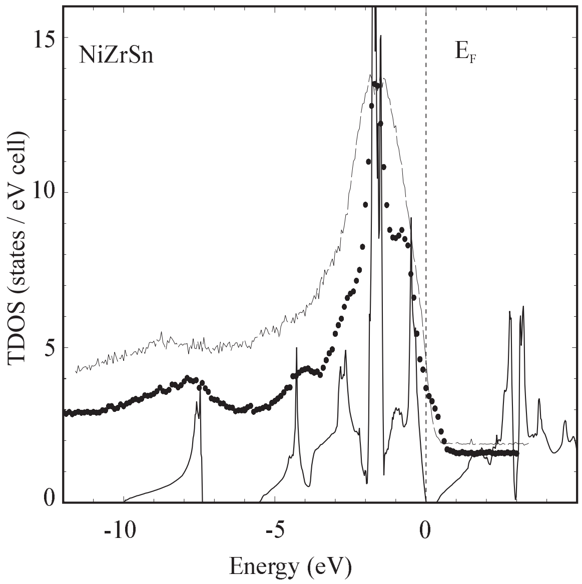


Abbildung 4.3: Vergleich des Valenzbandes von NiZrSn nach unterschiedlicher Präparation durch Sputtern (gestrichelte Linie) und Spalten im Vakuum (gepunktete Linie) mit theoretischen Rechnungen (entnommen aus [134]).

4.3 Präparation eines NiMnSb(100) Einkristalls

In allen bis jetzt gezeigten Messungen, war es nicht zwingend notwendig, eine einkristalline und gut orientierte Oberfläche zu besitzen. So war für die XPS-Messungen interessanter, daß die chemische Umgebung der Atome geordnet war, d.h. daß es sich um einphasige Proben handelt, die auch polikristallin sein konnten[1]. Bei den SXE und XAS Messungen war es so, daß die teilweise geordnete Oberfläche durch die Probenpräparation zerstört wurde, was jedoch aufgrund der größeren Austrittstiefe des detektierten Lichtes in diesen Methoden nicht so einen großen Einfluß hat. Desweiteren war die Orientierung der Kristallstruktur während der Messungen nicht bekannt, was zusätzliche Informationen (z.B. über die

[1]Oft werden einphasige Proben, die die richtige Stöchiometrie und die richtigen Gitterabstände besitzen als einkristallin bezeichnet. In dieser Arbeit gilt eine Probe als einkristallin, wenn es möglich ist, ein Laue- und LEED-Bild von ihr aufzunehmen, sie also über einen großen Bereich die gleiche Ausrichtung der Kristallstruktur besitzt.

Bandstruktur) ausschließt.

Das Problem bei Verwendung eines Einkristalls ist die Herstellung einer orientierten, kristallografisch und stöchiometrisch einwandfreien Oberfläche. Durch die experimentellen Gegebenheiten war es bei den oben genannten Meßmethoden daher schwierig, einen Einkristall zu verwenden. Außerdem stand nur eine einzige Heusler Legierung als Einkristall zur Verfügung, und das war ein NiMnSb Einkristall, der von der Arbeitsgruppe von Prof. Bucher an der Universität Konstanz hergestellt wurde [2]. Für die XPS-Messungen war dieser Kristall aufgrund der Überlagerung des Mn 2p Spektrums durch den Ni-Auger weniger interessant (siehe 5.2); bei den Messungen in Grenoble wurde ein Einkristall verwendet (dieser stammte von Ch. Hordequin aus der Gruppe von J.Pierre, ESRF), dessen Oberfläche jedoch nicht ausgerichtet war.

Die Herstellung und Untersuchung eines NiMnSb Einkristalls ist von besonderem Interesse, da es sich bei dieser Verbindung um einen halb-metallischen Ferromagneten handelt, der in einer Spinrichtung eine indirekte Bandlücke 0.5 eV besitzt. Dieses Verhalten, das auch bei einigen anderen Heusler Legierungen theoretisch zu finden ist, ist bis jetzt nur ein einziges Mal an PtMnSb experimentell durch Photoemissionsspektren bewiesen worden [127]. Versuche, die 100% Spin-Polarisation am Ferminiveau bei NiMnSb direkt zu bestätigen, scheiterten aus bisher ungeklärten Gründen. 1985 untersuchten Bona et. al. einen NiMnSb(110) Einkristall mittels spinaufgelöster Photoemissionsmessungen, fanden jedoch nur eine 50% Polarisation der Spins am Ferminiveau [126]. Einen weiteren Versuch unternahm Grentz 1991 [133]. Er untersuchte das Problem im Rahmen seiner Doktorarbeit mittels spinaufgelöster inverser PES, konnte das HMF-Verhalten jedoch auch nicht einwandfrei bestätigen. Die einzige experimentelle Bestätigung der Bandlücke in NiMnSb zeigten 1990 Hanssen et al. [135]. Sie verglichen Messungen der 2-dimensionalen Winkelkorrelation der Vernichtungsstrahlung von spinpolarisierenden Positronen mit theoretischen Bandstrukturen bzw. den daraus resultierenden Fermiflächen. Daraus läßt sich die Elektronenzahl der beiden Spinkanäle berechnen, die mit 9 zu 13 genau mit den Rechnungen übereinstimmte. Beim Anpassen der experimetellen Daten an die Rechnung wird jedoch von einem Rigid Band Modell ausgegangen, das ein stonerartiges Ab- und Zufließen der Elektronen zuläßt, was gerade durch die Energielücke im Minoritätsband nicht möglich ist. Deshalb ist die Aussagekraft dieser Messungen nicht eindeutig und wird oft nicht als Beweis der 100% Spinpolarisation angesehen.

[2]Der Dank gilt den Herren M. Klenk und F. Richardt, Universität Konstanz und E. Bucher, H. Hohl und Th. Siegist, Lucent Technologies, Bell Labs Innovations.

Es bleibt jedoch die Frage, warum es bei NiMnSb, analog zu PtMnSb, experimentell nicht möglich ist, das HMF Verhalten direkt am Polarisationsgrad der Elektronen am Fermi-Niveau zu messen. Mögliche Gründe der Diskrepanz von Experiment und Theorie könnten einerseits die Lage des Fermi-Niveaus innerhalb der Bandlücke sein und andererseits eine Umstrukturierung der Atome an der Probenoberfläche, die die Spinpolarisation aufhebt. Zur Untersuchung dieser Frage und als Vorbereitung zu hochauflösenden spinabhängigen Messungen wurde die Oberfläche eines NiMnSb(100) Einkristalls präpariert und mittels LEED und STM charakterisiert.

4.3.1 LEED-Untersuchungen

Der untersuchte Kristall stammte, wie oben schon erwähnt, aus der Arbeitsgruppe von Prof. Bucher, Universität Konstanz. Er ist rhombisch aufgebaut und besitzt 6 polierte kristallographisch orientierte Flächen. Aufgrund der Größe des Kristalls war es trotz verschiedener Versuche nicht möglich, ihn in dieser Form zu präparieren. Deshalb wurde eine 1 mm dicke Scheibe mit der (100) Orientierung durch Funkenerosion abgetrennt. Die Präparation erfolgte dann nach einem Rezept von Grentz [133], der ein leicht verzerrtes LEED-Bild einer (110) Oberfläche durch sanftes Sputtern mit Neon-Ionen bei 0.5 kV und anschließendes Heizen der Probe auf ca. 400°C erhalten hatte. Um alle Oberflächenverunreinigungen an dieser Probe zu entfernen, war es nötig, das Sputtern zu verstärken und mit Ar-Ionen bei 1.5 kV zu beginnen. Danach wurde die Probe ca. 30 min mit einer Elektronenstoßheizung auf 400°C geheizt. Nach einigen Sputter-Heiz-Zyklen war so ein schwaches LEED-Bild zu sehen. Danach wurde die Beschleunigungsspannung beim Sputtern auf 1 kV verringert, die Sputterzeit auf 3-5 min verkürzt. Geheizt wurde wie vorher auch, bei 400°C für 30 min. Auger-Untersuchungen dieser Oberfläche zeigten keine Verunreinigungen (siehe Abbildung 4.4).

Oft wird eine Abschätzung der Konzentration eines bestimmten Elementes in der Probe durch das Peak-to-Peak-Verhältnis zweier benachbarter Übergänge vorgenommen[3] [136, 137]:

$$C_X = \frac{I_{X,E_1}/S_X}{\sum I_{j,E_j}/S_j}. \tag{4.1}$$

Dabei bedeutet C_X die Konzentration des Elementes X in Prozent, S_X ist der Sensitivitätsfaktor (entnommen aus Ref. [138]), I_{X,E_1} ist die Peak-to-Peak-Intensität

[3] Eine physikalisches exaktes Verfahren zur quantitativen Untersuchung von Auger Messungen gibt es im Moment nicht. Hauptproblem dabei ist der richtige Abzug des Untergrundes.

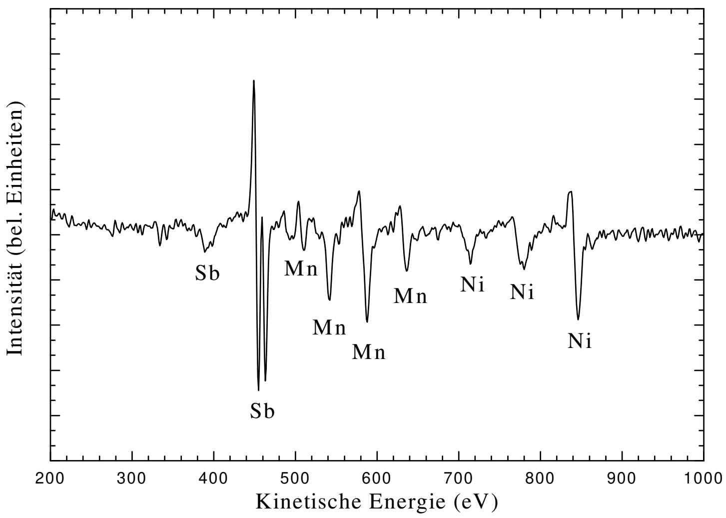


Abbildung 4.4: Auger Messung des präparierten NiMnSb(100) Einkristalls.

im differenzierten Auger Spektrum und $\sum I_{j,E_j}/S_j$ die Summe der Konzentrationen aller in der Probe enthaltenen Elemente. Mithilfe dieser Formel ergibt sich für den untersuchten Einkristall: $C_{Sb} : C_{Ni} : C_{Mn} = 30 : 33 : 37$ (in Prozent). Das bedeutet, daß es eine geringe Erhöhung der Mn-Konzentration gegenüber der Sb-Konzentration um 3 % in der Probe gibt (Es sei darauf hingewiesen, daß die Auger Messungen Festkörper- und keine Oberflächen-Eigenschaften untersuchen; mit diesen Ergebnissen wird keine Aussage über die eigentliche Oberflächenstöchiometrie gemacht.). Vorherige XRD-Untersuchungen des ungeschnittenen Kristalls ergaben eine geringe Erhöhung der Ni-Atome um ca. 2.5 %. In Abbildung 4.5 sind die an diesem Kristall entstandenen LEED-Bilder zu sehen. Sie wurden direkt nach der Auger Messung durchgeführt und erfolgten mit Elektronenenergien zwischen 35 eV und 184 eV. Auf der linken Seite sieht man die bei unterschiedlichen Energien aufgenommenen LEED-Bilder. Auf der rechten Seite sind die dazu passenden theoretischen LEED-Bilder dargestellt. Für diese Rechnungen wurde eine kinematische LEED-Theorie benutzt, die die Reflex-Intensitäten nach folgender Formel

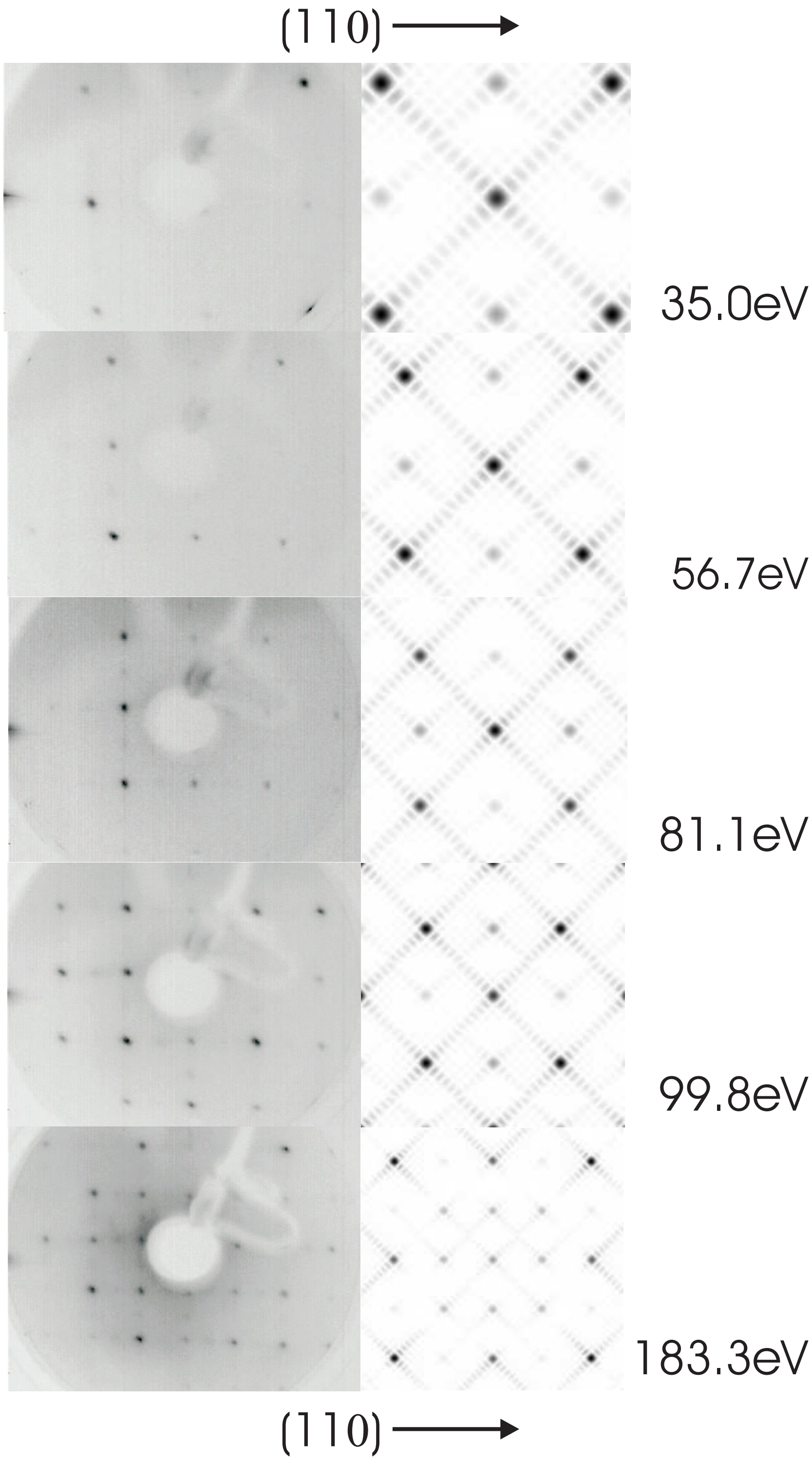


Abbildung 4.5: LEED-Bilder des untersuchten NiMnSb(100) Einkristalls für unterschiedliche Elektronenenergien.

berechnet:

$$I(\overrightarrow{R}) = |\sum_{n=0}^{N} F_n e^{i\overrightarrow{X}_n(\overrightarrow{R}-\overrightarrow{k}_0)}|^2, \tag{4.2}$$

mit F_n als LEED-Formfaktor des Atoms n, $\overrightarrow{X_n}$ als Ortsvektor des Atoms n, $\overrightarrow{k_0}$ als k-Vektor der einfallenden Elektronen und $\overrightarrow{R}$ als Beobachtungsrichtung.

Man erkennt deutlich bei allen Anregungsenergien die, für eine (100) Orientierung zu erwartende, quadratische Anordnung der LEED-Reflexe. Daß die Reflexe auf der linken Seite der Bilder intensiver sind, liegt an der Positionierung der Probe, die etwas schräg vor dem LEED-Schirm lag. Berechnet man aus dem Abstand dieser Reflexe den Gitterabstand der Atome, so ergibt sich ein gemittelter Wert von 4.31 Å ±10% . Das entspricht ungefähr dem Wert $a/\sqrt{2} = 4.18$ Å, der als Abstand der Reflexe einer (100) Oberfläche zu erwarten ist[4]. Zu höheren Elektronenergien ergeben sich weitere schwache Spots, die auf eine zusätzliche 2×2-Struktur hinweisen. Grund dieser Spots ist das Untergitter der Ni-Atome. Die 2×2-Struktur folgt aus dem leeren Untergitter, das sich periodisch mit dem gefüllten Ni-Gitter abwechselt. Zu den Rechnungen (Abbildung 4.5, rechts) wurde ein Kugelmodell benutzt, das nur die ersten beiden Lagen des (100) Kristalls berücksichtigt. Ein Bild ist in 4.6 zu sehen. Die Übereinstimmung zwischen Thorie und Experiment ist sehr gut, was das oben beschriebene Modell unterstützt. Um verbindlichere Aussagen treffen zu können, wäre es aber notwendig, LEED I-V-Kuven aufzunehmen und die Amplituden- und Linienformen der Reflexe auszuwerten.

Diese LEED-Bilder sind meines Wissens die ersten an der (100) Oberfläche. Bis jetzt gab es in der Literatur nur Aussagen über die (110) Oberfläche [133], die ein leicht verzerrtes LEED-Bild zeigten. Bei der (100) Oberfläche ist keine Verzerrung der Reflexe zu sehen; die Oberfläche ist gut geordnet, die oberste Schicht scheint aus zwei gefüllten Untergittern zu bestehen, auf der sich eine 2 x 2 Überstruktur befindet.

4.3.2 STM-Untersuchungen

In diesem Kapitel werden erste STM-Untersuchungen an dem NiMnSb-Einkristall vorgestellt. Sie fanden, wie die gerade vorgestellten Auger und LEED Messungen,

[4]Um aus dem größeren Atom-Abstand auf eine Relaxation der Oberfläche schließen zu können, ist diese Methode zu ungenau. Für genauere Werte müßten I-V-Kurven bei wesentlich höheren Elektronenenergien gemessen werden, da erst bei höheren Energien der Impulsübertrag der Elektronen parallel zur Oberfläche groß genug ist, um die nötige Genauigkeit zu erreichen.

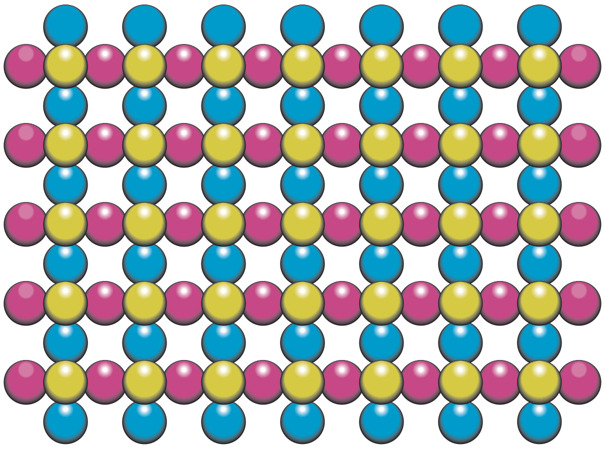


Abbildung 4.6: Modell der NiMnSb(100) Kristalloberfläche, das benutzt wurde, um die LEED-Berechnungen durchzuführen.

in der Arbeitsgruppe von Prof. Heiland unter Mithilfe von A. Bachmann, M. Hoheisel und S. Speller statt. Untersucht wurde die oben präparierte (100) Oberfläche des NiMnSb Kristalls. In Abbildung 4.7 ist ein 11 nm x 11 nm STM Ausschnitt der Oberfläche zu sehen. Man erkennt eine geordnete (100) Oberfläche mit Gräben in (111) Richtung. Desweiteren sieht man, daß es sich nicht um eine glatte Oberfläche handelt, sondern daß es große Facetten gibt, die in der (111) Richtung ausgerichtet sind und senkrecht zu dieser Richtung abschließen. Rechts neben dem STM-Bild ist das dazugehörige Kugelmodell der NiMnSb(100) Oberfläche dargestellt. Vergleicht man diese beiden Bilder, so ist zu erkennen, daß eine geringe Verdrehung des STM-Bildes gegenüber des Modells besteht. So sind die Gräben nicht genau in 45° zur (010) Richtung, wie sie das Model vorschreibt, sondern unter ca. 55° zu sehen. Da diese Verdrehung der Kritallrichtungen im LEED-Bild nicht zu beobachten war, läßt sich dieser Unterschied nicht auf ein Eigenschaft der eigentlichen Probenoberfläche zurückführen. Zur genaueren Beschreibung wurden einige quantitative Auswertungen unternommen. In Bild 4.8 ist ein STM-Bild gezeigt, an dem der laterale Abstand anhand des Abstandes, der Autokorrelationsfunktion und der Fouriertransformation in (010) Richtung bestimmt wurde. Es ergab sich ein Abstand von ca 0.8 nm. Zu erwarten war ein Abstand von 0.59 nm, was der Größe einer Einheitszelle entspricht. Die Auswertung der Höhenunterschiede auf der Oberfläche ergab unterschiedliche Werte der Stufenhöhen. Diese lagen im Bereich von 0.2 nm, 0.3 nm und 7 nm (siehe Abbildung 4.9). Betrachtet man die Struktur des NiMnSb, die aus vier ineinander verschachtelten fcc-Gittern

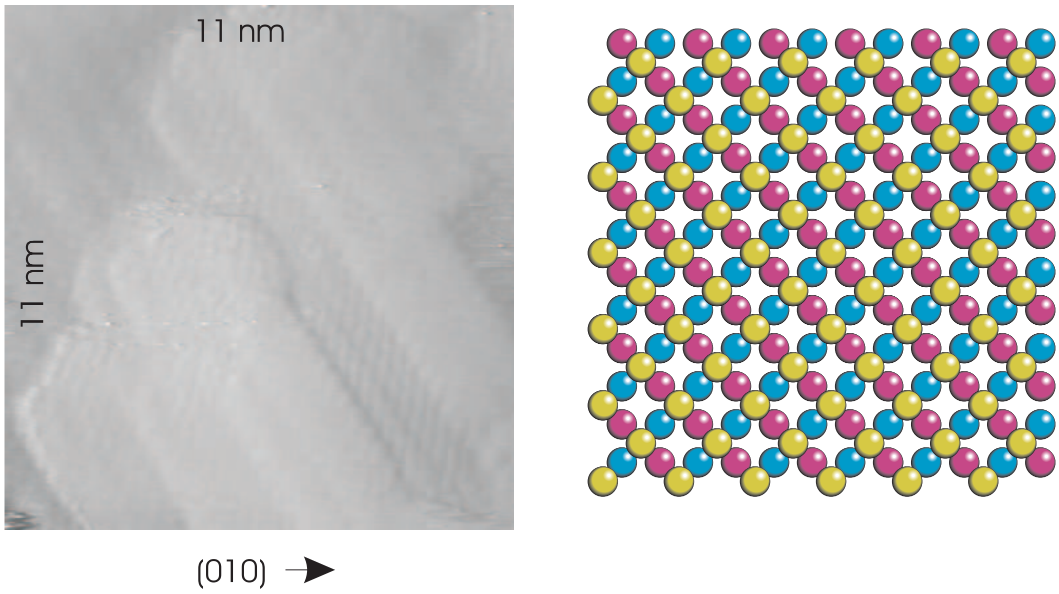


Abbildung 4.7: 11 nm x 11 nm großes STM-Bild der (100) Oberfläche des NiMnSb Einkristalls (links). Die Scanparameter waren: -0.2 eV, 0.54 nA, 200nm/s. Rechts ist die NiMnSb Oberfläche im Kugelmodell zu sehen.

besteht, dann ergibt sich für jede Atomlage ein Abstand von $a/4 = 0.15nm$, und es können Vielfache dieses Wertes als Stufenhöhe erwartet werden. In Bild 3 in 4.9 sind 2 Stufen mit gleicher Höhe dargestellt. Der Abstand dieser beiden Stufen ist gegeben durch 0.4 nm, den Abstand, den 2 benachbarte Atome in dieser Richtung besitzen.

Diese STM-Untersuchungen zeigen also eine saubere, gut geordnete, aber facettenreiche (100) Oberfläche eines NiMnSb Kristalls. Die quantitative Auswertungen ergeben vernünftige Werte, die eine Struktur empfehlen, die der Einheitszelle bzw. der daraus folgenden (100) Oberfläche entspricht. Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Scanparametern, wie z. B. der Gap-Voltage, die aufgrund des HMF Charakters der Probe einen Einfluß auf die STM-Bilder haben müßte, brachten keine Veränderungen in den Messungen.

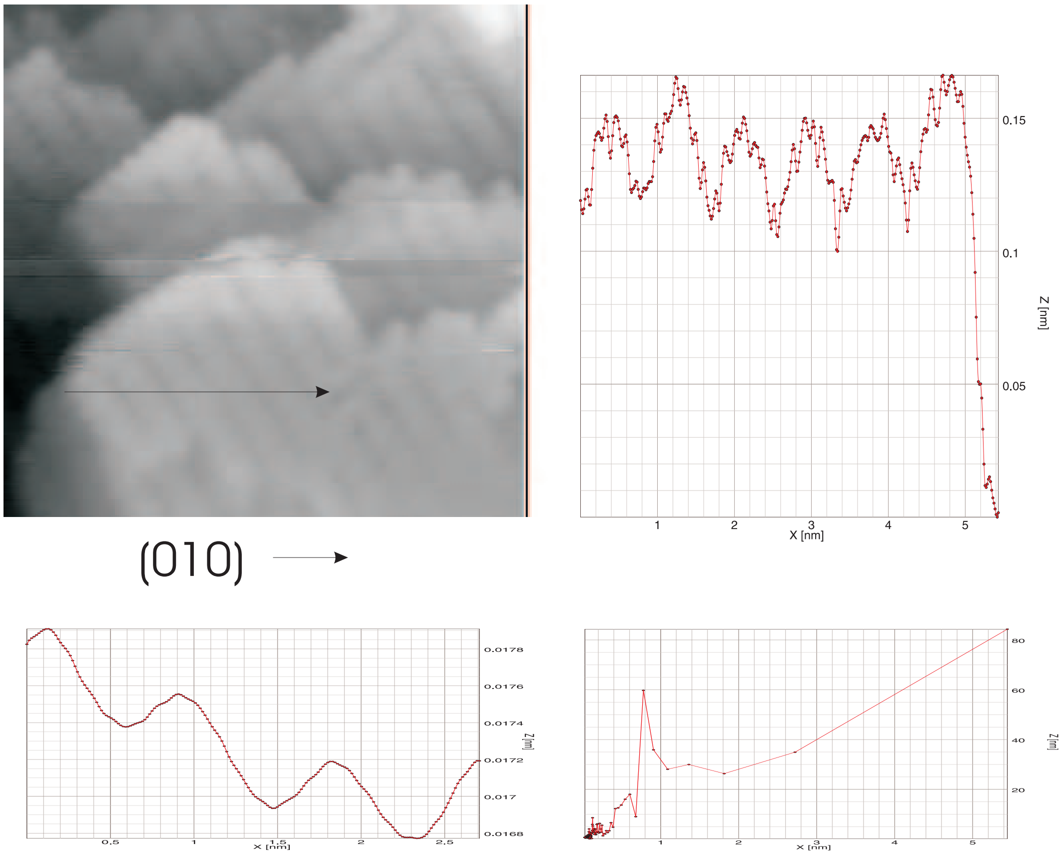


Abbildung 4.8: STM-Bild der NiMnSb(100)-Oberfläche (15 nm x 15 nm, oben links). Oben rechts ist die Höhenlinie in Richtung des Pfeils zu sehen. Zusätzlich dazu sind noch die Autokorrelationsfunktion (unten links) und die Fourier-Transformation (unten rechts) dargestellt. Die Scanparameter waren: 0.3 V, 0.54 nA, 150 nm/s.

