

Beiträge zur winkel- und spinaufgelösten Augerelektronenbeugung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Frau Larissa Niebergall

geb. am: 26.2.1968

in: Woronesh (Russland)

Gutachter:

- 1. Prof. Dr. P. Rennert
- 2. Prof. Dr. H. Neddermeyer
- 3. Prof. Dr. J.C. Parlebas

Halle (Saale), den 23.04.2001

urn:nbn:de:gbv:3-000003538

[http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003538]

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung	3
2	Vie	lfachstreu-Cluster-Modell	7
	2.1	Die Greensche Funktion	7
	2.2	Lippman-Schwinger-Gleichung und die T-Matrix	8
	2.3	Streuung an einem Zentralpotential	9
		2.3.1 Die Muffin-Tin-Näherung	9
		2.3.2 Drehimpulsdarstellung der Greenschen Funktion	10
	2.4	Die Wellenfunktion für die Photo- und Augerelektronenbeugung	12
	2.5	Spinaufgelöste Elektronenbeugung	15
	2.6	Spin-Bahn-Kopplung im Anfangszustand und	
		Intensität der Photoelektronen	16
3	Aug	gerprozeß	19
	3.1	Physikalische Aspekte der Emission der Augerelektronen	19
	3.2	Übergangsmatrixelemente beim Augerprozeß	23
	3.3	Darstellungen der Augermatrixelmente	23
	3.4	Abhängigkeit der Spinpolarisation des Augerelektrons vom Spinzustand des	
		Lochpaares	25
	3.5	Intensität der Augeremission	27
4	Nur	nerische Auswertungen	29
	4.1	Allgemeine Aspekte	29
		4.1.1 Aufbau des Clusters	29
		4.1.2 Beiträge der Einfach- und Mehrfachstreuung	29
		4.1.3 Konstruktion des Muffin-Tin-Potentials	32
		4.1.4 Polarisationsgrad und Quantisierungsrichtung	33

	4.2	Untersuchung der Oberflächenrekonstruktion von $C(111)$	35
	4.3	Struktur der CoO-Schichten auf Au(111)	
		und $Ag(100)$	45
	4.4	Vergleichende Untersuchung der $M_{2,3}VV$	
		AED-Spektren von $Cu(001)$ und $Ni(001)$	54
	4.5	Ergebnisse für S/Fe(001) \ldots	63
		4.5.1 Fe L_3VV -Spektrum	63
		4.5.2 S $L_{2,3}VV$ -Spektrum	72
	4.6	Multiplett-Struktur und Spinpolarisation der	
		$L_3 M_{2,3} M_{2,3}$ -Linie von Cr	78
5	Zus	ammenfassung	88
\mathbf{A}	Ma	thematischer Anhang	91
	A.1	Kugelflächenfunktionen und Clebsch-Gordan Koeffizienten	91
	A.2	Anregung der Photoelektronen. Winkel- und	
		Spinanteil der Übergangsmatrixelemente	92
	A.3	Radial- und Winkelanteil der Augermatrixelemente	93
	A.4	Streuung einer Kugelwelle. Mehrfachstreubeitrag	94
\mathbf{Li}	terat	turverzeichnis	96
\mathbf{A}	bkür	zungen	102
\mathbf{Ei}	dess	tattliche Erklärung	103
Le	ebens	slauf	104

Kapitel 1

Einleitung

Untersuchungen der Prozesse an der Materialoberfläche und im Oberflächenbereich tragen wesentlich zum Verständnis grundlegender Fragen der Festkörperphysik sowie zur Lösung praktischer Probleme der Oberflächenphysik, Mikroelektronik, Katalyse u.ä. bei. Dabei geht es vor allem um die Prüfung der Sauberkeit der Oberfläche, um die Charakterisierung von Adsorbatsystemen und dünnen Schichten nach ihrer chemischen Zusammensetzung und Bindung, und um die räumliche und elektronische Struktur.

Wegen ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit hat sich die Augerelektronenspektroskopie (AES) als ein echtes mikroanalytisches Verfahren etabliert. Durch Beteiligung der Rumpflöcher im Augerprozeß ist AES elementspezifisch und eignet sich daher speziell zur Untersuchung mehrkomponentiger Systeme, wie z.B. Adsorbat- und Schichtsysteme. Eine historische Perspektive der Entwicklung der AES seit der Entdeckung der Augerelektronen [1] ist in [2] gegeben. Die Möglichkeiten der Untersuchung der lokalen Elektronenstruktur verschiedener Systeme mit Hilfe der AES sind in einem Übersichtsartikel [3] erläutert.

In der speziellen Version der winkelaufgelösten AES oder Augerelektronenbeugung (AED - Auger Electron Diffraction) gestattet diese Art Spektroskopie auch Strukturinformationen von Einkristalloberflächen und geordneten dünnen Schichten zu erhalten. Von Siegbahn et al. wurde beobachtet, daß Auger- und Photoelektronen, die aus einem einkristallinen Festkörper emittiert werden, winkelabhängige Anisotropien aufweisen [4]. Seitdem wurde AED zur Bestimmung der Struktur dünner Filme und Überschichten [5–7], zur Untersuchung der Oberflächenrekonstruktion [8, 9] und zur Charakterisierung von Elektronenanregungsprozessen eingesetzt [10].

Entwicklung von Spindetektoren und Einsatz der Synchrotronstrahlung bei der Anregung der Augerspektren eröffneten Möglichkeiten zur Untersuchung des Dichroismus in der Augeremission, die eine detailiertere Untersuchung der Elektronenstruktur des Festkörpers ermöglichen und vor allem den Einblick auf die lokalen magnetischen Eigenschaften des Festkörpers gibt [11]. Spinpolarisierte AES (SPAES) wurde zum Studium ferromagnetischer Materialien erfolgreich angewendet [12–15]. In nichtmagnetischen Materialien kann die Spinpolarisation in der Augeremission durch Anregung mit zirkular polarisierten Photonen erzeugt werden [16, 17]. In [13] wurde gezeigt, daß man mit Hilfe der spinaufgelösten AED Aussagen über die lokale magnetische Struktur bei Adsorbatsystemen machen kann.

AED kommt viel seltener zum Einsatz bei der Charakterisierung der Oberflächen und Schichtsysteme als das nahe verwandte Verfahren der Photoelektronenbeugung (XPD= X - ray Photoelectron Diffraction). Und das hat folgende Gründe. Um Informationen bezüglich der räumlichen und magnetischen Struktur des Festkörpers aus den Augerspektren zu gewinnen, bedarf es einer genauen Kenntnis der Faktoren, die die Energie- und Winkelverteilung der Augerelektronen beeinflussen und eine quantitative Beschreibung der Augerbeugungsspektren ermöglichen. Die AED-Analyse ist erschwert durch die komplexe Vielteilchen-Natur des Augerprozesses, in dem meist mehrere verschiedene Drehimpulse im Endzustand vorkommen. Die winkelabhängige Intensitätsverteilung der Elektronen wird vor allem durch kohärente Interferenz der Komponenten der an den umliegenden Atomen gestreuten Welle und der direkten Emitterwelle bestimmt. Somit enthält sie Information über die lokale Struktur in der Nähe des emittierenden Atoms.

Die reine Strukturinformation wird jedoch auf komplizierte Weise durch Effekte vom Anfangs- und Endzustand verdeckt. Zudem sind an den intensivsten Augerübergängen der Energie von 50-200 eV meist die Valenzelektronen beteiligt, d.h. die Elektronenstruktur des Valenzbandes muß bei der Interpretation solcher AED-Daten berücksichtigt werden. Daher erscheint die Ausschöpfung des Potentials der niederenergetischen AED problematisch. Schwierigkeiten, all diese Aspekte bei der Beschreibung der Augerbeugungsspektren zu berücksichtigen, regten zu Beginn der 90-er Jahre außerordentliche Diskussionen an, wobei nach anfänglicher Mißdeutung [18] das Verfahren wiederentdeckt wurde [19].

In den früheren experimentellen Arbeiten wurde angenommen, daß ein auslaufendes Augerelektron isotrop ist und daher in den theoretischen Berechnungen vereinfacht als *s*-Welle betrachtet werden kann [20, 21]. Ein solches Modell ist für Energien über 500 eV gerechtfertigt, denn, wie in [22] gezeigt wurde, spielt der Charakter der auslaufenden Welle bei diesen Energien keine Rolle mehr, die Beugung wird durch die Vorwärtsstreurichtungen entlang der Atomketten im Kristall geprägt. Dies gilt gleichermaßen für alle Drehimpulse. Viele Untersuchungen der letzten Zeit haben gezeigt, daß der Endzustand des Augerelektrons berücksichtigt werden muß, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erzielen [22–29]. Vor allem für die Beschreibung der Augerbeugungsspektren für Energien < 100 eV ist der Charakter der auslaufenden Welle im Endzustand besonders wichtig.

In den meisten Arbeiten zu AED beruht die Beschreibung der beobachteten Intensitäten auf der Streutheorie, wobei das auslaufende Augerelektron durch eine dominierende Welle mit einem bestimmten Drehimpuls l charakterisiert wird [22, 27–29]. Die Beugungsspektren werden für alle 2l + 1 magnetischen Quantenzahlen m berechnet und anschließend erfolgt die Summation aller Partialwellen. Kommen mehrere l im Endzustand vor, werden sie mit einem bestimmten Gewicht inkohärent überlagert [30,31]. Dieses Modell läßt Interferenzen zwischen möglichen auslaufenden Wellen im Endzustand außer Betracht, die besonders bei der Beugung niederenergetischer Elektronen eine große Rolle spielen.

Der Charakter der dominierenden Welle im Augerprozeß für ein bestimmtes Atom und einen bestimmten Augerübergang kann an Hand der Auswahlregeln oder aus Tabellen ermittelt werden [32, 33]. Solche Betrachtung der AED ist in vielen Fällen für die Beschreibung der experimentellen Spektren gerechtfertigt, denn bei den meisten Augerübergängen überwiegt im Endzustand tatsächlich ein Drehimpuls von allen möglichen l um eine oder sogar einige Größenordnungen und liefert somit einen dominierenden Beitrag zur Intensität. Interferenzen zwischen verschiedenen l-Kanälen können in diesem Fall vernachlässigt werden. Insbesondere gilt dies für Augerübergänge mit Beteiligung der Rumpfelektronen, die im wesentlichen durch atomare Prozesse bestimmt werden. Bei Beteiligung von Valenzelektronen im Augerprozeß muß die Zustandsdichte des Valenzbandes berücksichtigt werden, um den Charakter der auslaufenden Welle im Endzustand zu ermitteln [34,35].

Die quantitative Beschreibung der Spinpolarisation in der AED erscheint noch komplizierter, denn sie wird durch primäre Anregungsprozesse [36] und Korrelationen im Zwei-Loch-Zustand [37] geprägt. Bei magnetischen Proben kommen Austauscheffekte, Spinpolarisation der Valenzelektronen [38] und magnetische Streuung hinzu [39].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der theoretischen Beschreibung und numerischen Auswertung der AED-Spektren bei der Anregung mit polarisierter Röntgenstrahlung. Dipolmatrixelemente im Anfangszustand und Augermatrixelemente werden dabei berücksichtigt. Im Endzustand wird das emittierte Augerelektron der Energie E_{AE} als Summe über auslaufende Kugelwellen (oder Kanäle) betrachtet, die durch Quantenzahlen L = (l, m) und Spin σ charakterisiert werden. Die Kanäle werden kohärent überlagert, somit sind die Interferenzen zwischen den einzelnen Wellen berücksichtigt. Gerade in der vollen Einbeziehung des Augermatrixelements unterscheidet sich diese Arbeit gegenüber vielen anderen Betrachtungen in der Literatur [22, 27–31].

Bei der Anregung des primären Loches mit polarisierten Photonen wird die Spinpolarisation des Loches über das Matrixelement auf das Augerelektron übertragen. Eine wesentliche Erweiterung der Theorie bei der Betrachtung des Augermatrixelementes besteht darin, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung im Anfangszustand berücksichtigt wird, und der Zwei-Loch-Zustand als korrelierter Zustand behandelt werden kann. Außerdem werden die radialen Wellenfunktionen für die Berechnung des Matrixelementes im Kristallpotential berechnet, das mit Hilfe der Mattheiss-Konstruktion erhalten wird [41], wobei die Emitter der Augerelektronen als ionisierte Atome betrachtet werden. Die Linienform der Augerelektronenspektren und die Möglichkeit, daraus Aussagen über die Elektronenstruktur zu gewinnen, sind nicht Gegenstand der Betrachtungen in dieser Arbeit.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: zunächst wird eine Basis zur Interpretation der Spektren geschaffen, die auf der theoretischen Beschreibung des Augerprozesses beruht. Nach einer quantenmechanischen Behandlung der Streutheorie im Kapitel 2 werden im Kapitel 3 die Möglichkeiten der Beschreibung der Korrelationen im Endzustand bei der Berechnung der Augermatrixelemente dargestellt.

Im 4. Kapitel werden die numerischen Ergebnisse zusammengestellt. Neben den allgemeinen Erläuterungen zur Auswahl des Clusters (Abschnitt 4.1.1), der Quantisierungsachse (Abschnitt 4.1.4) und zur Konstruktion des Muffin-Tin-Potentials für die Rechnungen (Abschnitt 4.1.3), werden einige Beispiele der Anwendung der AED angeführt. Ergebnisse der Rechnungen zur Untersuchung der Oberflächenrekonstruktion von C(111) findet man im Abschnitt 4.2. Anwendung der AED zur Charakterisierung der geometrischen Struktur von CoO-Schichten auf Ag(001) und Au(111) wird im Abschnitt 4.3 vorgestellt. Am Beispiel der $M_{2,3}VV$ -Spektren von Cu(001) und Ni(001) wird im Abschnitt 4.4 Beugung niederenergetischen Augerelektronen diskutiert. Im Abschitt 4.5 wird gezeigt, welche Rolle die Augermatrixelemente und die magnetische Streuung bei der Behandlung der Spinpolarisation der Augerspektren einer reinen Fe(001)-Oberfläche und der mit einer Schicht Schwefel bedeckten c(2x2)S/Fe(001)-Oberfläche spielen. Die Ergebnisse der Berechnung der Spinpolarisation der $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Linie von Cr unter Berücksichtigung der Multiplett-Aufspaltung werden im Abschnitt 4.6 dargestellt. Im 5. Kapitel werden die theoretischen Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt und diskutiert.

Kapitel 2

Vielfachstreu-Cluster-Modell

2.1 Die Greensche Funktion

Die zeitunabhängige Greensche Einteilchenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r'}; E)$ für ein quantenmechanisches Problem ist durch folgende Differentialgleichung definiert:

$$[E-H]\frac{2m}{\hbar^2}G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r'};E) = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'})$$
(2.1)

mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\boldsymbol{r}), \qquad (2.2)$$

wobei $V(\mathbf{r})$ das Potential des Systems ist. In atomaren Einheiten¹ läßt sich die Gleichung (2.1) umschreiben

$$\left(\nabla^2 - V(\boldsymbol{r}) + E\right) G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}; E) = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r'}).$$
(2.3)

Physikalisch beschreibt die Greensche Funktion die Bewegung von Elektronen der Energie E, die von einer Quelle am Ort r' erzeugt werden und sich in dem Potential V zum Ort r ausbreiten. Im Bild unabhängiger Teilchen enthält sie alle Informationen über die Elektronenverteilung des Systems, wie aus der Spektraldarstellung der Greenschen Funktion folgt:

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}; E) = \lim_{\gamma \to 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}(\boldsymbol{r})\psi_{\alpha}^*(\boldsymbol{r'})}{E + i\gamma - E_{\alpha}}$$
(2.4)

¹Folgende Konvention wird benutzt: $\hbar = 1$; $m = \frac{1}{2}$; $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} = 2$. Dementsprechend gilt $a_0 = 1$ und $E = k^2$; Längen werden damit in Bohrschen Radien und Energien in Rydberg angegeben.

Die ψ_{α} sind die Eigenfunktionen und die E_{α} die Eigenwerte der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$[H-E]\Psi = 0. (2.5)$$

Für ein freies Teilchen $V(\mathbf{r}) = 0$ ergeben sich für $G(\mathbf{r}, \mathbf{r'}; E)^2$ folgende Lösungen: einlaufend

$$G_0^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r'}) = -\frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r'}|},$$
(2.6)

auslaufend

$$G_0^{(+)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = -\frac{e^{ik|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|}}{4\pi|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}|} \equiv G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}), \qquad (2.7)$$

stationär

$$G_0^0(\mathbf{r}, \mathbf{r'}) = -\frac{\cos(k|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|)}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r'}|}.$$
(2.8)

Bei der folgenden Diskussion der Photo- bzw. Augerelektronenbeugung interessiert nur die auslaufende Lösung (2.7), die als $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'})$ bezeichnet wird.

2.2 Lippman-Schwinger-Gleichung und die T-Matrix

Ausgangspunkt der Streutheorie ist die Lippman-Schwinger-Gleichung [40]

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}, \qquad (2.9)$$

welche den Zusammenhang zwischen einer gestörten Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$, die der Schrödinger-Gleichung (2.5) mit dem Hamiltonian $H = H_0 + V$ genügt, und einer ungestörten Wellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r})$ ($H_0\psi_0 = E_0\psi_0$) beschreibt. $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist die im Abschnitt 2.1 diskutierte Greensche Funktion des freien Teilchens.