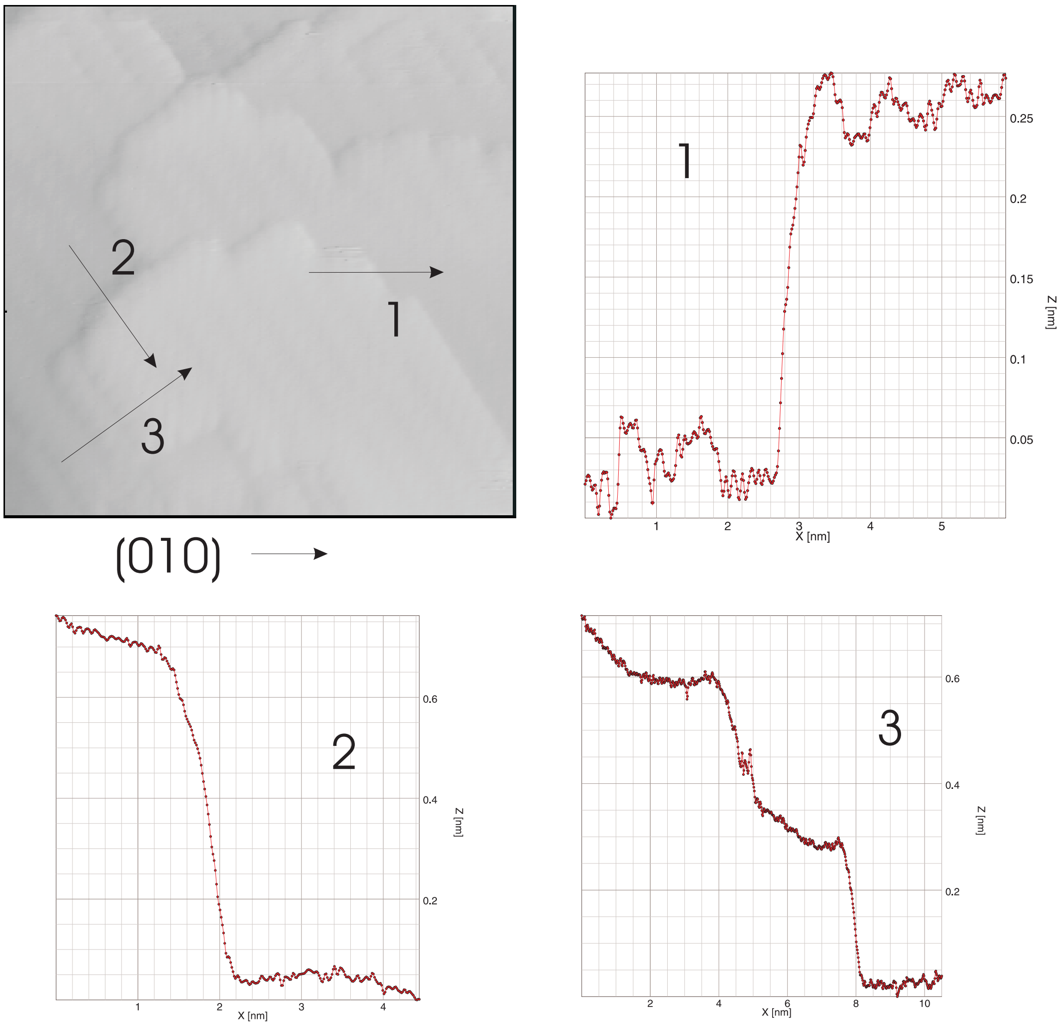


Abbildung 4.9: STM-Bild der NiMnSb(100)-Oberfläche (15 nm x 15 nm, oben links). Dazu sind einige Stufenhöhen für die im Bild mit Pfeilen gekennzeichneten Richtungen dargestellt. Die Scanparameter waren: - 0.3 V, 0.54 nA, 150 nm/s.

Kapitel 5

XPS-Messungen

Da die Photoelektronenspektroskopie den größten Teil der experimentellen Arbeit umfaßt, werden die XPS Ergebnisse an den Anfang des Kapitels gestellt. Zuerst werden die Rumpfniveaus unter besonderer Berücksichtigung des Mn 2p Zustandes untersucht, dann folgt eine Darstellung weiterer Zustände, wie der X 2p und den Mn 3s und 3p Niveaus. Abschließend wird das Valenzband betrachtet, wobei auch XES Ergebnisse aus Ekaterinburg verwendet werden.

5.1 XPS Mn 2p Spektren

Zu Beginn werden die Mn $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Spektren der unterschiedlichen Heusler Legierungen dargestellt. In Abbildung 5.1 sind die Mn 2p Spektren der Fe- und Co-haltigen Heusler Legierungen im Bereich von 630 eV bis 660 eV Bindungsenergie gezeigt. Die Spektren sind auf ihr Maximum normiert, ansonsten jedoch unbearbeitet, d.h. es ist weder ein Untergrund jeglicher Art (z.B. Tougaard oder Shirley o.ä.) abgezogen, noch sind die Spektren geglättet worden. Die Proben wurden in situ gebrochen; die experimentelle Auflösung der Spektren lag bei 0.3 eV. Es wurde mit monochromatisierter Al K_α Strahlung angeregt, die Paßenergie des Analysators lag bei 11.75 eV. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt[1]. In diesen Spektren ist eine deutliche Aufspaltung der Mn $2p_{3/2}$ Zustände in zwei Strukturen zu beobachten, deren Energien bei ca. 638 eV und 639 eV

[1]Sollten bei den später gezeigten Spektren keine andere Information angegeben sein, so fanden diese unter den gleichen äußeren Meßbedingungen statt. Lediglich die Länge der Messung ist von Probe zu Probe unterschiedlich.

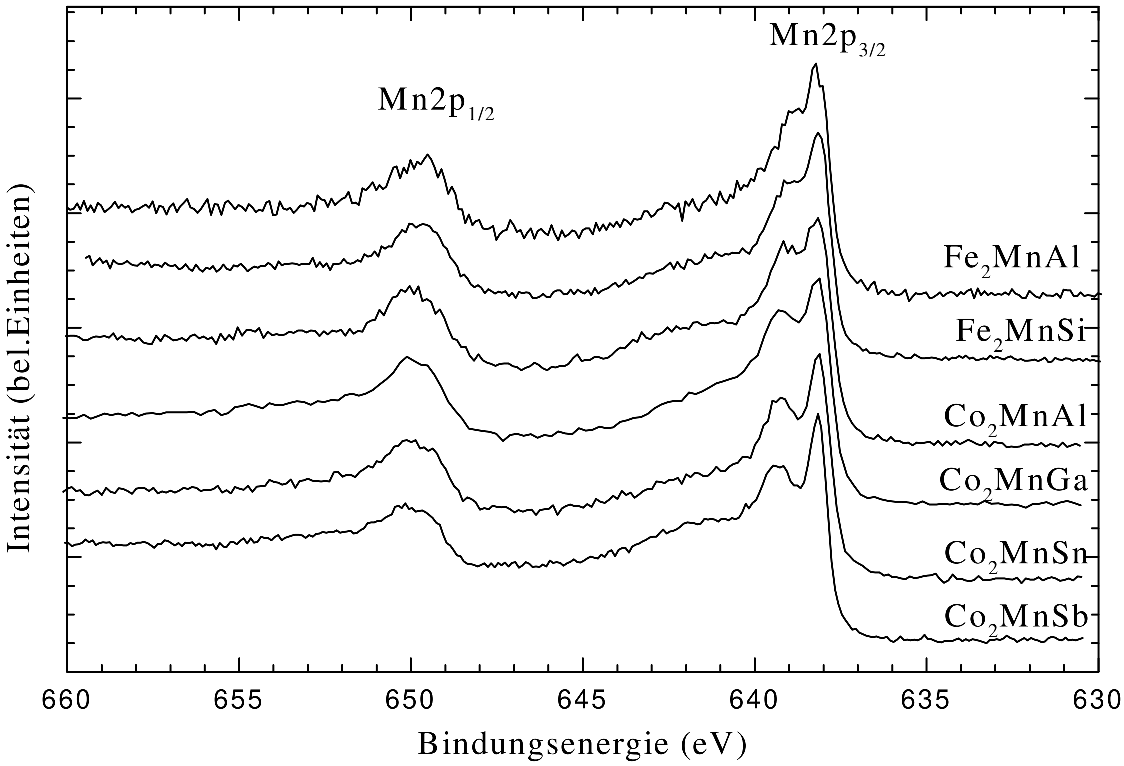


Abbildung 5.1: Mn $2p_{1/2}$ und Mn $2p_{3/2}$ XPS Spektren der Fe- und Co-haltigen Heusler Legierungen. Von oben nach unten: Fe_2MnAl und Fe_2MnSi, Co_2MnAl, Co_2MnGa, Co_2MnSn und Co_2MnSb.

liegen. Es ist zu erkennen, daß die Größe der Aufspaltung in den Spektren von oben nach unten zunimmt und zwischen 0.9 eV und 1.5 eV variiert. Die Mn $2p_{1/2}$ Zustände liegen bei ca. 650 eV und zeigen keine evidente Aufspaltung, besitzen jedoch eine breitere Struktur als z.B. bei reinem Mangan. Anhand dieses Bildes läßt sich der Einfluß der Z-Elemente auf das Mn $2p_{3/2}$-Niveau untersuchen. Dazu betrachten wir die unteren 4 Spektren der Co_2MnZ Heusler Legierungen. Man sieht dabei weder einen Einfluß der Z-Elemente auf die absolute Energieposition noch eine stärkere Änderung der Linienform der Doppelstruktur mit unterschiedlichen Z-Atomen. Die geringe Änderung dieser Linienform wird eher durch die Variation des Abstandes der beiden Zustände als durch eine grundlegende Änderung der Übergänge hervorgerufen. Im nächsten Bild (5.2) sind die Mn 2p Spektren der Ni-haltigen Heusler Legierungen zu sehen. Diese Spektren sind von einem Ni LMM Augerzustand überlagert, so daß die Struktur der eigentlichen Mn 2p Nive-

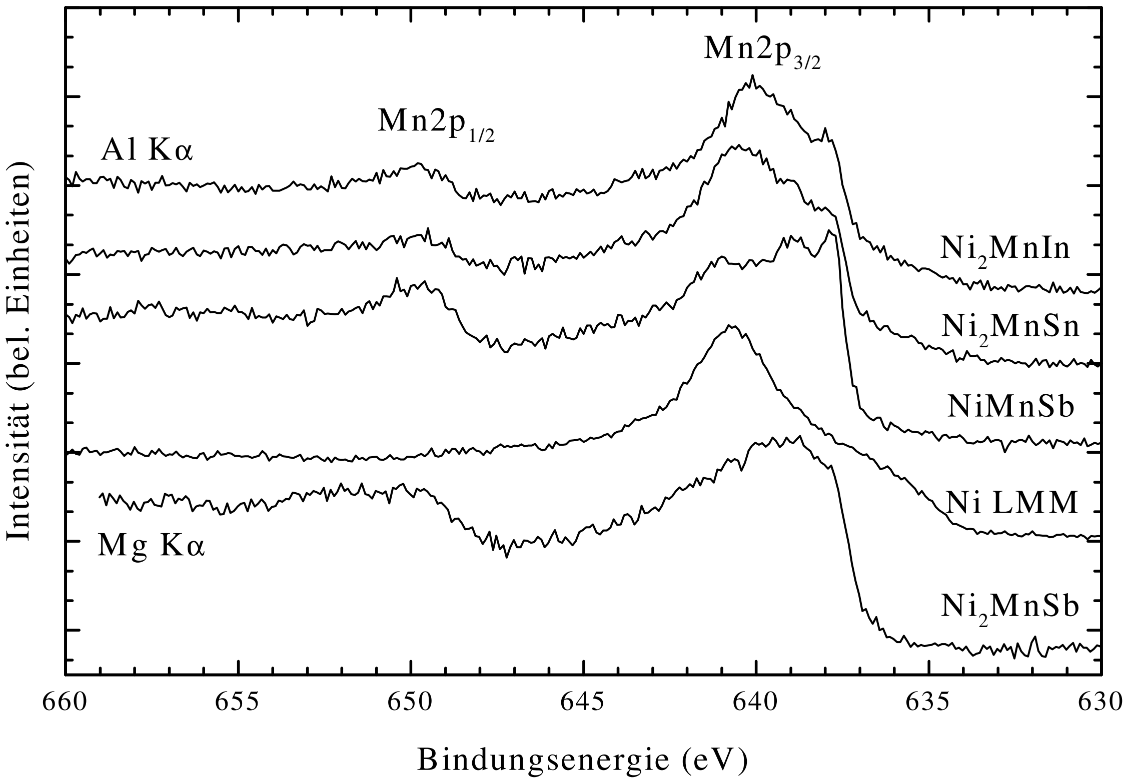


Abbildung 5.2: Mn $2p_{1/2}$ und Mn $2p_{3/2}$ XPS Spektrum der Ni-haltigen Heusler Legierungen. Von oben nach unten: Al K_α Spektrum von Ni_2MnIn, Ni_2MnSn, NiMnSb, Auger Spektrum von purem Ni und Ni_2MnSb mit Mg K_α Anregung.

aus bei Ni_2MnIn und Ni_2MnSn kaum zu erkennen ist. Im Spektrum von NiMnSb jedoch ist aufgrund der geringeren Ni-Konzentration und somit kleineren Auger Struktur eine deutliche Aufspaltung der Mn $2p_{3/2}$ Zustände zu sehen. Ein weiterer möglicher Grund für die hier stark hervortretende Struktur der Mn 2p Niveaus ist, daß es sich bei dieser Probe um einen Einkristall gehandelt hat, im Gegensatz zu den sonst verwendeten polykristallinen Proben. Desweiteren ist darunter der an der gleichen Apparatur unter gleichen Bedingungen gemessene Augerzustand einer puren Ni-Probe gezeigt, um die Position und die Linienform dieses Peaks in den Spektren der Heusler Legierungen nachzuahmen. Alle bisher gezeigten Spektren waren mit Al K_α Strahlung gemessen worden, aus dem Grund, daß diese Strahlung monochromatisiert und somit energetisch schmaler als unmonochromatisierte Strahlung ist. Das nächste Spektrum wurde mit unmonochromatisierter

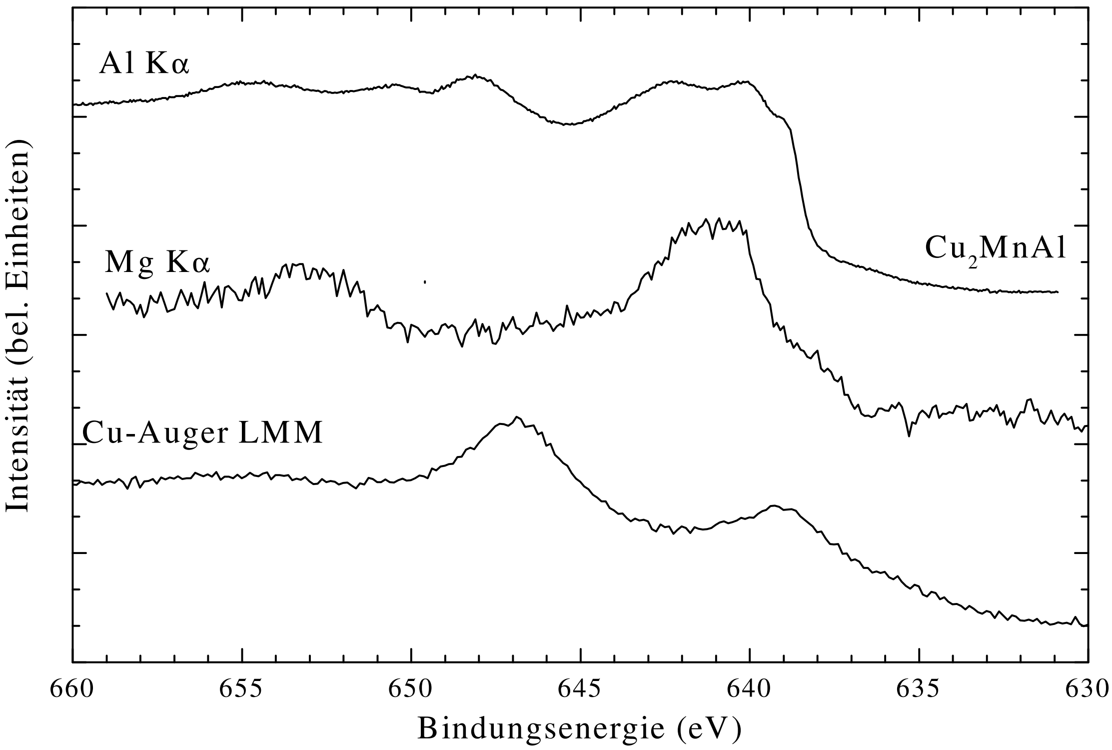


Abbildung 5.3: Mn $2p_{1/2}$ und Mn $2p_{3/2}$ XPS Spektrum von Cu_2MnAl. Von oben nach unten: Cu_2MnAl Al K_α Spektrum, Cu_2MnAl Spektrum mit Mg K_α-Anregung und pures Ni Auger Spektrum.

Mg K_α Strahlung aufgenommen, um den Auger Zustand, dessen Position sich mit unterschiedlicher Anregung bezüglich der Bindungsenergie verschiebt, aus den 2p Spektren zu verbannen. Die energetische Auflösung dieser Messung war geringer und lag bei 0.7 eV. Als Folge daraus sind die Strukturen im Mn $2p_{3/2}$ Zustand nicht mehr aufzulösen. Deshalb ist in diesem Spektrum keine Doppelstruktur, sondern ein verbreiterter Zustand zu sehen, dessen Linienform eine Aufspaltung andeutet, sie aber nicht aufgelöst. Ein ähnliches Problem ergibt sich bei der Verbindung Cu_2MnAl, wie in Bild 5.3 deutlich wird. Auch hier ist im interessanten Energiebereich ein Cu-LMM Auger Zustand, der den Mn 2p Niveaus überlagert ist. Das Al K_α Cu_2MnAl Spektrum ist oben in Bild 5.3 zu sehen, darunter liegt das Mg K_α Spektrum der gleichen Probe. Das Auger Spektrum des reinen Cu, mit der gleichen Anregungsenergie gemessen, ist unten dargestellt. Wegen der doppelten Struktur dieses Auger Zustandes ist das entsprechende Mn 2p Spektrum noch schlechter als in den Ni-haltigen Heusler Legierungen zu erkennen, so daß keine direkte Aussage über die Aufspaltung zu machen ist. Es wird aber auch hier eine breitere Struktur deutlich, die auf eine Aufspaltung hinweist.

Alle bisher untersuchten Proben hatten als X-Element ein 3d Übergangsmetall. Was kann man bis jetzt über den Einfluß des X-Elementes auf die Mn 2p Spektren sagen? Im Prinzip sieht das Mn-Spektrum gleich aus, egal welches Metall die X-Position einnimmt. Lediglich Unterschiede in der Größe der $2p_{3/2}$ Aufspaltung sind zu erkennen, die sonstige Linienform der beiden Zustände, sieht man einmal von den Einflüssen ihres Abstandes ab, bleibt gleich. So sind sowohl bei den Fe als auch den Co- und Ni- Proben zwei deutliche Peaks zu sehen, wobei der weniger stark gebundene Zustand immer etwas intensiver und schärfer ist. Die Frage, ob sich bei X-Elementen aus einer anderen Gruppe als den 3d Übergangsmetallen eine Veränderung ergibt, soll jetzt untersucht werden. Im folgenden Bild (Abbildung 5.4) sind die Mn 2p Zustände der Heusler-Legierungen mit X = 4d-Element (Pd, Rh) zu sehen. Die ersten beiden Spektren (von oben) zeigen die Messungen an Rh_2MnZ. Im Spektrum der Rh_2MnGe-Probe ist analog zu den eben betrachteten Messungen eine Aufspaltung des Mn $2p_{3/2}$ Zustandes zu sehen. Auch die Struktur des Zustandes mit zwei getrennten Linien ist deutlich zu beobachten. Lediglich die geringere Intensität des weniger stark gebundenen Zustandes, bei gleichzeitiger großer energetischer Aufspaltung, die mit der von Co_2MnSn vergleichbar ist, ist anzumerken. Bei Rh_2MnSn ist die Aufspaltung angedeutet, eine eindeutige Aussage über deren spezielle Struktur jedoch nicht möglich. Das Spektrum sieht insgesamt unstrukturierter, ausgewaschener aus. Dieser Effekt ist auch bei der nächsten Messung an Pd_2MnAl zu sehen. Bei dieser Probe kommt hinzu, daß sie eine andere Kristallstruktur, die B2-Struktur, besitzt. In dieser Struktur besitzen die Mn-Atome als nächste Nachbarn auch Mn-Atome, was dazu führt, daß sich eine antiferromagnetische Ordnung der Mn-Atome ausbildet. Die Messungen an Pd_2MnSn und Pd_2MnSb besitzen wieder eine strukturiertere Form, wobei diese anders als bei den 3d Übergangsmetall Spektren ist. Der niederenergetisch gebundene Zustand ist wesentlich intensitätsschwächer und es gibt ein breiteres Maximum ca. 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Eine genauere Erklärung dieser Effekte ist schwierig, da viele Parameter eine mögliche Rolle spielen, wie z.B. die magnetische Ordnung (para-oder ferromagnetisch), die komplette Anzahl der vorhandenen Elektronen oder unterschiedliche Übergangsmatrixelemente. Vergleicht man die in Tabelle 3.1 angegebenen Werte für die Curie-Temperatur bzw. Néel-Temperatur, so ist zu sehen, daß die Struktur der Messungen unabhängig von dem magnetischen Ordnungszustand der Proben ist. Denn die Doppelstruktur ist sowohl in den Fe-Legierungen zu sehen, die definitiv

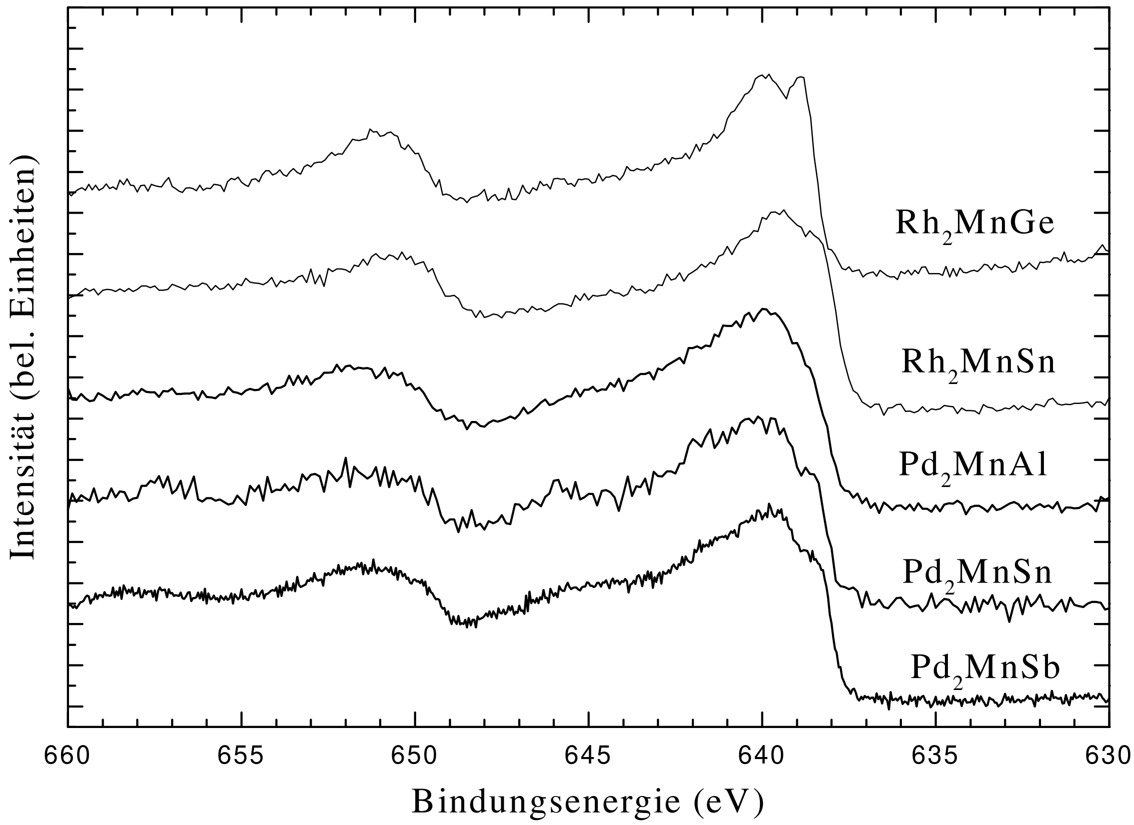


Abbildung 5.4: Mn $2p_{1/2}$ und Mn $2p_{3/2}$ XPS Spektren von X = 4d Heusler-Legierungen. Von oben nach unten sind die Legierungen Rh_2MnGe, Rh_2MnSn, Pd_2MnAl, Pd_2MnSn und Pd_2MnSb dargestellt.

paramagnetisch sind, als auch in den ferromagnetischen Co-Legierungen. Und in den ebenfalls ferromagnetischen Pd-Legierungen ist sie nicht zu sehen, wohl aber in der Rh_2MnGe-Messung, für die theoretisch T_C = 450 K vorhergesagt wurde, einfache Messungen aber Paramagnetismus bei Raumtemperatur zeigten. Daraus folgt insgesamt, daß die Linienform des Mn $2p_{3/2}$ Zustands weder vom X-Element (jedenfalls in den jeweiligen Gruppen, 3d oder 4d) noch von der magnetischen Ordnung abhängt. Das ist bei einfacher Betrachtung des Problems auch durchaus sinnvoll: laut Kübler [105] sind die X-Elemente in den Heusler Legierungen zuständig für den Gitterabstand und haben (bei kleineren Änderungen) wenig Einfluß auf die elektronische Struktur der Manganatome. Desweiteren ist XPS eine Untersuchungsmethode, die aufgrund ihrer zeitlichen Auflösung eine lokale Aufnahme der Elektronenstruktur möglich macht und somit in erster Näherung nicht sensitiv auf weitreichige Ordnungen ist.

Für eine genauere Untersuchung der physikalischen Gründe, die für die beobachteten Effekte verantwortlich sind, sind Vergleiche mit theoretischen Ergebnissen nötig. Mithilfe von Berechnungen sollen nun sowohl die der 2p Aufspaltung zugrunde liegende Grunderscheinung, als auch die beobachteten Unterschiede für die einzelnen Legierungen näher betrachtet werden. In Abbildung 5.5 sind das

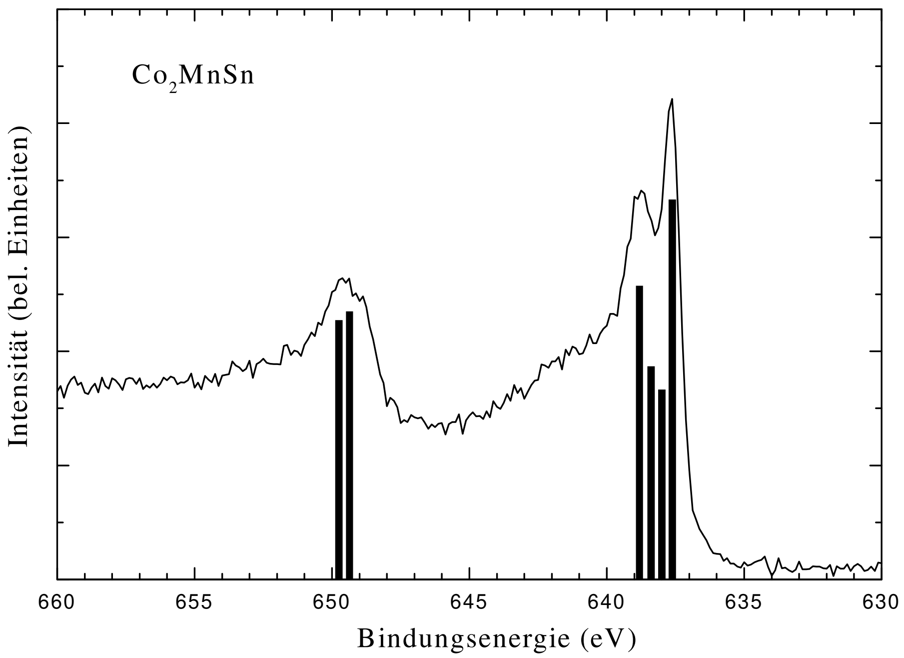


Abbildung 5.5: Experimentelles Mn $2p_{1/2}$ und Mn $2p_{3/2}$ XPS Spektrum von Co_2MnSn im Vergleich mit einem gerechneten Photoemissionsspektrum.

gemessene Co_2MnSn Spektrum und gerechnete Werte für das Mn 2p Niveau dieser Probe zu sehen. Bei den Rechnungen handelt es sich um vollrelativistische Festkörper-Einstufenmodell-Rechnungen, die in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurden. Die theoretischen Ergebnisse zeigen eine Aufspaltung des Mn $2p_{3/2}$ Niveaus in seine 4 Elektronenzustände und analog des Mn $2p_{1/2}$ Niveaus in 2 Zustände. Grund dieser Aufspaltung ist das magnetische Moment, das am Ort des Mn-Atoms herrscht. Dessen Größe ist durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen der Valenzbandzustände der beiden Spin-Richtungen gegeben, die als Ergebnis aus Bandstruktur-Rechnungen gewonnen werden können. Das aus diesen Rechnungen für Co_2MnSn folgende magnetische Moment an den Mn-Atomen hat einen Wert von 3.20 μ_B, im Vergleich zum gemessenen Wert von 3.58 μ_B. Aufgrund der Austauschwechselwirkung der einzelnen Zustände in diesem Magnetfeld ergibt sich eine annähernd äquidistante Aufspaltung, solange die Spin-Bahn-Aufspaltung im Vergleich dazu groß ist (siehe Abb. 5.6).