Durch wiederholtes einsetzen der Lösung $\psi(\mathbf{r})$ erhält man die sogenannte Bornsche Entwicklung als Störungsreihe in $V(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[V(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') + V(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') + \cdots \right] \psi_0(\mathbf{r}'') d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}''.$$
(2.10)

Man denkt sich diese Reihe aufsummiert

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \psi_0(\boldsymbol{r}) + \int G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') T(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'') \psi_0(\boldsymbol{r}'') d^3 \boldsymbol{r}' d^3 \boldsymbol{r}'', \qquad (2.11)$$

 $^2 \mathrm{Die}$ Abhängigkeit der Greenschen Funktion von der Energie wird im weiteren nicht mehr explizit gekennzeichnet.

indem man die T-Matrix einführt. Die symbolische Schreibweise für diese Gleichungen ist:

$$\psi = \psi_0 + G_0 V \psi,$$

$$\psi = \psi_0 + G_0 T \psi_0.$$
(2.12)

Analog zur Lippman-Schwinger-Gleichung für die Wellenfunktion läßt sich eine Integralgleichung für die Greensche Funktion, die Dyson-Gleichung, aufstellen. In der symbolischen Schreibweise hat sie die folgende Form:

$$G = G_0 + G_0 V G,$$

 $G = G_0 + G_0 T G_0.$ (2.13)

2.3 Streuung an einem Zentralpotential

2.3.1 Die Muffin-Tin-Näherung

Viele Verfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur verwenden die sogenannte Muffin-Tin-Näherung (MT) für das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ [41], das durch eine Summe sich nicht überlappender, sphärisch symmetrischer Potentialkugeln ersetzt wird [40], die sich an Orten \mathbf{R} befinden. Das Potential im Zwischenbereich wird dabei durch eine Konstante approximiert, i.a. durch den Potentialmittelwert dieses Gebietes:

$$V(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \sum_{\boldsymbol{R}} v(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}) & : \quad |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}| \le R_{MT} \\ \text{konst.} & : \quad \text{sonst.} \end{cases}$$
(2.14)

Besteht das betrachtete System aus einer bestimmter Anordnung von Streuern (Cluster), so bewegt sich das Teilchen im Potential (2.14). Der Einfluß des Streuers, welcher um den Ort \boldsymbol{R} lokalisiert ist, wird durch die Einzelstreumatrix $t_{\boldsymbol{R}} = (1 - v_{\boldsymbol{R}}G_0)^{-1}v_{\boldsymbol{R}}$ beschrieben. Die Streumatrix für das Gesamtsystem erhält nun mit

$$T = \sum_{\mathbf{R}_{1}} t_{\mathbf{R}_{1}} + \sum_{\mathbf{R}_{2} \neq \mathbf{R}_{1}} t_{\mathbf{R}_{2}} G_{0} t_{\mathbf{R}_{1}} + \sum_{\mathbf{R}_{3} \neq \mathbf{R}_{2} \neq \mathbf{R}_{1}} t_{\mathbf{R}_{3}} G_{0} t_{\mathbf{R}_{2}} G_{0} t_{\mathbf{R}_{1}} + \cdots$$
(2.15)

eine sehr anschauliche Form. Dabei beschreibt $t_{\mathbf{R}} \equiv t(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{r}' - \mathbf{R})$ die Streuung an einem Atom an der Position \mathbf{R} . Für die Ausbreitung des Photo- bzw. Augerelektrons ist es zweckmäßig, den Einfluß des Emitterpotentials zu erfassen. Man formt Gleichung (2.13) um, indem die atomare Greensche Funktion des Emitters $G_a = G_0 + G_0 t_{\mathbf{R}_0} G_0$ nach rechts herausgezogen wird:

$$G = G_a + G_0 T' G_a \tag{2.16}$$

mit

$$T' = \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_3} G_0 t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \dots$$
(2.17)

Die Gleichungen (2.16, 2.17) lassen sich wie folgt interpretieren. Die Greensche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r'})$ beschreibt die Ausbreitung des Teilchens von $\mathbf{r'}$ nach \mathbf{r} . Das Elektron wird im Atom am Platz $\mathbf{R_0}$ erzeugt. Die erste Streuung kann nur an Plätzen $\mathbf{R_1} \neq \mathbf{R_0}$ erfolgen. Zwischen den Streuern und auf dem Weg zum Detektor breitet sich das emittierte Elektron in einem Bereich konstanten Potentials aus. Daher steht links von T' die Ausbreitungsfunktion G_0 des freien Teilchens. Eine wesentliche Stärke des Cluster-Modells ist die Beschreibung der Vielfachstreuung von Elektronen durch Zerlegung in eine Folge von Einzelstreuprozessen an den einzelnen MT-Potentialen. Die Eigenschaften des Einzelstreuers können dabei von ihrer geometrischen Anordnung getrennt werden.

2.3.2 Drehimpulsdarstellung der Greenschen Funktion

In diesem Abschnitt werden die Lösungen der elastischen Streuung an einem Zentralpotential der Form v(r) mit v(r) = 0 für $r > R_{MT}$ kurz diskutiert. Am Ende wird die Entwicklung der entsprechenden Greenschen Funktion nach den Streulösungen angegeben. Für ein Zentralpotential ist der Drehimpuls des Systems eine Erhaltungsgröße. Läßt man die Spin-Bahn-Kopplung außer Betracht, dann können die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung als Produkte von Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{r})$ (Anhang A.1) mit $L \equiv (l, m)$ und Radialfunktionen $\phi_l(r, \varepsilon)$ dargestellt werden:

$$\varphi_L(\mathbf{r}) = \phi_l(r,\varepsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$$

$$\equiv \phi_l(r,\varepsilon) |lm\rangle.$$
(2.18)

Die magnetische und die Drehimpulsquantenzahl m bzw. l der Kugelflächenfunktionen werden zu einem kombinierten Index L zusammengefaßt. Das Argument bei $Y_L(\hat{r})$ ist der Einheitsvektor r/r. Die Funktion $\phi_l(r, \varepsilon)$ genügt folgender Radialgleichung:

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) + \varepsilon \right] r \phi_l(r,\varepsilon) = 0.$$
(2.19)

Zu jeder Energie $\varepsilon = k^2 > 0$ und jedem Drehimpuls l existieren zwei linear unabhängige Lösungen mit jeweils unterschiedlichem asymptotischen Verhalten. Die reguläre Lösung $\phi_l(kr)$, die für $r > R_{MT}$ die Form

$$\phi_l(kr) = \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr), \qquad (2.20)$$

hat, und sich asymptotisch wie

$$\phi_l \xrightarrow{r \to \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l\right)$$
 (2.21)

verhält, und die singuläre Lösung $\chi_l(kr)$ (für $r > R_{MT}$)

$$\chi_l(kr) = e^{i\delta_l} h_l^+(kr) \tag{2.22}$$

mit dem asymptotischen Verlauf

$$\chi_l \xrightarrow{r \to \infty} e^{i\delta_l} \frac{e^{ikr}}{i^{l+1}kr}.$$
(2.23)

Zunächst wird die reguläre Lösung betrachtet. Außerhalb des MT-Radius ist $\phi_l(kr)$ eine Linearkombination der sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen $j_l(kr)$ und $n_l(kr)$, die sich als radialsymmetrische Lösungen des potentialfreien Falls V(r) = 0 ergeben. Bei der Verwendung der sphärischen Hankelfunktion $h_l^+ = j_l + in_l$ läßt sich Formel (2.20) umschreiben:

$$\phi_l(kr) = \left(j_l(kr) - ikt_l h_l^+(kr)\right) e^{-i\delta_l},\tag{2.24}$$

mit

$$-ikt_l \equiv i\sin\delta_l e^{i\delta_l}.\tag{2.25}$$

Im Bereich $r \leq R_{MT}$ hängt die Wellenfunktion $\phi_l(kr)$ von der speziellen Form des Potentials ab und unterscheidet sich von der freien Lösung. Um ϕ_l für $r \leq R_{MT}$ zu erhalten, muß die radiale Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst werden. Dies geschieht meist mit Standardverfahren, wie z.B. Algorithmen nach Numerov oder Runge-Kutta.

Die Greensche Funktion läßt sich bezüglich ihrer Richtungsabhängigkeit nach Kugelflächenfunktionen Y_L (vollständiges Funktionensystem) entwickeln.

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = \sum_{L} G_l(r, r') Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}'})$$
(2.26)

Für den potentialfreien Fall V(r) = 0 gilt für die auslaufende Lösung:

$$G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = -ik \sum_L j_l(kr_{<}) Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) h_l^+(kr_{>}) Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}'})$$
(2.27)

wobei $r_{<} = \min\{r, r'\}$ und $r_{>} = \max\{r, r'\}.$

Analog zu der Entwicklung (2.27) der Greenschen Funktion des freien Teilchens kann auch die Greensche Funktion $G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zum kugelsymmetrischen Potential v(r) nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$G_a(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = -ik \sum_L \phi_l(kr_{<}) Y_L(\hat{\boldsymbol{r}}) \chi_l(kr_{>}) Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}'})$$
(2.28)

An die Stelle der freien Streulösungen j_l und h_l^+ treten nun die eben angesprochenen Lösungen ϕ_l und χ_l . G_a erfüllt für alle $r \neq r'$ die Schrödinger-Gleichung mit dem Potential v(r), da alle ϕ_l und χ_l diese Gleichung erfüllen.

Mit der Drehimpulsdarstellung der Streumatrix $(|r|, |r'| < R_{MT})$

$$t(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}) = \sum_{L} t_l(r, r') Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_L(\hat{\boldsymbol{r'}})$$
(2.29)

läßt sich der Zusammenhang zwischen t_l aus (2.25) und t-Matrix aus (2.29) herstellen. Unter Verwendung der Dyson-Gleichung (2.13) mit der Entwicklung (2.27) erhält man folgende Beziehung:

$$t_l = -ik \int_0^{R_{MT}} dr r^2 \int_0^{R_{MT}} dr' r'^2 j_l(kr) t_l(r,r') j_l(kr').$$
(2.30)

Wegen der sphärischen Symmetrie ist die t-Matrix diagonal, d.h. sie hängt nur von einem Drehimpuls l ab.

2.4 Die Wellenfunktion für die Photo- und Augerelektronenbeugung

In diesem Abschnitt wird der Ausdruck für die Wellenfunktion eines aus dem Festkörper emittierten Elektrons erstellt. Zunächst wird dabei von dem Anregungsprozeß des Elektrons im Festkörper abgesehen. An dieser Stelle werden die Betrachtungen auf die Streueigenschaften der Wellenfunktion beschränkt, die sowohl für Photoelektronenbeugung (PED - Photoelectron Diffraction) als auch für AED gelten.

Die Elektronenbeugung ist schematisch in der Abbildung 2.1 dargestellt. Durch das einfallende Photon wird ein Atom angeregt. Ist der Energieüberschuß eines im Absorptionsprozeß angeregten Elektrons groß genug, um die Potentialbarriere an der Oberfläche des Festkörpers zu überwinden, und hat der Impuls k dieses Elektrons eine ausreichende Komponente in Richtung der Oberflächennormalen, so wird das Elektron (Photoelektron) aus dem Festkörper emittiert. Das Loch, das dadurch entstanden ist, kann aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen durch ein anderes Elektron aufgefüllt werden, während ein weiteres Elektron (Augerelektron) in einen Zustand oberhalb der Fermikante angeregt wird (Abbildung 3.1).

Aus der historischen Perspektive gesehen wurde zuerst die Theorie der PED entwickelt und dann den Problemen der AED angepaßt. So wird auch an dieser Stelle zunächst die



Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Elektronenbeugung

Wellenfunktion für die Photoelektronenbeugung eingeführt. Die Anregung eines Augerelektrons wird im Kapitel 3 ausführlich behandelt.

In erster Ordnung der zeitabhängigen Störungsrechnung berechnet sich die Wellenfunktion des emittierten Photoelektrons [43] aus

$$\psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) H' \varphi_i(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \qquad (2.31)$$

worin G die Greensche Funktion (2.16) und φ_i der Anfangszustand ist, aus dem das Elektron angeregt wird. H' beschreibt die Störung des Referenzsystems, d.h. die Absorption des Photons. Die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Photon ist durch

$$H' \sim e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}$$
(2.32)

gegeben. In der in dieser Arbeit betrachteten Dipolnäherung $(e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}\approx 1)$ und nach der Transformation $\boldsymbol{p}\to \boldsymbol{r}$ wird H' zu

$$H' \sim \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{r} = r \boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}} \tag{2.33}$$

reduziert. Der Vektor \boldsymbol{u} charakterisiert die Polarisation des anregenden Photons

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{e}_1 \sin \alpha + \boldsymbol{e}_2 e^{i\xi} \cos \alpha. \tag{2.34}$$

Die Einheitsvektoren e_1 und e_2 stehen senkrecht zueinander und zur Einfallsrichtung q des Photons. Es gelte $e_1 \times e_2 = \hat{q}$. Parameter α und ξ beschreiben dabei

- linear polarisiertes Licht

- rechts-zirkular polarisiertes Licht mit $\xi = \pi/2$, $\alpha = \pi/4$
- links-zirkular polarisiertes Licht mit $\xi = -\pi/2$, $\alpha = \pi/4$.

Setzt man (2.16) in (2.31) ein, so läßt sich die Wellenfunktion in zwei Anteile zerlegen, die direkte Welle ψ_0 und den Streuanteil ψ_s :

mit $\xi = 0$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \psi_s(\mathbf{r}), \tag{2.35}$$

 mit

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = \int G_a(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') H'(\boldsymbol{r}') \varphi_i(\boldsymbol{r}') d^3 \boldsymbol{r}'$$
(2.36)

und

$$\psi_s(\boldsymbol{r}) = \iint G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') T'(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'') \psi_0(\boldsymbol{r}'') d^3 \boldsymbol{r}' d^3 \boldsymbol{r}''.$$
(2.37)

Aufgrund der großen Entfernung zwischen Probenoberfläche und Detektor im Verhältnis zur Probengröße ist es ausreichend, nur das asymptotische Verhalten von $\psi(\mathbf{r})$ für sehr große r zu untersuchen. Benutzt man die Drehimpulsdarstellung für die atomare Greensche Funktion (2.28) unter Berücksichtigung von (2.23), ergibt sich die direkte Welle zu

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = -ik\sum_L h_l^+(kr)Y_L(\hat{\boldsymbol{r}})M_L(\varphi_i) \xrightarrow{r \to \infty} -\frac{e^{ikr}}{r}\sum_L i^{-l}Y_L(\hat{\boldsymbol{r}})M_L(\varphi_i)$$
(2.38)

mit

$$M_L(\varphi_i) = e^{i\delta_l} \int \phi_l(kr') Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}') H'(\boldsymbol{r}') \varphi_i(\boldsymbol{r}') d^3 \boldsymbol{r}' \equiv e^{i\delta_l} < \varphi_L |H'| \varphi_i > .$$
(2.39)

Die Gleichung (2.38) ist für den Fall angegeben, wenn sich der Emitter am Koordinatenursprung befindet. Befindet er sich am Ort \mathbf{R}_0 , so erhält man mit $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0| \simeq r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{R}_0$ einen zusätzlichen Phasenfaktor $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0)$.

Die Streuwelle ψ_s erhält man durch Einsetzen der Streumatrix (2.17) in (2.37). In zellenzentrierten Koordinaten

$$\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{R}_i \to \boldsymbol{r}_i \quad , \quad \boldsymbol{r}'_i - \boldsymbol{R}_i \to \boldsymbol{r}'_i$$

$$(2.40)$$

bekommt man für den Beitrag n-ter Ordnung folgenden Ausdruck:

$$\psi_{s}^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_{n}\neq\mathbf{R}_{n-1}} \cdots \sum_{\mathbf{R}_{2}\neq\mathbf{R}_{1}\neq O} \int d^{3}\mathbf{r}_{n} \int d^{3}\mathbf{r}'_{n} \cdots \int d^{3}\mathbf{r}_{1} \int d^{3}\mathbf{r}'_{1}G_{0}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{n}-\mathbf{r}_{n})$$

$$\times t^{\mathbf{R}_{n}}(\mathbf{r}_{n},\mathbf{r}'_{n})G_{0}(\mathbf{r}'_{n}+\mathbf{R}_{n}-\mathbf{r}_{n-1}-\mathbf{R}_{n-1})t^{\mathbf{R}_{n-1}}(\mathbf{r}_{n-1},\mathbf{r}'_{n-1})$$

$$\times \cdots$$

$$\times t^{\mathbf{R}_{2}}(\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}'_{2})G_{0}(\mathbf{r}'_{2}+\mathbf{R}_{2}-\mathbf{r}_{1}-\mathbf{R}_{1})t^{\mathbf{R}_{1}}(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}'_{1})\psi_{0}(\mathbf{r}'_{1}+\mathbf{R}_{1}). \qquad (2.41)$$

Die Abhängigkeit von den Atompositionen \mathbf{R}_n tritt durch die Koordinatentransformation nur in G_0 und ψ_0 auf und das Streupotential um den Atomort \mathbf{R}_n wird durch $t^{\mathbf{R}_n}$ charakterisiert. Nach der Auswertung in (2.41) stehender Integrale in der Drehimpulsdarstellung (Anhang. Abschnitt A.4) läßt sich die Wellenfunktion für die Photoelektronenbeugung in der Form schreiben [42]:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = -\frac{e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}}{r} \sum_{L} B_{L}^{\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{k}) M_{L}^{\boldsymbol{R}_{0}}(\varphi_{i})$$
(2.42)

mit

$$B_{L}^{\mathbf{R}_{0}}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{0}}(-i)^{l}Y_{L}(\hat{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{R}_{1}\neq\mathbf{R}_{0}}\sum_{L'}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{1}}(-i)^{l'}Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}})(-ik)t_{l'}^{\mathbf{R}_{1}}G_{LL'}(\mathbf{R}_{1}-\mathbf{R}_{0}) + \sum_{\mathbf{R}_{2}\neq\mathbf{R}_{1}\neq\mathbf{R}_{0}}\sum_{L'}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{2}}(-i)^{l'}Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}})(-ik)t_{l'}^{\mathbf{R}_{2}} \times \sum_{L''}G_{L'L''}(\mathbf{R}_{2}-\mathbf{R}_{1})(-ik)t_{l''}^{\mathbf{R}_{1}}G_{L''L}(\mathbf{R}_{1}-\mathbf{R}_{0}) + \cdots$$
(2.43)

Die Interpretation der Gleichung (2.42) ist folgende. Ein Elektron wird aus einem Zustand φ_i in mögliche Zustände zu den Drehimpulsen l angeregt und emittiert. Dieser Prozeß wird durch die Matrixelemente $M_L^{\mathbf{R}_0}(\varphi_i)$ beschrieben. Durch den Anregungsprozeß wird bestimmt, welche l mit welchem Gewicht auftreten. Die Wellenfunktion am Ort des Detektors $\psi(\mathbf{r})$ ist eine auslaufende Kugelwelle $\frac{e^{ikr}}{r}$. Der Streupfadoperator $B_L(\mathbf{k})$ (2.43) enthält die Beiträge von der direkten Welle und der mehrfach gestreuten Welle [5,44]. Bei den magnetischen Substanzen beinhaltet er zusätzlich die magnetische Streuung aufgrund der Spinabhängigkeit der umgebenden Streupotentiale [45–47]. Eine solche Darstellung der Elektronenbeugung, bei der der Anregungsprozeß und die Streuung der Elektronen getrennt behandelt werden, läßt sich auch zur Beschreibung von AED einsetzen. Die Matrixelemente $M_L^{\mathbf{R}_0}(\varphi_i)$ sind dabei entsprechende Augermatrixelemente, die im Kapitel 3 eingeführt werden. Dieses Bild beschreibt anschaulich die Prozesse der winkelaufgelösten Elektronenbeugung. Es gestattet ebenfalls, aufgrund der Reihenentwicklung der Streuwege, eine übersichtliche Umsetzung in Computerprogramme zur Berechnung dieser Spektren.

2.5 Spinaufgelöste Elektronenbeugung

Bei der bisherigen Behandlung der Elektronenbeugung wurde der Spin der Elektronen vernachlässigt. Die spinaufgelöste Elektronenbeugung wird in dieser Arbeit unter folgenden Einschränkungen diskutiert:

- der Anfangszustand des betrachteten Emitters im Festkörper ist infolge der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten, d.h. die Emitterwelle kann spinpolarisiert sein,
- 2. der Spin des emittierten Elektrons wird während der weiteren Streuprozesse nicht geändert, d.h. die Spin-Bahn-Kopplung wird bei der Ausbreitung des Elektrons vernachlässigt, es treten keine *spin-flip* Prozesse auf.

Bei magnetischen Substanzen sind die Zustände mit Spin-auf und Spin-ab unterschiedlich besetzt. Dies führt dazu, daß in der Lokalen-Dichte-Näherung ein spinabhängiges mittleres Potential auftritt [40]. In semirelativistischer Beschreibung treten zwei getrennte Bandstrukturen auf, und die Streueigenschaften sind durch zwei Sätze von Streuphasen gegeben. In der Anwesenheit magnetischer Atome in der Probe werden die emittierten Elektronen mit Spin-auf und Spin-ab unterschiedlichen Streupotentialen ausgesetzt.

Die Spinabhängigkeit des Elektrons wird also durch die spinabhängigen Übergangsmatrixelemente und spinabhängigen Streuphasen, die der Streupfadoperator B_L enthält, bestimmt. Die Wellenfunktion des Elektrons ändert sich von (2.42) zu

$$\begin{pmatrix} \psi^{\uparrow}(\boldsymbol{r}) \\ \psi^{\downarrow}(\boldsymbol{r}) \end{pmatrix} = -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_{L} \begin{pmatrix} B_{L}^{\uparrow,\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{k}) & 0 \\ 0 & B_{L}^{\downarrow,\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{L}^{\uparrow,\boldsymbol{R}_{0}}(\varphi_{i}) \\ M_{L}^{\downarrow,\boldsymbol{R}_{0}}(\varphi_{i}) \end{pmatrix}$$
(2.44)

Gleichung (2.44) beinhaltet zwei unabhängige Gleichungen, für jede Spinrichtung eine. Im folgenden wird zu deren Unterscheidung der zusätzliche Index σ eingeführt. In diesem Bild werden winkelaufgelöste und spinabhängige Elektronenbeugung berechnet.

2.6 Spin-Bahn-Kopplung im Anfangszustand und Intensität der Photoelektronen

Für die Beschreibung der Photoelektronenanregung aus einem Rumpfniveau, muß die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden, die zur Aufspaltung der Rumpfzustände führt. Betrachtet man als Anfangszustand einen solchen Rumpfzustand $|c\rangle$, sind die diesem Zustand entsprechenden guten Quantenzahlen (j, l, μ) mit j(j + 1) als Eigenwert des Operators \hat{J}^2 des Gesamtdrehimpulses und μ als Eigenwert von \hat{J}_z . Die Eigenfunktionen eines solchen Systems sind, in Analogie zu (2.18)

$$|c\rangle = \phi_{l_c}(r) |j_c l_c \mu_c\rangle.$$
(2.45)

mit $j_c = l_c \pm \frac{1}{2}$. Der Zustand des Photoelektrons außerhalb der Probe ist die Summe auslaufender Kugelwellen, die durch L = (l, m) und Spin σ charakterisiert werden. Unter der Voraussetzung 2.5.2 ist σ im Endzustand eine gute Quantenzahl, und in der Drehimpulsdarstellung gilt für den partiellen Beitrag $|f_{L\sigma}\rangle$:

$$|f_{L\sigma}\rangle = \phi_l(r) |lm\rangle \,\chi_{\sigma}. \tag{2.46}$$

Die Übergangsmatrixelemente haben demnach die Form

$$M_{Lc}^{\sigma} = e^{i\delta_l^{\sigma}} \langle \phi_l | r | \phi_{l_c} \rangle \langle L\sigma | \boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}} | j_c l_c \mu_c \rangle$$

$$\tag{2.47}$$

Die Radialintegrale in (2.47)

$$\langle \phi_l | r | \phi_{l_c} \rangle = \int dr \ r \phi_l(r) \phi_{l_c}(r) \tag{2.48}$$

wichten die relativen Intensitäten der $l = l_c \pm 1$ Anteile als Funktion der Photonenergie. Die Zustände $|jl\mu\rangle$ lassen sich nach den Zuständen $|L\sigma\rangle$ entwickeln (siehe (A.14)), und die Matrixelemente kann man dementsprechend leicht berechnen. Weitergehende Erläuterungen befinden sich im Anhang A.2.

Die Anordnung bei einem winkelaufgelösten Experiment ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Unter einem Winkel θ_q fällt monochromatisches Licht der Energie $h\nu$ auf den



Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Meßgeometrie und der Meßparameter bei der Elektronenbeugung

Einkristall. Erzeugte Photoelektronen des Wellenvektors \boldsymbol{k} werden unter den Winkeln θ, ϕ in das Raumelement $d\Omega$ des Detektors emittiert. Der Kristall kann um zwei Achsen gedreht werden: eine Achse senkrecht zur Oberfläche zur Messung der azimutalen (ϕ) und eine Achse in der Oberfläche zur Messung der polaren (θ) Abhängigkeit der Photoelektronenintensität. Der Beitrag eines Emitters zur Photoelektronenintensität zu Spin σ ist proportional zum Quadrat der Amplitude der Wellenfunktion (2.44) mit Matrixelementen (2.47)

$$I_{\sigma,c}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\mu_c} \left| \sum_{L} B_{L\sigma}(\boldsymbol{k}) M_{Lc}^{\sigma} \right|^2.$$
(2.49)

Die Summation ist über alle entarteten Niveaus μ_c durchzuführen. Für die Gesamtintensität sind die Beiträge (2.49) über die verschiedene Gitterplätze zu summieren

$$I_{\sigma,c}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{R_0}} \sum_{\mu_c} \left| \sum_{L} B_{L\sigma}^{\boldsymbol{R_0}}(\boldsymbol{k}) M_{Lc}^{\sigma} \right|^2.$$
(2.50)

Kapitel 3

Augerprozeß

3.1 Physikalische Aspekte der Emission der Augerelektronen

Entsteht in einem Atom unter der Einwirkung der elektromagnetischen Strahlung oder beim Elektronen- bzw. Ionenbeschuß ein Loch im Rumpfniveau, kehrt das angeregte Atom in den energetisch günstigeren Grundzustand durch den Übergang eines Elektrons vom höher liegenden Niveau in die vorhandene Lücke zurück. Die überschüssige Energie kann dabei in Form eines charakteristischen Röntgenquantes emittiert werden. Es ist auch ein strahlungsloser Übergang möglich, bei dem die Energie auf ein anderes Elektron übertragen wird, das den Kristall mit einer bestimmten kinetischen Energie verläßt. Pierre Auger [1] fand 1925 bei Wilson-Kammer-Aufnahmen der Ionisierung von Edelgasen durch Röntgenstrahlen solche Elektronen und gab für ihre Entstehung die richtige Erklärung. Der Augerübergang wird gewöhnlich durch Elektronenniveaus der im Augerprozeß beteiligten Elektronen in der spektroskopischen Notation bezeichnet.

Da die Existenz eines Rumpfloches eine Bedingung für den Augerübergang ist, muß die Wechselwirkung zwischen dem bei der Ionisierung des Atoms ausgeschlagenen Elektrons und dem restlichen Elektronensystem zur Zeit des Austretens des Augerelektrons berücksichtigt werden. Die andere Frage betrifft die Relation zwischen der Lebensdauer des Rumpfloches und der Zeit der Abschirmung des Loches (Relaxation des Systems im Potential des Loches). Es gibt Versuche, ein theoretisches Modell zu erstellen, das im Rahmen der Vielteilchentheorie alle Prozesse im einheitlichen Bild beschreibt [48,49]. In den meisten Fällen ist jedoch die Anregungszeit ($t < 10^{-17}$ s) viel kleiner als die Lebensdauer des Loches ($\tau > 10^{-15}$ s), und die Relaxationszeit t_r beträgt etwa 10^{-16} s. Ausnahmen



Abb. 3.1: Augerzerfall. Schematische Darstellung eines CCC- und eines CVV-Prozesses (siehe Text).

sind die Anregung sehr tief liegender Rumpfniveaus mit Bindungsenergien $E_b > 10$ keV und die Schwellenanregungen. Da $t \ll \tau_r \ll \tau$, gelingt es, den Ionisationsprozeß im Atom und den Augerprozeß unabhängig zu behandeln (sogenanntes *two-step* Modell der Augeremission). Die folgende Diskussion beschränkt sich auf solche Fälle.

Hat ein Atom im Anfangszustand ein Loch im Rumpfniveau c und im Endzustand zwei Löcher in den Niveaus i und j, dann gilt folgendes aus der Energieerhaltung

$$E(c) = E(i,j) + E_{AE}, \qquad (3.1)$$

wobei E(c) und E(i, j) die Gesamtenergien der oben genannten Systeme und E_{AE} die kinetische Energie des Augerelektrons sind. Die Bindungsenergie des *i*-ten Elektronenzustandes resultiert aus der Differenz der Energien des Systems im Grundzustand E und des Systems mit dem ionisierten Niveau i E(i) und ist gleich der Energie des Einelektronenniveaus mit dem entgegengesetzten Vorzeichen:

$$E_b^i = E(i) - E = -\varepsilon_i. \tag{3.2}$$

Dementsprechend gilt für E_{AE} :

 $E_{AE} = E(c) - E(i,j)$

$$= [E - E(j)] - [E - E(c)] - [E(i, j) - E(j)]$$

$$= -E_b^j + E_b^c - \tilde{E}_b^i, \qquad (3.3)$$

wobei \tilde{E}_b^i die Bindungsenergie des *i*-ten Niveaus beim vakanten *j*-Niveau ist. Um die Relaxationsprozesse wie Reaktion der Elektronenzustände im Valenzband beim vorhandenen Loch im Elektronensystem zu berücksichtigen, führt man einen zusätzlichen Term R_A ein. Somit erhält man für die Energie des Augerelektrons:

$$E_{\rm AE} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_c + R_A. \tag{3.4}$$

An den intensitätsstärksten Augerübergängen sind die atomaren Rumpfniveaus beteiligt. Aufgrund starker Wechselwirkung zwischen den Rumpflöchern und der Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpflöcher weisen solche Übergänge meist eine ausgeprägte Multiplett-Struktur auf, die durch die Gesamtquantenzahlen eines Mehrelektronensystems charakterisiert wird. Solche *core-core (CCC)* Augerspektren haben einen rein atomaren Ursprung. Kinetische Energie dieser CCC-Augerelektronen resultiert aus der Differenz der Energien der beteiligten atomaren Rumpfzuständen, was den Prozeß als elementspezifisch kennzeichnet.

Die Information über die lokale Elektronenstruktur im Festkörper kann aus den Augerspektren mit Beteiligung der Valenzelelektronen gewonnen werden. Solche core-corevalence (CCV) und core-valence-valence (CVV) Übergänge sind meist schwächer in der Intensität als CCC-Übergänge und ihre Linienbreite erstreckt sich über die Valenzbandbreite, daher erfordert ihre Messung hohes Auflösungsvermögen der Spektrometer. Beim CVV-Augerprozeß entstehen im Valenzband des Festkörpers zwei Löcher, deren Coulomb-Abstoßung die Relaxationseffekte bestimmt, die letztendlich die Form der Augerspektren beeinflussen. Einfache Metalle haben ein breites Valenzband, daher sind die Loch-Zustände nicht lokalisiert und Ihre Wechselwirkungsenergie kann vernachlässigt werden. Eine ganz andere Situation entsteht, wenn das Valenzband verhältnismäßig schmal ist. In diesem Fall sind die Loch-Zustände am Emitter der Augerelektronen lokalisiert und ihre Wechselwirkungsenergie im Endzustand ist groß. Besonders stark werden solche Zwei-Loch-Effekte bei den d-Metallen am Ende der Reihe der Übergangsmetalle. Je enger das d-Band ist, desto weniger geeignet ist die Verwendung der Zustandsdichte im Valenzband für die Beschreibung der Form der Augerspektren. Man spricht davon, daß ein band-like Spektrum in ein atomares Spektrum übergeht. Es wurde am Beispiel des L_3VV -Spektrums von Kupfer jedoch gezeigt [50], daß, obwohl das experimentell beobachtete Spektrum des Kristalls durch atomare Multiplett-Struktur interpretiert werden kann, es sich von den

Spektren der freien Atome durch die energetische Verschiebung und die relative Intensität einiger Multiplett-Linien unterscheidet, was auf seinen kristallinen Ursprung hinweist.

Im Festkörper ausgelöste Augerelektronen besitzen eine mittlere freie Weglänge λ , die durch inelastische Verluste bestimmt wird. Dadurch haben die aus dem Festkörper emittierten Elektronen eine endliche Austrittstiefe. Eine Zusammenstellung experimenteller λ -Werte in Abhängigkeit von der Energie für verschiedene Materialien in Abb. 3.2 zeigt ein Minimum bei 50-200 eV und näherungsweise eine \sqrt{E} -Abhängigkeit zwischen 200-2000 eV [51]. Die Materialabhängigkeit ist über weite Energiebereiche nur schwach ausgeprägt.



Abb. 3.2: Freie Weglänge für Elektronen in verschiedenen Materialien als Funktion der kinetischen Energie (nach [51]).

Für die Elektronen mit der kinetischen Energie von 50-200 eV ist demnach die Austrittstiefe auf einige Atomlagen beschränkt. Im weiteren wird dieses Energieinterval als Bereich kleiner oder niedriger Energien bezeichnet. Bei solchen kinetischen Energien reduziert sich die Information über die Struktur auf den Oberflächenbereich. Damit ist die Beugung der niederenergetischen Photo- und Augerelektronen mit ihrer großen Sensitivität zu Bindungslängen und der Sorte der streuenden Atome eine hervorragende Methode zur Untersuchung der Oberflächenstruktur, vergleichbar mit LEED (Low Energy Electron Diffraction). Jedoch ist AED zusätzlich noch elementspezifisch.

3.2 Übergangsmatrixelemente beim Augerprozeß

Als Anfangszustand wird ein Mehrelektronenzustand mit einem Loch im Rumpfzustand $|c\rangle$ und zwei besetzten Rumpfzuständen $|i\rangle$, $|j\rangle$, die in den Augerprozeß einbezogen sind (siehe Abb. 3.1), betrachtet. Nach dem erfolgten Augerübergang hat man im Endzustand zwei Löcher $|i\rangle$ und $|j\rangle$ und ein auslaufendes Augerelektron $|f\rangle$. Das Matrixelement für den Augerübergang wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben [52]:

$$M(f,c|i,j) = \langle f,c|v_c|(ij-ji)\rangle$$

= $\langle f,c|v_c|i,j\rangle - \langle f,c|v_c|j,i\rangle.$ (3.5)

Sieht man zunächst vom Spinanteil der Wellenfunktion ab, so ist der erste Term in (3.5) der Erwartungswert der Coulomb-Wechselwirkung

$$\langle f, c | v_c | i, j \rangle = \iint \varphi_f^*(\boldsymbol{r}) \varphi_c^*(\boldsymbol{r}') \frac{2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \varphi_i(\boldsymbol{r}') \varphi_j(\boldsymbol{r}) d^3 \boldsymbol{r} d^3 \boldsymbol{r}'.$$
(3.6)

Den zweiten Summanden in (3.5) nennt man Austausch-Term. Er entsteht aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen

$$\langle f, c | v_c | j, i \rangle = \iint \varphi_f^*(\boldsymbol{r}) \varphi_c^*(\boldsymbol{r}') \frac{2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \varphi_j(\boldsymbol{r}') \varphi_i(\boldsymbol{r}) d^3 \boldsymbol{r} d^3 \boldsymbol{r}'.$$
(3.7)

Im Zentralpotential lassen sich die Funktionen φ als Produkte von Radialfunktionen $\phi(r)$ und Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{r})$ darstellen (siehe 2.18). Das Coulomb-Potential kann man ebenfalls nach Kugelflächenfunktionen entwickeln

$$v_c(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{2}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \sum_{\Lambda} \frac{8\pi}{2\lambda + 1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda + 1}} Y_{\Lambda}^*(\boldsymbol{\hat{r}}') Y_{\Lambda}(\boldsymbol{\hat{r}})$$
(3.8)

mit $\Lambda = (\lambda, \mu)$. Somit erhält man für das Auger-Übergangsmatrixelement

$$\langle f, c | v_c | i, j \rangle = \sum_{\Lambda} R_{\lambda}(c, i | j, f)$$

$$\times \int d\Omega \ Y_{L_f}^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{\Lambda}(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{L_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \int d\Omega' \ Y_{L_c}^*(\hat{\boldsymbol{r}}') Y_{\Lambda}^*(\hat{\boldsymbol{r}}') Y_{L_i}(\hat{\boldsymbol{r}}').$$

$$(3.9)$$

Explizite Ausdrücke für die Radial- und Winkelintegrale befinden sich im Anhang A.3.

3.3 Darstellungen der Augermatrixelmente

Für die Beschreibung der spinaufgelösten AED muß der Spin der im Augerprozeß beteiligten Elektronen berücksichtigt werden. Da in dieser Arbeit der Augerprozeß betrachtet wird, der nach der Absorption eines Photons erfolgt, wird das primäre *core*-Loch als ein Spin-Bahn aufgespaltener Zustand in der $(jl\mu)$ -Darstellung (2.45) unter Berücksichtigung von (A.14) beschrieben:

$$|c\rangle = |c_+\rangle\chi_+ + |c_-\rangle\chi_-. \tag{3.10}$$

Zwei Löcher im Endzustand $\{i, j\}$ können entweder einem Rumpfniveau oder dem Valenzband angehören. Gewöhnlich wird die Beschreibung von $\{i, j\}$ durch eine Slater-Determinante benutzt, dann hat das Augermatrixelement die Form (3.5). Für die Auswertung des Augermatrixelementes muß zunächst die Darstellung der Einelektronen-Funktionen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ bestimmt werden. Dem jeweiligen physikalischen System angepaßt, können die $|lm\sigma\rangle$ -Funktionen (2.46), die Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses $|jl\mu\rangle$ im Fall der *core*-Niveaus mit ausgeprägter Spin-Bahn Wechselwirkung oder die Eigenfunktionen der Gittersymmetriegruppe für die im Kristallfeld aufgespaltenen Niveaus als Basis dienen.

Wie bei der Photoelektronenbeugung wird angenommen, daß bei der Streuung des Augerelektrons σ eine gute Quantenzahl ist. Dann kann das emitttierte Augerelektron als Summe über Kugelwellen (oder unterschiedlichen Kanäle) mit Quantenzahlen L und σ charakterisiert werden. Somit gilt für den partiellen Beitrag $|f_{L\sigma}\rangle$ die Gleichung (2.46).

Zwei Löcher $|i\rangle$ und $|j\rangle$ im Endzustand lassen sich im Zentralpotential unabhängig von der Darstellung nach Kugelflächenfunktionen entwickeln:

$$|i\rangle = \sum_{m_i\sigma_i} C^{\gamma_i}_{m_i\sigma_i} \phi_i(r) |l_i m_i\rangle \chi_{\sigma_i} \equiv \sum_{m_i\sigma_i} C^{\gamma_i}_{m_i\sigma_i} |m_i\rangle \chi_{\sigma_i}, \qquad (3.11)$$

$$|j\rangle = \sum_{m_j\sigma_j} C^{\gamma_j}_{m_j\sigma_j} \phi_j(r) |l_j m_j\rangle \chi_{\sigma_j} \equiv \sum_{m_j\sigma_j} C^{\gamma_j}_{m_j\sigma_j} |m_j\rangle \chi_{\sigma_j}.$$
(3.12)

Die Matrix $C(l) = \{C_{m\sigma}^{\gamma}\}_{kn}$ der Ordnung 2(2l+1) bestimmt die Darstellung des Zustandes $|i\rangle$ bzw. $|j\rangle$. Für

- $\gamma = (lm\sigma)$ ist C(l) die Einheitsmatrix $\delta_{m_k,m_n}\delta_{\sigma_k,\sigma_n}$,
- $\gamma = (jl\mu)$ sind die Elemente der Matrix C(l) entsprechende Koeffizienten der Spinordarstellung,
- die Basisfunktionen der Gittersymmetriegruppe sind die Elemente von C(l) entsprechende Symmetrisierungskoeffizienten.