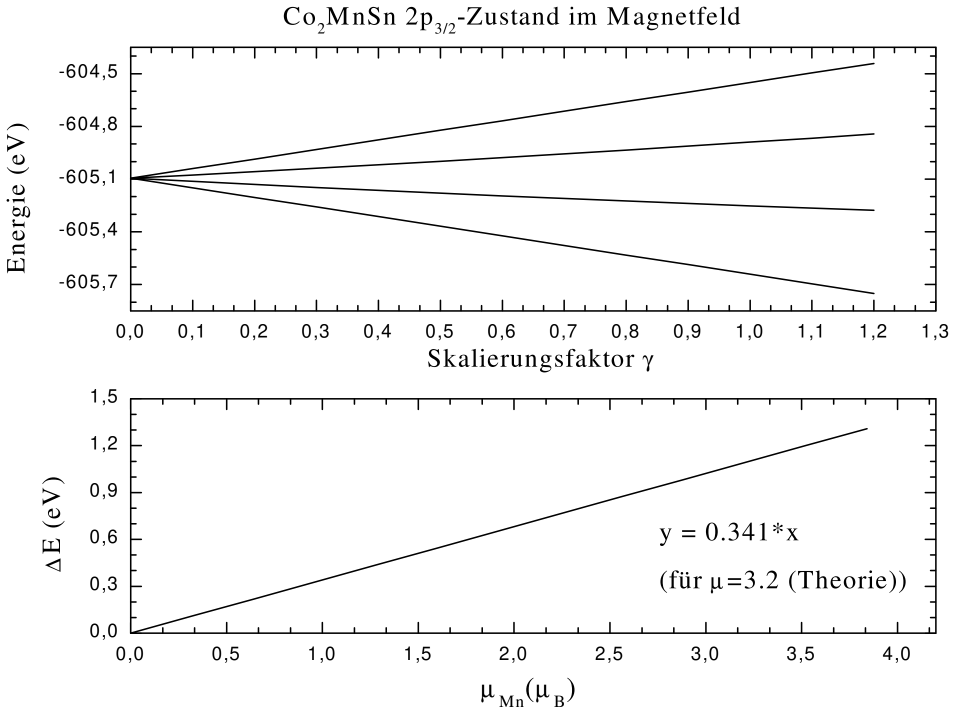


Abbildung 5.6: Oben: Bindungsenergien der Mn $2p_{3/2}$ Zustände in Co_2MnSn in Abhängigkeit von der Skalierung des Magnetfeldes; unten: Größe der magnetischen Aufspaltung ΔE in Abhängigkeit von der Größe des Magnetfeldes am Mn-Atom.

In der Atomphysik wird der analoge Effekt als normaler Zeeman-Effekt beschrieben. Die Größe dieser Austauschaufspaltung hängt dabei, im Fall von nicht zu großen Magnetfeldern, in guter Näherung linear von der Größe des Magnetfeldes ab. Hinzu kommen noch relativistische Effekte, die für eine Abweichung von diesem linearen Verhalten sorgen können. Vergleicht man die Aufspaltung von Theorie und Experiment in Bild 5.5, so ergibt sich für beide 2p Niveaus eine gute Übereinstimmung in den Hauptstrukturen[2]. Auch die Größe der Spin-Bahn-Aufspaltung

[2]Die theoretischen Werte geben nur die energetische Lage wieder. Bei ihnen ist weder die

wird richtig wiedergegeben. Während bei der Größe der Aufspaltung hauptsächlich die Größe des magnetischen Momentes am Mn-Atom, die auch mit anderen Methoden bestimmt werden kann, berücksichtigt wird, muß bei der Erklärung der Intensitäten der gerechneten Zustände auf die Übergangsmatrixelemente verwiesen werden. Diese ergeben sich aus der Meßgeometrie, der Magnetisierungsrichtung, der Polarisierung des anregenden Lichtes und den Symmetrien des Anfangs- und Endzustandes. Sie lassen sich also nicht so einfach, wie die Größe der Aufspaltung, anhand von einzelnen Größen abschätzen.

Die gleichen Rechnungen sind auch zu weiteren Heusler Legierungen durchgeführt worden. Deren Ergebnisse zeigt Abbildung 5.7. Von oben nach unten sind dort die gemessenen und die gerechneten Mn 2p Zustände der Heusler Legierungen Pd_2MnSn, Rh_2MnSn, Cu_2MnAl, Ni_2MnSn und Co_2MnSn zu sehen. Für einen besseren Vergleich sind die theoretischen Werte mit einer Gauß-Funktion gefaltet worden, um die experimentelle Auflösung zu simulieren. Desweiteren sind die theoretischen Ergebnisse energetisch so verschoben worden, daß sie mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Eine chemische Verschiebung der 2p Zustände, die auch von theoretischer Seite unterstützt wird (siehe [26]) und mit der Anzahl der VB Elektronen der X-Elemente korreliert, ist deutlich zu sehen. So verschiebt sich das 2p Spektrum von Co_2MnSn über Ni_2MnSn zu Cu_2MnAl um ca. 1.5 eV; bei Rh und Pd als X-Element fällt diese Verschiebung nicht so deutlich aus.

Weiter fällt deutlich auf, daß das gerechnete Spektrum, egal um welche Probe es sich handelt, von der Linienform her immer gleich bleibt. So ist beim Mn $2p_{3/2}$ Zustand immer ein Zweizack zu sehen, wie er am stärksten bei den gemessenen Co_2MnZ Spektren auftaucht. Deutliche Abweichungen von der Theorie zeigen sich in den Messungen von Pd_2MnSn und Rh_2MnSn. Während bei der Rh-Heusler Legierung die Qualität der Probe ausschlaggebend sein könnte [3], gibt es für die Pd_2MnSn Probe keine Hinweise darauf. Hier könnten noch zwei andere Ursachen eine Rolle spielen. Erstens können Lebensdauereffekte dazu führen, daß gerade die niederenergetisch gebundenen Elektronen eines Zustandes aufgrund ihrer sehr langen Lebensdauer einen schmalen und nicht so intensiven Peak im XP-Spektrum ergeben. Dieser Effekt wird auch bei den 4f Zuständen des Gadoliniums dafür verantwortlich gemacht, daß die Intensität der Zustände nicht wie theoretisch vorhergesagt von niedriger zu höherer Bindungsenergie abnimmt, sondern daß der niederenergetische Zustand eine geringere Intensität besitzt als die folgenden Zustände [59, 139]. In den Rechnungen wird die Lebensdauer nur phänomenologisch insoweit berücksichtigt, daß die Linienverbreiterung mit höherer Bindungsenergie

experimentelle noch die Lebensdauer-Verbreiterung berücksichtigt.

[3] vgl. Abschnitt 3.3

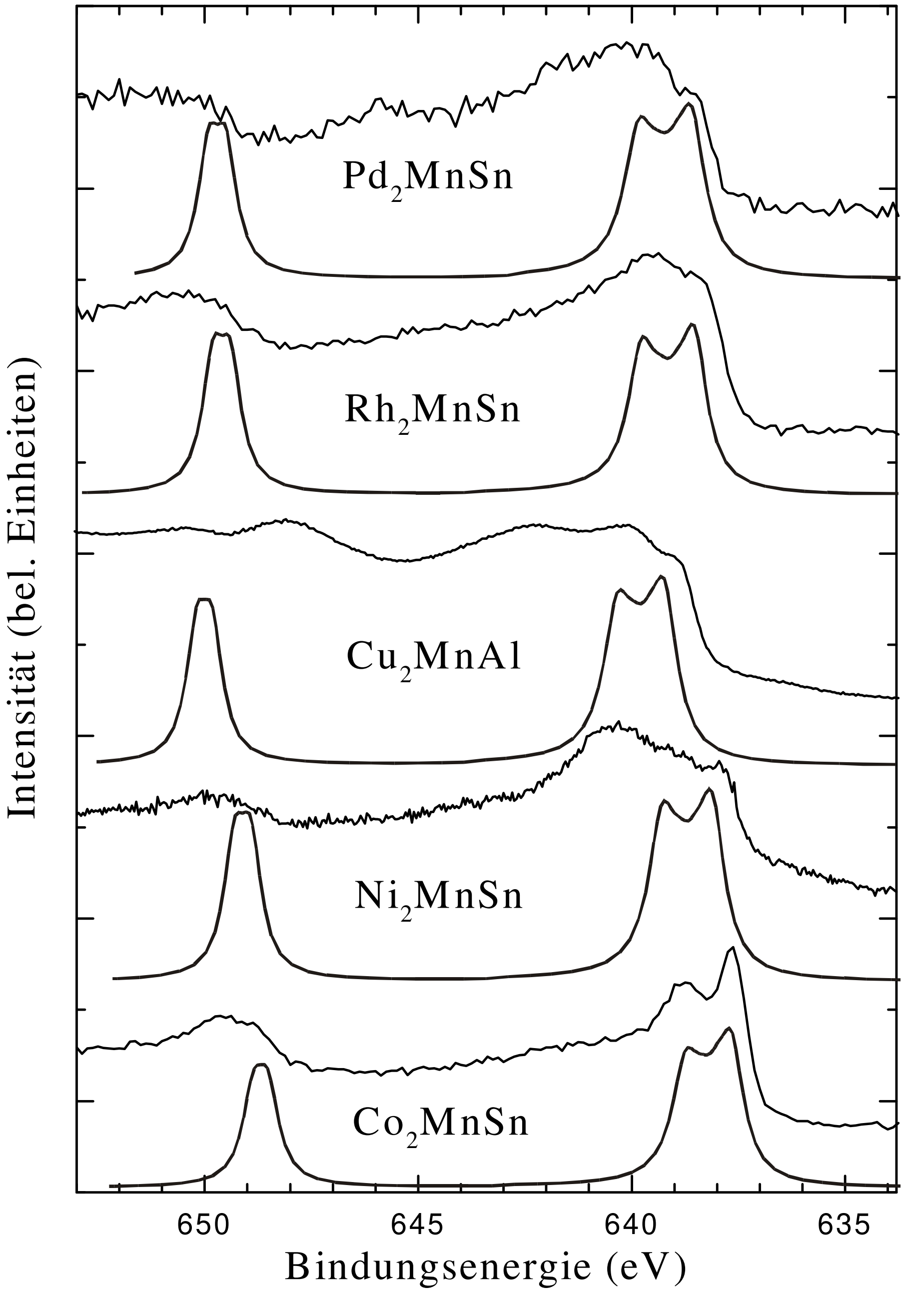


Abbildung 5.7: Experimentelle und theoretische Mn 2p Photoemissonsspektren im Vergleich. Von oben nach unten sind folgende Legierungen zu sehen: Pd_2MnSn, Rh_2MnSn, Cu_2MnAl, Ni_2MnSn und Co_2MnSn.

als linear steigend angenommen wird. Andere Einflüsse, wie z.B. Coster-Kronig-Übergänge oder zusätzliche Abregungskanäle, werden vernachlässigt. Es stehen jedoch weder experimentelle noch theoretische Werte für die Lebensdauer der 2p Zustände zur Verfügung, so daß hier nur eine Vermutung ausgesprochen werden kann.

Ein weiterer Effekt, der eine Rolle spielen könnte, ist die Richtung der Magnetisierung der Probenoberfläche und der Einfallswinkel des anregenden Lichtes. Winkelabhängige Berechnungen der Mn 2p Spektren von Co_2MnSn haben eine deutliche Winkelabhängigkeit der Linienform des Mn $2p_{3/2}$ gezeigt, die auf die unterschiedlichen Einstrahlwinkel des Lichtvektors und unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen zurückgeführt werden können [26, 68]. Dabei können sich die Matrixelemente derart ändern, daß die Intensitäten der äußeren und inneren Zustände vertauschen, was zu einer völlig anderen Linienform führt. Experimentell konnte dieses Phänomen an den Heusler Legierungen leider nicht nachgewiesen werden, da für diese Messungen einkristalline Proben benötigt werden, deren Herstellung nicht möglich war. Der einzige zur Verfügung stehende Einkristall ist ein NiMnSb Kristall, der im zu untersuchenden Bereich den Ni-Augerübergang besitzt und daher ungeeignet ist. Vergleicht man diese für Heusler Legierungen theoretisch gefundene Winkelabhängigkeit aber einmal mit Messungen an einem MnO-Einkristall, die S. Uhlenbrock im Rahmen seiner Dissertation 1994 zur Untersuchung von Defekteinflüssen durchgeführt hat (Abbildung 5.8), so ist auch hier eine deutliche Winkelabhängigkeit der 2p Spektren zu erkennen. Uhlenbrock, der die Aufspaltung der Mn 2p Zustände im Zusammenhang mit dem Charge-Transfer-Modell diskutierte, konnte den Zustand bei 641 eV nicht zuordnen, da er nicht aus Cluster-Rechnungen folgte. Er erklärte ihn als Defektzustand an der Kristalloberfläche, der mit flacherem Einfallswinkel des anregenden Lichtes aufgrund der zunehmenden Oberflächensensitivität an Intensität gewinnt. LEED und Bandstruktur-Bestimmungen deuteten jedoch nicht auf eine ausreichend gestörte Oberfläche hin, so daß dieses Verhalten nur unzureichend geklärt werden konnte. Nimmt man bei diesen Materialien jedoch auch eine magnetische Aufspaltung, wie in den Heusler Legierungen, an (was durchaus sinnvoll ist, weil MnO lokale magnetische Momente ($5\mu_B$) am Mn-Atom besitzt), so ist nicht nur die Herkunft, sondern auch die Variation dieses Zustands hinreichend zu verstehen. Es wäre also möglich, daß die Pd_2MnZ Spektren eine andere Linienform als die X-3d Heusler Legierungen zeigen, weil die magnetischen Momente eine andere Ausrichtung besitzen. Zur experimentellen Verifizierung dieser Theorie wären Messungen an definierten Oberflächen mit einer, durch ein äußeres Magnetfeld einstellbaren, eindeutigen Magnetisierungsrichtung der Probe nötig, die aus oben genannten Gründen nicht

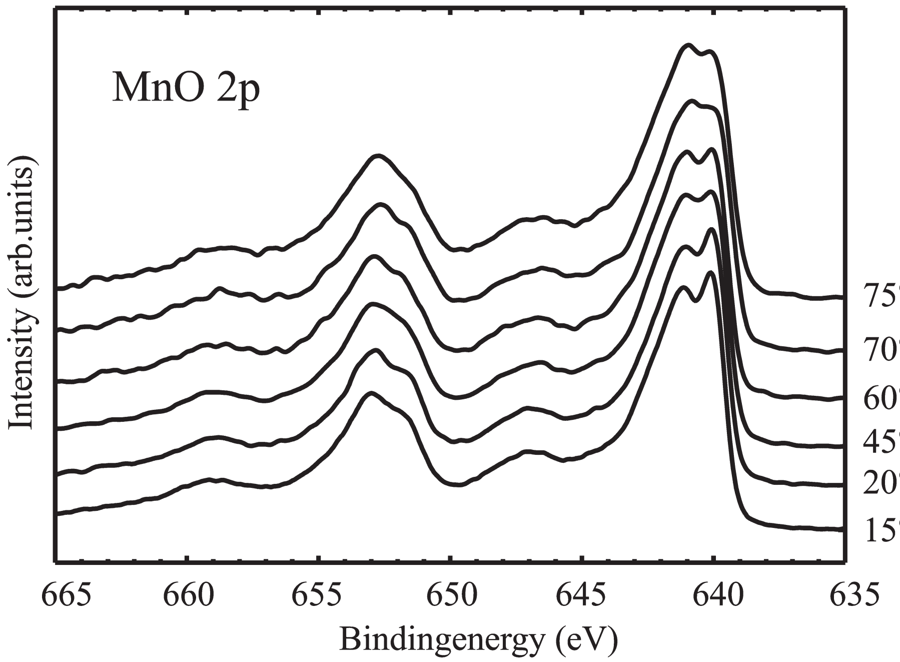


Abbildung 5.8: Experimentelle Mn 2p Photoemissonsspektren von MnO für unterschiedliche Einfallswinkel φ des Lichtes. Der Winkel zwischen Lichteinfall und Detektor lag konstant bei 90°; φ wurde von 15° bis 75° variiert [21].

möglich waren.

Betrachtet man noch einmal den Vergleich zwischen Theorie und Experiment (Abb.5.7,5.5), dann werden die Hauptzustände der Messungen gut erklärt, doch die Frage nach den Ursachen für die zusätzlich auftretenden Strukturen bleibt. Ein möglicher Grund sind Verluststrukturen (z. B. Plasmonen), ein anderer Vielteilcheneffekte oder eine partielle Oxidation der Probe. Zur Untersuchung der Verluststruktur wurden ELS Spektren aufgenommen, mit deren Hilfe die Verlustfunktion des Tougaard-Untergrundes bestimmt werden kann. Durch einen Fit der Spektren, inklusive des so bestimmten Untergrundes, sollen die weiteren Strukturen jetzt untersucht werden. In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die Anpassungen für unterschiedliche Heusler Legierungen zu sehen. In dem Fit-Algorithmus wurden als Linienform der Zustände Doniach-Šunjić Kurven (siehe Formel 2.11) mit einem Asymmetriefaktor von $\alpha = 0.18$ angenommen, der für alle Kurven gleich war. Aufgrund der eindeutigeren Struktur und der Übereinstimmung mit der Theorie wurden nur die Heusler Legierungen mit X = 3d-Element angepaßt.

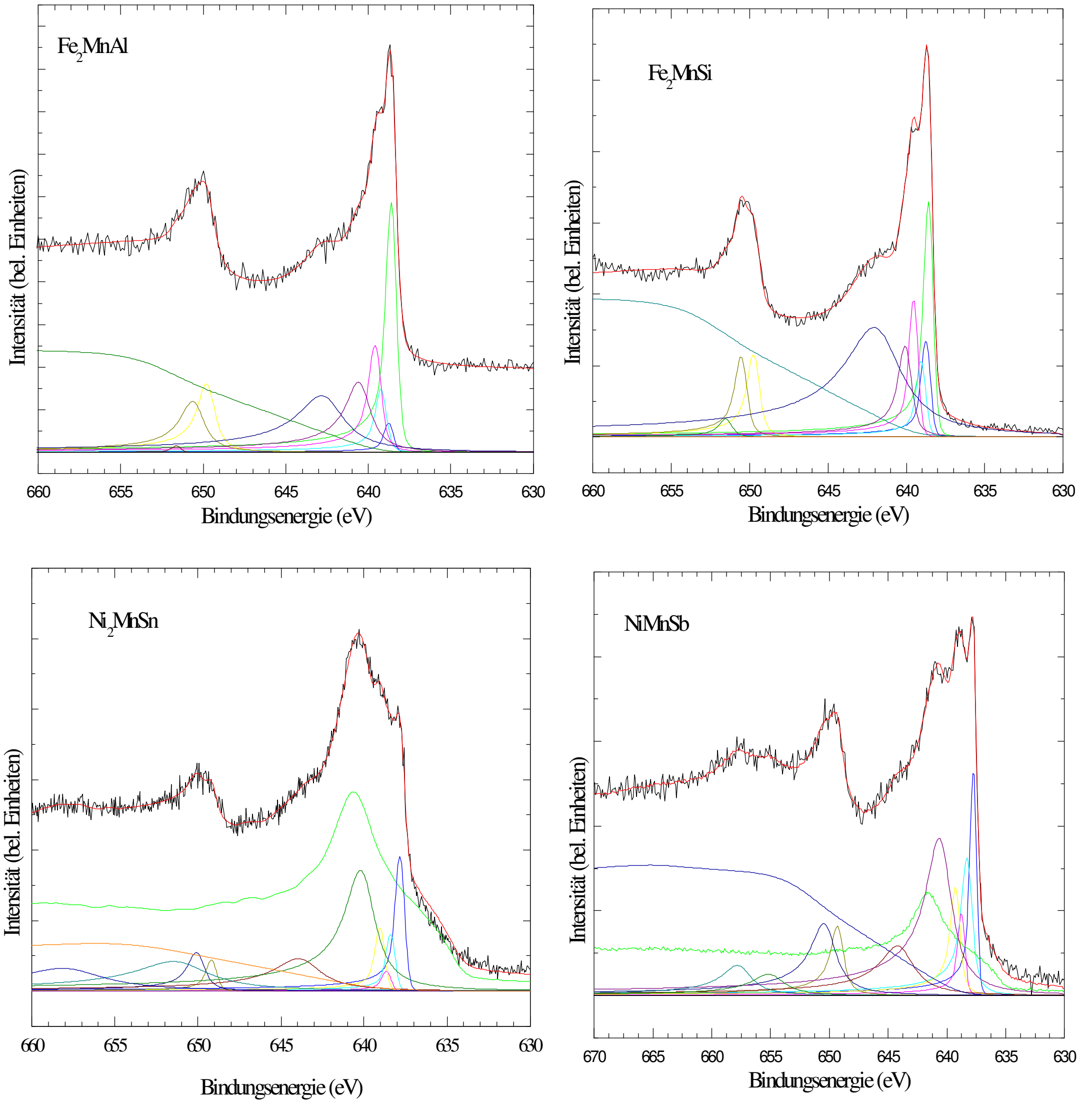


Abbildung 5.9: Mit dem Programm Simpeak angepaßte Messungen von Fe_2MnAl, Fe_2MnSi, Ni_2MnSn und $NiMnSb$.

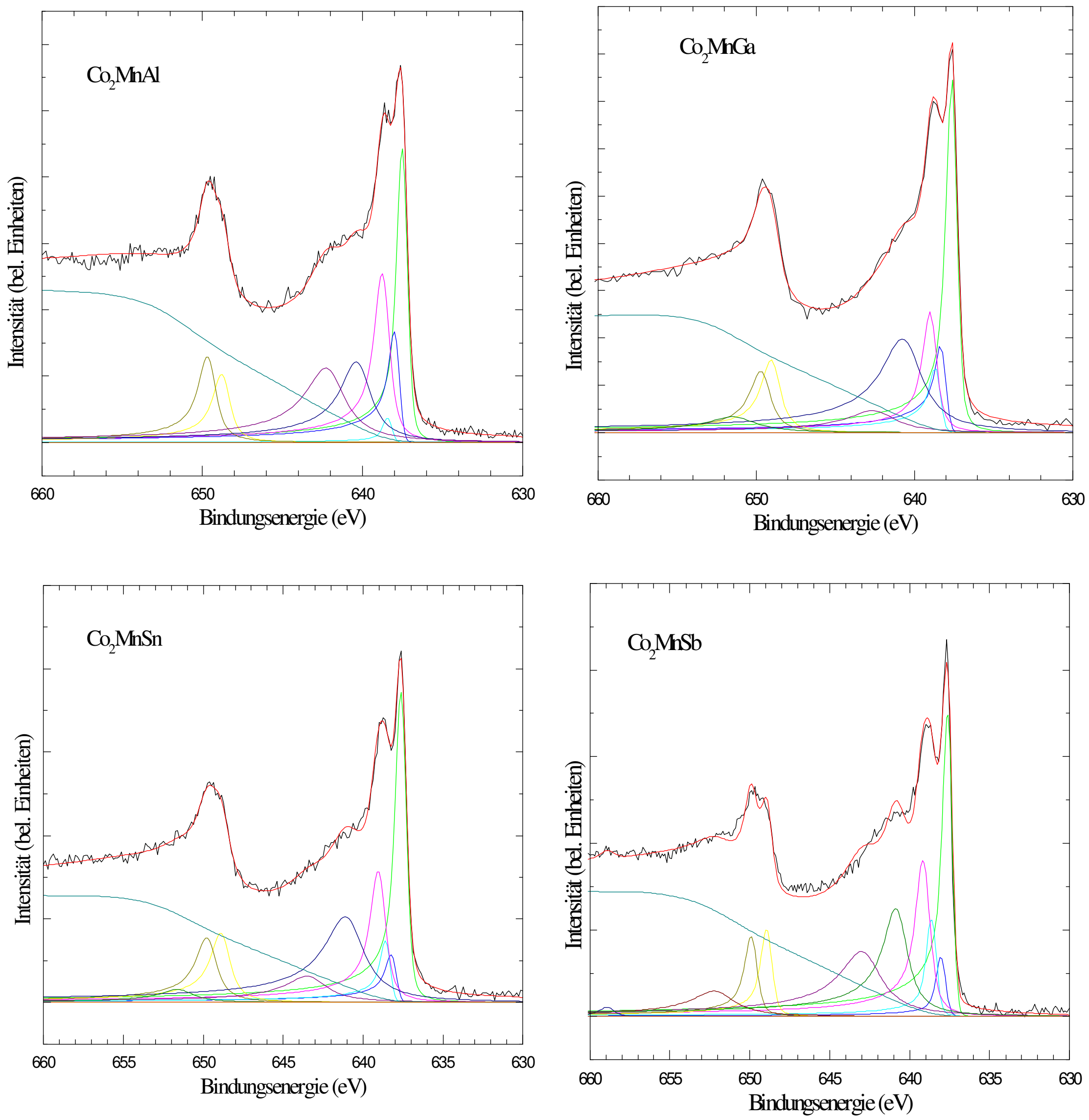


Abbildung 5.10: Mit dem Programm Simpeak angepaßte Messungen von Co_2MnZ.

Zustand	Fe_2MnAl	Fe_2MnSi	Ni_2MnSn	NiMnSb
$2p_{3/2}$ A	638.60	638.53	637.85	637.80
$2p_{3/2}$ B	638.79	638.70	638.35	638.30
$2p_{3/2}$ C	639.30	639.01	638.65	638.80
$2p_{3/2}$ D	639.60	639.47	639.05	639.30
E	640.60	640.0	640.20	640.70
F	642.80	641.76	643.95	644.20
$2p_{1/2}$ A	649.80	649.68	649.20	649.30
$2p_{1/2}$ B	650.60	650.48	650.10	650.50
G	651.60	651.11	651.35	655.20
H	-	651.46	658.20	657.80

Tabelle 5.1: Bindungsenergien aus den angefitteten Mn 2p Spektren der Fe- und Ni-Heusler Legierungen.

In Bild 5.9 sind die Fe- und Ni- und in Bild 5.10 die Co-haltigen Heusler Legierungen zu sehen. Bei den Ni-haltigen Legierungen ist auch der gemessene Auger Übergang als skalierbarer Zustand mit angefittet worden. In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die Peakpositionen der einzelnen Zustände aufgelistet, wobei zu den sechs 2p Niveaus noch weitere Zustände eingefügt wurden, um eine gute Anpassung an die Messung zu erreichen.

Je nach Legierung waren drei bis vier weitere Zustände nötig, die aufgrund ihrer großen Halbwertsbreite (FWHM) auf Vielteilcheneffekte hindeuten[4]. Oxidationen der Proben als weitere mögliche Ursache dieser Zustände können weitestgehend ausgeschlossen werden, da auch Proben ohne erkennbaren Sauerstoffanteil im Übersichtsspektrum, wie z.B. Co_2MnSn, ohne diese Peaks nicht befriedigend angepaßt werden konnten.

Eine weitere Ursache dieser zusätzlichen Strukturen könnte in einem gut abgeschirmten Zustand, ähnlich den Charge-Transfer-Satelliten bei den Übergangsmetalloxiden, zu finden sein. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse an dem System Mn auf Ag zeigten bei lokalem Verhalten der Mn-Elektronen ähnliche Strukturen [140]. In diesen Messungen wurde auf einem Ag-Substrat Mn vom Submonolagen-Bereich bis zu einigen Monolagen aufgedampft und die 2p Niveaus des Mn mit

[4]Im Grunde ist es nicht sinnvoll, Vielteilcheneffekte oder oxidierte Zustände durch einzelne DS-Linien anzupassen, da sie sich aus einer Vielzahl von Zuständen zusammensetzen können. Ohne entsprechende Rechnungen bleibt es aber die einzige Möglichkeit, sie annähernd zu simulieren.