Unter Benutzung von (3.5) und nach Ausführung der Summation über die Spinvariablen ergibt sich für $M(L\sigma, c|i, j)^1$:

$$M(L\sigma, c|i, j) = \sum_{m_i \sigma_i} \sum_{m_j \sigma_j} C^{\gamma_i}_{m_i \sigma_i} C^{\gamma_j}_{m_j \sigma_j}$$

$$\times \left[\langle fc_+ | v | m_i m_j \rangle \, \delta_{\sigma_f \sigma_j} \delta_{\sigma_i +} - \langle fc_+ | v | m_j m_i \rangle \, \delta_{\sigma_f \sigma_i} \delta_{\sigma_j +} \right.$$

$$+ \left. \langle fc_- | v | m_i m_j \rangle \, \delta_{\sigma_f \sigma_j} \delta_{\sigma_i -} - \langle fc_- | v | m_j m_i \rangle \, \delta_{\sigma_f \sigma_i} \delta_{\sigma_j -} \right].$$

$$(3.13)$$

3.4 Abhängigkeit der Spinpolarisation des Augerelektrons vom Spinzustand des Lochpaares

Bei der bisherigen Beschreibung des Augermatrixelementes in den Abschnitten 3.2 und 3.3 werden die Korrelationen im Zwei-Loch-Zustand $\{i, j\}$ nicht berücksichtigt, die für Augerprozesse einiger Atome sehr stark sind und zur Energieaufspaltung einzelner Multiplett-Komponenten im Augerspektrum führen. Enthält der Zwei-Teilchen Hamilton-Operator keine Spinanteile, werden die gemeinsamen Eigenzustände des Zwei-Teilchen Systems in einen Ortsanteil $|\Phi_2\rangle \equiv \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und einen Spinanteil faktorisieren [54]:

$$|\Psi_2\rangle = |\Phi_2\rangle|SM_S\rangle \tag{3.15}$$

Der Spinanteil kann exakt angegeben werden. Zwei Spin 1/2-Teilchen können zu einem Gesamtspin S = 0 oder S = 1 koppeln. Die zugehörigen vier möglichen Spinzustände sind $|00\rangle$; $|1-1\rangle$; $|10\rangle$; $|11\rangle$.

Es ergibt sich ein Singulett

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+}^{(1)} \chi_{-}^{(2)} - \chi_{+}^{(2)} \chi_{-}^{(1)})$$
(3.16)

und ein Triplett:

$$|1-1\rangle = \chi_{-}^{(1)}\chi_{-}^{(2)} \tag{3.17}$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{+}^{(1)} \chi_{-}^{(2)} + \chi_{+}^{(2)} \chi_{-}^{(1)} \right)$$
(3.18)

$$|11\rangle = \chi_{+}^{(1)}\chi_{+}^{(2)} \tag{3.19}$$

¹Index f, der für Endzustand steht, wird im weiteren für bessere Übersichtlichkeit durch die ihn charakterisierenden Quantenzahlen L und σ ersetzt

Der Singulett-Zustand ist offensichtlich antisymmetrisch gegenüber Teilchenvertauschung, der Triplett-Zustand symmetrisch. Da der Gesamtzustand $|\Psi_2\rangle$ des Zwei-Elektronen-Systems auf jeden Fall antisymmetrisch sein muß, koppelt $|00\rangle$ mit einem symmetrischen und $|1M_S\rangle$ mit einem antisymmetrischen Ortsanteil:

$$|\Psi_{2}^{(S)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|m_{i}\rangle^{(1)}|m_{j}\rangle^{(2)} + |m_{i}\rangle^{(2)}|m_{j}\rangle^{(1)} \right) |00\rangle = |\Phi_{2}^{(+)}\rangle|00\rangle$$
(3.20)

$$|\Psi_{2}^{(T)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|m_{i}\rangle^{(1)} |m_{j}\rangle^{(2)} - |m_{i}\rangle^{(2)} |m_{j}\rangle^{(1)} \right) |1M_{S}\rangle = |\Phi_{2}^{(-)}\rangle |1M_{S}\rangle$$
(3.21)

Hier deutet sich eine bemerkenswerte Korrelation zwischen der Symmetrie der Ortswellenfunktion und dem Spin S an. Gehören zu $|\Phi_2^{(+)}\rangle$ und $|\Phi_2^{(-)}\rangle$ unterschiedliche Energien, so ist eine gewisse Spineinstellung energetisch bevorzugt, und das, obwohl der Hamilton-Operator selbst spinunabhähgig sein kann.

Bei der Augeremission äußert sich dieser Effekt in der energetischen Trennung der Triplett- und Singulett Komponenten des Augerpeaks, die man experimentell messen kann. Auch die Spinpolarisation der beiden Komponenten kann unterschiedliches Vorzeichen aufweisen, wie in [37] und [55] gezeigt wurde. So entsteht eine Quelle für spinpolarisierte Elektronen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Darstellung der Augermatrixelemente für die Beschreibung der Spinpolarisation der einzelnen Multiplettkomponenten des Augerspektrums folgenderweise erweitert. Da Eigenfunktionen des Triplett- bzw. Singulet-Zustandes keine Slater-Funktionen sind, sondern (3.20) und (3.21), haben die Matrixelemente im Augerprozeß bei Multiplettaufspaltung nicht die einfache Form wie in (3.5) und (3.13). Offensichtlich lassen sich die $|1 - 1\rangle$ - und $|11\rangle$ -Komponenten des Matrixelements zum Triplett-Zustand ebenfalls aus der Formel (3.13) berechnen, während Singulett- und die $|10\rangle$ -Triplett Komponenten bei dieser Beschreibung des Matrixelements gemischt auftreten. Um sie zu separieren, sind die Faktoren bei (3.20) und (3.21) für die $|10\rangle$ -Triplett Komponente mit der Darstellung für zwei Teilchen mit dem entgegengesetzten Spin durch Slater-Determinanten zu vergleichen. Es gibt zwei Möglichkeiten A und B, um die Slater-Determinanten zu konstruieren:

$$|\Psi_{2}^{A}\rangle = |m_{i}\rangle^{(1)}\chi_{+}^{(1)}|m_{j}\rangle^{(2)}\chi_{-}^{(2)} - |m_{i}\rangle^{(2)}\chi_{+}^{(2)}|m_{j}\rangle^{(1)}\chi_{-}^{(1)}$$
(3.22)

$$|\Psi_2^B\rangle = |m_i\rangle^{(1)}\chi_-^{(1)}|m_j\rangle^{(2)}\chi_+^{(2)} - |m_i\rangle^{(2)}\chi_-^{(2)}|m_j\rangle^{(1)}\chi_+^{(1)}.$$
(3.23)

Der Vergleich liefert:

$$|\Psi_{2}^{(S)}\rangle = \frac{1}{2}(|\Psi_{2}^{A}\rangle - |\Psi_{2}^{B}\rangle)$$

$$|\Psi_{2}^{(T)}\rangle = \frac{1}{2}(|\Psi_{2}^{A}\rangle + |\Psi_{2}^{B}\rangle).$$
(3.24)

Somit gilt unter Benutzung von (3.24) für das Augermatrixelement

$$M^{(S)}(L\sigma, c|i, j) = \langle f, c|v|\Psi_2^{(S)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[\langle f, c|v|\Psi_2^A \rangle - \langle f, c|v|\Psi_2^B \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[M^A(L\sigma, c|i, j) - M^B(L\sigma, c|i, j) \right]$$

$$M^{(T)}(L\sigma, c|i, j) = \langle f, c|v|\Psi_2^{(T)} \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[\langle f, c|v|\Psi_2^A \rangle + \langle f, c|v|\Psi_2^B \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[M^A(L\sigma, c|i, j) + M^B(L\sigma, c|i, j) \right].$$
(3.25)

3.5 Intensität der Augeremission

Die Anordnung bei einem winkelaufgelösten AED-Experiment ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Am Ort des Detektors wird das emittierte Augerelektron analog dem Photoelektron durch eine auslaufende Kugelwelle (2.44) beschrieben, deren Amplitude nun durch das Augermatrixelement bestimmt wird. Die Intensität der Elektronen ist proportional zum Quadrat der Wellenfunktion

$$I_{\sigma,cij}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\mu_i \mu_j} \left| \sum_L B_{L\sigma}(\boldsymbol{k}) M(L\sigma, c|i, j) \right|^2.$$
(3.26)

Die Summation ist über alle entarteten Niveaus der Zustände $|i\rangle$ und $|j\rangle$ durchzuführen. Formel (3.26) beschreibt die Intesität des Augerelektrons zu einem speziellen Loch $|c\rangle$. Ist dieses Loch infolge eines Photoionisationsprozesses entstanden, dann können die unterschiedlichen entarteten Zustände von $|c\rangle$ je nach Polarisation des Photons mit der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit angeregt werden. Diese Wahrscheinlichkeit erhält man aus (2.49) nach der Integration über alle Richtungen und Spinorientierungen des Photoelektrons:

$$w_c(\boldsymbol{u}, \hbar \omega) = \int d\Omega \ I_{c,\sigma}(\boldsymbol{k}) = \sum_L |M_{Lc}^{\sigma}|^2.$$
(3.27)

Für die Gesamtintensität der Augerelektronen ist (3.26) mit dem Gewicht (3.27) zu multiplizieren und über alle entarteten Niveaus μ_c sowie über verschiedene Gitterplätze \mathbf{R}_0 zu summieren. Somit ergibt sich

$$I_{\sigma,cij}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{R}_{0}} \sum_{\mu_{c}} w_{c} \sum_{\mu_{i}\mu_{j}} \left| \sum_{L} B_{L\sigma}^{\boldsymbol{R}_{0}}(\boldsymbol{k}) M(L\sigma,c|i,j) \right|^{2} = \sum_{\boldsymbol{R}_{0}} \left\langle \mathcal{M}_{\sigma}^{2} \right\rangle_{ij}.$$
(3.28)

 $M(L\sigma, c|i, j)$ ist das Augermatrixelement (3.13 oder 3.25), das vom Spin der im Augerprozeß beteiligten Elektronen abhängt. Die Spinpolarisation der Augeremission wird von den berechneten spinabhängigen Intensitäten abgeleitet:

$$P_{\text{AES}} = \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}}.$$
(3.29)

Für den Fall des CVV-Prozesses muß die Beschreibung der Intensitätsverteilung der Augerelektronen bezüglich der Energieverteilung der Augerelektronen erweitert werden. Unter der Annahme, daß die Augermatrixelemente von der Energie der Zustände im Valenzband unabhängig sind [53], gilt:

$$I_{\sigma}(E_f, \mathbf{k}) = \sum_{g_1g_2} \left\langle \mathcal{M}_{\sigma}^2 \right\rangle_{g_1g_2} \int D_{g_1}(E_f + E_c - \varepsilon) D_{g_2}(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (3.30)$$

wobei $D_g(\varepsilon)$ die lokale partielle Zustandsdichte (DOS) im Valenzband ist. Index g steht für Quantenzahlen des Valenz-Zustandes. Um die Integralintensitäten des betrachteten CVV-Überganges zu erhalten, muß die Spektralintensität (3.30) über die Energiebreite des Valenzbandes integriert werden. Es ergibt sich

$$I_{\sigma}(\boldsymbol{k}) = \int I_{\sigma}(E_f, \boldsymbol{k}) dE_f = \sum_{g_1 g_2} n_{g_1} n_{g_2} \left\langle \mathcal{M}_{\sigma}^2 \right\rangle_{g_1 g_2}, \qquad (3.31)$$

wobei n_g die Besetzungszahl des entsprechenden Valenzbandes ist. Für die integrale Spinpolarisation setzt man die Integralintensitäten (3.31) in (3.29) ein. Für einen CCC-Prozeß gilt $n_{g_1} = \delta_{g_1c_i}$ und $n_{g_2} = \delta_{g_2c_j}$. Somit geht die Gleichung (3.31) in (3.28) über.

Kapitel 4

Numerische Auswertungen

4.1 Allgemeine Aspekte

4.1.1 Aufbau des Clusters

Die Berechnung der Elektronenintensitäten, die im Abschnitt 3.5 dargestellt ist, wird im Ortsraum ausgeführt und erfordert deshalb die Vorgabe eines Clusters mit den Atomen als Modell des Festkörpers. Der Cluster um die Absorber herum sollte eine Ausdehnung von mehreren λ (inelastische mittlere freie Weglänge) besitzen. Andererseits muß die Größe des Clusters aus Gründen der Rechenzeit und Kapazität beschränkt werden. Die Lage der Absorber wird möglichst in der Mitte des Clusters ausgewählt, um Randeffekte gering zu halten. Die Spektren müssen für alle nichtäquivalenten Absorber berechnet werden und anschließend erfolgt die Summation der Einzelintensitäten entsprechend Gleichung (3.28). Eine weitere Forderung an die Auswahl des Clusters stellt die Symmetrie des zu untersuchenden Systems. Da bei der Auswertung der Spektren Symmetriebetrachtungen eine große Rolle spielen, müssen auch die Absorber so gewählt werden, daß die Symmetrie des Systems auch im Cluster erhalten bleibt und in der Gesamtintensität sichtbar wird. Im Falle einer Oberfläche ist nur die laterale Symmetrie der Oberfläche ausschlaggebend für die Äquivalenz der Atome.

4.1.2 Beiträge der Einfach- und Mehrfachstreuung

Die verwendeten theoretischen Näherungen zur Simulation der experimentellen Daten beruhen auf der Beschreibung der Streuung, der die Elektronen innerhalb eines Festkörpers unterliegen. In der Literatur werden gemessene Diffraktogramme oft im Rahmen einer Einfachstreutheorie (SSC = Single Scattering Calculation) erfolgreich diskutiert [5, 9, 10, 10]22,26–30]. Dafür gibt es zwei Ursachen. Erstens sind die Atome mit $Z \ge 14$ in der Regel starke Streuer aufgrund ihrer relativ hohen Anzahl von Rumpfelektronen. Dies führt zur starken Erhöhung der Intensität entlang der Vorwärtsstreurichtungen für Energien E > 500 eV und reduziert somit die Effekte der Mehrfachstreuung bei den experimentellen Diffraktogrammen. Zweitens, in den Experimenten mit relativ großen acceptance-Winkeln (> $\pm 6^{\circ}$) der Spektrometer kommt es zur Verbreiterung der Beugungsanisotropien und somit zur Verwischung der Feinstrukturen, die durch Mehrfachstreuung sowie durch Beiträge tiefer liegender Streuer entstehen. Bei Elektronenenergien oberhalb von 500 eV liegen die Intensitätsmaxima entlang der Anordnungen von Atomketten in Kristallen oder Bindungsanordnungen in adsorbierten Molekülen. Greber et al. zeigten in [22], daß bei diesen Energien der Charakter der auslaufenden Welle im Endzustand keinen wesentlichen Einfluß auf die Beugung hat, so erhält man ähnliche Diffraktogramme für Augerund Photoelektronen bei vergleichbaren Energien. In beiden Fällen ist der dominierende Mechanismus die Vorwärtsstreuung der Elektronen durch die Kristallatome. Aber auch im Bereich großer Energien reicht mitunter das einfache SSC-Modell nicht aus, um eine gute Ubereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen. Der Vergleich von Einfach- und Mehrfachstreuung wurde durch eine Modellrechnung an einer Kette von Cu-Atomen für $E_k=917 \text{ eV}$ in [56] verdeutlicht. Es wurde gezeigt, daß die Vernachlässigung der Mehrfachstreuung bei der Berechnung der Intensitäten für Festkörper zur Folge hat, daß Intensitäten in Richtung dicht-gepackter Atomreihen wesentlich zu hoch herauskommen.

Der Streuprozeß an einem einzelnen Nachbaratom hat einen charakteristischen komplexen Streufaktor (Streuamplitude), der für Energien > 500 eV in der Vorwärtsstreurichtung stark fokussiert ($\theta_s = 0^{\circ}$) (Abb.4.1).

Im Bereich größerer Winkel sinkt die Streuamplitude, und die Kurve zeigt einen glatten Verlauf, nur bei $\theta_s = 180^{\circ}$ (Rückwärtsstreuung) beobachtet man eine leichte Erhöhung der Streuamplitude. Der letzte Effekt gewinnt an Bedeutung bei niedrigen Elektronenenergien ($\leq 200 \text{ eV}$) und für Streuer mit größeren Atomnummern Z. Auch für Untersuchung der Bindungsgeometrie der elementaren Adsorbatsysteme spielt die Rückwärtsstreuung eine große Rolle, da in diesem Fall keine Signale von der Vorwärtsstreuung den Analysator erreichen. Wie in [58] gezeigt wurde, kann man aus der Rückwärtsstreuung bei XPD aussagekräftige Information über die Adsorptionsplätze und Bindungslängen gewinnen.

Die Amplitude der primären und der Streuwelle werden auf dem Weg vom Emitter zur Oberfläche inelastisch gedämpft. Diese Dämpfung wird durch ein Exponentialgesetz $\exp(-d/2\lambda)$ beschrieben, wobei d der zurückgelegte Weg ist und λ die inelastische mittlere



Abb. 4.1: Betrag der Streuamplitude für die elastische Streuung von Elektronen an Cu Atomen für Energien zwischen 50 und 1000 eV [57].

freie Weglänge der Elektronen.

Beim Austritt der Photoelektronen aus dem Festkörper in das Vakuum tritt eine Brechung auf, entsprechend

$$\frac{\sin\theta_{\rm a}}{\sin\theta_{\rm i}} = \sqrt{\frac{E_k + V_0}{E_k}},\tag{4.1}$$

wobei θ_a der Polarwinkel auf der Vakuumseite und V_0 das innere Potential der Elektronen im Festkörper sind. Bei hohen Energien ($\geq 500 \text{ eV}$) ist dieser Effekt praktisch vernachlässigbar.

Bei der bisherigen Behandlung der Gleichung (2.42) wurden thermische Schwingungen der Atome vernachlässigt. Diese können im Rahmen einer Debye-Waller Theorie [59] einbezogen werden und führen zu einer Dämpfung $\exp(-2k^2\sigma^2)$ der Beugungsmaxima, wobei σ^2 die relative mittlere quadratische Verrückung der Atome ist.