Zustand	Co_2MnAl	Co_2MnGa	Co_2MnSn	Co_2MnSb
$2p_{3/2}$ A	637.42	637.46	637.63	637.53
$2p_{3/2}$ B	637.72	637.81	638.25	638.00
$2p_{3/2}$ C	638.23	638.40	638.63	638.58
$2p_{3/2}$ D	638.74	638.90	639.10	639.08
E	639.85	639.78	641.13	640.74
F	641.69	641.18	643.38	642.80
$2p_{1/2}$ A	648.68	648.81	648.88	648.89
$2p_{1/2}$ B	649.57	649.60	649.88	649.85
G	652.44	650.74	651.63	652.00
H	-	-	658.84	658.20

Tabelle 5.2: Bindungsenergien aus den angefitteten Mn 2p Spektren der Co-Heusler Legierungen.

XPS untersucht. Bis zu einer Bedeckung von einer Monolage, in der die Mn-Elektronen aufgrund ihres großen Abstandes als lokalisiert angenommen werden können, wurde ein gut abgeschirmter Zustand, der durch einen Elektronenübertrag vom Silber aufs Mangan entsteht, als intensivster Zustand detektiert. Bei größerer Bedeckung nahm seine Intensität zugunsten des unabgeschirmten Zustandes ab. Das Verhältnis dieser beiden Zustände wurde dabei als Maß der Lokalisierung der Mn-Elektronen ermittelt.

In Abbildung 5.11 ist ein Vergleich der Mn 2p Zustände von MnO (abgeschirmter Zustand, lokale Elektronen), einigen Heusler Legierungen und reinem Mn (unabgeschirmter Zustand, delokale Elektronen) zu sehen. Genau bei den Energien, bei denen in MnO die CT-Satelliten als gut abgeschirmte Zustände liegen, sind in den Heusler Legierungen auch Zustände zu finden. Diese sind für die einzelnen Heusler Legierungen unterschiedlich stark. So sind sie in Pd_2MnSb besonders deutlich, stärker als im MnO, zu sehen, während sie bei NiMnSb schon stark abgenommen haben und in Co_2MnSn kaum zu sehen sind. Die Stärke der abgeschirmten Zustände korreliert dabei mit dem Mn-Mn-Abstand in den Legierungen. Daraus auf einen einfachen Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten und der Lokalisierung der Mn-Elektronen zu schließen ist gewagt, da im Gegensatz zum Mn-Ag-System die Hybridisierung der Mn-Atome mit den Nachbaratomen nicht ausschließlich vom Abstand, sondern auch vom jeweiligen X- und Z-Element abhängt.

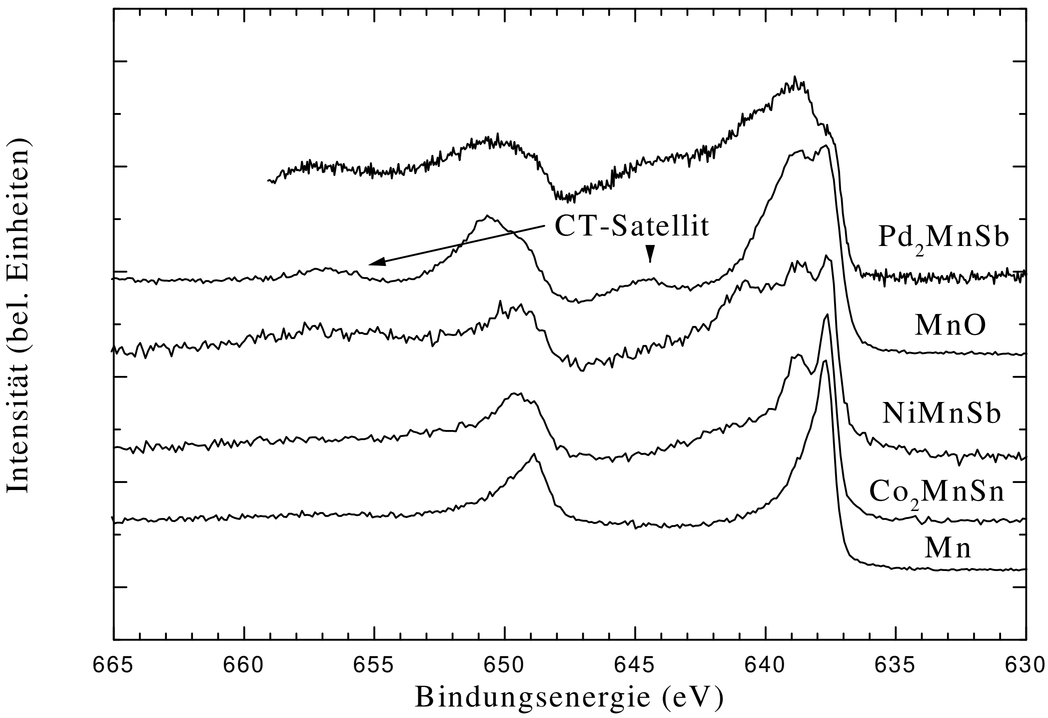


Abbildung 5.11: Vergleich von MnO, Pd_2MnSb, NiMnSb, Co_2MnSn und reinem Mn.

In Abbildung 5.12 ist die Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung des Mn $2p_{3/2}$- Zustandes für die untersuchten Heusler Legierungen vom lokalen magnetischen Moment am Mn-Atom dargestellt. Zum einen sind die theoretischen Ergebnisse (Quadrate) dargestellt. Sowohl die Größe des magnetischen Momentes am Mn-Atom, als auch die Größe der Aufspaltung der 4 elektronischen Niveaus ist den Rechnungen entnommen. Die Gerade, die durch diese Datenpunkte geht, ist aus Abbildung 5.6 und zeigt die Aufspaltung, wie sie für unterschiedliche Skalierungsfaktoren γ des Magnetfeldes am Beispiel des Co_2MnSn berechnet wurden. Die geringen Abweichungen von dieser Gerade lassen sich durch die weiter oben schon angesprochenen relativistischen Effekte erklären, die zu einem Abweichen von der Zeeman-Aufspaltung führen. Da diese Effekte unterschiedliche Größen in den einzelnen Heusler Legierungen haben, ergibt sich eine geringe Differenz von dem für Co_2MnSn berechneten Verhalten. Diese theoretischen Ergebnisse legen nahe, daß die Aufspaltung der Elektronenzustände linear von dem lokalen Magnetfeld durch die Formel $\Delta E(eV) = 0.341 \cdot \mu_{Mn}(\mu_B)$ abhängt; somit geht die Gerade durch den

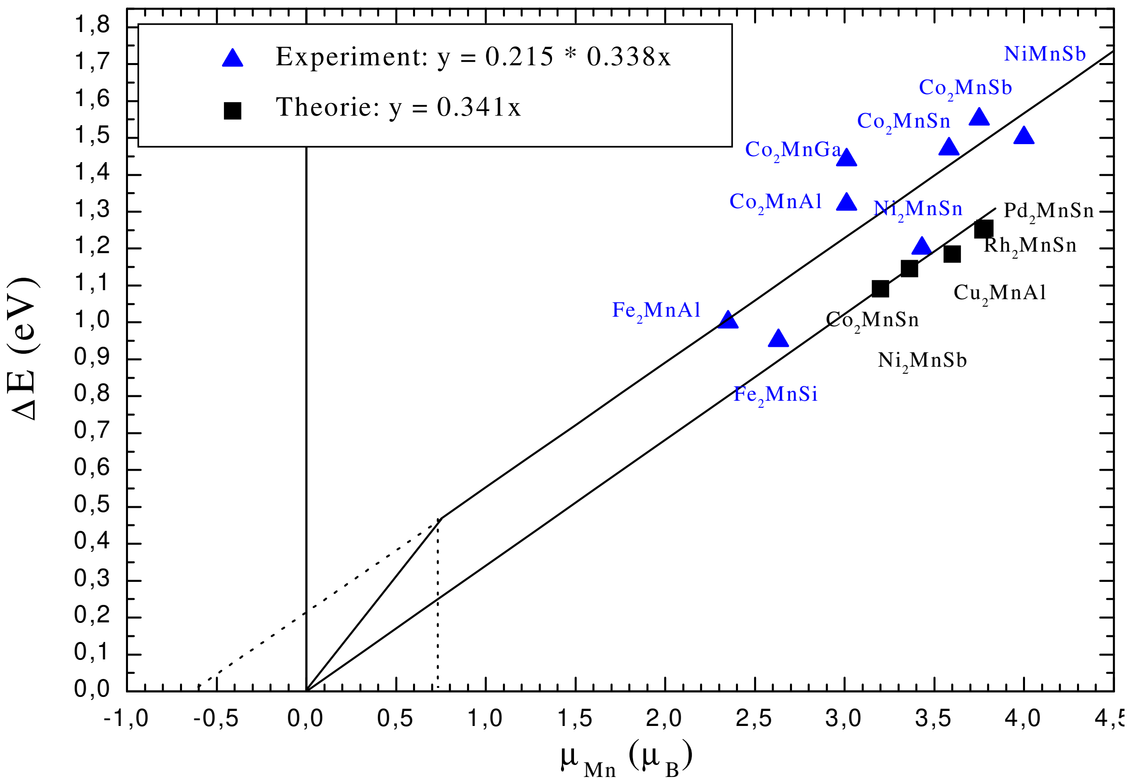


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der energetischen Aufspaltung von dem magnetischen Moment am Mn-Atom. Es sind 2 unterschiedliche Methoden der Auswertung der XPS-Daten verwendet worden. Näheres siehe im Text.

Ursprung. Betrachten wir nun die anderen Datenpunkte (Dreiecke) in der Abbildung: diese Werte sind experimentelle Werte, die aus den Messungen durch die Peak-Anpassung gewonnen wurden. Die Größen der lokalen magnetischen Momente sind aus der Tabelle 3.1 entnommen. Diese Werte wurden, analog zur Theorie, mit einer Gerade angepaßt: $\Delta E(eV) = 0.215 + 0.338 \cdot \mu_{Mn}(\mu_B)$. Während die Steigung beider Geraden annähernd gleich ist, ergibt sich ein Unterschied durch deren y-Achsenabschnitt, der in der experimentellen Gerade ungleich null ist. Eine Erklärung für dieses Verhalten läßt sich durch die Theorie der magnetischen Aufspaltung im Heisenberg-Modell finden, das hier kurz dargestellt werden soll.

Laut Heisenberg läßt sich die Aufspaltung von elektronischen Zuständen in dem Magnetfeld einer nicht aufgefüllten d-Schale beschreiben durch den Operator [141]:

$$H_{ex} = -2J \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{s_c}. \tag{5.1}$$

J wird Austausch- oder Kopplungskonstante genannt, die über das Austauschintegral $< ij|g|ji >$ gegeben ist, das berechnet wird über:

$$< ij|g|ji >= -\delta_{m_{si},msj} \sum_k G^k(ij)[c^k(l_i m_i, l_j m_j)]^2. \tag{5.2}$$

Speziell in diesem Fall ist dieser Wert gegeben durch die Formel [142]:

$$< ij|g|ji >= -\frac{6}{15}G^1 + \frac{3}{245}G^3. \tag{5.3}$$

Obwohl in den meisten Anwendungen des Heisenberg-Modells nur Spin-Spin--Wechselwirkungen betrachtet werden, wie z. B. bei der 3s Aufspaltung in Übergangsmetall-Verbindungen [21, 143, 144], ist dieses Modell nicht auf reine Spin-Spin-Wechselwirkungen beschränkt, sondern kann auch angewandt werden, wenn ein nicht verschwindender Bahndrehimpuls vorhanden ist (siehe z.B. [145], Seite 701). Trotzdem werden die hier wechselwirkenden Momente mit $\mathbf{S}, \mathbf{s_c}$ als Spin-Operatoren dargestellt, um analog zur gängigen Literatur zu verfahren. Der Endzustand $\mathbf{S_f}$ der Photoemission ist gegeben durch die Kopplung der beiden Spins:

$$\mathbf{S_f} = \mathbf{S} + \mathbf{s_c}. \tag{5.4}$$

Zur Berechnung der Eigenwerte des Heisenberg-Operators benötigt man den Erwartungswert der Größe $\mathbf{S} \cdot \mathbf{s_c}$. Dieser ist gegeben durch

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{s_c} = \frac{1}{2}[S_f(S_f+1) - S(S+1) - s_c(s_c+1)], \tag{5.5}$$

woraus für die Austauschenergie

$$E_{ex} = -J[S_f(S_f+1) - S(S+1) - s_c(s_c+1)] \tag{5.6}$$

folgt. Geht man in unserem Fall davon aus, daß das Loch in der 2p-Schale einen Gesamtdrehimpuls von $s_c = l + s = 3/2$ besitzt [5], ergeben sich für den Endzustand die Werte $S_f = S \pm 3/2$. Für die Aufspaltung ergibt sich damit für die parallele Kopplung von S und s_c ($S_f = S + s_c; s_c = 3/2$):

$$E_{ex}^{S+3/2} = -J[S_f(S_f+1) - S(S+1) - s_c(s_c+1)] = -3JS, \tag{5.7}$$

[5] Es gibt natürlich auch die Zustände mit $s_c = l - s = 1/2$, doch die größte Aufspaltung, die auch in den XPS-Messungen zu sehen ist, wird analog zu den bisher gezeigten theoretischen Ergebnissen für $s_c = 3/2$ erwartet, weshalb hier nur deren Aufspaltung betrachtet werden soll.

und für die antiparallele Kopplung analog ($S_f = S - s_c; s_c = 3/2$):

$$E_{ex}^{S-3/2} = 3J(S+1). \tag{5.8}$$

Das bedeutet, daß der high spin Zustand mit paralleler Kopplung der Momente um den Wert -3JS gegenüber dem Anfangszustand abgesenkt während der Endzustand mit antiparalleler Kopplung um den Wert 3J(S + 1) angehoben wird. In den XPS Spektren wird somit der Zustand, bei dem ein spin up Elektron ausgeschlagen wird (d. h. der Endzustand ist der low spin Zustand) bei höheren Bindungsenergien, der high spin Zustand mit ausgeschlagenem spin down Elektron bei niedrigeren Energien detektiert. Die Größe der Aufspaltung ist dabei durch

$$\Delta E_{ex} = E_{ex}^{S-3/2} - E_{ex}^{S+3/2} = 3J \cdot (2S+1) \tag{5.9}$$

gegeben. Vergleicht man dieses Ergebnis rein qualitativ mit den experimentell gefundenen Aufspaltungen, so erkennt man einerseits, daß die Aufspaltung auch in diesem Modell proportional zum lokalen magnetischen Moment am Mn-Atom ist ($\mu_{Mn} = 2S$), andererseits die Gerade nicht durch den Ursprung geht. Bei der expliziten Berechnung der Aufspaltung für einen Spin von S = 3/2, ergibt sich ein viel zu großer Wert von 12.32 eV. Die Werte für $G^1 = 0.2888$ und $G^3 = 0.1640$ (angegeben in Rydberg) wurden Rechnungen von A. Postnikov für ein 2-fach ionisiertes Mangan-Atom entnommen. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, die auch für die 3s Aufspaltung bekannt ist (dort sind die theoretischen Ergebnisse um den Faktor 2 zu groß; siehe auch den Abschnitt über das 3 s Niveau weiter unten), läßt sich einerseits auf die kompliziertere Situation im Vergleich zur s-Niveau Aufspaltung zurückführen und könnte andererseits durch die vernachlässigten Korrelationseffekte erklärt werden. Die Anwendung dieses Modells erklärt jedoch, daß der lineare Fit durch die gemessene Aufspaltung der 2p Niveaus nicht durch den Ursprung geht. Physikalisch betrachtet beträgt die Größe der Aufspaltung bei einem verschwindenden Magnetfeld in der d-Schale jedoch null, da dieses Modell, bei einer LS-Kopplung, nur bis zu einem magnetischen Moment von 3/2 gültig ist. Deshalb ist die lineare Anpassung in Abbildung 5.12 ab diesem Wert nur gestrichelt weitergeführt worden. Da es sich bei der Aufspaltung im Heisenberg-Modell um einen Endzustandseffekt handelt, die vorher vorgestellten Rechnungen jedoch Grundzustandsrechnungen sind, läßt sich die Diskrepanz in beiden Modellen auf den Einfluß des Endzustandes zurückführen. In den experimentellen XPS-Messungen hingegen kann zwischen diesen Effekten nicht unterschieden werden, da im Photoelektronen-Experiment natürlich ein Rumpfloch vorhanden ist.

5.2 XPS X 2p Spektren

Die Aussage, daß man mit der gemessenen Aufspaltung der Mn 2p Niveaus eindeutig den lokalen Charakter des magnetischen Momentes am Mangan-Atom nachgewiesen hat, ist so nicht ganz richtig. Denn man hat noch keine Information über die magnetischen Momente an den anderen Elementen und sollten diese den gleichen Wert besitzen, so könnte man nicht von lokalen Momenten am Mn-Atom sprechen, denn es könnte sich dann auch um itineranten Magnetismus handeln. Bis jetzt kann man also nur festhalten, daß am Ort des Mn-Atoms ein Magnetfeld herrscht, daß zu einer entsprechenden Austauschaufspaltung in den Mn XP Spektren führt. Zusätzlich legt der Vergleich mit der Theorie und mit Neutronenstreu-Experimenten nahe, daß die Momente am Mangan lokal sind (siehe z.B. [105, 115, 146–148]), eine Verifizierung durch die hier vorgestellten Messungen ist bis jetzt jedoch noch nicht gegeben. In der Abbildung 5.13 sind deshalb die X 2p Spektren einiger 3d Übergangsmetalle zu sehen. In diesen Messungen ist keine Austauschaufspaltung der X 2p Strukturen zu erkennen. Das bedeutet, daß das Moment an diesen X-Elementen in den Heusler Legierungen anders und kleiner ist, als das an den Mn-Atomen. Somit ist das Magnetfeld in den Heusler Legierungen nicht überall gleich und somit auch nicht itinerant, sondern lokal unterschiedlich. Auch bei den Z-Elementen ist keine Aufspaltung der Spektren zu erkennen, was nach theoretischen und anderen experimentellen Ergebnissen auch nicht anders erwartet werden konnte. Mithilfe dieser weiteren Messungen ist es nun möglich eindeutig festzustellen, daß es erstens ein großes magnetisches Moment am Mn-Platz gibt und zweitens, daß es sich dabei um ein lokales Moment handelt.

5.3 Vergleich mit anderen Systemen

Trotz der langen Zeit, in der die Methode XPS benutzt wird, um jegliche Arten von Materialien zu charakterisieren, ist die hier vorgestellte magnetische Aufspaltung der 2p Niveaus bis jetzt noch nicht aufgetreten bzw. nicht als solche erkannt worden. Ist diese Tatsache nun nur im experimentellen Aufbau zu suchen (energetische Auflösung, hohe Intensität) oder besitzen Mn-haltige Heusler Legierungen bestimmte andere Eigenschaften, so daß dieser Effekt auftritt? Um diese Frage zu beantworten, werden jetzt einige Messungen an anderen Systemen, die auch ein lokales magnetisches Moment besitzen, gezeigt. Ein erster Vergleich mit anderen Mn-haltigen Verbindungen wurde weiter oben schon durch den Vergleich mit MnO gegeben, der zeigt, daß eine solche Aufspaltung auch dort zu beobachten ist, jedoch

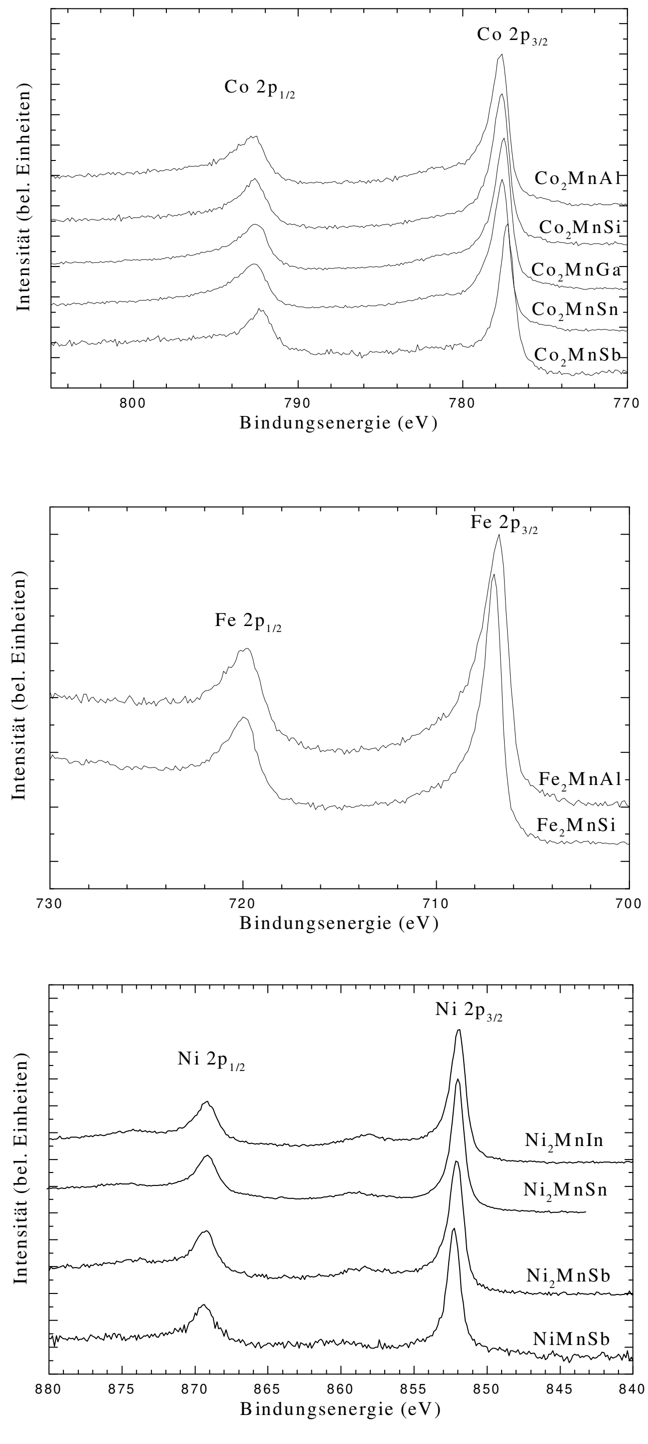
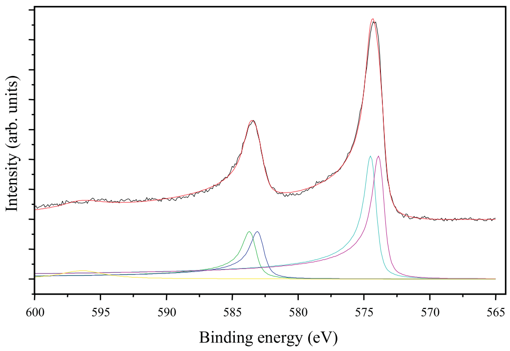


Abbildung 5.13: X 2p Zustände der 3d Elemente der untersuchten Heusler Legierungen: Co_2MnZ (oben), Fe_2MnZ (mitte) und Ni_2MnZ (unten).



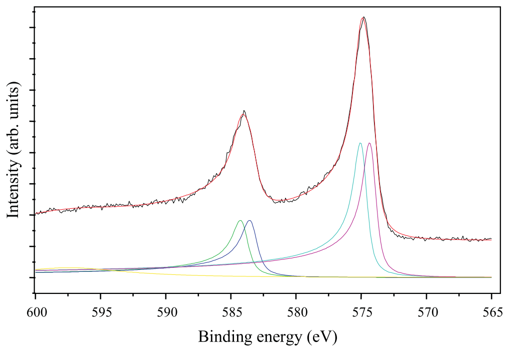


Abbildung 5.14: Cr 2p Spektren der Verbindungen Fe_2CrAl (links) und Co_2CrAl (rechts). Die 2p Niveaus wurden zur Abschätzung der magnetischen Aufspaltung mit jeweils 2 DS-Kurven angefittet.

nicht als solche erkannt wurde. Weiter wurden die Heusler Legierungen Fe_2CrAl und Co_2CrAl im Rahmen einer Masterthesis von Koos Antal untersucht [149]. Die Messungen der Cr 2p Niveaus sind in Abbildung 5.14 zu sehen. Die Struktur des $2p_{3/2}$ Zustandes ist wesentlich schmaler, eine Aufspaltung ist im ersten Augenblick nicht auszumachen. Ein Anfitten der Messung zeigt jedoch, daß eine Aufspaltung von bis zu 0.6 eV für Fe_2CrAl und 0.7 eV für Co_2CrAl möglich ist, ohne daß diese Struktur äußerlich erkennbar wäre. Das lokale magnetische Moment von Fe_2CrAl liegt laut selbstkonsistenter LMTO-Rechnungen im Bereich von 1.3 μ_B [149], Werte für Co_2CrAl sind nicht bekannt, sollten nach einfacheren Überlegungen aber in der gleichen Größenordnung liegen. Benutzt man die lineare Abhängigkeit der Mn-Heusler Legierungen, so ergäbe sich daraus eine Austauschaufspaltung von 0.57 eV, was in guter Übereinstimmung mit den gefitteten Daten ist. Ein weiteres System, das in Osnabrück in Zusammenarbeit mit Dr. Tzurkan[6] mit XPS untersucht worden ist, sind ternäre, magnetische Halbleiter, die zur Gruppe der Sulfide und Selenide gehören. Die Ergebnisse der Messungen, die in [150] veröffentlicht werden, sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Auch hier ist eine deutliche Aufspaltung der 2p Niveaus zu sehen, die sowohl in Größenordnung als auch in Form vergleichbar ist mit der in den Heusler Legierungen. Das magnetische Moment in diesen Verbindungen liegt z. B. für $FeCr_2S_4$ bei ca. $2.75\mu_B$ [151]. Legt man die gleiche lineare Abhängigkeit zugrunde wie bei den Heusler Legierungen,

[6]Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, str. Academiei 5, MD 2028, Republic of Moldova.

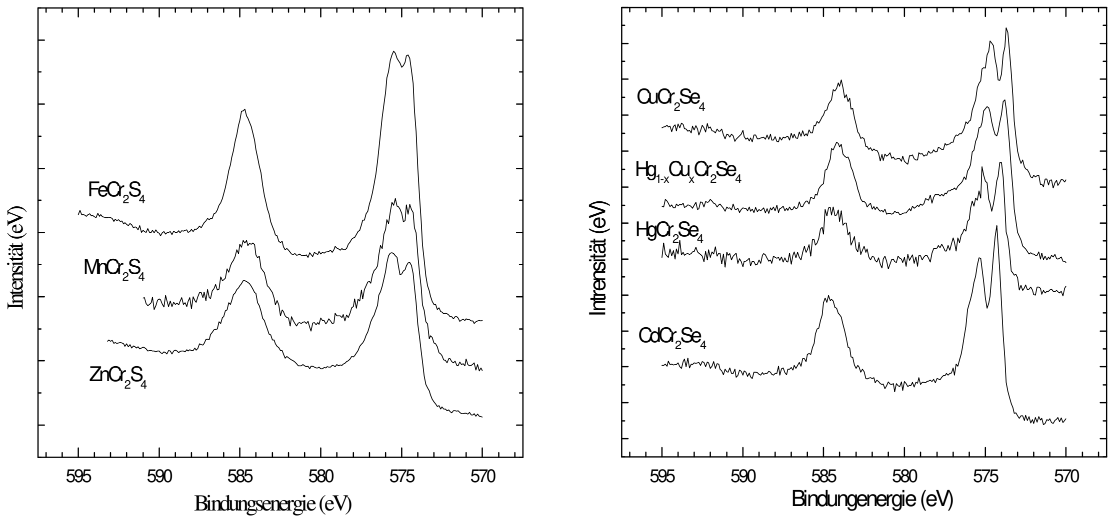


Abbildung 5.15: Cr 2p Spektren der in den Bildern angegebenen Selenide und Sulfide. Eine deutliche Aufspaltung von ca. 1 eV ist zu sehen.

so resultiert dieses Moment in einer Aufspaltung von 1.15 eV und liegt somit in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von 1.0 eV.

Diese Messungen machen deutlich, daß sowohl in anderen Verbindungen als auch an anderen Elementen die gleiche Art der magnetischen Aufspaltung zu beobachten ist, wie in den Heusler Legierungen. Oft ist dieser Effekt aber nicht mit einer magnetischen Aufspaltung in Verbindung gebracht worden, wie z. B. beim MnO. Desweiteren ist eine hohe energetische Auflösung nötig, um diese Aufspaltungen, die im Bereich $\leq 1.5eV$ liegen, auflösen zu können.

Es sei noch anzumerken, daß es schon XPS Untersuchungen an Heusler Legierungen gegeben hat. Und zwar existiert ein Diplomarbeit von Yang [152]. Dort wurden die 2p und 3s Zustände von NiMnSb, PtMnSb und PdMnSb mit XPS untersucht. Die Ergebnisse wurden im Anderson Impurity Modell diskutiert, analog zu MnO, wobei jedoch nur eine schlechte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gelang. Aufgrund der geringen energetischen Auflösung war die Doppelstruktur der Mn 2p Niveaus nicht zu erkennen, so daß diese Daten hier nicht weiter berücksichtigt werden.

5.4 Sonstige Rumpfniveaus

In der Literatur gibt es viele Messungen, in denen magnetische Aufspaltungen untersucht wurden. Häufig wurde dabei das Hauptaugenmerk auf das 3s und 3p Niveau gelegt. In den Heusler Legierungen wurden diesen Zuständen weniger Aufmerksamkeit geschenkt, einige Messungen sollen trotzdem vorgestellt werden.

5.5 Mn 3s und 3p Spektren

Mn 3s

Das Mn 3s Niveau liegt bei ca. 83 eV Bindungsenergie und ist in vielen Heusler Legierungen aufgrund seiner geringen Intensität und der energetischen Nachbarschaft zu anderen Zuständen schwer zu untersuchen. Ein erster Versuch der Beschreibung des 3s Zustandes soll nun im Vergleich mit den PES Rechnungen von T. Schlathölter durchgeführt werden. In dem gemessenen Spektrum ist ein breiter Zustand bei

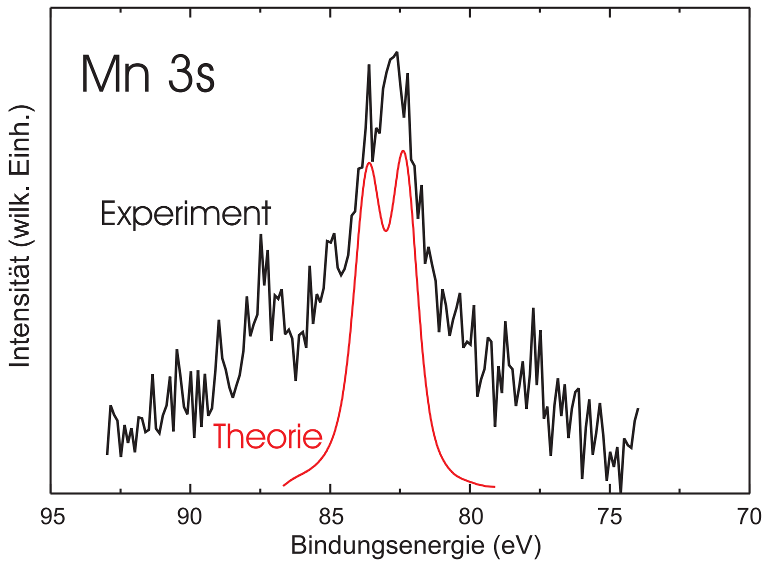


Abbildung 5.16: Gemessenes 3s-Spektrum im Vergleich mit einem gerechneten, am Beispiel von Co_2MnSn [26].

ca. 83 eV zu erkennen, ein weiterer Zustand bei ca. 5 eV höherer Bindungsenergie läßt sich nur erahnen. Durch die geringe Qualität dieser Messung ist eine genaue Beschreibung des Zustandes schwierig. Betrachtet man das gerechnete Spektrum, so sind dort 2 Zustände mit gleicher Intensität und einem Abstand von 1.3 eV zu erkennen. Die Rechnungen ergeben eigentlich 2 Zustände mit 3.27 eV Abstand, es ist jedoch gebräuchlich, daß Magnetfeld in den Rechnungen bei den 3s Zuständen von 1 auf 0.4 herunterzuskalieren [26]. Mit Hilfe dieses Vergleichs liegt es also nahe, daß das Mn 3s Niveau in den Heusler Legierungen aus 2 eng beieinanderliegenden gleich großen Zuständen besteht.

Um einen genaueren Vergleich erzielen zu können, wurden weitere Messungen durchgeführt.

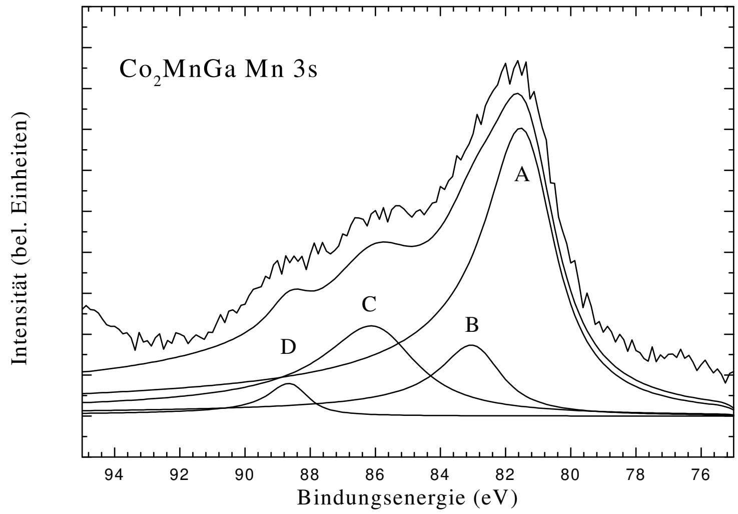


Abbildung 5.17: Gemessenes 3s-Spektrum von Co_2MnGa inklusive eines Fits mit 4 Zuständen (näheres siehe Text).

Abbildung 5.17 zeigt ein solches Spektrum am Beispiel des Co_2MnGa. Dort ist eindeutig zu erkennen, daß das 3s Niveau eine weiter aufgespaltene Struktur besitzt als in den Rechnungen vorgeschlagen. Zusätzlich dazu ist eine Anpassung des Spektrums mit 4 Zuständen (DS-Kurven) zu sehen. Die Erklärung dieser Zustände erfolgt analog zur Beschreibung der Fe, Ni oder Co 3s Spektren, die auf neueren, spinaufgelösten Messungen basiert [153–157]. In diesen Messungen zeigte sich, daß z. B. das Fe 3s Spektrum aus drei Zuständen besteht. Während das Minoritäts Spektrum aus einem Zustand bei geringer Bindungsenergie besteht, ergibt sich das Majoritäts Spektrum aus zwei Zuständen, die um ca. 0.9 eV und 4.9 eV relativ zum Minoritäts Zustand zu höheren Bindungsenergien verschoben sind [153]. Die Zustände in 5.17 sind mit A-D betitelt, wobei der Zustand A den high spin Zustand im Minoritäts Spektrum, der Zustand B den high spin Zustand im Majoritäts Spektrum und C den low spin Zustand im Majoritäts Spektrum darstellt. Der Zustand D läßt sich auf geringe Verunreinigungen der Probe mit Sauerstoff und somit auf MnO zurückführen. In Ref. [153] werden die Intensitäten der einzelnen Zustände durch die Clebsch-Gordon Koeffizienten beschrieben. Daraus folgt ein Verhältnis von A/B = 2S+1, für A/(B+C) = 0.8 und für C/B = 2S, mit einem $S = \frac{3}{2}$, was dem magnetischen Moment von $\mu_{Mn} = 2S = 3.0\mu_B$ in Co_2MnGa entspricht. Vergleicht man den experimentellen Wert A/B = 4.59 mit der Theorie (A/B = 4) ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung, während das Verhältnis C/B im Experiment wesentlich kleiner ist als in der Theorie (1.82 zu 3). Dieser große Unterschied läßt sich einerseits durch Verluste, die nur im low spin Zustand auftreten (siehe z.B. [158] und Referenzen darin) und andererseits durch den nicht exakt bestimmbaren Untergrund erklären. Es wurde zwar, wie in den vorherigen Spektren auch, ein Tougaard-Untergrund abgezogen, jedoch sind in der Nähe des 3s Zustandes noch andere Zustände, die die Intensitäten beim Anfitten verschieben können. Die Aufspaltung der beiden high spin Zustände (A und B), die beim Eisen bei 0.9 eV liegt und mit unterschiedlichen Abschirmungen durch die äußeren sp-Elektronen erklärt wird, ergibt sich bei dieser Probe zu 1.54 eV. Die Aufspaltung zwischen dem high und low spin Zustand im Majority Spektrum berechnet sich nach dem Heisenberg-Bild zu 4.08 eV. Der Wert von $G^2(3s, 3d) = 10.37$ eV ist aus [143]; die Größe ΔE wurde durch 2 geteilt, was üblich ist, da Korrelationseffekte innerhalb der Schalen vernachlässigt werden [159–161]. Das Experiment liefert 2.99 eV und liegt somit 1 eV unterhalb der Theorie. Diese Diskrepanz, die in ähnlicher Größenordnung auch bei Fe und Co gefunden wurde, wird bei diesen Proben auf einen Verlust-Satelliten des low spin Zustandes bei ca. 20 eV höherer Bindungsenergie zurückgeführt. Eine experimentelle Bestätigung dieses Verlustzustandes konnte aufgrund der Überlagerung durch andere Zustände nicht erbracht werden, von reinem Mangan und einigen Manganverbindungen ist ein solcher Satellit jedoch bekannt [21].

Insgesamt ergibt sich eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment, die auf 3 Zustände im Mn 3s Spektrum hindeutet, wie sie auch bei Fe und Co durch spinaufgelöste Messungen gefunden wurden.

Die Frage, die sich hier stellt, ist, warum es nicht analog zu den 2p Niveaus möglich ist, das gemessene Spektrum durch die gerechneten Photoemissionsspektren zu erklären. Der Unterschied zwischen den in diesem Abschnitt benutzten Modellen ist wiedereinmal, daß in den theoretischen Kalkulationen nur der Grundzustand Berücksichtigung findet, während die mehr experimentell gestützte Erklärung durch die 3 Zustände A, B und C auch Endzustandseffekte beinhaltet. Da das 3s Niveau aufgrund des fehlenden Bahndrehimpulses ein wesentlich übersichtlicheres Spektrum zeigt, als das bei p Niveaus der Fall ist, besteht hier die Möglichkeit, eine näher am Experiment angelehnte Theorie zu entwickeln, in der auch Endzustandseffekte eine Rolle spielen. Auch scheint es so, daß diese Endzustandseffekte bei den s Niveaus einen größeren Einfluß als bei den p Niveaus besitzen. Somit ist die fehlende Übereinstimmung von gerechneten und gemessenen Photoemissionsspektren beim 3s Niveau nicht als generelles Scheitern der Theorie zu verstehen, sondern deutet hier wesentlich intensiver auf den Einfluß der Endzustände, wie er auch bei den 2p Zuständen zur besseren Beschreibung berücksichtigt wurde, hin.

Mn 3p

Betrachten wir jetzt das Mn 3p Spektrum. Auch hier ist eine magnetische Aufspaltung der 6 Elektronenzustände zu erwarten. Da die Spin-Bahn-Aufspaltung jedoch wesentlich kleiner als beim 2p Niveau ist, ist die Situation nicht ganz so übersichtlich. Die magnetische Aufspaltung ist in der gleichen Größenordnung (im

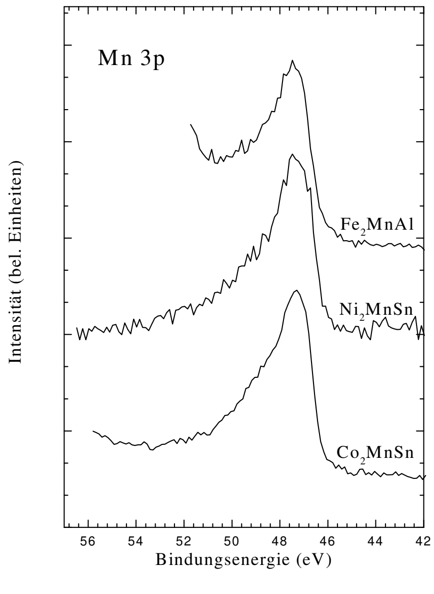


Abbildung 5.18: Gemessene Mn 3p Spektren am Beispiel von Fe_2MnAl, Ni_2MnSn und Co_2MnSn.

eV Bereich) wie die Spin-Bahn-Aufspaltung und somit vermischen alle 6 Zustände miteinander. Deswegen ist ein Vergleich mit Rechnungen notwendig, um die Aufspaltung zuzuordnen. In Abbildung 5.18 sind die 3p Niveaus einiger Heusler Legierungen dargestellt. Man erkennt einen Hauptzustand bei ca. 46 eV mit einer Schulter zu höheren Bindungsenergien. Der Vergleich mit der Theorie am Beispiel

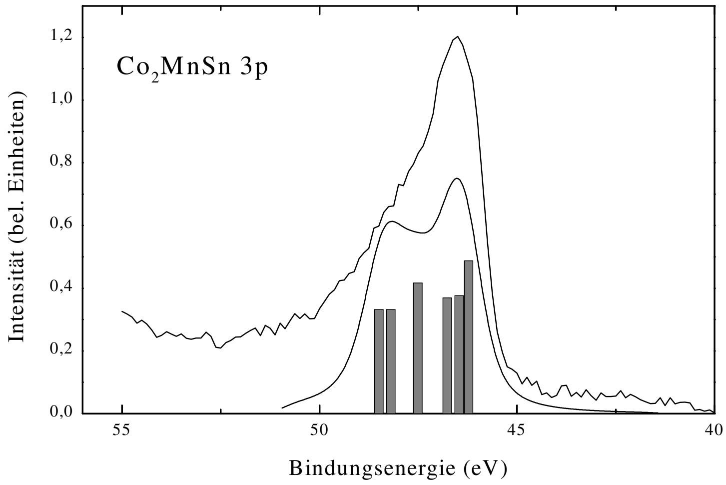


Abbildung 5.19: Gemessenes Mn 3p Spektren von Co_2MnSn im Vergleich mit einem gerechneten Spektrum.

des Co_2MnSn ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Die theoretischen Ergebnisse sind mit dem gleichen Algorithmus wie die vorherigen Rechnungen erzielt worden [26]. Die Balken zeigen die einzelnen Rumpfniveau Zustände ohne Linienverbreiterung, was sicherstellt, daß sie nicht untereinander wechselwirken. Um die darüber zu sehende Kurve zu erreichen, wurden die Intensitäten zu höheren Bindungsenergien linear herunterskaliert. Dies erreicht man durch eine Vergrößerung des Imaginärteils der Selbstenergie im Spektrum von 0.3 eV auf 0.4 eV. Zusätzlich wurde eine Gauß-Faltung vorgenommen, die die experimentelle Linienverbreiterung simulieren soll. Der Skalierungsfaktor des Magnetfeldes in der Rechnung wurde auf 0.4 herabgesetzt, was in Übereinstimmung mit der Literatur steht und seine Ursache in Korrelationseffekten hat [162], die bei geringeren Bindungsenergien einen größeren Einfluß besitzen. Insgesamt erreicht man so eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Größe der Aufspaltung wird richtig angegeben, lediglich die Intensität der Schulter wird in den Rechnungen etwas überbewertet. Diese Diskrepanz kann aber durch die in der Theorie fehlenden Lebensdauer-Effekte [7]

[7]Die Benutzung des Imaginärteils der Selbstenergie als Skalierungsfaktor der Lebensdauerverbreitung ist eher ein phänomenologischer Ansatz, der nur eine allgemeine Tendenz und nicht

erklärt werden.

5.6 Valenzbänder

Wenden wir uns, nachdem wir die Rumpfniveaus betrachtet haben, nun den Valenzbändern zu. Betrachten wir zuerst die Abbildung 5.20. Dort sind die VB

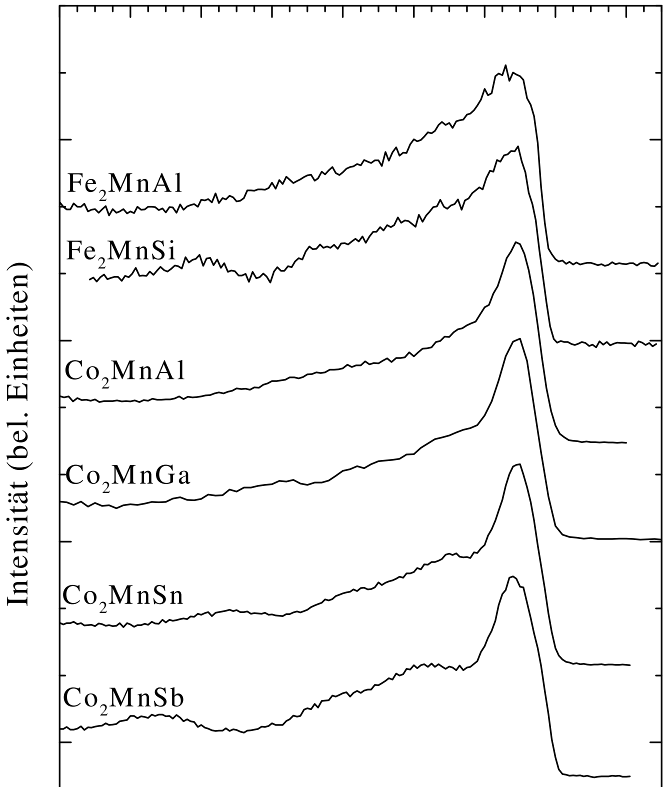


Abbildung 5.20: Valenzbänder der Heusler Legierungen mit X = Fe, Co.

der Fe- und Co-haltigen Heusler Legierungen dargestellt. Alle Spektren zeigen drei Hauptstrukturen. Das Hauptmaximum liegt ca. 1 eV bis 1.5 eV unterhalb

das eigentliche physikalische Verhalten wiederspiegelt.

des Fermi Niveaus, ein schwächerer Zustand bei 3.5 eV bis 4.0 eV. Der dritte Zustand liegt im Bereich zwischen 8 eV und 12 eV und verändert seine Position mit unterschiedlichem Z-Element. Für die Ni-haltigen Heusler Legierungen ist

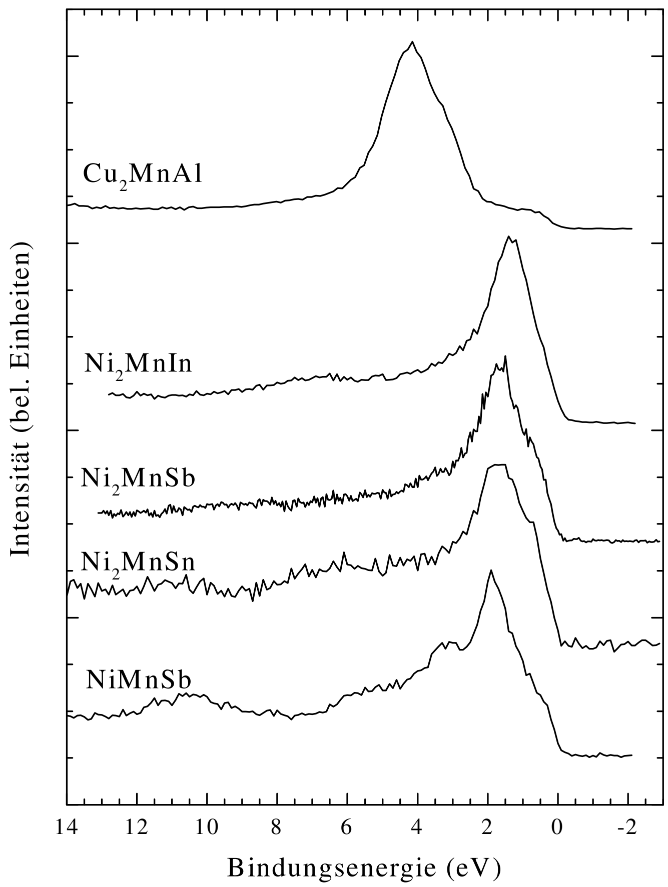


Abbildung 5.21: Valenzbänder der Heusler Legierungen mit X = Cu, Ni.

die Situation ähnlich (siehe Abbildung 5.21): das Hauptmaximum ist bei etwas größeren Bindungsenergien (ca. 2 eV). Dadurch bekommt das Fermi-Niveau eine deutlichere Struktur. Der dritte Zustand wechselt wiederum mit dem Z-Element seine Bindungsenergie. Bei Cu_2MnAl hingegen verschiebt sich das Hauptmaximum zu höherer Bindungsenergie bei ca. 4 eV . Dafür nimmt die Zustandsdichte am Fermi-Niveau noch stärker ab. Ähnliches ist in Abbildung 5.22 für die Pd-haltigen Legierungen zu sehen. Auch hier ist das Hauptmaximum zu 3.5 eV Bindungsenergie verschoben, die Intensität am Fermi-Niveau schwächer. Bei den darüber dargestellten Rh-haltigen Heusler Legierungen ist die Situation wieder analog zu

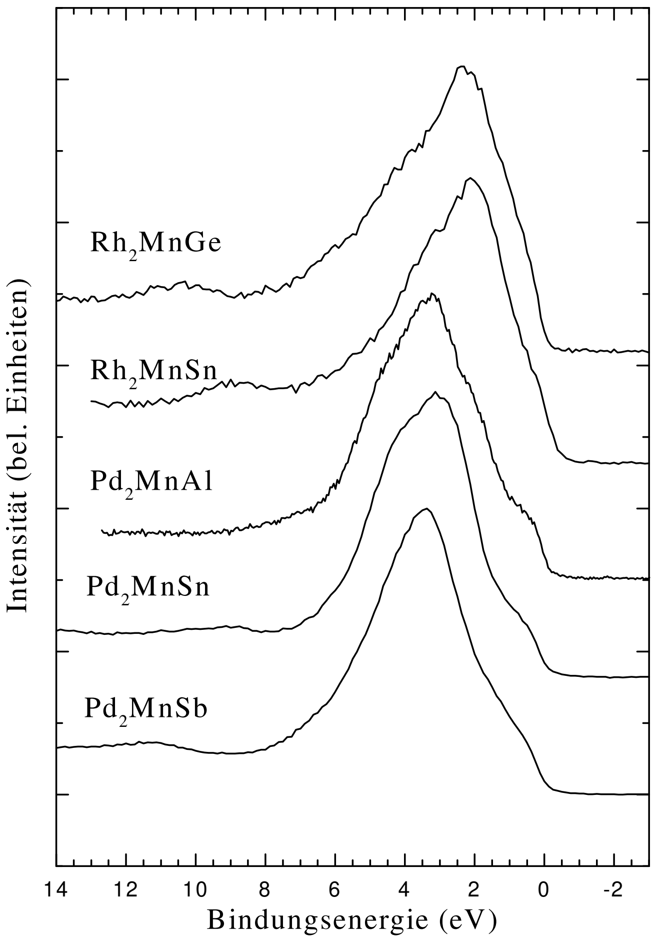


Abbildung 5.22: Valenzbänder der Heusler Legierungen mit X = Rh, Pd.

den in den Ni- und Co-haltigen Legierungen mit einem Hauptmaximum bei 2 eV Bindungsenergie.

Um die einzelnen Strukturen der gemessenen Valenzbänder den elektronischen Zuständen zuordnen zu können, muß man sowohl die partielle Zustandsdichte (PDOS) als auch die Wirkungsquerschnitte berücksichtigen. Im XPS-Bereich sind die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Zustände gut bekannt [163]. So gilt für das Verhältnis der Übergangsmetalle $\sigma_{X3d}/\sigma_{Mn3d} \simeq 1$, während $\sigma_{Zsp}/\sigma_{Mn3d}$ um einen Faktor 10 kleiner ist. Daher ist die Sensitivität der gemessenen XPS-Valenzbänder stark auf die 3d Elektronen der X- und Y-Elemente beschränkt, was auch die geringen Unterschiede in den Co_2MnZ Spektren erklärt. Die gerechneten spinaufgelösten PDOS der Verbindungen Co_2MnSn, Ni_2MnSn, Cu_2MnAL und Pd_2MnSn sind in Abbildung 5.23 zu sehen, theoretische Daten für X = Rh standen nicht zur Verfügung. Auch hier ist eine ähnliche Situation für Co_2MnSn und Ni_2MnSn zu sehen. Das Mn 3d Band besteht aus 2 Zuständen, die bei 1.0 eV und 3.0 eV für Co_2MnSn bzw. bei 1.5 eV und 3.5 eV für Ni_2MnSn liegen [8]. Die Hauptzustände der X 3d Elektronen befinden sich für Co bei 1.0 eV und für Ni bei 1.5 eV, die Sn sp Zustände liegen im Bereich von 2 eV bis 7 eV. Für Cu_2MnAl und Pd_2MnSn ist die Situation eine andere. Hier bestehen die Mn Zustände hauptsächlich aus einem Zustand bei 1.8 eV (Cu_2MnAl) und 2 eV (Pd_2MnSn), die X 3d Zustände liegen mit 3.5 eV (Cu) bzw. 3.0 eV (Pd) weiter vom Fermi-Niveau entfernt. Die Zustände des Z-Elementes umfassen wieder einen großen Bereich zwischen 2 eV und 7 eV. In Abbildung 5.24 ist der Vergleich der XPS Valenzbänder, der gemessenen partiellen Zustandsdichten (XES Messungen) und der theoretischen Daten zu sehen. Dazu wurden die Ergebnisse der PDOS aus Abbildung 5.23 mit den Wirkungsquerschnitten multipliziert und mit einer Gaußfunktion mit FWHM = 0.3 eV gefaltet, um die experimentelle Auflösung zu erzeugen[9]. Die XES Spektren in Abb. 5.24 sind normiert und zum Fermi-Niveau verschoben worden und geben die partiellen Zustandsdichten der 3d Elektronenzustände der X- und Z-Elemente wieder (nach oben geöffnete Dreiecke: Mn 3d; nach unten geöffnete Dreiecke: X 3d). Mit Hilfe dieses Vergleichs lassen sich die Strukturen der Valenzbänder eindeutig zuordnen. Betrachten wir zuerst wieder die Verbindungen Co_2MnSn und Ni_2MnSn. Wie die Rechnungen schon nahelegten und was die XES Messungen noch unterstreichen, besteht der Zustand am Fermi-Niveau hauptsächlich aus den X 3d Elektronen. Die Mn 3d Elektronen erstrecken sich über einen Bereich von 0 eV bis 3.5 eV, wobei deren Maximum bei 3 eV liegt. Die Doppelpeak-Struktur aus den Rechnungen wird in den XES-Daten jedoch bei weitem nicht so deutlich. Es handelt sich eher um einen Hauptzustand mit einem Maximum bei 3 eV und einer mehr oder weniger ausgeprägten Schulter in Richtung Fermi-Niveau. Das könnte daran liegen, daß in den XES Messungen nicht ausschließlich die PDOS abgebildet wird, sondern diese noch gewichtet ist mit den Übergangsmatrixelementen der einzelnen Zustände. Genauere Aussagen sind ohne theoretische Untersuchungen, die diesem Sachverhalt Rechnung tragen, nicht möglich, erste Berechnungen der XES Struktur sind aber in Arbeit [164]. Aus dem Vergleich von XES und XPS wird deutlich, daß zwischen den X 3d und den Mn 3d Elektronen ein Überlapp besteht. Die Zustände hybridisieren, wobei die Hybridisierung für Ni_2MnSn aufgrund der

[8] Es sei anzumerken, daß hier nur die besetzten partiellen Zustände von Interesse sind, die unbesetzten Zustände werden nicht berücksichtigt.

[9] Für Pd_2MnSn lagen keine XES-Daten vor, so daß bei dieser Verbindung das XPS-Spektrum nur mit der Rechnung verglichen werden konnte.