4.1.3 Konstruktion des Muffin-Tin-Potentials

Der Kristall mit Oberfläche wird als System der MT-Potentiale modelliert. Die kugelsymmetrischen spinpolarisierten Potentiale an Gitterplätzen werden mit Hilfe der Mattheiss-Konstruktion [41] berechnet. Ausgangspunkt der Mattheiss-Konstruktion sind die Potentiale bzw. Dichten der freien Atome, die unter Verwendung der Barth-Hedin-Näherung [60] für den Austausch- und Korrelationsterm berechnet werden. Die Absorber der Photonen, d.h. die Emitter der Photo- und Augerelektronen werden als ionisierte Atome behandelt. Die Überlagerung der atomaren Potentiale zum MT-Potential wird durch die Kristallstruktur bestimmt. Die Berechnung der Streuphasen erfolgt durch stetigen Anschluß der Wellenfunktionen auf dem Rand der MT-Kugeln (siehe [40]). Jedes Atom am Ort \mathbf{R} wird nun durch das kugelsymmetrische MT-Potential $v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ sowie durch zwei Radien charakterisiert. Der erste Radius ist der MT-Radius R_{MT} , an dem der stetige Anschluß der Wellenfunktion erfolgt. Die Kugeln mit den Radien R_{MT} dürfen sich nicht überschneiden und können somit nicht das gesamte Volumen des Festkörpers ausfüllen. Aus diesem Grund wird ein zweiter Radius, der Wigner-Seitz-Radius R_{WS} , eingeführt. Die Wigner-Seitz-Kugeln füllen nun das gesamte Volumen des Festkörpers auf. Der idealisierte konstante Wert des Potentials zwischen den MT-Kugeln wird das MT-Null V_{MT0} gennant. Aus dem Potential $v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ kann V_{MT0} als Mittelwert in der erwähnten Kugelschale

$$V_{MT0} = \frac{3}{(R_{WS})^3 - (R_{MT})^3} \int v_{\mathbf{R}}(r) r^2 dr$$
(4.2)

bestimmt werden. Dieser Wert dient als Energienullpunkt für die Elektronenstreuung. Das Volumen der WS-Kugel für bcc-Struktur Ω_0 enthält zwei Atome pro Elementarzelle, daraus folgt

$$r_{WS} = \left(\frac{3\Omega_0}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} a_0.$$
(4.3)

Für die fcc-Struktur mit vier Atomen pro Elementarzelle gilt

$$r_{WS} = \left(\frac{3\Omega_0}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{16\pi}\right)^{1/3} a_0. \tag{4.4}$$

Bei der Berechnung der Dipol- und Augermatrixelemente werden skalar-relativistische Wellenfunktionen verwendet. Um die Relaxation des Elektronensystems mit einem Loch im Rumpfniveau zu berücksichtigen, werden für die Berechnung der Augermatrixelemente Wellenfunktionen im Potential des Atoms mit einem *core*-Loch genommen. Die Dipolmatrixelemente werden unter Verwendung der Wellenfunktionen des Grundzustandes berechnet.

4.1.4 Polarisationsgrad und Quantisierungsrichtung

Ein Elektronenstrahl mit partieller oder vollständiger Ausrichtung der Spins in Quantisierungsrichtung z wird durch eine Spinfunktion

$$\chi = a_1 \left| \alpha \right\rangle + a_2 \left| \beta \right\rangle \tag{4.5}$$

mit

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}$$

$$(4.6)$$

als Eigenfunktionen des Operators σ_z beschrieben. $|a_1|^2$ und $|a_2|^2$ geben die Wahrscheinlichkeiten an, bei der Messung der Spinkomponente s_z die Werte $+\frac{\hbar}{2}$ oder $-\frac{\hbar}{2}$ zu finden. Die Polarisation \boldsymbol{P} ist eine vektorielle Größe, die durch den Erwartungswert des Spinoperators

$$\boldsymbol{P} = \frac{\langle \chi | \, \hat{\sigma} \, | \chi \rangle}{\langle \chi | \, \chi \rangle} \tag{4.7}$$

gegeben ist. Der Polarisationsgrad P_z , der die Polarisation des Elektronenstrahls bezüglich der Quantisierungsachse beschreibt, ist demgegenüber eine skalare Größe. Es gilt

$$P_{z} = \frac{\langle \chi | \sigma_{z} | \chi \rangle}{\langle \chi | \chi \rangle} = \frac{|a_{1}|^{2} - |a_{2}|^{2}}{|a_{1}|^{2} + |a_{2}|^{2}} = \frac{N^{\uparrow} - N^{\downarrow}}{N^{\uparrow} + N^{\downarrow}}$$
(4.8)

mit $-1 \leq P_z \leq 1$. $N^{\uparrow}(N^{\downarrow})$ ist die Anzahl der parallel (antiparallel) zu Quantisierungsrichtung orientierten Elektronen.

Bei der Berechnung der Spinpolarisation der Intensität muß die Quantisierungsachse definiert werden. In den magnetischen Systemen ist die Magnetisierungsrichtung Meine ausgezeichnete Richtung. Sie wird gewöhnlich als Bezugsachse bei der Berechnung der Matrixelemente und des Streupfadoperators B_L ausgewählt. In einem Experiment kann jedoch die Spinpolarisation der emittierten Augerelektronen bezüglich einer anderen Richtung gemessen werden. Die Größe der Spinpolarisation hängt von der Wahl dieser Quantisierungsachse ab. Um die Spinpolarisation bezüglich einer neuen Achse auszuwerten, muß die Drehung der Spinoren durchgeführt werden. Folgender Ausdruck beschreibt die Drehung von der z-Achse in eine Richtung, die durch zwei Winkel θ und ϕ bestimmt ist:

$$\tilde{\chi} = \exp(-i\phi\sigma_z/2)\exp(-i\theta\sigma_y/2) \chi =$$

$$\begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \ \exp(-i\phi/2) \ -\sin(\theta/2) \ \exp(-i\phi/2) \ \sin(\theta/2) \ \exp(i\phi/2) \ \end{pmatrix} \chi.$$
(4.9)

Die Quantisierungsrichtung muß in einem konkreten System stets definiert werden, da man bei der Betrachtung des Systems fünf ausgezeichnete Richtungen hat:

- Polarisation des Photons u (in der Dipol-Näherung kommt der Wellenvektor des Photons q nicht explizit vor)
- Oberflächennormale \boldsymbol{n}
- Wellenvektor der emittierten Elektronen k (oder Position des Detektors)
- Quantisierungsrichtung des Spindetektors
- Magnetisierungsrichtung bei magnetischen Proben.
4.2 Untersuchung der Oberflächenrekonstruktion von C(111)

Die (111) und (001) Oberflächen von Diamant gehören zu den besonders intensiv studierten Oberflächen [9, 30, 61–69]. Trotzdem gibt es noch offene Fragen im theoretischen Verständnis der Relaxationsmechanismen an der Oberfläche, wie Diskussionen der letzten Zeit zeigen [70–72].

Das Diamantgitter besteht aus zwei fcc-Gittern, die um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Schneidet man den Kristall mittels einer Ebene entlang der Kristallebene (111), so erhält man eine ideale C(111)-Oberfläche (Abb.4.2a). Reale Oberflächen rekonstruieren sehr stark und die resultierenden Oberflächenstrukturen hängen von den Präparationsbedingungen ab. Unter Oberflächenrekonstruktion versteht man folgenden Prozeß: Beim Durchschneiden des Kristalls in einer Ebene, entstehen auf der Oberfläche pro Oberflächenatom eine oder mehrere ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*), was energetisch sehr ungünstig ist. Daher versuchen die Oberflächenatome sich so umzuordnen, daß möglichst viele ihrer Bindungen abgesättigt werden. Es treten dabei zwei wesentliche Mechanismen auf. Von der Relaxation spricht man, wenn sich die Atome entlang der Oberflächennormalen verschieben beim Erhalten der idealen volumenterminierten Oberflächeneinheitszelle. Im Falle der Rekonstruktion liegt zusätzlich noch eine Änderung der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche vor.

Für die (2x1)-Rekonstruktion der C(111)-Oberfläche hat Pandey [62] ein Modell der Ketten mit π -Bindungen vorgeschlagen, das die experimentell gefundene Oberflächen-Band-Dispersion [61] gut erklären konnte. In diesem Modell arrangieren sich die Atome der ersten und zweiten Schicht so, daß die p_z -artige dangling bond-Orbitale nicht mehr übernächste Nachbarn sind, sondern nächste Nachbarn werden (siehe Abb.4.2b). Die parallelen benachbarten p_z -Orbitale bilden stark hybridisierte π -Bindungen entlang von Zick-Zack-Ketten. Die Ketten zeigen in Richtung [110], die als Azimut $\phi = 0^{\circ}$ festgelegt wird. Außerdem wird dieses Modell durch den Vergleich der berechneten Gesamtenergie für einige (1x1)- und (2x1)-Strukturen bestätigt [63]. Durch eine Untersuchung mit Hilfe der Molekulardynamik (MD) wurde das Pandey-Modell von Iarlori *et al.* [69] verfeinert. Sie fanden, daß die reine Oberfläche aus dimerisierten Ketten mit π -Bindungen besteht, die keine Verkippung (*buckling*) aufweisen. Zusätzlich relaxiert die Oberfläche, so daß der Abstand zwischen den ersten Schichten sich verändert.

Unter Verwendung der MD-Simulationen fanden Tsai et al. [70], daß eine (2x2)-



Abb. 4.2: Draufsicht der C(111)-Oberfläche für verschiedene Rekonstruktionsmodelle. Mit den großen Kreisen sind für alle Strukturen die Atome der obersten Schicht dargestellt; mit den kleinen die Atome der darunterliegenden Schicht. Die Farbe der Kreise kennzeichnet die ursprüngliche Position der Atome in der nichtrekonstruierten Oberfläche. Schwarze Atome bilden die oberste Schicht der idealen Oberfläche, und weiße Atome liegen in der zweiten Schicht. Gezeigt sind die entsprechenden Oberflächeneinheitszellen. a) ideale Oberfläche, b) (2x1)-Rekonstruktion nach Pandey [62], c) (2x2)-Rekonstruktion nach Tsai [70].

Struktur aus Trimeren mit π -Bindungen (Abb.4.2c) energetisch etwas günstiger ist, als die Pandey-Struktur. Beide Strukturen, von Pandey und Tsai, stimmen mit dem LEED-Beugungsmuster der (2x2)-Symmetrie überein [66], denn ein LEED-Experiment kann nicht zwischen einer echten (2x2)-Rekonstruktion und einer Überlagerung von drei um 120° gedrehten Domänen der (2x1)-Struktur unterscheiden (Abb.4.3). Der Vergleich der Pandey- und Tsai-Modelle wird in [72] vorgenommen mit dem Ergebnis, daß das Pandey-Modell mit nichtdimerisierten und nichtverkippten Ketten wesentlich stabiler als das Trimer-Modell ist, und kein Energieunterschied zwischen beiden Strukturen feststellbar ist.

Ziel der Untersuchung in dieser Arbeit ist zu zeigen, ob sich die verschiedenen Rekonstruktionsmodelle in den PED- und AED-Spektren unterscheiden lassen.

Zunächst werden die C 1s PED-Spektren (Anregung mit Mg K_{α} ; $E_{kin}=964$ eV) für ideale C(111)-Oberfläche diskutiert. Bei diesen kinetischen Energien wird die Intensitätsverteilung der Photoelektronen maßgeblich durch die Vorwärtsstreuung bestimmt. Da die mittlere freie Weglänge in diesem Energiebereich relativ groß ist, tragen die Emitter von einigen Atomlagen im Kristall zur Intensität wesentlich bei. Erwartungsgemäß lassen sich Beugungsspektren in diesem Energiebereich im Rahmen des Einfachstreu-Modells gut er-



Abb. 4.3: Relative Orientierung der Domänen der (2x1) rekonstruierten C(111)-Oberfläche. Gezeigt sind die Oberflächeneinheitszellen und Lage der Spiegelebenen, die senkrecht zu den Ketten stehen.

klären. Für die Rechnungen wurde ein Cluster aus 312 Atomen als Modell der idealen C(111)-Oberfläche gewählt. Die mittlere freie Weglänge von 16.8 Å wird aus der universellen Kurve abgeleitet (Abb.3.2). Die Photoelektronen werden durch die Einstrahlung von Photonen entlang der Probennormalen erzeugt und für $\theta = 35^{\circ}$ als Azimutwinkelverteilung unter Berücksichtugung der 1. Streuordnung berechnet. Abb.4.4a zeigt die berechneten Intensitäten für beide Linearpolarisationen u1 und u2, die der s- bzw. p-Polarisation des Lichtes entsprechen. Die Summe beider Spektren entspricht der Anregung mit unpolarisiertem Mg K_{α} -Licht. Das daraus resultierende Spektrum wird in der Abb.4.6b mit dem Experiment von Agostino et al. [30] verglichen, die eine nichtrekonstruierte C(111)-Oberfläche mit Hilfe der XPD untersuchten. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Spektren spricht für geeignete Wahl der Parameter für die Rechnung.

Da sich die Oberflächenrekonstruktion hauptsächlich in den zwei obersten Schichten vollzieht, ist es zweckmäßig, die Untersuchung der verschiedenen Rekonstruktionsmodelle bei kleinen kinetischen Energien der Elektronen und großen θ -Winkeln durchzuführen. Dies erhöht wesentlich die Oberflächenempfindlichkeit der Methode. Dabei bietet sich der C-KVV Augerübergang mit der Energie von 265 eV an. Die Strukturparameter der



Abb. 4.4: C-1s PED-Spektren (E=964 eV) der C(111)-Oberfläche. a) Ergebnisse der Rechnungen für ideale Oberfläche für beide Polarisationen u1 ([100]) (gestrichelte Linie) und u2 ([010]) (durchgezogene Linie). b) die Mittelung über zwei Polarisationen entspricht der Anregung mit unpolarisiertem Licht. Mit schwarzen Kreisen sind die entsprechenden experimentellen Spektren dargestellt [30].

rekonstruierten C(001)-Oberfläche wurden bereits in [9] durch Vergleich der gemessenen und berechneten C-KVV AED-Spektren ermittelt. Die experimentell gemessene mittlere freie Weglänge von 3.7 Å für Diamant in diesem Energiebereich [65] ist wesentlich kleiner, als man es von dem Verlauf der universellen Kurve erwartet. Daher eignet sich dieser Energiebereich sehr gut für die Untersuchung der Rekonstruktionsmodelle der C(111)-Oberfläche mit Hilfe der Beugungsmethoden.

Greber *et al.* [22] und Idzerda und Ramaker [27] haben in ihren Arbeiten gezeigt, daß bei kleinen kinetischen Energien (E < 200 eV) die Empfindlichkeit der winkelabhängigen Spektren zum Drehimpuls des emittierten Elektrons zu starken Unterschieden zwischen den AED- und PED-Beugungsdiagrammen bei vergleichbarer kinetischer Energie führt. Agostino *et al.* [30] haben am Beispiel der C-KVV Augerspektren (260 eV) und der C 1s Photoelektronspektren (964 eV) in Form der 2π -Diagramme für verschiedene Kohlenstoffmodifikationen die Rolle des Drehimpulses der emittierten Elektronen diskutiert. Während die auslaufende Welle in der PED einen *p*-Charakter hat, kommt der überwiegende Beitrag in der AED von der *d*-Welle. Effekte, die vom Augermatrixelement herrühren und die Interferenz zwischen den im Augerprozeß möglichen Kanälen, ließen sie dabei außer Betracht.

Houston *et al.* [64] und Ramaker [68] haben Untersuchungen von C-KVV Augerübergang an verschiedenen Kohlenstoffverbindungen und Modifikationen durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß die Form der KVV-Augerlinie durch die an diesem Übergang beteiligten Orbitale bestimmt wird. Die Form der Diffraktogramme kann jedoch deutliche Unterschiede bei der Betrachtung verschiedener Subband-Matrixelemente und verschiedener Energien innerhalb der Augerlinie aufweisen, wie in [39] gezeigt wurde.

An dieser Stelle werden die berechneten KVV-Augerspektren (265 eV) und 1s PED-Spektren der gleichen Energie von Kohlenstoff für die rekonstruierte C(111)-Oberfläche untersucht. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt sowohl mit linear als auch mit zirkular polarisiertem Licht. In der vorliegenden Untersuchung schließt die Summe über L = (l, m) sowohl die Summe über *s*- und *d*-Wellen des Augerelektrons, als auch die Summe über unterschiedliche magnetische Quantenzahlen *m* ein. Somit sind alle Interferenzen in den Rechnungen berücksichtigt. Es hat sich herausgestellt, daß die Interferenzen in diesem Beispiel eine untergeordnete Rolle spielen, und die Beugungseffekte schon durch die *d*-Welle gut beschrieben werden. Die Kohlenstoffatome werden durch Streuphasen charakterisiert, welche im Potential nach Mattheiss-Konstruktion berechnet wurden. Die mittlere freie Weglänge für Diamant wurde laut [9] 2.5 Å gesetzt.

Die Strukturen in den Spektren der idealen und der rekonstruierten Oberflächen sol-

len im Detail untersucht werden. Der Schwerpunkt der Diskussion wird dabei auf die Bedingungen gelegt, die zwischen den Pandey- und Tsai-Strukturen unterscheiden lassen.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Rekonstruktionsmodelle aus der Sicht der Emitter-Streuer Konfiguration ist in Abb.4.5 die Seitenansicht für drei Oberflächenstrukturen dargestellt. Der Emitter \mathbf{R}_0 ist für alle drei Fälle der gleiche, und durch die hellen Atome ausgezeichnete Streurichtungen lassen die Unterschiede in den Strukturen deutlich erkennen. Im Bereich der großen θ -Winkeln beobachtet man die stärksten Unterschiede



zwischen allen Strukturen, so liegt es nahe, eine Azimutwinkelverteilung beim Polarwinkel um $\theta = 80^{\circ}$ zu untersuchen.

Zunächst werden die für unterschiedliche Rekonstruktionsmodelle berechneten PED-Spektren unter Berücksichtigung der ersten Streuordnung betrachtet. Abb.4.6a zeigt die Intensitätsverteilung der Photoelektronen in Abhängigkeit vom Azimutwinkel bei der Anregung mit senkrecht einfallendem unpolarisierten Licht. In der Abb.4.6b sind die entsprechenden Daten für rechts-zirkular polarisiertes Licht dargestellt. Alle Spektren schließen die Beiträge der Emitter bis zur 6. Schicht ein, und sind über drei mögliche Domänenorientierungen (Abb. 4.3) gemittelt. Beiträge von nichtäquivalenten Emittern (es sind zwei im Fall der (2x1)-Rekonstruktion und vier im Fall der (2x2)-Rekonstruktion) sind ebenfalls berücksichtigt worden. Jeder Emitter wurde stets genau in der Mitte des Clusters ausgewählt, um somit den Einfluß der möglichen Clusterasymmetrie auf die Spektren auszuschließen.

In Abb. 4.6 wird schon deutlich, daß sich die berechneten Spektren für beide rekonstruierten Oberflächen wesentlich von dem Spektrum der idealen Oberfläche unterscheiden. Dies betrifft sowohl die relativen Intensitäten in der Winkelverteilung als auch die Lage der Maxima und Minima. Auch zwischen beiden Rekonstruktionsmodellen (nach Pandey und nachTsai) sind klare Unterschiede in der Form der Spektren feststellbar. Am deutlichsten werden sie im Winkelbereich zwischen $\phi = 230^{\circ} - 250^{\circ}$ für rechts-zirkular polarisiertes Licht (Abb.4.6b).

In den berechneten AED-Spektren in der Azimutwinkelverteilung bei $\theta = 80^{\circ}$, die hier nicht dargestellt sind, waren die Unterschiede zwischen den Rekonstruktionsmodellen geringer ausgeprägt, als in den eben diskutierten PED-Spektren.

In der Abb.4.7 ist die Intensitätsverteilung der Augerelektronen in Abhängigkeit vom Polarwinkel dargestellt. Der Polarwinkel wird von der Oberflächennormalen in Richtungen $\phi = 90^{\circ}$ und $\phi = 270^{\circ}$ gemessen, was der Ebene entspricht, die senkrecht zu den Ketten steht (entspricht $\phi = 30^{\circ}$ und $\phi = 210^{\circ}$ in [70]).