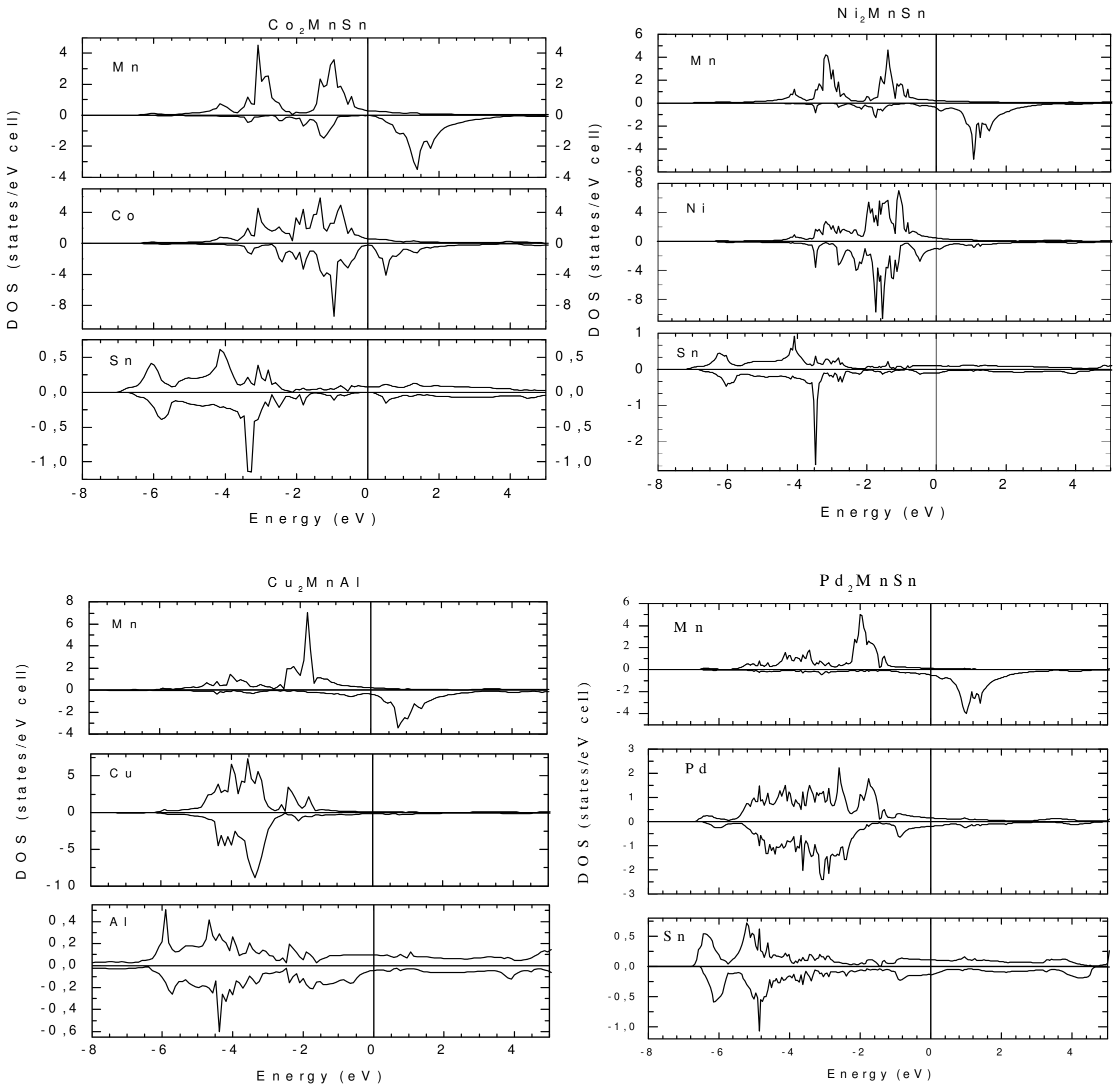


Abbildung 5.23: Theoretische, spinaufgelöste partielle Zustandsdichten der unterschiedlichen Heusler Legierungen: Co_2MnSn, Ni_2MnSn, Cu_2MnAl und Pd_2MnSn.

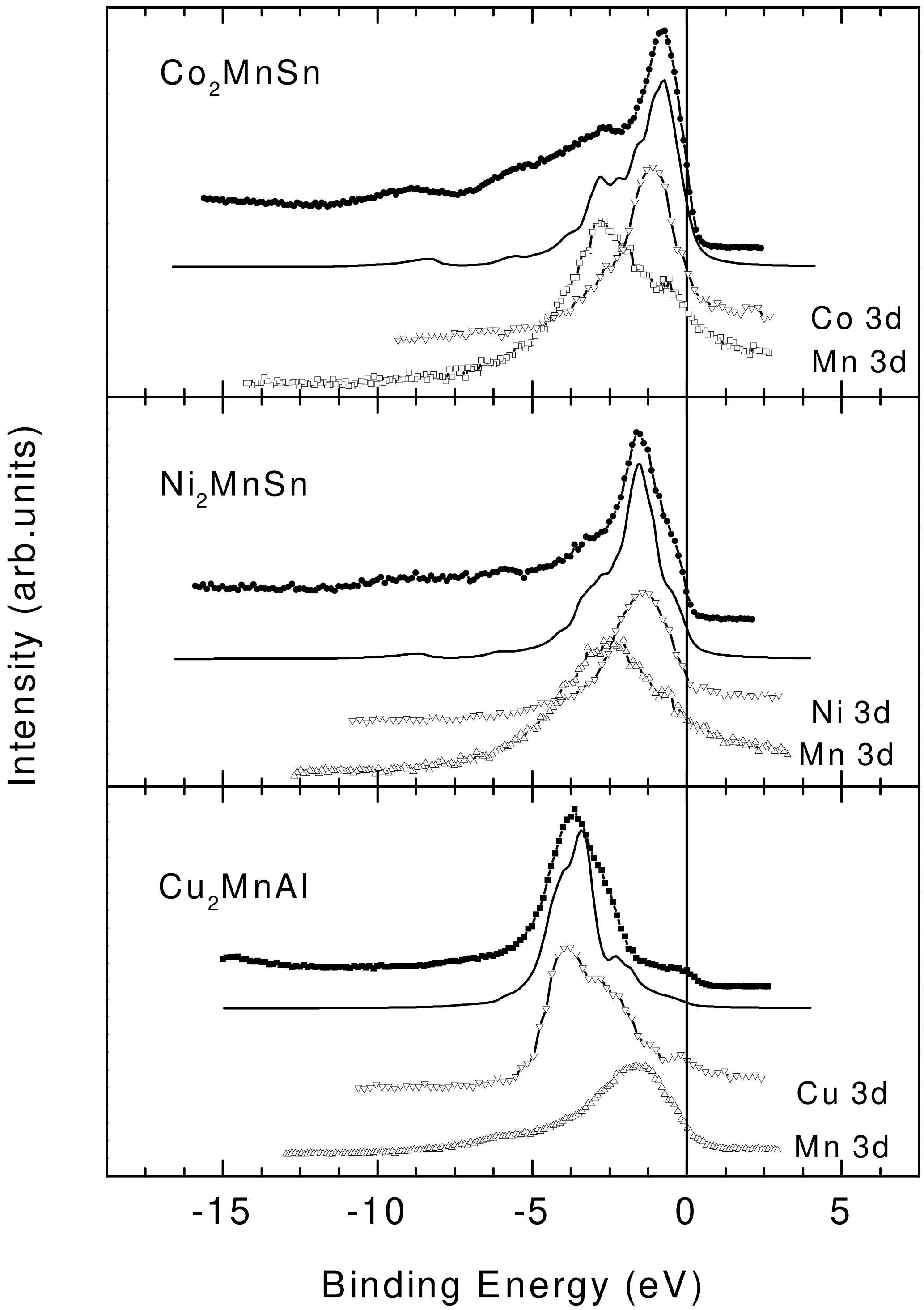


Abbildung 5.24: Vergleich der gemessenen XPS Valenzbänder mit der theoretischen Zustandsdichte und den experimentellen XES Messungen [68].

tiefer liegenden Ni 3d Zustände größer ist als bei Co_2MnSn.

Auch für Cu_2MnAl ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen XES, XPS und Theorie. Hier sind die Mn 3d Zustände näher ans Fermi-Niveau gerückt, mit einem Maximum bei 1.5 eV (XES) bzw. 2 eV (Theorie), während die Cu 3d Elektronen Bindungsenergien zwischen 2 eV und 5 eV besitzen. Es hat also im Gegensatz zu den eben betrachteten Verbindungen eine Verschiebung zwischen den Mn Elektronen, die jetzt nahe an der Fermikante sind und den Cu Elektronen, die weiter von ihr abrücken, stattgefunden.

In der Literatur sind bis jetzt keine XPS Valenzband Untersuchungen erwähnt worden. Es existieren jedoch einige UPS Untersuchungen, mit denen die hier gefundenen Ergebnisse nun verglichen werden sollen. Erste Ergebnisse der Photoemission an Heusler Legierungen zeigte Kisker et al. am Beispiel eines PtMnSb(100)-Einkristalls [127]. Er fand eine gute Übereinstimmung der berechneten Bandstruktur mit den experimentellen Werten, worauf er auf das HMF-Verhalten schloß [10]. Weitere Untersuchungen von Robey [130] an NiMnSb und Ni_2MnSb zeigten eine mäßige Übereinstimmung von Theorie und Experiment, besonders bei der partiellen DOS der Ni 3d Zustände am Boden des Valenzbandes. Durch CIS-Messungen[11] wurden die PDOS von Mn 3d bestimmt, die hauptsächlich bei 3 eV lagen mit geringeren, weniger lokalisierten Nebenmaxima bei 1.2 eV und 0.2 eV. Desweiteren wurden keine Unterschiede für die Mn 3d Zustände in NiMnSb und Ni_2MnSb gefunden, was auch durch unsere XES Messungen unterstrichen wird (siehe Abbildung 5.25[12]). Weitere PES Messungen an XMnSb (X = Pt, Pd, Ni) führten Kang et al. durch [131, 132]. Dabei ergaben sich teilweise große Differenzen zwischen Theorie und Experiment, sowohl in der Peakposition als auch der Bandbreite, besonders bei den partiellen Zuständen der Mn 3d Elektronen. Für das Beispiel des NiMnSb kann gesagt werden, daß die hier vorgestellten XPS und XES Messungen erstmals eine eindeutige Zuordnung der partiellen Zustandsdichten von Ni und Mn bedeuten, im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen, die auf CIS- bzw. resonanten Messungen beruhen. Diese zeigen, wie oben schon erwähnt, eine starke Hybridisierung der Mn und Ni Zustände, die lediglich bei tieferen Bindungsenergien um 3 eV etwas geringer ausfällt, wie es schon von Robey et al. vorgeschlagen wurde. Ansonsten ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie, XES

[10] Da diese Messungen nicht spinaufgelöst waren, ist dieser Nachweis der 100 % Spinpolarisation am Fermi-Niveau nur indirekt.

[11] CIS = Constant Initial State

[12] Auf einen interessanten Sachverhalt sei hier kurz hingewiesen: Man erkennt, daß in den XES Spektren ein Zustand oberhalb des Fermi Niveaus existiert. Dieser Zustand wird Re-Emissionszustand genannt und bei den später betrachteten Emissions Spektren noch genauer betrachtet.

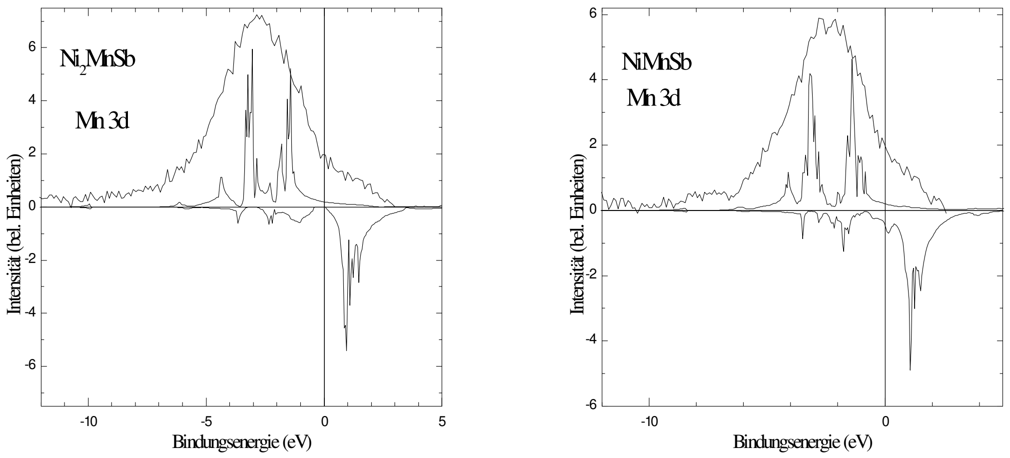


Abbildung 5.25: Vergleich der gerechneten PDOS der Mn 3d Zustände mit den gemessenen XES Daten.

und XPS Messungen, die in früheren Untersuchungen nicht zu erkennen war.

Brown et al. untersuchten sowohl Co_2MnSn als auch Cu_2MnAl mittels winkelaufgelöster UPS und resonanter PES [128, 129]. Bei Cu_2MnAl wurden wiederum delokalisierte Mn-Bänder im gesamten VB-Bereich gefunden, der Hauptzustand bei 3.2 eV den Cu 3d Elektronen zugewiesen. Bis auf einen intensiven Zustand bei 1.5 eV, der von der Theorie vorhergesagt wurde, im Experiment jedoch wesentlich schwächer ausfiel, ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Der Vergleich in Abbildung 5.24 zwischen Theorie und Experiment ist in unseren Untersuchungen sehr gut, was daran liegt, daß unsere Rechnungen den Zustand bei 1.5 eV wesentlich weniger betonen. Die Messungen an Co_2MnSn zeigten bei Brown ein ähnliches Verhalten wie bei den Ni_2MnSb Messungen von Robey, was auch durch unsere Ergebnisse bestätigt wird.

Insgesamt ist es durch die kombinierten Ergebnisse von XPS, XES und Theorie gelungen, eine eindeutige Zuordnung der partiellen Zustandsdichten der Mn 3d und X 3d Elektronen zu erreichen. Die Valenzbandmessungen in der Literatur sind mit unseren Ergebnissen vergleichbar, wobei in unseren Messungen eine größere Übereinstimmung der gemessenen Valenzbänder mit den theoretischen Ergebnissen erzielt wurde.

Es sei noch anzumerken, daß der Versuch, durch die Photoelektronen-Spektroskopie der Valenzbänder eine Aussage zu treffen, wie sich das magnetische Verhalten der

Heusler Legierung ausbildet bzw. verändert, keinen Erfolg hatte. Dies liegt einerseits an der geringen Sensitivität dieser Methode für die sp-Elektronen der Z-Elemente und andererseits daran, daß die unbesetzten Zustände einen großen Einfluß auf das magnetische Verhalten besitzen, der mit der PES nicht zu untersuchen ist.

Kapitel 6

XAS- und SXE-Messungen

6.1 XAS an NiMnSb und Ni_2MnSb

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der XAS Messungen dargestellt, die während einer Meßperiode am ESRF in Grenoble an der ID12B Beamline aufgenommen wurden. Diese Messungen dienten als Vormessungen der geplanten SXE-MCD Messungen.

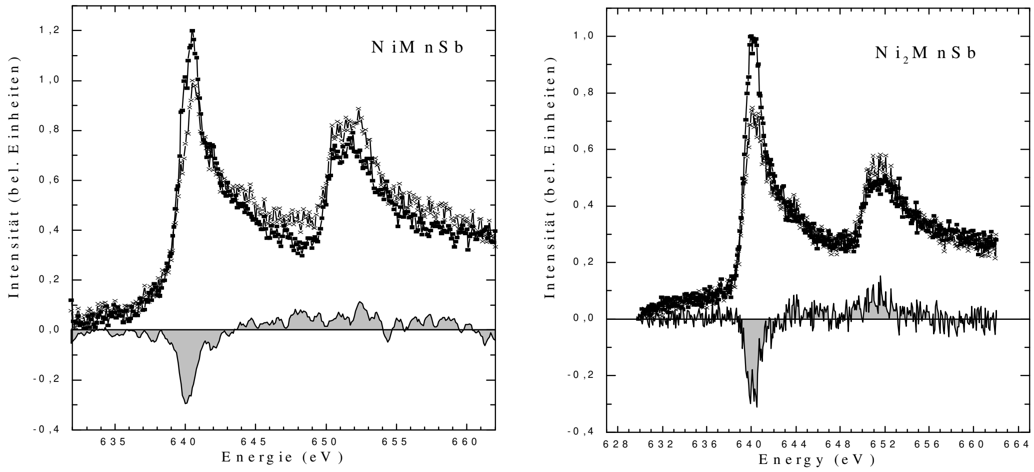


Abbildung 6.1: XAS-MCD Spektrum von NiMnSb (links) und Ni_2MnSb (rechts).

Da die verwendete Apparatur für hochauflösende XAS-Messungen nur bedingt tauglich war, ist die Qualität dieser Messungen nicht allzu hoch. Dennoch lassen sich einige Aussagen zum Magnetismus der untersuchten Proben aus ihnen ableiten. In Abbildung 6.1 sind auf der linken Seite die Spektren von einem NiMnSb(110) Einkristall zu sehen, rechts die gleichen Messungen an einem Ni_2MnSb Polykristall. Wie schon beschrieben, wurden die Probenoberflächen mittels Feilen mit einer Diamantfeile präpariert. Der Einfallswinkel zwischen Licht und Probenoberfläche lag bei 20°, um Photonenspin und magnetischen Vektor möglichst parallel zu justieren. Die Polarisation des anregenden Lichtes war rechts zirkular, zur Messung des MCD Signals wurde ein hinter der Probe positionierter Magnet mit einer Feldstärke von $B = 0.2$ T gedreht. Die Messungen an NiMnSb fanden bei Raumtemperatur, die Messungen an Ni_2MnSb aufgrund der niedrigeren Curie-Temperatur bei ca. 100 K statt. Die Messungen wurden für NiMnSb im TEY-Mode (Total Electron Yield), im Falle von Ni_2MnSb im TFY (Total Fluorescence Yield) aufgenommen, wobei die unterschiedlichen Meßmoden nicht bewußt so gewählt wurden, sondern sich aus den experimentellen Gegebenheiten ergaben. In der Literatur finden sich einige Betrachtungen (z.B. [165]), die beiden Moden eine unterschiedliche Aussagekraft bescheinigen [1]. Für das MCD Signal, der hier untersuchten Proben, sollten sich jedoch kaum Unterschiede ergeben. In beiden Bildern sind die Spektren mit paralleler Ausrichtung von Photonenspin und magnetischem Vektor mit Kreuzen, die mit antiparalleler Einstellung mit Quadraten dargestellt; die Differenz beider Spektren ist darunter zu sehen. Man sieht ein deutliches MCD Signal, das bei beiden Proben gleich strukturiert ist: ein schmales steiles Signal an der L_3-Kante mit negativen Vorzeichen, das zu höheren Energien hin sein Vorzeichen wechselt und in ein breiteres, weniger intensives Signal mit positivem Vorzeichen an der L_3-Kante übergeht. Mit Hilfe der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen XAS-Summenregeln sollen nun das magnetische Spin- und Bahnmoment bestimmt werden. Dafür braucht man, neben den auszumessenden Flächen der MCD Signale, noch die Anzahl der unbesetzten 3d Zustände. Diese sind aus ab initio Rechnungen übernommen worden, die Dr. C. Meyer in Osnabrück durchgeführt hat. Die Anzahl der unbesetzten 3d Zustände in NiMnSb ist demnach 4.367, für Ni_2MnSb ergibt sich ein Wert von 4.354. [2] Mit diesen Werten ergeben sich die in Tabelle 6.1 gezeigten Erwartungswerte der magnetischen Momente.

[1] Unterschiede sind eventuell auftretende Sättigungserscheinungen im TFY-Mode, die zu einer geringeren Intensitäten der intensiveren Zustände führt, während beim TEY-Mode die Oberflächeneinflüsse aufgrund der geringeren Informationstiefe zunehmen.

[2] Die angegebenen Größen ergeben sich bei Annahme von 10 Elektronenzuständen in der 3d Schale.

	$\langle S_z\rangle_{85}(\mu_B)$	$\langle L_z\rangle_{85}(\mu_B)$	$\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle(\mu_B)$
NiMnSb	-4.010 (+0.436; -0.387)	0.095 (+ 0.010; - 0.009)	0.022
Ni_2MnSb	-3.634 (+ 0.395; - 0.3511)	0.032 (+ 0.004; - 0.003)	0.021

Tabelle 6.1: Magnetische Spin- und Bahnmomente, berechnet aus dem MCD Signal.

Die Formeln, mit denen diese Werte berechnet wurden, sind die aus Kapitel 2.5.1. Sie entsprechen den von Thole und Carra allgemein hergeleiteten Formeln und sind für die $L_{2,3}$-Kanten modifiziert. Explizit lauten sie:

$$\langle S_z\rangle = \frac{3N_h}{N}(\Delta L_3 - 2\Delta L_2) \tag{6.1}$$

und

$$\langle L_z\rangle = \frac{2N_h}{N}(\Delta L_3 + \Delta L_2). \tag{6.2}$$

ΔL_3 bzw. ΔL_2 beschreiben dabei die Flächendifferenz der L_3 bzw. der L_2 Spektren für parallele und antiparallele Spinausrichtung, N_h die Anzahl der unbesetzten Zustände im Valenzband und N die Fläche des unpolarisierten XAS Spektrums. Es ist ganz hilfreich, die exakten Formeln anzugeben, da in der Literatur unterschiedliche Versionen dieser Summenregeln existieren, die sich in den Vorfaktoren unterscheiden. Um dem daraus resultierenden Problem unterschiedlicher absoluter Werte der magnetischen Momente aus dem Wege zu gehen, wird oft nur das Verhältnis $\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle$ angegeben, das auch in Tabelle 6.1 nachzulesen ist. In den Klammern hinter den berechneten Werten für $\langle L_z\rangle$ und $\langle S_z\rangle$ sind die maximalen Abweichungen angegeben. Der größte (und bei dieser Abschätzung als einziger berücksichtigte) Fehler ergibt sich dabei aus der Polarisation der benutzten Strahlung. In [85] ist der Polarisationsgrad des ID12B-Strahlrohres gemessen worden. Der Wert wird dort für den benutzten Energiebereich von ca. 650 eV mit $85\% \pm 5\%$ angegeben. Benutzt man diese 5% Fehler der Polarisation und berechnet die Größen der magnetischen Momente für eine 90%ige bzw. eine 80%ige Polarisation, so ergeben sich die in den Klammern angegebenen Abweichungen. Weitere Fehlerquellen sind nicht berücksichtigt worden, da sie schwer in Zahlen zu fassen sind. So können sich systematische Fehler bei der Trennung der L_2- und L_3-Kante und beim Untergrundabzug ergeben, die schlecht abzuschätzen sind. Trotz dieser möglichen Ungenauigkeiten stimmen die erhaltenen Werte der magnetischen Momente gut mit den aus der Literatur bekannten überein. In Ref. [166] wurde für NiMnSb ein Wert von $\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle \leq 0.05$ gefunden, der auch aus XAS-MCD

Messungen stammt und durch diese Messungen ($\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle \leq 0.022$) bestätigt wird. Absolute Größen sind in diesem Artikel nicht angegeben. Die Erklärung für diesen geringen Wert des Bahnmomentes ist in der Grundzustandskonfiguration des Mangan zu suchen. Bandstruktur-Rechnungen [98, 120, 165, 167, 168] und Neutronenstreu-Experimente [106] legen eine annähernde $3d^5$ Konfiguration des Mn nahe, die zum Bahnmoment Null führt. Das hier gemessene geringe Bahnmoment von 0.095 μ_B, läßt sich auf Abweichungen von der halbgefüllten d Schale zurückführen, die auch in Rechnungen vorausgesagt wird (vergleiche auch die oben benutzten Größen von N_h, die ansonsten gleich 5 gewesen wären). Für Ni_2MnSb liegen meines Wissens keine experimentellen Untersuchungen des Bahn- und Spinmomentes vor, so daß keine Vergleiche mit der Literatur gegeben werden können. Da die theoretischen Ergebnisse jedoch eine ähnliche Bandstruktur für Ni_2MnSb wie für NiMnSb voraussagen, sollte das Verhältnis von $\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle$ auch etwa die gleiche Größe besitzen. Betrachtet man das komplette lokale magnetische Moment, so lassen sich diese Werte mit Ergebnissen aus Neutronenstreu-Experimenten vergleichen. Für NiMnSb sind solche Messungen von Helmholdt 1984 [106] durchgeführt worden. Daraus folgte für das lokale magnetische Moment am Mn-Atom ein Wert von $4.01\mu_B$, der in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von uns gefundenen Wert ist. Ein Bahnmoment wurde in diesen Messungen nicht gefunden. Für Ni_2MnSb wird das lokale magnetische Moment am Mn-Atom angegeben mit $3.13\mu_B$ [102] bzw. $3.27\mu_B$. Dieser Wert liegt etwas niedriger als der von uns gefundene Wert, ist aber dennoch innerhalb der Fehlergrenzen.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß das magnetische Moment bei den hier untersuchten Heusler Legierungen fast ausschließlich aus einem Spinmoment resultiert und in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen steht, sowohl was den relativen Wert von Spin- und Bahnmagnetismus als auch deren absoluten Werte angeht.

6.2 SXE an NiMnSb

Wie oben erwähnt, fanden die eben gezeigten XAS Messungen als Vormessungen für die folgenden SXE Messungen statt. Als erstes sollen hier nun SXE Spektren von einem NiMnSb(110) Einkristall gezeigt werden, die mit rechts zirkular polarisierten Licht angeregt wurden. Es wurde nur die Anregungsenergie des Lichtes verändert, um deren Einfluß auf die Spektren zu untersuchen. Die Energieauflösung dieser Messungen lag bei 3 eV, der Lichteinfall war wiederum streifend. In Abbildung 6.2 sind die entsprechenden Messungen zu sehen. Die Anregungsenergie

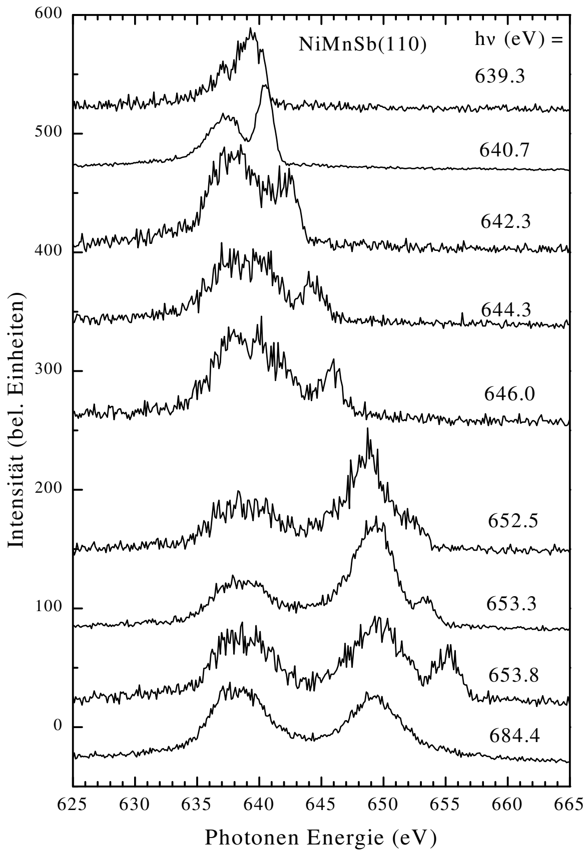


Abbildung 6.2: SXE-Messungen an einem NiMnSb(110)-Einkristall mit Anregungsenergien zwischen 639 eV und 685 eV.

nimmt von oben (639.3 eV) nach unten (684.4 eV) zu, wobei das letzte Spektrum den nichtresonanten Fall bei Anregungen weit oberhalb der Anregungskanten darstellt. Diese Messung besteht aus dem L_α und dem L_β Spektrum, die beide jeweils die partielle, besetzte Zustandsdichte der Mn-Atome zeigen, wie sie vorher schon durch die XES Messungen aus Ekaterinburg bestimmt wurde (vergleiche Kapitel 5.6). Interessant an diesem Spektrum ist das Verhältnis der Intensitäten von L_2 zu L_3, mit einem Wert von 0.92, was verglichen mit den Messungen aus Ekaterinburg, die mit Elektronenanregung im Bereich von 4 keV aufgenommen wurden, einen ähnlich hohen Wert liefert (an reinem Mangan gilt: $(L_2/L_3 = 0.27)$) [68]. Zur

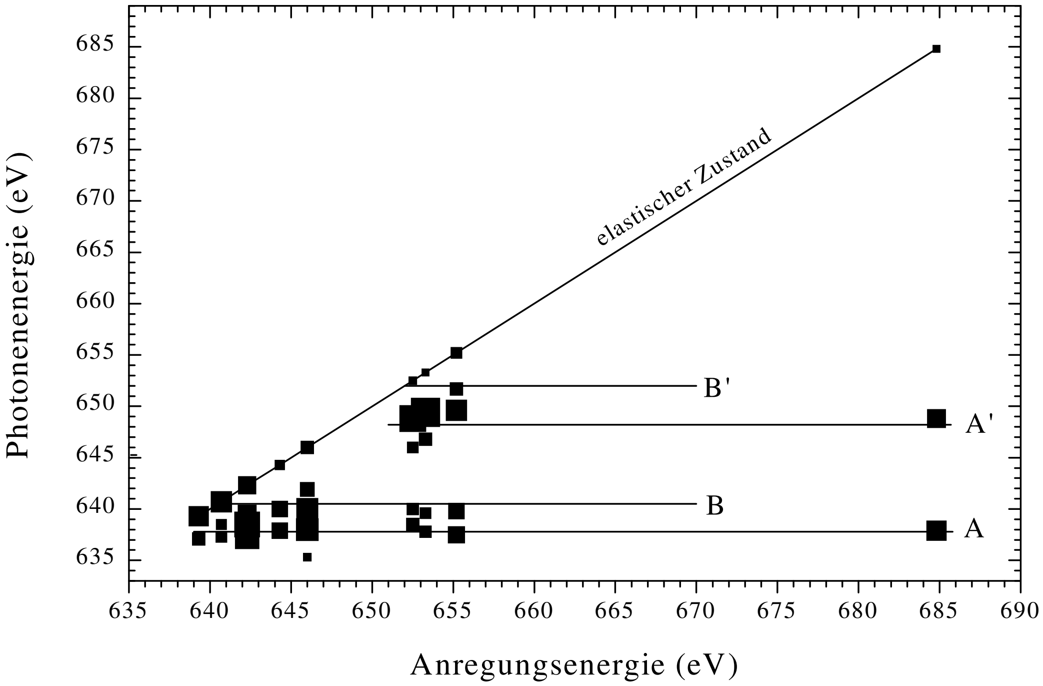


Abbildung 6.3: Auftragung der Photonenenergie der detektierten Zustände über die Anregungsenergie, wobei die Intensität der Zustände durch die Größe der Quadrate dargestellt sind.

genaueren Untersuchung der Ergebnisse aus Bild 6.2 wurden die Photonenenenergien der detektierten Zustände in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (siehe Abbildung 6.3) aufgetragen. Die Größe der Quadrate beschreibt dabei die Intensität des Zustandes. Um eine Zuordnung der einzelnen Übergänge vorzunehmen, betrachten wir zuerst das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 640.5 eV. Aus den XAS Messungen des vorherigen Abschnitts ist diese Energie als die Energie der L_3-Absorptionskante bekannt; wir betrachten somit die resonante Anregung an der L_3-Kante. Die dortige Situation ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

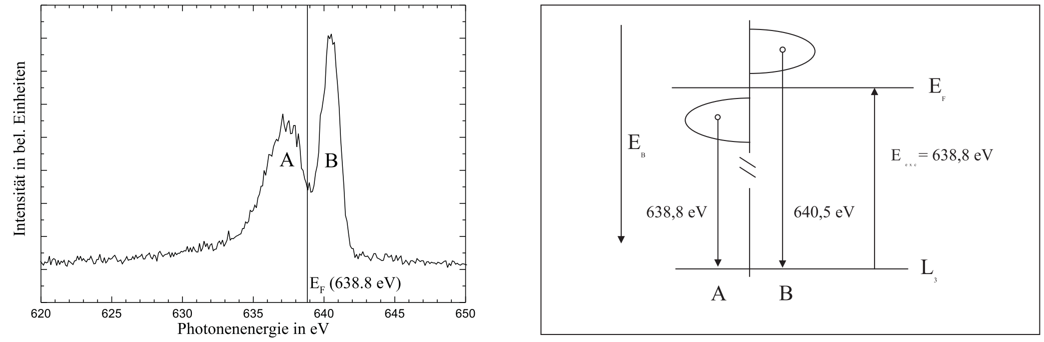


Abbildung 6.4: SXE Spektrum mit 640.7 eV Anregungsenergie (links) und schematische Darstellung der Übergänge bei der resonanten Anregung an der L_3-Absorptionskante und des SXE Spektrums bei dieser Energie (rechts).