Berechnete Intensitäten von einzelnen Domänen für Tsai- und Pandey-Strukturen sind in den (Abb.4.7a) bzw. (Abb.4.7b) gezeigt. Domäne I hat eine Spiegelebene bei $\phi = 90^{\circ}$, Domänen II und III sind entsprechend um $\pm 120^{\circ}$ gedreht. Man erkennt deutliche Unterschiede in den Spektren zu unterschiedlichen Domänen sowie in den Intensitätsverteilungen für $\phi = 90^{\circ}$ und $\phi = 270^{\circ}$. Daraus kann man schließen, daß die Domänenorientierung einen starken Einfluß auf die Beugung der Elektronen hat und in den Spektren sichtbar wird. Abb.4.7c zeigt die über alle Domänen gemittelten Spektren für drei unterschiedliche Oberflächenstrukturen. Beim Vergleich dieser Spektren stellt sich heraus, daß die Anisotropien in der Intensitätsverteilung deutliche Unterschiede sowohl zwischen den beiden rekonstruierten und idealen Oberflächen aufweisen, als auch zwischen den Pandeyund Tsai- Rekonstruktionsmodellen. Am deutlichsten sichtbar sind die Differenzen in der Form der Spektren im Bereich von $\theta = 20^{\circ} - 40^{\circ}$ bei $\phi = 90^{\circ}$. So liegt der Maximum der Intensität bei $\theta = 33^{\circ}$ für das Tsai-Modell; bei $\theta = 25^{\circ}$ für die Pandey-Struktur und im Fall der nichtrekonstruierten Oberfläche bei $\theta = 31^{\circ}$.

Um den Einfluß der Mehrfachstreuung auf die Augerspektren zu untersuchen, wurde die Intensität der Augerelektronen in Abhängigkeit vom Polarwinkel unter Berücksichtigung der 2. Ordnung berechnet. Die Ergebnisse für unterschiedliche Rekonstruktionsmo-



Abb. 4.6: C 1s PED-Spektren von der C(111)-Oberfläche für den Polarwinkel θ =80°. a) Anregung mit unpolarisiertem Licht. b) Anregung mit rechts-zirkular polarisiertem Licht. Die kinetische Energie der Elektronen beträgt 265 eV. Vergleich der berechneten Intensitätsverteilungen für die ideale Oberfläche (gepunktete Linie) sowie für beide Rekonstruktionsmodelle nach Pandey (gestrichelte Linie) und Tsai (durchgezogene Linie).



Abb. 4.7: C-KLL AED-Spektren von der C(111)-Oberfläche. Gezeigt sind die Ergebnisse der Rechnungen für einzelne Domänen für Tsai-Model a) und Pandey-Model b) der Oberflächenrekonstruktion. In c) sind die Spektren nach der Mittelung über drei verschiedene Domänenorientierungen für die ideale Oberfläche (gepunktete Linie), nach Pandey (gestrichelte Linie) und Tsai (durchgezogene Linie) rekonstruierte Oberflächen.

delle, gemittelt über drei Domänenorientierungen, sind in der Abb.4.8 dargestellt.



Abb. 4.8: wie Abb.4.7c. Ergebnisse unter Berücksichtigung der Mehrfachstreuung bis zur 2. Ordnung.

Im Vergleich zur 1. Ordnung (Abb.4.7c) kann man feine Unterschiede in der Intensitätsverteilung für alle Modelle feststellen, die jedoch die Hauptstruktur der Spektren nicht wesentlich beeinflussen. Das ist verständlich, da die mittlere freie Weglänge für Diamant in diesem Energiebereich sehr klein ist. Somit reduziert sich der Einfluß der Mehrfachstreuung, und man kann die Aussagen über die unterschiedliche Rekonstruktionstypen an Hand des Einfachstreu-Modells machen.

4.3 Struktur der CoO-Schichten auf Au(111) und Ag(100)

Im Rahmen einer am Fachbereich durchgeführten Promotionsarbeit [73] wurden Wachstum und Eigenschaften dünner CoO-Schichten auf zwei unterschiedlich orientierten Substraten Au(111) und Ag(001) untersucht. Dabei wurde zur Charakterisierung der geometrischen Struktur der Proben die Augerelektronenbeugung eingesetzt. Von einer CoO(111)-Schicht aus 7 Monolagen und einer CoO(001)-Schicht aus 15 ML wurde die Verteilung der Augerelektronen aus dem O-*KLL*-Übergang bei 510 eV und aus dem Co-*LMM*-Übergang bei 775 eV im Halbraum über der Probe untersucht und die Intensitätsverteilungen als 2π -Bild dargestellt. Da die Gitterfehlanpassungen beider Substrate zu CoO gering sind (4.4 % für Au und 4.2 % für Ag), erwartete man, daß sich bei Bedeckungen über 5 Monolagen eine volumenterminierte Steinsalzstruktur (NaCl) bildet. Die CoO-Struktur besteht



Abb. 4.9: Steinsalzstruktur von CoO. Die Co-Ionen sind mit kleinen dunklen Kugeln und die O-Ionen mit großen hellen Kugeln dargestellt.

aus zwei *fcc*-Untergittern (Co(2+) und O(2-)), die entlang der Raumdiagonalen genau um die Hälfte gegeneinander verschoben sind (Abb. 4.9). Damit befinden sich die Co-Ionen auf einem oktaedrischen Platz, dessen Eckpunkte durch die O-Ionen gebildet werden und umgekehrt. Bei idealen volumenterminierten Oberflächen sind die (111)-Flächen polar, da die oberste Lage entweder nur aus O-Ionen oder aus Co-Ionen gebildet wird. In den Rechnungen wird der Fall der O-Ionen in der obersten Schicht realisiert. Eine Lage einer CoO(001)-Fläche ist nicht polar. Sie besteht je zur Hälfte aus Co- und O-Ionen.

Die experimentellen 2π -Bilder in [73] für den O-Übergang sowie für den Co-Übergang zeigen für die (111)-Fläche eine deutlich ausgeprägte 3-zählige Symmetrie (Abb.4.10a) und für die (001)-Fläche eine 4-zählige Symmetrie (Abb.4.10b), womit die Stöchiometrie der Proben nachgewiesen ist. In den berechneten 2π -Winkelverteilungen wird diese Symmetrie wiedergegeben (siehe Abb.4.10c und Abb.4.10d); sie wird durch Auswahl des Clusters bestimmt. Die Parameter für die Computersimulation werden im weiteren erläutert.

Um weitergehende Aussagen zur Struktur des Systems zu machen, müssen die Polarwinkelverteilungen betrachtet werden, und die gemessenen Intensitäten mit den berechneten AED-Spektren verglichen werden.

Für die Rechnungen wurde ein Cluster mit 605 Atomen in Steinsalzstruktur mit einer Gitterkonstante von 4.26 Å als Modell der 5 Schichten des idealen CoO angenommen. Die Untersuchung der Clustergröße für die Rechnungen hat gezeigt, daß eine Vergrößerung des Clusters bis zu 890 Atomen keinen wesentlichen Einfluß auf die berechneten Intensitätsverteilungen haben. Die maximale Austrittstiefe wurde entsprechend der mittleren freien Weglänge der Elektronen bestimmt. Für den Co-LMM-Übergang beträgt sie 14 Å und für den O-KLL-Übergang 12 Å. Der Einfluß des Substrates (Au bzw. Ag) auf die Spektren kann aus dem Grund vernachlässigt werden, daß der nur durch die Rückstreuung der Elektronen zustande kommt, die im Energiebereich über 500 eV sehr klein im Vergleich zur Vorwärtsstreuung ist, und ihre Intensität in der Oxidschicht stark gedämpft wird. Weiterhin hat sich bei der Anpassung der Parameter für die Rechnung herausgestellt, daß die Mehrfachstreuung für beide Oberflächen berücksichtigt werden muß. Die Intensitäten entlang der dichtgepackten Kristallrichtungen kommen in der Einfachstreuung zu groß heraus, so daß die im Experiment beobachteten relativen Intensitätsmodulationen nicht richtig wiedergegeben werden. Streuanteile bis zur 6. Ordnung wurden in der Rechnung berücksichtigt und thermische Schwingungen der Atome durch einen Debye-Waller-Faktor $\sigma^2 = 0.02 \text{ Å}^2$ beschrieben. Bei der Konstruktion des Kristallpotentials werden neutrale Atome verwendet. Die Berechtigkeit dieses Modells wird später begründet. Im KVV-Übergang von O überwiegt entsprechend den Auswahlregeln der $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Beitrag, bei dem l = 0 und l = 2 im Endzustand vorkommen. Das emittierte Augerelektron wird also durch s- und d-Welle charakterisiert mit entsprechenden Anteilen von 6.5% und 93.5%, wie es sich aus der Berechnung der Augermatrixelemente ergibt.

In Abb.4.11a sind gemessene und berechnete Polarwinkelverteilungen der Intensitäten der Augerelektronen des Co-LMM-Übergangs von einer CoO(111)-Schicht entlang der angegebenen ϕ -Richtungen dargestellt. Die Abb.4.11b zeigt entsprechende Daten von ei-

90° 90° ♠ ♠ Intensität Intensität max max 30° ► 0° 0° min min
 80
 60
 40
 20
 0
 20
 40
 60
 80
 40 20 0 20 40 60 80 80 60 Polarwinkel θ Polarwinkel 8 c) d) 90° 90° ŧ Intensität Intensität max max 30° 0° 0° min min +++H ++++++++╉ H $^+$ +┥ 40 80 60 40 20 0 20 40 60 80 80 60 20 0 20 40 60 80 Polarwinkel 8 Polarwinkel 8

b)

a)

Abb. 4.10: Gemessene Intensitätsverteilung von einem O-KLL-Übergang (510 eV) von a) CoO(111) und b) CoO(001). Bilder c) und d) zeigen entsprechende Ergebnisse der Rechnungen für CoO(111) und CoO(001).

nem O-*KLL*-Übergang.

Die Bilder zeigen generell eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen AED-Spektren für alle Azimute und beide Augerübergänge. Daraus kann man schließen, daß die untersuchte CoO-Schicht wohlgeordnet aufwächst und in [111]-Richtung orientiert ist. Bei diesen Elektronenenergien lassen sich die experimentellen Ergebnisse gut mit dem Modell der Vorwärtsfokussierung erklären. Eine ausführliche Diskussion der Hauptstrukturen in den Spektren durch die Vorwärtsstreuung entlang der Streurichtungen im CoO-Kristall gibt es in [73]. Unterschiede in der Struktur der Intensitätsverteilungen von O- und Co-Emittern sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Umgebung des jeweiligen Emitters und ihre unterschiedliche Streuamplitude zurückzuführen. So wurde eine zufriedenstellende Erklärung des Experiments im Rahmen eines relativ einfachen Modells ohne Berücksichtigung der Ladung der Ionen und der Elektronenstruktur von CoO erzielt. Der Grund dafür ist die hohe Energie der emittierten Elektronen, bei denen die Streueigenschaften des Systems durch solche Parameter nur geringfügig beeinflußt werden.

Die Berechnung der AED-Intensitäten der CoO(001)-Probe wurde mit denselben Parametern wie bei CoO(111), bis auf die Orientierung der Oberfläche, durchgeführt. Abb.4.12 zeigt die berechneten und gemessenen Polarwinkelverteilungen der Augerelektronen von einem O-*KLL*-Übergang für einige ausgewählte Azimutrichtungen (siehe Abb.4.10 (b) und (d)).

Im Vergleich zur (111)-Oberfläche, stellt man für die (001)-Oberfläche größere Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen fest. Nicht alle Strukturen in den experimentellen Spektren können durch die berechneten Intensitäten erklärt werden. Im allgemeinen kann man die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie auch für die (001)-Fläche als zufriedenstellend bezeichnen, da alle wesentliche Hauptstrukturen der experimentellen Spektren, die durch Vorwärtsstreuung entlang der Atomketten entstehen (siehe Abb.4.13), auch in der Theorie wiedergegeben werden. Die größten Abweichungen treten in der relativen Intensität dieser Strukturen auf. Zudem sind Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Polarwinkelverteilungen im Fall des O-KLL-Übergangs stärker ausgeprägt als im Fall des Co-LMM-Übergangs. Daraus kann man vermuten, daß die geometrische Struktur der CoO-Schichten auf Ag(001) im Vergleich zu CoO-Schichten auf Au(111) größere Abweichungen von der idealen Struktur aufweist. Eine genaue Untersuchung durch Anpassung der Oberflächenstrukturparameter wurde nicht durchgeführt, da es von der experimentellen Seite Unklarheiten hinsichtlich des apparativen Einflusses auf die AED-Spektren gab [73].

Bei der Untersuchung der einzelnen Polarwinkelverteilungen der Elektronen aus O-



Abb. 4.11: Berechnete (durchgezogene Linie) und gemessene [73] (offene Kästchen) Polarwinkelverteilungen der Augerelektronen von einer CoO(111)-Fläche für a) einen Co-LMM-Übergang und b) einen O-KLL-Übergang entlang der angegebenen ϕ -Richtungen. Diese Richtungen sind in der Abb.4.10 a) und c) ausgezeichnet.



Abb. 4.12: Berechnete (durchgezogene Linie) und gemessene [73] (offene Kästchen) Polarwinkelverteilungen der Augerelektronen von einem CoO(001)-Film für a) einen Co-LMM-Übergang und b) einen O-KLL-Übergang entlang der angegebenen ϕ -Richtungen.

Augerspektren wurde eine markante Struktur entdeckt, die vermutlich charakteristisch für Materialien mit NaCl-Struktur ist [74]. Betrachtet man den Schnitt der idealen CoO(001)-Schicht entlang der [100]-Richtung (Abb.4.13a), so liegt bei $\theta = 45^{\circ}$ eine Kette von O-



Abb. 4.13: Modell einer CoO(001)-Schicht, aufgeschnitten entlang der [100]-Richtung a) und [110]-Richtung b) zur Veranschaulichung der möglichen Streurichtungen von Elektronen aus dem O-KLL-Augerübergang. Die kleinen schwarzen Kreise stellen die Co-Ionen dar, die großen hellen die O-Ionen.

Atomen vor. In dieser Richtung würde man entsprechend der Vorwärtsfokussierung bei Energien um 500 eV eine Erhöhung der Intensität erwarten. In den berechneten Spektren beobachtet man jedoch ein deutliches Minimum der Intensität, dessen Lage sich durch Variationen der Parameter (Mehrfachstreubeitrag, Anzahl der Atome im Cluster, mittlere freie Weglänge der Elektronen, Gitterkonstante, Relaxation der Oberflächenschicht) kaum beeinflussen läßt. Daher kann man annehmen, daß diese Besonderheit eine spezifische Eigenschaft des betrachteten Systems ist. Um die Ursache für die Entstehung des Minimums zu finden, wurden Rechnungen für 2 kleine Cluster durchgeführt. Der erste Cluster bestand nur aus O-Atomen, im zweiten Cluster sind zusätzlich die Co-Atome vorhanden (siehe Abb.4.14).



Abb. 4.14: Testrechnung zur Entstehung der destruktiven Interferenz in der Polarwinkelverteilung von O-KLL-Augerelektronen entlang der [100]-Richtung. Die kleinen schwarzen Kreise stellen die Co-Ionen, die großen hellen die O-Ionen dar. Mit R_0 ist die Lage des Emitters notiert

Im ersten Beispiel beobachtet man tatsächlich die Erhöhung der Intensität entlang der Atomanordnung, wie es vom Modell der Vorwärtsfokussierung erwartet wird. Mit Berücksichtigung der Co-Streuer im System im zweiten Beispiel entsteht durch destruktive Überlagerung der gestreuten Wellen ein Minimum der Intensität bei $\theta = 45^{\circ}$. Rechts und links des Minimums bilden sich infolge der Interferenz zwei Maxima heraus. Dieses Minimum der Intensität findet man auch in der ensprechenden experimentellen Polarwinkelverteilung (bezeichnet mit einem Pfeil in der Abb.4.12).

Im Co-Spektrum zu $\phi = 0^{\circ}$ sieht man ein ausgeprägtes Maximum der Intensität bei $\theta = 45^{\circ}$. Weil der *LMM*-Übergang von Co bei höherer Energie liegt, ist die Streuamplitude stärker fokussiert, und der Interferenzeffekt ist nicht mehr so ausgeprägt.

Die Struktur der CoO(111) und CoO(001)-Schichten auf Au(111) und Ag(001) wurde durch Vergleich der berechneten und gemessenen AED-Spektren untersucht. Aus relativ guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann man annehmen, daß beide Schichten bei der Dicke über 5 Monolagen eine Stöchiometrie aufweisen, die der vom massiven CoO entspricht. Im Fall der CoO(001)-Schichten sind Diskrepanzen zwischen experimentellen und berechneten Winkelverteilungen größer als im Fall der CoO(111)-Schichten. Daraus kann man schließen, daß die geometrische Struktur der CoO-Schichten auf Ag(001) größere Abweichungen von der idealen Struktur aufweisen, als Filme, die auf Au(111) wachsen.

Bei der Computersimulation der AED von CoO ist es wichtig, die Mehrfachstreuung zu berücksichtigen, sowohl bei der Berechnung der Winkelverteilung der O-KLL- als auch der Co-LMM-Intensitäten. Ein unerwartetes Minimum bei $\theta = 45^{\circ}$ in der Polarwinkelverteilung von O-KLL entlang der [100]-Richtung im Kristall wurde durch destruktive Interferenz im NaCl-Gitter bei Energien um 500 eV erklärt.

4.4 Vergleichende Untersuchung der $M_{2,3}VV$ AED-Spektren von Cu(001) und Ni(001)

Obwohl sich die Analyse der Beugung der Photo- und Augerelektronen mit relativ hohen Energien (E > 500) eV im Rahmen der quantenmechanischen Streutheorie gut etabliert hat, gibt es bei der Beschreibung der Diffraktogramme der niederenergetischen Elektronen oft Schwierigkeiten. Bereits 1978 beobachtete man im Experiment [75,76], daß für die Polarwinkelabhängigkeit der Augerelektronen mit kleinen kinetischen Energien (E < 100eV) kein Modell der Vorwärtsfokussierung mehr gilt. Im Gegensatz zu diesem Modell zeigten die experimentellen Daten Minima der Intensität entlang der Vorwärtsstreurichtungen im Kristall. In den experimentellen und theoretischen Untersuchungen letzter Zeit [22, 25, 27, 77] wurde festgestellt, daß die Winkelverteilung der niederenergetischen Augerelektronen ganz empfindlich zu solchen strukturunabhängigen Parametern wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen, Charakter der emittierten Welle und das innere Potential ist. Außerdem müssen Augermatrixelemente und Einfluß der Mehrfachstreuung für die Interpretation der experimentellen Daten berücksichtigt werden.