Anhand der XPS Messungen des Mn $2p_{3/2}$ Zustands ist die Bindungsenergie dieses Niveaus mit 638.8 eV bekannt. Das bedeutet, daß das Fermi Niveau beim SXE Spektrum gerade im Minimum zwischen den beiden Zuständen liegt. Eine Erklärung dieser Zustände läßt sich nun unter Einbeziehung der partiellen Zustandsdichte der Mn Elektronen (vgl. Abbildung 5.25) wie folgt geben: Der Zustand A, der bei 637 eV und somit ca. 2 eV unterhalb des Fermi Niveaus detektiert wird, resultiert aus dem Auffüllen des L_3 Loches durch die besetzten spin up Zustände des Mn Atoms. Man könnte ihn somit als den normalen Emissionszustand bezeichnen. Der Zustand B, dessen Energie mit 640.5 eV ca. 1.5 eV oberhalb der Fermienergie liegt, entsteht aus der Fluoreszenz der Elektronen, die aus den unbesetzten Zuständen in das L_3 Loch fallen. Diese Art Zustände, die in dieser Intensität sonst nur in Isolatoren gefunden wurden, nennt man auch Re-Emissionszustände [169]. Bei den hier untersuchten Heusler Legierungen deutet dieses Verhalten auf deren besondere elektronische Struktur hin, daß die eine Spinrichtung fast vollständig besetzt und die andere fast ausschließlich unbesetzt ist und daß zwischen diesen beiden Bereichen hoher Zustandsdichte eine Region am Fermi Niveaus existiert, in der sich nur eine sehr geringe Zustandsdichte befindet.

Erhöht man die Anregungsenergie und befindet sich somit oberhalb der Absorptionskante, so nimmt die Intensität des Zustandes B sehr schnell ab, da nur noch wenige Elektronen in die unbesetzten Zustände angeregt werden. Dafür tritt zusätzlich der elastische Zustand auf, der vorher mit B zusammenfiel, sich im Gegensatz zu diesem aber mit der Anregungsenergie verschiebt. Kommt man mit

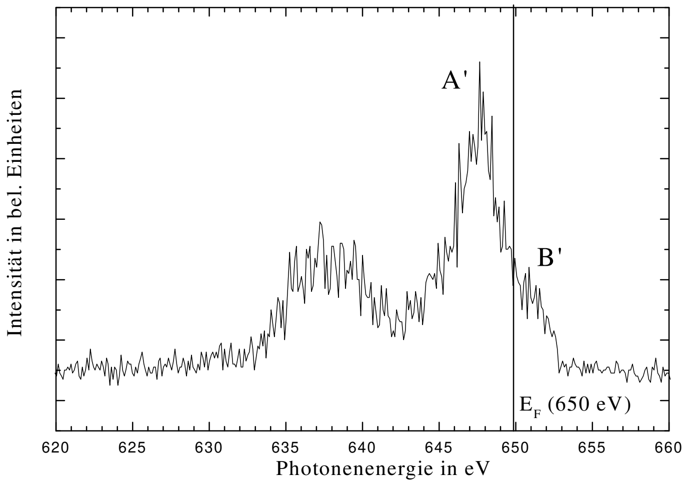


Abbildung 6.5: SXE Messung mit einer Anregungsenergie von 652 eV, was der resonanten L_2 Anregung entspricht.

der Anregungsenergie in den Bereich der resonanten Anregung der L_2-Kante, so wiederholen sich die Vorgänge von der L_3-Kante (siehe Abbildung 6.5): Die L_2-Absorptionskante liegt laut XAS bei 652 eV, die Bindungsenergie des $2p_{1/2}$ Zustandes laut XPS bei 650 eV. Die beiden Zustände, die analog mit A' und B' bezeichnet werden, besitzen Energien von A' = 648.2 eV, was den Übergängen aus den besetzten Zuständen entspricht, und B' = 652 eV, was den unbesetzten Zuständen zuzuordnen ist. Die Zustände A, B der L_3-Kante besitzen dabei eine geringe Intensität und sind aufgrund ihrer großen Halbwertsbreiten kaum zu trennen.

Interessant ist noch ein Vergleich der Intensitäten: Während bei der resonanten Anregung der L_3-Kante der Zustand B eine höhere Intensität als A besitzt, ist dieses Verhältnis an der L_2-Kante umgedreht. Dort ist der Zustand A' der intensivere, B' ist wesentlich schwächer geworden. Dieser Unterschied könnte auf den zusätzlichen Coster-Kronig-Prozeß, der das Auffüllen eines L_2-Lochs durch ein Elektron der L_3 Schale bewirkt und eine sehr kurze Lebensdauer besitzt, zurückgeführt werden.

6.3 SXE-MCD an NiMnSb

In diesem Kapitel werden Messungen des SXE-MCD´s an NiMnSb untersucht. Diese Messungen fanden unter gleichen Bedingungen wie die eben gezeigten SXE Messungen statt, wobei der MCD Effekt durch einen hinter der Probe positionierten Permanentmagneten erreicht wurde. Der Lichteinfall war wieder streifend, die energetische Auflösung lag bei 1.1 eV. In Abbildung 6.6 sind die Messungen für die unterschiedlichen Anregungsenergien an dem NiMnSb(110) Einkristall zu sehen. Die Anregungsenergie wurde so gewählt, daß sowohl die L_3-Kante (bei 640.5 eV) als auch die L_2-Kante (bei 652.0 eV) einmal resonant angeregt wurde. Zusätzlich fand eine Messung bei einer Anregung von 685 eV statt, um den nichtresonanten Fall zu untersuchen. Analog zu den XAS Messungen sind in diesem Bild die gleichen Symbole für die Spektren verwendet worden. Somit ist das Spektrum mit den Kreuzen (Quadraten) für parallele (antiparallele) Spinausrichtung und das schwarze das Differenzspektrum der beiden. Die Zuordnung der einzelnen Zustände erfolgt analog zu den vorherigen SXE Messungen. Somit besitzen das resonante L_2 und das nichtresonante Spektrum insgesamt 4 Zustände mit den Bezeichnungen A, B für die L_3- und A', B' für die L_2- Kante, wobei der Emissionszustand mit A (A') und der Re-Emissionszustand mit B (B') bezeichnet wird, während das Spektrum mit 640.5 eV nur die beiden Zustände A und B zeigt.

Betrachten wir erst das Spektrum bei nichtresonanter Anregung (in 6.6 oben): Als erstes fällt auf, daß, wie auch bei den XAS-MCD Spektren, das Vorzeichen des MCD Signals für die beiden L-Kanten unterschiedlich ist. Diese Vorzeichen sind gegenüber den XAS-MCD Spektren jedoch umgedreht. Das ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß für die XAS Messungen die unbesetzten Zustände von Bedeutung sind, während im nichtresonanten Fall in den SXE-MCD Spektren der Einfluß der besetzten Zustände dominiert. Die gemessenen Werte der Asymmetrie liegen bei 6.4% für die L_3-Kante und bei -1.2% für die L_2-Kante (siehe auch Tabelle 6.2). Zur Berechnung der zu erwartenden Asymmetrien nach dem in den Kapitel 2.5.2 angegebenen Formeln braucht man die Besetzungszahlen der unbesetzten und besetzten Zustände für beide Spin-Richtungen. Bei den folgenden Rechnungen wurden die schon bei den XAS Summenregeln verwendeten Werte aus Berechnungen von C. Meyer benutzt: $F_{maj} = 4.57$, $F_{min} = 1.06$ für die besetzten und $E_{maj} = 0.43$, $E_{min} = 3.94$ für die unbesetzten Zustände. Berechnet man mit diesen Werten die zu erwartende Asymmetrie ($\Delta I_j^{NR} \propto (M_j^- - M_j^+)(F_{maj} - F_{min})^3$) für den nichtresonanten Fall, dann erhält man Werte, die um einen Faktor 3-6 zu groß sind: für die L_3-Kante 15.6 % und für die L_2-Kante -31.2 %. Bei der Berechnung an

[3] Die Normierung der Asymmetrie erfolgt hier durch die Anzahl der besetzten Zustände.

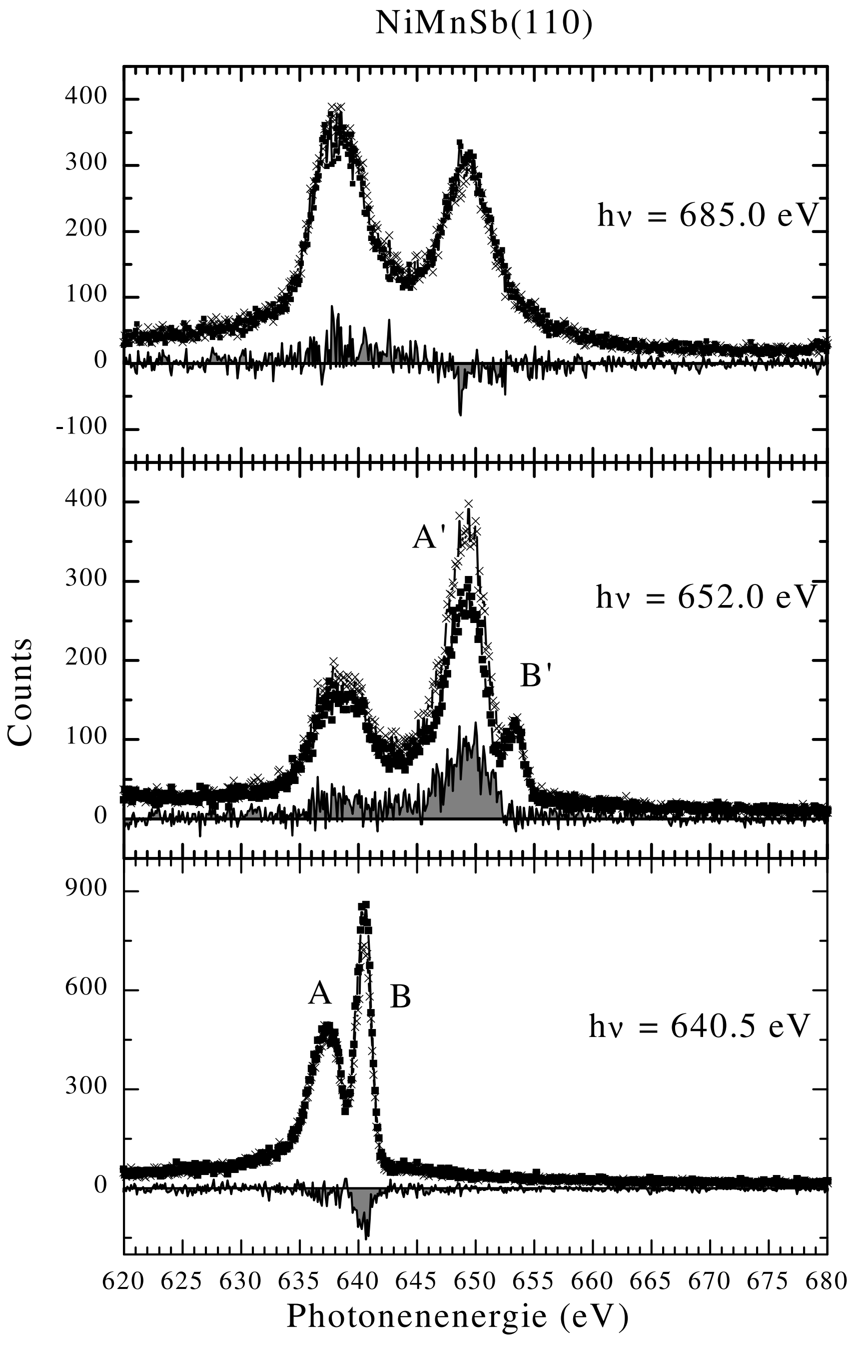


Abbildung 6.6: SXE-MCD Messungen an NiMnSb(110). Die Anregungsenergie wurde so gewählt, daß die L-Kanten jeweils einmal resonant und einmal nichtresonant angeregt wurden.

der L_2-Kante besteht ein Problem bei der Bestimmung der Normierungsgröße, die durch den Absorptionswirkungsquerschnitt (AWQ) angegeben wird. Da der AWQ an der L_2-Kante größer als an der L_3-Kante ist, in den Rechnungen sich dieser Wert jedoch herauskürzt, wird die Relation $\Delta L_2/\Delta L_3 = -2$, wie sie die Rechnungen ergeben, im Experiment nicht zu erwarten sein, sondern eher ein Betrag kleiner als 2. Während dieses Zweistufenmodell in Einteilchennäherung für die absoluten Größen keine vernünftigen Werte liefert, ergeben sich jedoch die richtigen Vorzeichen der Asymmetrie, inklusive deren Wechsel an den L-Kanten. Zur genaueren theoretischen Beschreibung der nichtresonanten SXE-MCD Spektren sind jedoch komplexere Rechnungen nötig, die auch Übergangsmatrixelemente und die genaueren Eigenschaften der beteiligten unbesetzten Zustände mit berücksichtigen. Desweiteren können Relaxationen des Systems und andere Vielteilcheneffekte, die hier vernachlässigt wurden, eine große Rolle spielen. Das wird deutlich, wenn man bedenkt, daß der "Grundzustand" des SXE Prozesses ein angeregter (Z+1) Zustand ist, der somit eine andere "Grundzustandskonfiguration" als der aus den Bandstruktur-Rechnungen resultierende eigentliche Grundzustand des Systems besitzt.

Berücksichtigt man diese Relaxationen des Systems im einfachsten Fall so, daß für beide Spin-Richtungen die Anzahl der besetzten Zustände um 0.5 Elektronen zunimmt (d. h. vollständige Relaxation), dann ergeben sich für die berechneten Asymmetrien die Werte von ΔL_3= 13.2 % und ΔL_2= -24.6 %. Eine andere Möglichkeit der Relaxation ergibt sich aus der Tatsache, daß die unbesetzten Zustände der einen Spinrichtung fast vollständig besetzt und die der anderen Spinrichtung fast vollständig unbesetzt sind. Somit kann man annehmen, daß sich die Besetzungszahl der besetzten Zustände für den spin down Kanal um 1 erhöht, während die Besetzungszahl des spin up Kanals annähernd gleich bleibt[4]. Mit diesem Modell erniedrigt sich die zu erwartende Asymmetrie aufgrund der geringeren magnetischen Momente auf ΔL_3= 9.5 % und ΔL_2= -18.9 %. An den eben schon erwähnten Relationen von $\Delta L_3/\Delta L_2$ ändert sich in diesen Rechnungen jedoch nichts, da wie oben bereits erwähnt, der AWQ nicht richtig in die Rechnungen eingebracht wird.

Interessant an dem MCD Spektrum mit 685 eV Anregungsenergie (Bild 6.7) ist das Verhalten des elastischen Peaks, der sehr ausgeprägt ist. Die große Intensität des elastischen Zustandes bei nichtresonanter Anregung deutet auf geringe Übergänge zwischen 3d und 2p Zustand hin. Daraus folgt eine geringe Intensität

[4]Da es sich bei NiMnSb um einen HMF handelt, ergibt sich das Problem, daß aufgrund der Energielücke in der einen Spinrichtung ein stonerartiges Zu- bzw Abfließen der Elektronen nicht möglich ist. Dies wäre jedoch für die gerade betrachteten Arten der Relaxation nötig, da man hier von einem Rigid Band Modell ausgeht.

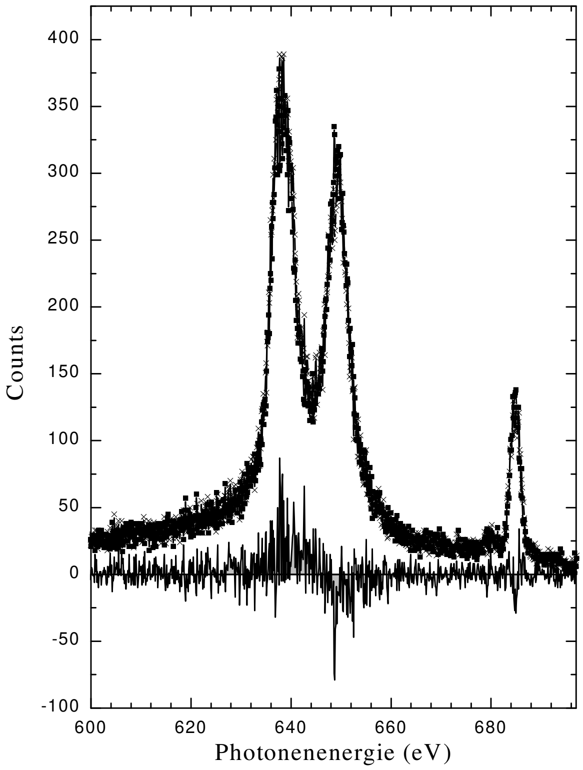


Abbildung 6.7: SXE Messung mit $h\nu = 685eV$.

der eigentlichen Emissions- und Re-Emissionslinien, die auch in den Messungen zu erkennen ist [5]. Diese geringe Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich auch anhand des Zweistufenmodells und der PDOS des Mangan erklären: zur Berechnung der Übergänge wird für beide Spinrichtungen jeweils das Produkt der besetzten und der unbesetzten Zustände gebildet. Da für beide Spinrichtungen jeweils ein Teil dieser Zustände sehr klein ist, ergeben sich geringe Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Zustände.

Betrachten wir nun die Messungen mit 652 eV Anregungsenergie (Bild 6.6, Mitte), was einer resonanten Anregung der L_2-Kante entspricht. Man sieht eine deutliche Asymmetrie von 22.2 % an der L_2-Kante und eine geringe Asymmetrie von 3.6 % an der L_3-Kante, wobei die Vorzeichen beider Asymmetrien gleich sind. Be-

[5] Die Countzahl pro Sekunde lag bei 1-4 Counts, über das gesamte gemessene Energiespektrum verteilt. Daraus ergab sich eine Meßzeit für die in Abb. 6.7 gezeigten Spektren von jeweils ca. 3 Stunden.

	640 eV	652 eV	685 eV	XAS
$\Delta A_{L_3}(Exp)$	-22.7	4.6	6.4	-13.1
$\Delta A_{L_3}(Theo)$	20.1	-37.7 (-44.7)	15.6 (9.5)	-20 (-18.6)
$\Delta A_{L_2}(Exp)$	-	21.2	-1.2	25.9
$\Delta A_{L_2}(Theo)$	-	15.8 (33.3)	-31.1 (-18.9)	40 (37.2)

Tabelle 6.2: Gemessenes und berechnete MCD Signale für NiMnSb, angegeben in Prozent. In Klammern sind die theoretischen Ergebnisse im relaxierten System angegeben.

rechnungen der Asymmetrie ergeben im nicht relaxierten System je nach Größe der AWQ für die L_2-Kante einen Wert von 15.8 % bis 33.3 %. Berechnungen der Asymmetrie an der L_3-Kante ergeben Werte von -37.7 bis -47.7 %, wobei hier weder die Größenordnung noch das Vorzeichen richtig wiedergegeben werden.

Im unteren Teil der Abbildung 6.6 ist das MCD Signal bei 640.5 eV Anregungsenergie, d. h. bei resonanter L_3-Anregung, zu sehen. Der experimentelle Wert der Asymmetrie beträgt 22.7 % und hat ein negatives Vorzeichen. Berechnungen nach Formel 2.29 ergaben im nicht relaxierten Fall $\Delta L_3 = 21.6$ %, was vom absoluten Wert in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment liegt; das Vorzeichen ist jedoch falsch. Berücksichtigt man die Relaxation des Systems im anderen Modell, so folgt $\Delta L_3 = 14.5\%$. Alle Ergebnisse inklusive der Daten für das XAS-MCD Signal sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

Zur Beurteilung der Ergebnisse läßt sich noch einiges zu sagen. Für die Differenzen der Asymmetrien zwischen Experiment und Theorie in den XAS-Messungen läßt sich die nur 85 %ige Polarisation des anregenden Lichtes verantwortlich machen. Bei deren Berücksichtigung folgt eine geringere Asymmetrie, wodurch sich eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment ergibt. Dies zeigte sich auch schon bei der sehr guten Übereinstimmung der gefundenen magnetischen Momente mit Literaturwerten. Während die XAS Ergebnisse somit gut in diesem Modell beschrieben werden können, ergeben sich für die SXE Messungen teilweise frappierende Differenzen. Lediglich die resonante Asymmetrie an der L_2-Kante läßt sich bei Berücksichtigung der Relaxation des Elektronensystems annähernd beschreiben.

Die eben gezeigte Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie macht deutlich, daß es nötig ist, neue theoretische Modelle zu entwickeln und zu überprüfen, um die Dichroismuseffekte in der Fluoreszenz zu erklären. Eine solche neue Theorie, die gerade von V. I. Grebennikov[6] entwickelt wurde, soll nun betrachtet werden. Da noch keine Veröffentlichung dieser Methode erfolgt ist, kann hier nur ein grober Überblick der Theorie gewährt werden. Grundlage dieser Theorie ist die Berechnung der Absorptions- und Emissionsintensitäten durch die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung in zweiter Ordnung. Mit Hilfe der spinaufgelösten partiellen Zustandsdichten ist es dann möglich, folgende Ausdrücke für die Emission bei Anregung mit rechts zirkular polarisiertem Licht (+) zu bekommen:

$$^{1/2}I^e_+(e') \propto \frac{1}{\Gamma_x}[6g_s(e')g_s(e) + 0.8g_a(e')g_a(e) - g_a(e')g_s(e) - 3g_s(e')g_a(e)], \qquad (6.3)$$

für die L_2-Kante und

$$^{3/2}I^e_+(e') \propto \frac{1}{\Gamma_x}[12g_s(e')g_s(e) + 6.8g_a(e')g_a(e) + 5g_a(e')g_s(e) + 3g_s(e')g_a(e)] \qquad (6.4)$$

für die L_3-Kante. Γ_x beschreibt die Dämpfung des Rumpfzustandes, in dem sich das Loch befindet, $g_{s,a}(e) = (g^{\uparrow}(e) \pm g^{\downarrow}(e))/2$ die symmetrische bzw. antisymmetrische Komponente der spinpolarisierten partiellen Zustandsdichte, e den angeregten Rumpfzustand und e' die Energie des fluoreszierenden Elektrons. Für links zirkular polarisiertes Licht ändert sich g_a in $-g_a$. Für die Re-Emission gilt:

$$^{1/2}I^r_+(e) \propto \frac{1}{\Gamma^*_x}[4g^2_s(e) + g^2_a(e) - 4g_s(e)g_a(e)] \qquad (6.5)$$

bzw.

$$^{3/2}I^r_+(e) \propto \frac{1}{\Gamma^*_x}[16g^2_s(e) + g^2_a(e) + 8g_s(e)g_a(e)], \qquad (6.6)$$

wobei Γ^*_x die inverse Lebensdauer des intermediären Zustandes ist.

Mithilfe dieser neuentwickelten Formeln, gelingt eine recht gute Beschreibung der experimentellen Daten: Die Intensitäten der Zustände A (A') und B (B') in den resonanten Spektren werden mit ca. $A/B \simeq 1$, $A'/B' \simeq 0.45$ annähernd richtig

[6] Institute of Metall Physics, Russian Academy of Science-Ural Division, Yekaterinburg, GPS-170, Russia.

wiedergegeben. Auch die Größenordnungen und die Vorzeichen der Dichroismus-Signale sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Zum Vergleich mit den exakten theoretischen Ergebnissen sei auf [169] verwiesen.

Die Vorzeichenwechsel der Dichroismus-Signale, die beim Übergang von der resonanten zur nichtresonanten Anregung auftreten und von der gerade beschriebenen Theorie richtig wiedergegeben werden, lassen sich auch anschaulich mit dem Zweistufenmodell erklären. Der Dichroismus bei den SXE-MCD Messungen entsteht aus der Verbindung des MCD Signals der Absorption und dem MCD Signal der anschließenden Emission, die ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen. In unserem Fall wird das resultierende MCD Signal bei der resonanten Anregung durch die Absorption bestimmt. Daher besitzt es das gleiche Vorzeichen, wie das XAS-MCD Signal, d. h. es ist negativ an der L_3-Kante und positiv an der L_2-Kante. Bei der Anregung weit oberhalb der Absorptionskante spielt das Emissions-MCD Signal die entscheidende Rolle, da die angeregten Elektronen in einen Bereich der unbesetzten Zustände angeregt werden, der unpolarisiert ist. Somit kehren sich die Vorzeichen im SXE-MCD Spektrum um, das MCD Signal an der L_3-Kante wird positiv, das an der L_2-Kante negativ, wie es auch in den Messungen zu sehen ist.

Insgesamt läßt sich folgendes festhalten: Das zu Beginn betrachtete theoretische Modell für SXE-MCD, das z. B. auch in [66] angewandt wurde, ergibt keine befriedigende Beschreibung der gemessenen Daten. Durch die neue, von Grebennikov entwickelte Theorie lassen sich die Diskrepanzen zwischen Experiment und Theorie beheben. Alle wichtigen Größen, wie relative Intensitäten und Veränderungen bei unterschiedlichen Anregungsenergien, lassen sich beschreiben und es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messungen.