Trotz dieser neuen Erkentnisse in der Beschreibung der Augerelektronenbeugung, reicht dennoch das quantitative Verständnis der niederenergetischen AED oft nicht aus. Am häufigsten werden die Diskrepanzen zwischen den experimentellen Ergebnissen und Computersimulationen auf die Störung der sphärischen Symmetrie der primären Augerwelle oder mit anderen Worten auf die nicht gleichmäßige Besetzung der magnetischen Subniveaus m für bestimmtes l zurückgeführt [10, 26, 28, 29]. Solche ungleichmäßige m-Verteilung kann als Folge der Anregungsprozesse im Anfangszustand angesehen werden oder wird im Endzustand durch Bindungseffekte und /oder Magnetisierung bei magnetischen Substanzen hervorgerufen.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist durch vergleichende Studie von $M_{2,3}VV$ - Beugungsspektren von Cu(001) und Ni(001) in Rahmen der Möglichkeiten der in den Kapiteln 2 und 3 dargestellten Theorie zu zeigen, welche Faktoren für die Beschreibung der niederenergetischen AED besonders relevant sind. Die beiden Metalle wurden für diese Untersuchung ausgewählt, weil einerseits umfangreiche Daten, sowohl experimentelle als auch theoretische, in der Literatur vorhanden sind [10, 21, 22, 25, 27–29, 76–83]. Andererseits gibt es deutliche Unterschiede in den experimentellen AED-Spektren von Cu(001) und Ni(001)-Oberflächen [84], obwohl die $M_{2,3}VV$ -Übergänge energetisch nahe liegen (60 eV für Cu, 58 eV für Ni) und ihre Strukturparameter vergleichbar sind. Beide Metalle kristallisieren in der fcc-Struktur mit Gitterkonstanten $a_0=6.842$ a.u. (Cu) und $a_0=6.654$ a.u. (Ni). Die Elektronenstruktur des Valenzbandes beider Metalle wird durch d-Zustände geprägt mit den geringeren Beimischungen der s- und p-Zustände [85]. Allerdings ist das Valenzband von Ni breiter und durch das magnetische Moment spinpolarisiert.

Um zu zeigen, welchen Einfluß der Drehimpuls l der Emitterwelle auf die Beugung hat, wurden die Augerintensitäten von Cu(001) im Halbraum über der Probe unter Berücksichtigung der 1. Streuordnung für l = 0, 1, 2, 3 und 4 berechnet. Dabei wurden alle anderen Parameter in der Rechnung festgehalten. Die Ergebnisse sind in Form von 2π -Bildern in der Abb. 4.15 dargestellt. Die starke Abhängigkeit der Diffraktogramme von list deutlich erkennbar: ein Maximum der Intensität in der normalen Emission für l = 0geht in ein Minimum für l = 3 über. Dieses Ergebnis stimmt mit den anderen theoretischen Daten für Cu(001) überein [22,77] und zeigt, daß die Bestimmung der möglichen l-Kanäle als auch der Besetzungszahlen der entsprechenden m-Niveaus in der Emitterwelle eine Schlüsselrolle in der niederenergetischen AED spielt.

So wurden die Augermatrixelemente für alle im Valenzband möglichen Übergänge berechnet, um die dominierende Welle im Endzustand zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Analyse für Ni ist in der Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Laut dieser Tabelle sind die Beiträge von den (pd)- und (dd)-Zuständen mit Abstand die stärksten. Wenn man die Elektronenstruktur des Valenzbandes berücksichtigt, ist die Zustandsdichte der *d*-Elektronen etwa fünfzehnmal größer als die der *p*-Elektronen, somit kann auch der (pd)-Beitrag im Endzustand vernachlässigt werden. So wird in der weiteren theoretischen Betrachtung von einem $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang die Rede sein mit dem dominierenden Beitrag der *f*-Welle (l=3), was in Übereinstimmung mit [76, 80, 81] ist. Dieselben Ausführungen und Tendenzen gelten auch für die Augermatrixelemente von Cu, obwohl ihre absoluten Werte sich von denen für Ni unterscheiden.

Die Streuphasen werden im Kristallpotential berechnet, das durch ein Cluster von Atomen charakterisiert wird. In allen Rechnungen wird die ideale Struktur von Cu bzw. Ni vorausgesetzt, und die Strukturparameter werden nicht variiert. Aus der Literatur ist bekannt [86,87], daß die (001)-Oberflächen von Cu und Ni entweder keine oder sehr geringe Rekonstruktion aufweisen. Für Ni-Atome wurde das magnetische Moment von 0.6 μ_B vorausgesetzt, so ist das Kristallpotential für Ni im Gegensatz zu Cu spinabhängig. Die spinintegrierte Intensität der Augerelektronen wird jedoch dadurch nicht beeinflußt. Im Bereich der kleinen Energien gewinnt der Effekt der Brechung an der Oberfläche (4.1), verursacht durch die Oberflächenpotentialbarriere V_0 , an Bedeutung. Dadurch werden die Beugungsstrukturen in den polarwinkelabhängigen Spektren zu den größeren Winkeln









l=3



Abb. 4.15: Berechnete Intensitätsverteilung für einen MVV-Übergang (60 eV) von Cu(001) für l = 0, 1, 2, 3, 4.

		M_2VV	M_3VV
g_1, g_2	Augerwelle	Intensität	Intensität
(ss)	p	.0011	.0022
(sp)	s	.048	.095
	d	.006	.012
	s+d	.053	.106
(pp)	p	.123	.245
	f	.016	.031
	p+f	.138	.276
(sd)	p	.698	1.396
	f	.044	.088
	p+f	.742	1.484
(pd)	s	.163	.325
	d	3.352	6.703
	g	.021	.042
	s + d + g	3.535	7.069
(dd)	p	.055	.110
	f	5.819	11.638
	h	.0012	.0023
	p + f + h	5.875	11.750

Tabelle 4.1: Partielle Beiträge der direkten Augeremission für verschiedene Konfigurationen (g_1, g_2) zum Ni $M_{2,3}VV$ - Spektrum.

leicht verschoben. In den Rechnungen wurde der Einfluß der Potentialbarriere auf die Spektren untersucht mit dem Ergebnis, daß der Wert $V_0 = 15$ eV für beide Metalle eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert.

Die experimentellen AED-Daten [84] von $M_{2,3}VV$ -Übergang von Cu(001) und Ni(001) wurden durch Anregung mit Mg K_{α} -Strahlung ($h\nu = 1253 \text{ eV}$) erzeugt. Für weitere Details sei auf [82] verwiesen. Die experimentelle Winkelabhängigkeit der Intensität wurde aus den energieintegrierten Augerpeaks abgeleitet, die sich über ein breites Energieinterval von einigen eV erstrecken (siehe Abb. 4.16), so muß auch in der Computersimulation die



Abb. 4.16: Veranschaulichung der Energieabhängigkeit der Augeremission aus dem Valenzband.

Energieabhängigkeit der Beugung der Augerelektronen in dem entsprechenden Energieinterval berücksichtigt werden. Für den Vergleich mit dem Experiment ist es zweckmäßig, die einzelnen Polarwinkelverteilungen der Augerelektronen aus dem 2π -Bild herauszugreifen. Die Abb. 4.17 zeigt die Polarwinkelverteilung der Augerintensität für Cu(001) entlang der [100]- und [110]- Azimute. Im oberen Teil des Bildes ist das experimentelle Spektrum dargestellt. Die berechneten winkelabhängigen Augerintensitäten unter Einbeziehung der 1. und 5. Streuordnung befinden sich im unteren Teil des Bildes. Entsprechende Daten für Ni sind in der Abb. 4.18 dargestellt. Da der $M_{2,3}VV$ -Augerpeak von Ni im Vergleich zum entsprechenden Augerpeak von Cu breiter ist, müssen mehr Energiepunkte im Spektrum betrachtet werden. Die berechneten AED-Spektren (in ihrer Gesamtheit) stimmen gut mit dem Experiment überein für Cu(001) sowie für Ni(001). Sie zeigen eine deutliche Energieabhängigkeit für beide Metalle, die für Ni in dem betrachteten Energieinterval



Abb. 4.17: AED-Spektren für einen $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang an einer Cu(001)-Oberfläche. Unten: Ergebnisse der Rechnungen unter Berücksichtigung der ersten und fünften Streuordnung für verschiedene Energien. Oben: Mit schwarzen Kästchen sind die entsprechenden experimentellen Spektren dargestellt [82,84].



Abb. 4.18: AED-Spektren für einen $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang an einer Ni(001)-Oberfläche. Unten: Ergebnisse der Rechnungen unter Berücksichtigung der ersten und fünften Streuordnung für verschiedene Energien. Oben: Mit schwarzen Kästchen sind die entsprechenden experimentellen Spektren dargestellt [84].

stärker ausgeprägt ist als für Cu. Daher kann man das Experiment von Cu(001) schon mit einer einzelnen Energie aus dem Spektrum gut beschreiben. Auch die Effekte der Mehrfachstreuung haben einen stärkeren Einfluß auf die Ni-Spektren und führen zur besseren Beschreibung der experimentellen Intensitätsverteilung.

In den Rechnungen wurde bis jetzt die mögliche Anisotropie der Emitterwelle, die durch primäre Anregung und/oder mögliche Korrelationen im Endzustand entstehen kann, vernachlässigt. D. h. in der Computersimulation wurde eine gleichmäßige Besetzung der *m*-Subniveaus der im $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Augerprozeß beteiligten *d*-Elektronen vorausgesetzt. Der Einfluß der Anregungsprozesse auf die AED wurde vor kurzem von Davoli *et al.* [83] untersucht. Es wurde gezeigt, daß wenn die Anregungsenergie im Vergleich zur Energie der nachfolgenden Augeremission groß genug ist, die AED-Spektren von der Art der Anregung kaum beeinflußt werden. In der vorliegenden Untersuchung ist das auch der Fall ($E_{h\nu} >> E_{AE}$), und somit kann die Anisotropie durch die Anregung ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die Zustandsdichte der d-Elektronen im Valenzband von Ni [85] (das eingesetzte Bild in der Abb.4.19), die im Kristallfeld in $d(T_{2g})$ - und $d(E_g)$ -Subbänder aufgespalten ist, so erkennt man die Energiebereiche, in denen eine der beiden Komponenten stark überwiegt. Eine gewisse Anisotropie im Valenzband ist also durch Kristallfeldaufspaltung vorhanden. Sie läßt sich durch die Augermatrixelemente erfassen, indem man für die Beschreibung beider Löcher $\{i, j\}$ im Endzustand die Basisfunktionen der Gittersymmetriegruppe benutzt. Der Einfluß der Bandstruktureffekte auf die Polarwinkelverteilung der Augerelektronen wurde für den $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang von Ni für eine einzelne Energie aus dem Augerspektrum (E = 56 eV) untersucht. In der Abb.4.19 sind die berechneten Intensitäten unter Berücksichtigung der 2. Streuordnung für partielle Beiträge der (T_{2g}, T_{2g}) -, (T_{2g}, E_g) - und (E_g, E_g) -Kombinationen dargestellt. Die Unterschiede zwischen den drei Kurven sind deutlich erkennbar. Sie äußern sich sowohl in dem absoluten Gewicht der Beiträge als auch in ihren unterschiedlichen Winkelverteilungen. Dieses Beispiel zeigt, daß neben den oben diskutierten Parametern auch die Effekte der Bandstruktur berücksichtigt werden müssen, um eine bessere quantitative Beschreibung der niederenergetischen AED zu erreichen. Noch mehr an Bedeutung würde es für die Untersuchung der Winkelverteilungen zu einzelnen Energien im Augerspektrum gewinnen.

Die in dieser Arbeit dargestellte Theorie der Augerelektronenbeugung eignet sich gut zur Beschreibung der AED-Spektren für Energien $E_{kin} < 100$ eV. Ihre Energieabhängigkeit sowie alle wichtigen Streuparametern werden durch den Streupfadoperator erfaßt, wobei der *l*-Charakter der Emitterwelle unmittelbar aus der Berechnung der Augerma-



Abb. 4.19: Beiträge zum AED-Spektrum für einen $M_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ -Übergang von unterschiedlichen Kombinationen partieller *d*-Zustände: $(T_{2g}, T_{2g}$ (durchgezogene Linie), (E_g, E_g) (gepunktete Linie) und (T_{2g}, E_g) (gestrichelte Linie). Ergebnisse der Rechnungen für Ni(001) unter Berücksichtigung der 2. Streuordnung für Energie E=56.6 eV. Das eingesetzte Bild zeigt die Zustandsdichte der *d*-Elektronen im Valenzband von Ni [85].

trixelemente folgt. Zusätzlich gibt es Möglichkeit durch die Wahl der entsprechenden Darstellung für Löcher $\{i, j\}$ bei der Berechnung der Matrixelmente die Korrelationen im Endzustand zu berücksichtigen.

4.5 Ergebnisse für S/Fe(001)

4.5.1 Fe L_3VV -Spektrum

In magnetischen Substanzen beeinflussen folgende Faktoren im wesentlichen die Spinpolarisation der Augerelektronen:

- Bevorzugte Spinrichtung des primären Loches in Abhängigkeit von der Polarisation des Photons.
- Magnetische Struktur des Valenzbandes, falls Valenzelektronen im Augerprozeß beteiligt sind.
- Beugung der Augerelektronen im Kristall an Atomen, die ein magnetisches Moment besitzen.

Um den Einfluß dieser Faktoren auf die Spinpolarisation des Augerspektrums zu untersuchen, wurden die L_3VV -Spektren für eine reine Fe(001)-Oberfläche und mit einer Schicht Schwefel bedeckte c(2x2)S/Fe(001)-Oberfläche berechnet. Während im ersten Fall die Atome an der Oberfläche ein erhöhtes magnetisches Moment aufweisen, ist ihr magnetisches Moment im zweiten Fall erheblich reduziert aufgrund der Wechselwirkung mit den S-Atomen [13].

Bei der Berechnung der Spinpolarisation der Fe-LVV-Spektren ist es wichtig, das Multiband-Modell für die Beschreibung der Valenzelektronen in Fe zu verwenden. In [38] wurde gezeigt, daß im d-Band in $d(T_{2g})$ und $d(E_g)$ aufgespaltene Zustände unterschiedliche Besetzungszahlen und Spinorientierungen haben, was die Ursache für sehr unterschiedliche (T_{2g}, T_{2g}) -, (T_{2g}, E_g) - und (E_g, E_g) -Beiträge zum Augermatrixelement ist. Dies beeinflußt wesentlich die Spinpolarisation als auch die Winkelverteilung der Augerelektronen.

Die geometrische Anordnung zu den Rechnungen wurde analog der Anordnung im Experiment von Sinković et al. [14] gewählt und ist in der Abbildung 4.20 dargestellt.

Augerelektronen werden durch Bestrahlung der Fe(001)-Oberfläche mit linear polarisiertem Licht angeregt. Die Photonenenergie beträgt 820 eV. Das Licht fällt unter einem Winkel von 45° zur Probennormalen ein, die Polarisation \boldsymbol{u} liegt in der Ebene, bestimmt durch die Oberflächennormale und die Einfallsrichtung des Photons. Die Augerelektronen werden entlang der Probennormalen analysiert. Die Magnetisierungsrichtung der Fe(001)-Probe liegt in der Oberflächenebene entlang der [100]-Richtung.

Eisen kristallisiert im raumzentrierten kubischen Gitter (bcc) mit der Gitterkonstante $a_0 = 2.866$ Å. Eine Monolage Schwefel bildet an der Fe(001)-Oberfläche eine (2x2)-



Abb. 4.20: Geometrische Anordnung nach [14].

Struktur, dabei befinden sich die S-Atome über den tetraedrischen Lücken in der Höhe von 1.09 Å relativ zur Oberfläche [88] (siehe Abb. 4.21).

Für die Atome im Kristallvolumen, die ein magnetisches Moment von 2.2 μ_B besitzen [85], wurde folgende Elektronenkonfiguration gewählt:

 $3d^7(4.6\uparrow,2.4\downarrow)4s^1$

Alle außer den 3*d*-Elektronen wurden in gleicher Anzahl auf Spin-auf und Spin-ab aufgeteilt. Die nicht aufgelisteten tieferen Niveaus sind voll besetzt. Die Absorber der Photonen, d.h. die Emitter der Photo- und Augerelektronen werden als 2*p*-angeregte Ionen behandelt. Da die Mattheiss-Konstruktion eine Konfiguration neutraler Atome erfordert, wird das durch die Ionisation überschüssiges Elektron ins 4s-Band genommen.

Die berechneten Spektren für folgende Systeme werden im weiteren diskutiert:

- (fe) Reine Fe(001)-Oberfläche mit dem erhöhten magnetischen Moment der Fe-Atome in der Oberflächenschicht (der mit der Rekursionsmethode ermittelte Wert für das magnetische Moment beträgt 2.6 μ_B).
- (fm) Das System (fe) mit der zusätzlichen Adsorbatschicht von Schwefel. Alle Fe-Atome haben ein magnetisches Moment von 2.2 μ_B entsprechend dem Volumenwert



Abb. 4.21: c(2x2)S/Fe(001): a) Draufsicht und b) Seitenansicht nach [89].

von Eisen. (Abb.4.22a)

- (f1) Die Fe-Atome in der Oberfläche sind nichtmagnetisch infolge der Bedeckung der Oberfläche mit Schwefel. Alle übrigen Fe-Atome haben die Volumenmagnetisierung. (Abb.4.22b)
- (f2) Zusätzlich zu der Oberflächenschicht ist die darunterliegende Schicht von Fe-Atomen nichtmagnetisch. (Abb.4.22c)
- (pm) Alle Fe-Atome sind nichtmagnetisch (paramagnetisch). (Abb.4.22d)

Der Unterschied zwischen den Systemen (fe) und (fm) besteht nur im Vorhandensein zusätzlicher nichtmagnetischen Streuzentren, während im System (f1) im Vergleich zu (fm) das magnetische Moment der Fe-Atome an der Oberfläche verschwindet. Dies ermöglicht die Effekte separat zu untersuchen, die durch das Entstehen neuer Streuzentren und durch Veränderung des magnetischen Moments verursacht werden.

Die berechneten Ergebnisse sind in Form einer Azimutwinkelverteilung bei einem festgelegten Polarwinkel $\theta = 54.7^{\circ}$ dargestellt.

Abb.4.23 zeigt die Spinpolarisation und die integrale Intensität für Spin-auf Augerelektronen, die von einem Emitter an der Oberfläche stammen und an den umliegenden Nach-



Abb. 4.22: Veranschaulichung der verschiedenen untersuchten Systeme. a) fm-Konfiguration;
b) f1-Konfiguration; c) f2-Konfiguration; d) pm-Konfiguration. Erläuterungen siehe im Text.

baratomen gestreut wurden. Da die zur Magnetisierungsrichtung senkrechte yz-Ebene für die gewählte Geometrie eine Spiegelebene ist, sind nur die Ergebnisse für Azimutwinkel zwischen 90° und 270° gezeigt.

Man kann sehen, daß im System (fe) die Intensität der Augeremission nur schwach um den Mittelwert (direkte Welle) für verschiedene Richtungen variiert. Die Feinstruktur des Spektrums resultiert aus der Streuung an den Fe-Atomen innerhalb der Oberflächenschicht und an den tiefer liegenden Schichten im Kristall. Den Mittelwert der Spinpolarisation liefert die direkte Augerwelle. Er beträgt etwa 14% und wird durch die lokale Polarisation der Valenzelektronen des Fe-Atoms in der Oberfläche bestimmt. Die Abweichungen der Spinpolarisation um den Mittelwert in Abhängigkeit von ϕ entstehen durch die magnetische Streuung, wobei die Spin-auf und Spin-ab Elektronen den unterschiedlichen Streupotentialen ausgesetzt sind.