Da diese Theorie jedoch gerade erst entwickelt wurde, war es nicht möglich, einen genaueren, quantitativen Vergleich und eine exaktere Beschreibung der theoretischen Hintergründe durchzuführen [7]. Die ersten Ergebnisse deuten aber an, daß es sich hierbei um eine Methode mit großem Potential handelt, die es erlaubt, mit relativ geringem Rechenaufwand eine wesentlich verbesserte Beschreibung der experimentellen SXE-MCD Spektren zu erreichen.

[7] Es sei noch einmal auf [169] verwiesen, wo auch weitere, in Arbeit befindliche Publikationen angekündigt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Mn-haltigen Heusler Legierungen. Dazu standen unterschiedliche Methoden, wie die Photoelektronen-Spektroskopie, die Röntgenabsorptions-Spektroskopie und die Röntgenemissions-Spektroskopie zur Verfügung. Durch die Photoelektronen-Spektroskopie ist es möglich die besetzten Elektronenzustände, sowohl im Rumpfniveau-Bereich als auch im Valenzband zu bestimmen. Mit Hilfe der Röntgenemission lassen sich die besetzten Zustände im Valenzband elementspezifisch auflösen. Durch Anwendung der Röntgenabsorptions-Spektroskopie werden die unbesetzten Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus sichtbar gemacht. Somit läßt sich mit diesen Methoden eine umfassende Untersuchung der elektronischen Struktur eines Materials durchführen.

Steht als Anregungsquelle ein Synchrotron mit zirkular polarisiertem Licht zur Verfügung, lassen sich aufgrund des XAS-MCD Effektes direkt die magnetischen Eigenschaften der Probe, separiert in Spin- und Bahnanteil, bestimmen. Die Anwendung des, erst vor einigen Jahren experimentell entdeckten, SXE-MCD gibt zusätzliche Informationen, da hier sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Zustände entscheidend sind. Wegen der ebenfalls auftretenden resonanten Effekte ergibt sich ein weiterer Informationsgewinn, dessen Interpretation durch die komplexen Zusammenhänge jedoch schwierig ist.

Mit Hilfe dieser Meßmethoden konnten folgende Ergebnisse erzielt werden: Die XPS Messungen des Mn 2p Rumpfniveaus zeigten eine deutliche Aufspaltung, die als magnetische Aufspaltung der 2p Zustände im Magnetfeld der Mn 3d Elektronen erklärt werden konnte. Die Größe dieser Aufspaltung ist proportional zum lokalen magnetischen Moment am Mn-Atom und bietet somit eine Möglichkeit, an einzelnen Atomen lokalisierte, magnetische Momente, elementspezifisch aufzulösen. Dieses Verhalten wird auch durch Grundzustands-Photoemissionsrechnungen bestätigt, die T. Schlathölter im Rahmen seiner Doktorarbeit im gleichen Projekt durchgeführt hat. Die Differenzen in den experimentellen und theoretischen Aufspaltungen konnten auf Endzustandseffekte zurückgeführt werden, die in den Rechnungen nicht enthalten sind.

Die unterschiedlichen, gemessenen 2p Linienformen einiger Heusler Legierungen mit X = 4d-Element (z.B. Pd_2MnSb) konnten aufgrund fehlender Einkristalle nicht abschließend geklärt werden. Mögliche Ursachen sind Lebensdauereffekte oder eine starke Abhängigkeit der Spektrenform von der Richtung der Magnetisierungsachse, die theoretisch vorhergesagt wird.

Die Untersuchung weiterer Rumpfniveaus fiel wesentlich geringer aus, was an deren geringer Intensität und an benachbarten, stärkeren Übergängen im XP-Spektrum lag. Das Mn 3s Niveau wurde analog zu spinaufgelösten Messungen an Fe und Co diskutiert und die Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit dieser Theorie. Es zeigte sich durch die unbefriedigende Beschreibung durch die Photoemissions-Grundzustandsrechnungen, daß Endzustandseffekte hier einen wesentlich größeren Einfluß als z. B. bei den p Spektren besitzen. Die einfachere Situation bei den s Zuständen läßt dabei eine theoretische Beschreibung, in der die Endzustände einbezogen sind, eher zu. Der Mn 3p Zustand wurde aufgrund seiner größeren Komplexität mit Photoemissionsrechnungen verglichen, wobei sich, wie bei den 2p Niveaus, eine sehr gute Übereinstimmung ergab.

Die Untersuchung des Valenzbandes fand durch XPS und XES Messungen, kombiniert mit theoretischen Ergebnissen, statt. Es ergab sich ein geschlossenes Bild dieser Valenzbänder, mit einer sehr guten Übereinstimmung von Theorie und Experimenten für alle untersuchten Heusler Legierungen. Durch die XES Messungen war es dabei erstmals möglich, die partiellen Zustandsdichten im Valenzband der Heusler Legierungen direkt zu bestimmen.

Durch Messungen mit zirkular polarisiertem Licht am ESRF in Grenoble konnten die magnetischen Eigenschaften einiger Heusler Legierungen untersucht werden. Die dabei bestimmten experimentellen Größen der Spin- und Bahnmomente stehen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen Meßmethoden und mit der Theorie. SXE Messungen zeigten einen sehr intensiven Re-Emissionszustand, der durch die elektronische Struktur der partiellen Zustandsdichte der Mn-Atome gut erklärt werden konnte. SXE-MCD Messungen ergaben, wie erwartet, ein großes MCD-Signal. Eine entsprechende theoretische Beschreibung der Messungen war durch ein anschauliches Zweistufenmodell nicht möglich. Durch Anwendung eines gerade neu entwickelten Modells, konnte eine bessere Anpassung der Messungen erreicht werden. Das mögliche Potential dieser Methode wird sich in zukünftigen Messungen zeigen.

Desweiteren wurden erste Präparationsversuche und Oberflächenuntersuchungen eines NiMnSb(100) Einkristalls durchgeführt. LEED-Bilder dieser Oberfläche zeigten eine unverzerrte (100) Oberfläche mit einer 2 x 2 Überstruktur, die aus dem nichtbesetzten Untergitter resultiert. STM Messungen deuten auf eine gut geordnete Oberfläche mit großen Facetten hin, die in (110) Richtung liegen und senkrecht zu ihnen abschließen. Die Stufenkanten liegen bei Vielfachen der Atomlagen, die einen Abstand von $d = a/4$ haben.

In Zukunft wäre es wünschenswert, weitere einkristalline Oberflächen herzustellen und untersuchen zu können. Dabei stünden winkelabhängige XPS Messungen sowohl zur Verifizierung der Theorie als auch zur Erklärung der verschiedenen Linienformen des 2p Zustandes im Vordergrund. Auch spinaufgelöste PE Messungen an dem NiMnSb Einkristall mit variabler Anregungsenergie sind nötig, um den HMF Charakter dieses Materials, eventuell auch bei höheren Energien zu untersuchen.

Weitere SXE-MCD Untersuchungen mit verbesserter Auflösung an HMF Einkristallen, wie z. B. PtMnSb oder NiMnSb, könnten einerseits als spektroskopischer Nachweis der Energielücke im Minoritätsband dienen, andererseits das neue theoretische Modell bestätigen.

Literaturverzeichnis

[1] A. Wrona, A. Slebarski, S. Plogmann und M. Neumann Electronic Structure of Ni2-xPdxTiSn alloys eingereicht bei J. Magn. Magn. Mat.

[2] Ni2MnxTi1-xSn noch nicht untersuchte Proben, erhalten von A. Slebarski.

[3] US-Patentamt, Patentnummer US1987000111283.

[4] Private Mitteilung von J. Heisel über die Herstellung dünner einkristalliner Cu_2MnAl Filme, Universität Kiel 1998.

[5] T. Wiell. Universität Uppsala, 1995. Dissertation.

[6] W. Hallwachs. *Wied. Ann.*, 37:666, 1889.

[7] H. Hertz. *Wied. Ann.*, 31:983, 1887.

[8] W. Kuhn. *Quantenphysik*, Vol. 3. Westermann–Verlag, 3 Auflage, 1976.

[9] A. Einstein. *Ann. Phys*, 37:983, 1905.

[10] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers.* Teubner Verlag, 2 Auflage, 1994.

[11] D. Briggs and M. E. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy.* John Wiley & Sons, 1983.

[12] G. Ertl und J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry.* VCH Verlag Chemie, Weinheim, 1985.

[13] V. Nefedov. *Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces.* VSP, Utrecht, 1988.

[14] C. N. Berglund and W. E. Spicer. *Physical Review A*, 136:1030, 1964.

[15] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu and B. Laloë. *Quantum mechanics*, Vol. 2. John Wiley & Sons, New York, 1977.

[16] E. W. Plummer and W. Eberhardt. *Adv. in Chem. Phys.*, 49:533, 1982.

[17] Feuerbacher and Fitten. Electron Spectroscopy for Surface Analysis. Springer Verlag, 1977.

[18] G. Borstel. *Appl. Phys.*, A 38:193–204, 1985.

[19] H. Haken and H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen.* Springer-Verlag, 4 Auflage, 1990.

[20] H. Bethe. *Ann. Phys.*, 5:325–400, 1930.

[21] S.Uhlenbrock. Universität Osnabrück, 1994. Dissertation.

[22] A. Baalmann. Universität Osnabrück, 1986. Dissertation.

[23] A. Baalmann, M. Wöhlecke and M. Neumann. *Solid State Commun.*, 49:217, 1984.

[24] M. Graß. Universität Osnabrück, 1994. Dissertation.

[25] M. Fluchtmann. Universität Osnabrück, 1998. Dissertation.

[26] T. Schlathölter. Universität Osnabrück, 1999. Dissertation.

[27] G. Borstel. *Appl. Phys. A*, (38):193, 1985.

[28] W. Nolting. *Z. Phys. B*, (80):73, 1990.

[29] J. B. Pendry. *Surf. Sci.*, (57):679, 1976.

[30] J. F. L. Hopkinson, J. B. Pendry and D. J. Titterington. *Comput. Phys. Commun.*, (19):69, 1980.

[31] J. B. Pendry. *Phys. Rev. Lett.*, (45):1381, 1980.

[32] K. Siegbahn et al. *ESCA: Atomi, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy.* Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.

[33] K. Siegbahn et al. *ESCA Applied to Free Molecules.* North Holland, Amsterdam, 1971.

[34] K. Siegbahn, D. Hammond, H. Fellner-Feldegg and E. F. Barnett. *Nature*, 176:245–252, 1972.

[35] U. Gelius. *Physica Scripta*, 9:133–147, 1974.

[36] H. Mizuta and A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 54:4452, 1985.

[37] H. Ebert. *J. Condens. Matter*, 1:9111, 1989.

[38] P. Auger. *J. Phys. Radium*, 6:205, 1925.

[39] G. D. Mahan. *Phys. Rev.*, 163(3):612–617, 1967.

[40] S. Doniach and M. Šunjić. *J. Phys. C*, 3:285, 1970.

[41] G. D. Mahan. *Phys. Rev. B*, 11(12):4814–4824, 1974.

[42] S. Hüfner and G. K. Wertheim. *Phys. Rev. B*, 11:678–683, 1975.

[43] S. Hüfner, G. K. Wertheim and J. H. Wernick. *Solid State Commun.*, 17:417–422, 1975.

[44] G. K. Wertheim and S. Hüfner. *Phys. Rev. Let.*, 35:53–56, 1975.

[45] P. H. Citrin, G. K. Wertheim and Y. Baer. *Phys. Rev. B*, 16(10):4256–4282, 1977.

[46] R. Matzdorf. Universität Kassel, 1992. Dissertation.

[47] S. Plogmann. Universität Osnabrück, 1996. Diplomarbeit.

[48] R. Matzdorf, G. Meister and A. Goldmann. *Surface Sience*, (296):241–250, July 1993.

[49] J. J. Hopfield. *Comments Cond. Mat. Phys.*, 3(48), 1988.

[50] R. Matzdorf. *Surface Science Report*, 30(4/5):153–206, 1998.

[51] J. Gadzuk and M. Šunjić. *Phys. Rev. B*, 12(2):524–530, 1975.

[52] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids I.* Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1978.

[53] D. Shirley. *Phys. Rev. B*, 5:4709, 1972.

[54] S. Tougaard and P. Sigmund. *Phys. Rev. B*, 25(7):4452–4466, 1982.

[55] S. Tougaard and B. Jorgensen. *Phys. Rev. B*, 143:482, 1984.

[56] S. Tougaard. *Surface and Interface Analysis*, 11:453–472, 1988.

[57] S. Tougaard and H. S. Hansen. *Surf. Interface Anal.*, 14:730, 1989.

[58] S. Tougaard. *Solid State Commun.*, 61(9):547-549, 1987.

[59] S. Lütkehoff. Universität Osnabrück, 1997. Dissertation.

[60] S. Maehl, J. Lachnitt, R. Niemann, A. Baalmann and V. Schlett. *Surf. Interface Anal.*, 24:405, 1996.

[61] J. Szade, J. Lachnitt and M. Neumann. *Phys. Rev. B*, 55(3):1430, 1997.

[62] P. Steiner, T. Straub, F. Reinert, R. Zimmermann and S. Hüfner. *Surf. Sci.*, 261:154, 1997.

[63] T. Albers. Universität Osnabrück, 1993. Dissertation.

[64] J. C. Reviere. *Instrumentation*, Vol. 2, Seiten 17-85. 1983.

[65] D. Hartmann. Universität Osnabrück, 1999. Dissertation.

[66] L. Duda. Universität Uppsala, 1996. Dissertation.

[67] C. R. Brundle und A. D. Baker. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications.* Vol. 3 of *Electron Spectroscopy: Theory, Technics and Applications.* Academic Press, 1979.

[68] S.Plogmann, T. Schlatholter, J. Braun, M.Neumann, Y. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, E. Shreder, E. Z. Kurmaev, A. Wrona, and A. Slebarski. *Phys. Rev. B*, 60(9):6428-6438, 1999.

[69] J. Nordgren, S. Cramm, R. Nyholm, J. E. Rubensson, G. Bray and N. Wassdahl. *Rev. Sci. Instrum.*, 60(7):1690, 1989.

[70] J. Nordgren. *New Directions in Research of Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources.* Kluwer Academic Publishers, A.S.Schlachter and F.J. Wuilleumier (eds), Netherlands, 1994.

[71] J. J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics.* Adison-Wesley, Redwood City, California, 1987.

[72] K. Gunnelin. University Uppsala, Sweden, 1999. Dissertation.

[73] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J. M. Esteva, R. Karnatak, J. P. Remeika, and H. A. Dabkowska. *Phys. Rev. B*, 34(9):6529, 1986.

[74] G. van der Laan and B. T. Thole. *Phys. Rev. B*, 43(16):13401–13411, 1991.

[75] G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 51(1):240, 1995.

[76] G. van der Laan. *J. Magn. Magn. Mat.*, 148:53, 1995.

[77] G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 55:3656, 1997.

[78] B.T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 44:12424, 1991.

[79] B.T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 48:210, 1993.

[80] B.T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 49:9613, 1994.

[81] B.T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 52:15355, 1995.

[82] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli and X. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5):694, 1993.

[83] G. Schuetz et al. *Phys. Rev. Lett.*, 58:737, 1987.

[84] www.esrf.fr/exp_facilities/ID12B/handbook/intro.html.

[85] M. Drescher et al. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(5):1939, 1997.

[86] P. Zeeman. *Research in Magneto-Optics.* MacMillan and Co., London, 1913.

[87] J. L. Erskine and E. A. Stern. *Phys. Rev. B*, 12(11):5016, 1975.

[88] G. Schuetz, M. Knülle and H. Ebert. *in: Resonant Anomalous X-Ray Scattering, Theorie and Applications*, G. Materlik, C.J. Sparks, K. Fischer (Eds.)(Elsevier Science):535–555, 1994.

[89] G. Schuetz et al. *Synchrotron Radiation News*, 10(4):13, 1997.

[90] P. Strange, P. J. Durham and B. L. Gyorffy. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3590, 1991.

[91] C. F. Hague, J-M. Mariot, P. Strange, P. J. Durham and B. L. Gyorffy. *Phys. Rev. B*, 48(5):3560–3562, 1993.

[92] L. C. Duda, J. Stöhr, D. C. Mancini, A. Nilsson, N. Wassdahl and J. Nordgren. *Phys. Rev. B*, 50(22):16758, 1994.

[93] F. Heusler. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 5:219, 1903.

[94] P. J. Webster and K. Ziebeck. *Landolt-Börnstein, New Series III/19c*, Seiten 75 – 185, 1986.

[95] J. Pierre, R. V. Skolozdra, Y. K. Gorelenko and M. Kouacou. *J. Magn. Magn. Mat.*, 134(1):95–105, 1994.

[96] M. A. Kouacou, J. Pierre, and R. V. Skolozdra. *J. Phys.: Cond. Mat.*, 7(37):7373–7385, 1995.

[97] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, and E. Lelievreberna. *J. Alloys and Compounds*, 262:101–107, NOV 1997.

[98] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024, 1983.

[99] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(6):2152–2157, 1995.

[100] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano. *Physica B*, 245(1):1–8, 1998.

[101] S. Fujii, S. Ishida, and S. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(1):185–191, 1995.

[102] C. M. da Silva, O. Jepsen and O. K. Andersen. *Solid State Commun.*, 67:13, 1988.

[103] J. C. Suits. *Phys. Rev .B*, 14:4131, 1976.

[104] M. Pugacheva and A. Jezierski. *J. Magn. Magn. Mat.*, 151(1-2):202–206, 1995.

[105] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers. *Phys. Rev. B.*, 28(4):1745, 1983.

[106] R. B. Helmholdt, R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Eugen and K. H. J. Buschow. *J. Magn. Magn. Mat.*, 43:249, 1984.

[107] K. H. J. Buschow and P. G. van Engen. *J. Magn. Magn. Mat*, 25:90–96, 1981.

[108] M.J.Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk, J. Wijngaard, C.F. van Bruggen, C. Haas and K.H.J. Buschow. *J. Phys: Condens. Matter*, 1:2341–2350, 1987.

[109] M.J.Otto, R.A.M. van Woerden, P.J. van der Valk, J. Wijngaard, C.F. van Bruggen and C. Haas. *J. Phys: Condens. Matter*, 1:2351–2360, 1987.

[110] K. Ziebeck and P. J. Webster. *Philosophical Magazin*, 34(6):973–982, 1976.

[111] T. Nagano, S. Uwanuyu, and M. Kawakami. *J. Magn. Magn. Mat.*, 140(1):123–124, 1995.

[112] P. J. Webster. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:1221–1231, 1971.

[113] S. Fujii, S.Sugimura, S. Ishida and S. Asano. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:8583–8589, 1990.

[114] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. M. Nieminen. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:2017–2026, 1999.

[115] F. A. Hames and J. Crangle. *J. Appl. Phys.*, 42:1336, 1971.

[116] P.J. Webster and M. R. I. Ramadan. *J. Magn. Magn. Mat.*, 5:51, 1977.

[117] P.J. Webster and M. R. I. Ramadan. *J. Magn. Magn. Mat.*, 13:301, 1979.

[118] P.J. Webster. *J. Appl. Phys.*, 52(3):2040, 1981.

[119] Y. Noda and Y. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 40(3):699 – 705, 1976.

[120] R. A. Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Bushow. *J. Appl. Phys.*, 55:2151, 1984.

[121] P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, R. Jongebreur and M. Erman. *Appl. Phys. Lett.*, 42(2):202–204, 1982.

[122] P.A.M. van der Heide W.Baelde, R. A. de Groot, A. R. de Vroomen, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 15:L75–L80, 1985.

[123] M.J.Otto, H. Feil, R.A.M. van Woerden, J. Wijngaard, P.J. van der Valk, C.F. van Bruggen and C. Haas. *J. Magn. Magn. Mat*, 70:33–38, 1987.

[124] J. van Ek and J. M. MacLaren. *Phys. Rev. B*, 56(6):R2924– R2927, 1997.

[125] S. J. Youn and B. I. Min. *Phys. Rev. B*, 51(16):10436–10442, 1995.

[126] G. L. Bona, F. Meier, M. Taborelli, E. Bucher, and P. H. Schmidt. *Solid State Commun.*, 56(4):391, 1985.

[127] E.Kisker, C.Carbone, C.F. Flipse and E.F. Wassermann. *J. Magn. Magn. Mat.*, 70:21, 1987.

[128] D. Brown, M. D. Crapper, K. H. Bedwell L. B. Flannery, M. Petty, and P. A. Skull. *J. Phys: Condens. Matter*, 8(32):5941–5950, 1996.

[129] D. Brown, M. D. Crapper, K. H. Bedwell, M. T. Butterfield, S. J. Guilfoyle, A. E. R. Malins, and M. Petty. *Phys. Rev. B*, 57(3):1563–1571, 1998.

[130] S.W. Robey, L.T. Hudson and R.L. Kurtz. *Phys. Rev. B*, 46(18):11697–11704, 1992.

[131] J. S. Kang, J.H. Hong, S.W. Jung, Y.P. Lee, J. G. Park,, C. G. Olson, S. J. Youn and B. I. Min. *Solid State Communications*, 88(8):653–657, 1993.

[132] J. S. Kang, J. G. Park, C. G. Olson, S. J. Youn, and B. I. Min. *J. Phys: Condens. Matter*, 7(19):3789–3800, 1995.

[133] W. Grentz. Universität Berlin, 1991. Dissertation.

[134] A. Ŝlebarski, A. Jezierski, S. Lütkehoff and M. Neumann. *Phys. Rev. B*, 57(11):6408, 1998.

[135] K. E. H. M. Hanssen, P. E. Mijnarends, L. P. L. M. Rabou, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. B*, 42:1533, 1990.

[136] L.E. Davis et. al. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industries, 1976.

[137] J. Kuntze. Universität Osnabrück, 1996. Dipomarbeit.

[138] K. D. Childs et al. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 3 edition, 1995.

[139] Privates Gespräch mit M. Neumann über Messungen an Gd bei Elettra in Trieste, Osnabrück 1999.

[140] P. Schieffer, C. Krembel, M.-C. Hanf and G. Gewinner. *J. Electr. Spec. Rel. Phenom.*, 104:127–134, 1999.

[141] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 1980.

[142] J. C. Slater. *Quatum Theory of Atomic Structure*, Vol. 1,2. McGraw-Hill Book Company, 1960.

[143] V. Galakov et al. *in progress*, 1999.

[144] R. Zimmermann. Universität des Saarlandes, 1996. Dissertation.

[145] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics.* W. B. Saunders Company, International Edition, 1976.

[146] P. J. Webster and R. S. Tebble. *Philos. Mag.*, 16:347, 1967.

[147] K. Ziebeck and P. J. Webster. *J. Phys. Chem. Solids*, 35:1, 1974.

[148] C. C. Campbell. *J. Phys. F*, 5:1931, 1975.

[149] K. Antal. Universität Osnabrück, 1999. Master-Thesis.

[150] V.Tsurkan , St. Plogmann, D. Hartmann and M.Neumann. Splitting of 2p Cr ion XPS Spectra in Some Ternary Magnetic Semiconductor Sulphides and Selenides, in progress.

[151] Postnikov et al. Electronic Structure of FeCr2S4 and Fe0.5Cu0.5Cr2S4, in progress.

[152] S.-H. Yang. Seoul National University, 1994. Master-Thesis.

[153] P. D. Johnson, Y. Liu, Z.Xu and D.-J. Huang. *J. Electr. Spectr. Rel. Phenomena*, 75:245–252, 1995.

[154] Z.Xu, Y. Liu, P. D. Johnson, B. Itchkawitz, K. Randall, F. Feldhaus and A. Bradshaw. *Phys. Ref. B*, 51(12):7912–7915, 1995.

[155] A. K. See and L. E. Klebanoff. *Phys. Rev. B*, 51(12):7901–7904, 1995.

[156] A. K. See and L. E. Klebanoff. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(3):1527–1530, 1995.

[157] F.U. Hillebrecht, R. Jungblut and E. Kisker. *Phys. Rev. Lett.*, 65(19):2450–2453, 1990.

[158] P. S. Bagus and J. V. Mallow. *Chem. Phys. Lett.*, 228:695–700, 1994.

[159] P. S. Bagus, A. J. Freeman and F. Sasaki. *Phys. Rev. Lett.*, 30:850, 1973.

[160] E.-K. Viinkka and Y. Öhrn. *Phys. Rev. B*, 11:4186, 1975.

[161] C. Fadley. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy in J.Kanamori und A. Kotani (Eds.).* Core Level Spectroscopy in Condensed Systems. Springer Verlag, Berlin, Seite 263, 1988.

[162] A. Liebsch. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1431, 1979.

[163] J. Yeh and I. Lindau. *At. Data Nucl. Data Tab.*, 32:1, 1985.

[164] J. Braun. Persönliches Gespräch, 1999. Universität Osnabrück.

[165] F. M. F. de Groot. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 67:529–622, 1994.

[166] Kimura et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 78:287, 1996.

[167] J. Braun. Unveröffentlichte Rechnungen, 1998. Universität Osnabrück.

[168] R. A. de Groot and K. H. J. Bushow. *J. Magn. Magn. Mat.*, 54-57:1337, 1986.

[169] M.V. Yablonskikh, V.I Grebennikov, Y. Yarmoshenko, E. Z. Kurmaev, S.M. Butorin, L.-C. Duda, C. Sothe, T. Käämbre, M. Magnuson, J. Nordgren, S. Plogmann and M.Neumann. Magnetic circular dichroism in x-ray fluorescence of heusler alloys at threshold excitation. *to be submitted to Phys. Rev. Lett.*, 1999.

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Neumann, der das Heusler Projekt und meine Arbeit experimentell betreut hat und als Ansprechpartner immer zur Verfügung stand. Seine Initiative ermöglichte es mir, an unterschiedlichen Einrichtungen und mit unterschiedlichen Arbeitsgruppen meine Messungen durchzuführen. Vielen Gesprächen und Diskussionen entnahm ich wertvolle Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Gleicher Dank gilt Dr. J. Braun, der Leiter des theoretischen Teils dieses Projektes war. Auch ihm sei gedankt für seine enge Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft, durch die es erst möglich war, solch komplexe Materialien wie Heusler Legierungen zu beschreiben.

Ich danke

Helmut Schürmann, mit dem es eine Freude war, sich das Büro zu teilen und der mir einige Male beim BESSY außerordentlich behilflich war,

Markus Bach, geb. Krietemeyer, meinem 2. Zimmernachbarn, der durch seine unkomplizierte Art einiges zur entspannten Atmosphere in unserem Büro beitrug.

Werner Dudas, der oft einen Ausweg wußte, wenn es um Probleme bei Computern oder Meß-Apparaturen ging,

Bernd Schneider, dem Fahrradfanatiker, der als einziger in unserer Gruppe aus meinem Semester stammt und das ganze Studium mit mir "verbracht" hat,

Sorin Chiuzbaian, der mich immer daran erinnert, daß es noch anderes als die Physik gibt (vergiß es selber nicht!),

Daniela Hartmann, der ich viel Erfolg und Durchhaltevermögen für ihre Arbeit wünsche,

Mihaela Demeter, die sich oft an meiner guten Laune erfreut und demnächst selber Singen muß und

Stefan Bartkowski, dem Urgestein unserer Arbeitsgruppe.

Thorsten Schlathölter sei gedankt, der immer mit Fragen traktiert wurde und mich deswegen zeitweise verfluchte und mit dem ich einen schönen Aufenthalt in Russland hatte.

Weiterer Dank gilt Sven Mähl, der zwar schon seit fast 2 Jahren nicht mehr da ist, der aber immer noch ein offenes Ohr für physikalische Fragestellungen hat.

Ich danke den russischen Mitarbeitern des Heusler-Projektes, namentlich Y. Yarmoshenko und M.V. Yablonskikh aus Ekaterinburg, Russland. Wenn die Zusammenarbeit auch nicht immer ohne Komplikationen verlief, so ist doch festhalten, daß es Spaß gemacht hat, sich die physikalischen Ergebnisse sehen lassen können und daß ich beeindruckt bin von der sprichwörtlichen russischen Gastfreundschaft, die ich bei meinem Aufenthalt in Ekaterinburg erfahren habe.

Ebenso danke ich Prof. A. Slebarski und A. Wrona aus Kattowice, Polen. Auch diese Zusammenarbeit war fruchtbar und für die nette Aufnahme bei meinem Kattowice-Besuch sei herzlich gedankt.

Für die gute Betreuung während der Messungen in Grenoble am ESRF danke ich Dr. L. Duda, Dr. M. Butorin und Conny und Tannel.

Weiterer Dank gebührt A. Bachmann, M. Hoheisel und S. Speller, die mir während der STM Messungen immer zur Verfügung standen.

Last but not least gilt mein Dank den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt, der Elektronik–Werkstatt und der Fachbereichsverwaltung für die gute Zusammenarbeit.