Fügt man dem System eine zusätzliche Schicht Schwefel hinzu (fm), ändert sich die Intensitätsverteilung der Augerelektronen wesentlich. In diesem Fall entstehen die deutlichen Maxima bei $\phi = 135^{\circ}$ und $\phi = 225^{\circ}$, welche auf die Vorwärtsstreuung an den S-Atomen zurückzuführen sind. Diese Peaks sind relativ breit und nicht besonders stark



Abb. 4.23: Beitrag zur Spinpolarisation a) und Intensität b) für Augerelektronen mit Spinab von L_3VV -Übergang von einem Fe-Emitter in der Oberfläche. Spektren für reine Fe(001)-Oberfläche (gestrichelte Linie) und für c(2x2)S/Fe mit ferromagnetischen (gepunktete Linie) und paramagnetischen (durchgezogene Linie) Fe-Atomen.

fokussiert aufgrund der Tatsache, daß Schwefel ein schwacher Streuer im Vergleich zu Eisen ist. Die S-Atome befinden sich zudem nicht an den *bcc*-Plätzen des Fe-Kristalls. Der Vorwärtsstreupeak entsteht bei einem höheren θ -Wert von 61.4°. Zusätzliche Streuer beeinflussen sowohl die Intensitätsverteilung als auch die Spinpolarisation P_{AES} (3.29), der Mittelwert der Spinpolarisation bleibt jedoch erhalten.

Falls Fe-Atome in der Oberfläche paramagnetisch sind, beobachtet man eine wesentliche Reduktion der Spinpolarisation der Augerelektronen. Es muß notiert werden, daß die Form der Winkelverteilung der Spinpolarisation erhalten bleibt, während die ganze Kurve um den Mittelwert von Null verschoben wird. Unter Betrachtung der Reflexion in der xz-Ebene ($\phi = 180^{\circ}$), welche zu der Transformation σ nach $-\sigma$ [47] führt, wechselt die Spinpolarisation das Vorzeichen. Die Augerelektronenintensität weist nur scwache Veränderungen auf. Die Spin-auf Intensität ist etwas reduziert im Vergleich zum pm-Fall, und die Spin-ab Intensität entsprechend erhöht.

Die oben diskutierten Effekte können nicht im Experiment beobachtet werden, da die Gesamtintensität der Augerelektronen eine Summe der Beiträge von Emittern in verschiedenen Lagen ist. Die Abbildung 4.24 zeigt die Augeremission von einem Emitter in der 3. Schicht. Die Peaks der Intensität sind wesentlich deutlicher ausgeprägt in den Vorwärtsstreurichtungen und die Spinpolarisation variiert zwischen den Werten von 4% und 19% infolge der Streuung (Mittelwert beträgt etwa 11%). Die Rechnungen zeigen, daß die Veränderungen in diesem Bild nicht mehr so ausgeprägt sind für die Systeme (fe), (fm) und (f1). Für die Gesamtintensität der Augeremission (berechnet als Summe der Beiträge von unterschiedlichen Schichten) variiert die Spinpolarisation um den Mittelwert von 12%, den die direkte Welle liefert. Im Fall (f1) reduziert sich der Mittelwert der P_{AES} auf 9%. Gerade entlang solcher Richtungen, wo die Beiträge von der Oberflächenschicht zur Gesamtintensität der Augeremission besonders hoch sind (z.B. für $\theta = 61.4^{\circ}$, $\phi = 135^{\circ}$), können Unterschiede besser beobachtet werden.

Die Abb. 4.24 zeigt zusätzlich zu den oben diskutierten Ergebnissen noch partielle Beiträge zu der integrierten Intensität und Spinpolarisation der Augerelektronen. Die partielle lokale Zustandsdichte trägt zur Augeremission durch ihre Faltung (siehe 3.30) bei, so gibt es Beiträge von (T_{2g}, T_{2g}) -, (T_{2g}, E_g) - und (E_g, E_g) -Kombinationen für beide Spinrichtungen. Auch im energieintegrierten Fall, gegeben durch (3.31), wo die Besetzungszahlen der partiellen Zustände wichtig sind, kann man sehen, daß die Winkelabhängigkeit als Resultat einer komplexen Wechselwirkung der verschiedenen partiellen Zustände angesehen werden kann. Werte der Spinpolarisation für spezielle Kombinationen der partiellen Zustände variieren zwischen 0% und 30%. Der maximale Beitrag zur Intensität der Auge-



Abb. 4.24: Spinpolarisation a) und Intensität b) für Augerelektronen mit Spin-ab für einen Emitter in der 3. Schicht (System fm) in Abhängigkeit vom Azimutwinkel für θ =54.7°. Energieintegrierte Beiträge zum Fe- L_3VV Augerspektrum von unterschiedlichen Kombinationen partieller *d*-Zustände: (T_{2g}, T_{2g} (durchgezogene Linie), (E_g, E_g) (gepunktete Linie) und (T_{2g}, E_g) (gestrichelte Linie). Mit der dicken Linie ist die Summe aller Beiträge gekennzeichnet.

relektronen kommt von dem gemischten Term (T_{2g}, E_g) entsprechend dem höheren Wert des Augermatrixelements [38].

In einem energieaufgelösten Experiment könnte man erwarten, daß die Ergebnisse streng von dem betrachteten Energiepunkt im Spektrum abhängen. Für eine reine Fe(001)-Oberfläche wurden Rechnungen für zwei Energiepunkte von -2 eV und -4 eV gemessen von der Oberkante des L_3VV -Augerpeaks durchgeführt. Tabelle 4.2 zeigt wesentliche Unterschiede in der Faltung der partiellen Zustandsdichte für diese beiden Energien. Die

(g_1,g_2)	$E_1 = -2eV$	$E_2 = -4eV$
$(T_{2g}\uparrow, T_{2g}\uparrow) (T_{2g}\uparrow, E_g\uparrow) (E_g\uparrow, E_g\uparrow)$	0.0459 0.0378 0.0270	0.1054 0.0756 0.0486
$ \begin{array}{l} (T_{2g}\uparrow,T_{2g}\downarrow)\\ (T_{2g}\uparrow,E_g\downarrow)\\ (E_g\uparrow,T_{2g}\downarrow)\\ (E_g\uparrow,E_g\downarrow) \end{array} $	0.0540 0.0189 0.0567 0.0216	0.0675 0.0281 0.0281 0.0135
$(T_{2g}\downarrow, T_{2g}\downarrow) (T_{2g}\downarrow, E_g\downarrow) (E_g\downarrow, E_g\downarrow)$	0.0497 0.0146 0.0043	0.0324 0.0227 0.0135

Tabelle 4.2: Partielle Beiträge zur Faltung der Zustandsdichte der *d*-Elektronen im Valenzband von Fe für E=-2 eV und E=-4 eV in (states/eV)². Energien werden von der Oberkante des Augerpeaks gemessen.

berechneten Ergebnisse für P_{AES} sind in der Abb. 4.25 dargestellt.

Es muß notiert werden, daß für alle Richtungen der Augerelektronen-Emission die Verschiebung im Spektrum um 2 eV zu niedrigeren Energien zur höheren Spinpolarisation der Augerelektronen führt. Für die Azimutwinkelverteilung bei $\theta = 54.7^{\circ}$ erhöhen sich die Werte der Spinpolarisation um 10%. Die Form der Winkelabhängigkeit verändert sich jedoch kaum mit der Energie und ähnelt der Form des energieintegrierten Spektrums in Abb.4.24. Ausgehend von den detailierten Betrachtungen kann man verstehen, daß nur der Streuprozeß an dem Kristallpotential für die Form der Winkelverteilung der P_{AES} verantwortlich ist, und die Faltung der partiellen lokalen Zustandsdichte (oder die


Abb. 4.25: a) Azimut- und b) Polarwinkelverteilung für die Spinpolarisation der Fe- L_3VV -Augerelektronen berechnet für Energien E = -2eV (gestrichelte Linie) und E = -4eV (durchgezogene Linie).

Besetzungszahlen) können als Gewichtsfaktoren zu unterschiedlichen Augerelektronenwellen betrachtet werden. Diese Faktoren beeinflussen die Modulationen der Intensität nur gering, wobei der Mittelwert der Spinpolarisation durch die Gewichtsfaktoren im wesentlichen bestimmt wird. Für die Polarwinkel-Spektren kann man die gleiche Erhöhung der P_{AES} um 10% beobachten, wenn wir im Spektrum von E = -2eV zu E = -4eV übergehen. In diesem Fall ist jedoch der Unterschied zwischen den beiden Kurven ausgeprägter. Bemerkenswert ist der qualitative Unterschied in den Modulationen der P_{AES} für zwei Azimute von $\phi = 90^{\circ}$ und $\phi = 0^{\circ}$. Im ersten Fall wird die Augeremission in der yz-Ebene senkrecht zur Magnetisierungsrichtung gemessen. Die Modulationen um den Mittelwert der Spinpolarisation sind dabei viel stärker als für $\phi = 0^{\circ}$ (von der Oberflächennormalen zur Magnetisierungsrichtung).

4.5.2 S $L_{2,3}VV$ -Spektrum

Dieses Beispiel zeigt, daß SPAES auch zur Untersuchung effektiv nichtmagnetischer Atome geeignet ist. Die Struktur von c(2x2)S/Fe(001) ist aus LEED-Experimenten [88] bekannt. Elektronische und magnetische Struktur besetzter und unbesetzter Zustände nahe des Fermi-Niveaus wurden mit Hilfe der winkel- und spinaufgelösten Photoemission [90, 91] und spinpolarisierter AES [12] untersucht. Sinković *et al.* [13] haben die spinabhängige Winkelverteilung der Augerelektronen von einem S- $L_{2,3}VV$ - Übergang ($E_{kin} = 150 \text{ eV}$) bei der Anregung mit Elektronen der Energie von 2 keV gemessen. In der Abb. 4.26 ist die entsprechende experimentelle Abhängigkeit der Spinpolarisation vom Polarwinkel dargestellt. In dieser Arbeit werden die Untersuchungen auf den Fall der Anregung der Augerelektronen mit polarisierter Röntgenstrahlung erweitert.

Die geometrische Anordnung in den Rechnungen wurde analog der Geometrie im Experiment von Sinković *et al.* [13] festgelegt. Die Augerelektronen der Energie von 150 eV werden in der *xz*-Ebene analysiert, wobei $\theta = 0^{\circ}$ der *z*-Richtung entspricht. Die Photonen fallen streifend auf die Probenoberfläche ein, so daß der Wellenvektor der Photonen parallel zur Magnetisierungsrichtung der Probe ist. Drei unterschiedliche Polarisationen der Röntgenstrahlung werden betrachtet: linear polarisiert in der *y*-Richtung (*l*1), rechtszirkular polarisiert (*rc*) und links-zirkular polarisiert (*lc*). Die Berechnungen für drei unterschiedliche magnetische Strukturen von Fe im System c(2x2)S/Fe(001) wurden durchgeführt: (*fm*), (*f*1) und (*f*2) (siehe Abb.4.22). Schwefel wird immer als nichtmagnetische angesehen, obwohl die MT-Potentiale von S in der magnetischen und nichtmagnetischen Umgebung entsprechend unterschiedlich sind. Der magnetische Zustand der umgebenden



Abb. 4.26: Gemessene Spinpolarisation der Augerelektronen für den S- $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Übergang nach [13].

Fe-Atome beeinflußt die Streuphasen, welche die Beugung der Augerelektronen bestimmen. Für ferromagnetisches Eisen sind die Streuphasen für Spin-auf Elektronen anders als die Streuphasen für Spin-ab Elektronen, was die Ursache der magnetischen Streuung ist. Die Spinpolarisation der emittierten Elektronen wird bezüglich zweier Quantisierungsachsen, Magnetisierungsrichtung der Probe M oder Austrittsrichtung der Elektronen k, berechnet.

Abb. 4.27a zeigt die Spinpolarisation für einen $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Übergang bei der Angregung mit der rc-Röntgenstrahlung und k als Quantisierungsachse. Die Spinpolarisation der direkten Welle wird durch die Matrixelemente bestimmt, sowohl die Dipolmatrixelemente, als auch Augermatrixelemente. Die Beiträge von den Dipolmatrixelementen weisen entgegengesetzte Vorzeichen für L_{2} - und L_{3} -Niveaus auf und sind besonders wichtig zu berücksichtigen für zirkular polarisiertes Licht. Beim Augerprozeß koppeln beide Niveaus mit unterschiedlichen Augermatrixelementen, und dies führt schließlich zur Spinpolarisation von 10%. Entsprechend den Auswahlregeln besteht die Wellenfunktion des Augerelektrons aus einem p- und einem f-Anteil. Der p-Anteil überwiegt zwar in der Intensität, jedoch trägt der f-Anteil wesentlich zur Spinpolarisation bei (siehe Abb.4.27a). In der weiteren Diskussion werden also beide Anteile berücksichtigt. Außer der direkten Welle zeigt Abb.4.27a die Ergebnisse für die erste und zweite Streuordnung bei der Beugung der Augerelektronen. Man kann sehen, daß die Streuung zu starken Modulationen der



Abb. 4.27: Berechnete Spinpolarisation der Augerelektronen für S- $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ -Übergang. Anregung mit *rc*-Licht. Polarwinkelabhängigkeit in der Ebene der Oberflächennormalen und Magnetisierungsrichtung [100]. Die Quantisierungsrichtung ist parallel zu \boldsymbol{k} in a) und parallel zu \boldsymbol{M} in b).

Spinpolarisation führt. Die deutlichen Unterschiede in der Form der Kurven für erste und zweite Streuordnung zeigen zudem, daß der Effekt der Mehrfachstreuung berücksichtigt werden muß. In der Abb.4.27b sind die Ergebnisse für die Quantisierungsachse parallel zu M dargestellt. Der Vergleich der Kurven zur direkten Welle in Abb.4.27a und 4.27b zeigt, daß die Drehung der Spinoren zur unterschiedlichen Winkelabhängigkeit führt. Des weiteren ist in der Abb.4.27b der Einfluß der magnetischen Streuung gezeigt. Hier werden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der 1. Streuordnung für zwei magnetische Strukturen: (pm) und (fm) verglichen. Die Streuung an den nichtmagnetischen Fe-Atomen (pm) verursacht schon Anisotropien in der Spinpolarisation. Diese sind aber gering im Vergleich zur magnetischen Streuung im (fm)-Fall. Die gepunktete Linie stellt das Ergebnis der Streuung für den (fm)-Fall dar mit Augermatrixelementen, berechnet im paramagnetischen Potential (pm). Der Einfluß der Augermatrixelemente auf die Spinpolarisation ist von der Größenordnung von einigen Prozent, und kann daher nicht vernachlässigt werden. Die Intensität der Augerelektronen ist also empfindlich zu den Wellenfunktionen, die für die Berechnung der Matrixelemente verwendet werden.

Abb.4.28 zeigt Ergebnisse für lineare Polarisation des Lichts, was in der betrachteten Geometrie der nichtpolarisierten Strahlung äquivalent ist. Die Quantisierungsachse ist parallel zu M. Durch den Vergleich der Spinpolarisation unter Berücksichtigung der ersten und zweiten Streuordnung wird der Enfluß der Mehrfachstreuung in der Abb.4.28a deutlich. Der Beitrag von der direkten Welle ist in diesem Fall kleiner als 0.2%. Die Mehrfachstreuung an den magnetischen Atomen ist auch in diesem Fall verantwortlich für eine Spinpolarisation bis zu 10%. Abb.4.28b zeigt statt der Spinpolarisation die Differenz der Intensitäten für Spin-auf und Spin-ab Elektronen $\Delta I = I^{\uparrow} - I^{\downarrow}$ für verschiedene Polarisationen der Röntgenstrahlen. ΔI ist größer für rc und lc als für l1 (multipliziert mit dem Faktor 2 und somit äquivalent dem unpolarisierten Licht). Man kann erkennen, daß die Kurve im Fall der unpolarisierten Photonen eine Summe der Kurven für rc und lc ist.

In der Abb.4.29 sind die Ergebnisse für unterschiedliche magnetische Strukturen (fm), (f1) und (f2) für linear polarisiertes Licht und M als Quantisierungsachse dargestellt. Wie schon in den Abb.4.27 und 4.28 gezeigt wurde, liefert die magnetische Streuung den größten Beitrag zur Spinpolarisation, so ist zu erwarten, daß die Änderung des magnetischen Zustandes der zu Schwefel benachbarten Atome einen wesentlichen Einfluß auf die Spinpolarisation ausübt. Besonders die Ergebnisse für die (f2)-Struktur unterscheiden sich deutlich von denen für (fm)- und (f1)-Strukturen. Dies bedeutet, daß die Spinpolarisation empfindlich von dem magnetischen Zustand der Fe-Atome abhängt, die in der zweiten Fe-Schicht unterhalb von Schwefel liegen. Aus dem Vergleich der Abbildungen



Abb. 4.28: wie Abb.4.27b. a) Ergebnisse der Berechnungen unter Berücksichtigung der ersten (durchgezogene Linie) und zweiten (gestrichelte Linie) Streuordnung für linear polarisiertes Licht. b) Differenz der Spin-auf und Spin-ab Intensitäten für linear polarisiertes Licht (durchgezogene Linie), *rc*-Licht (gepunktete Linie) und *lc*-Licht (gestrichelte Linie).



Abb. 4.29: wie Abb.4.27b. Vergleich der Spinpolarisation zu unterschiedlichen magnetischen Strukturen (fm) (gepunktete Linie), (f1) (gestrichelte Linie) und (f2) (durchgezogene Linie). a) Erste Streuordnung. b) Zweite Streuordnung.

4.29a und 4.29b kann man den Einfluß der Mehrfachstreuung auf die Winkelverteilung der Spinpolarisation ermitteln.

4.6 Multiplett-Struktur und Spinpolarisation der $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Linie von Cr

Mit zirkular polarisierten Photonen erzeugte *core*-Löcher sind infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung polarisiert [92]. Der Augerzerfall solcher Löcher führt demnach zur spinpolarisierten Augeremission [16, 17, 35], zu deren Verständnis eine genaue Analyse des Anregungsprozesses notwendig ist. In [35] wurde am Beispiel des K- $M_{2,3}VV$ Spektrums unter anderem gezeigt, daß das Vorzeichen der Spinpolarisation der Augerelektronen durch das Verhältnis der Photoionisationsamplituden $|R_s|^2$ und $|R_d|^2$ für die Anregung in die s- bzw. d-Zustände des Photoelektrons oberhalb des Fermi-Niveaus bestimmt wird. Im Fall $|R_s|^2 = |R_d|^2$ ist das *core*-Loch nicht polarisiert, und die Spinpolarisation der Augerelektronen ist gleich Null. Dasselbe Verhalten zeigen auch andere einfache Metalle wie K, Rb, Cs [17]. Für einen Cu- $M_{2,3}VV$ -Übergang wurde abweichend von den einfachen Metallen ein Vorzeichenwechsel der Spinpolarisation innerhalb der Augerlinie beobachtet. Dies kann jedoch allein durch die Polarisation des primären core-Loches nicht erklärt werden. Im Unterschied zu einfachen Metallen führt die starke Coulomb-Wechselwirkung der Löcher zur energetischen Trennung der Multiplett-Komponenten des Augerpeaks. Demzufolge muß auch bei der Berechnung der Augermatrixelemente die Korrelation beider Löcher $\{i, j\}$ im Endzustand berücksichtigt werden.

Die zugehörige theoretische Beschreibung wurde im Abschnitt 3.4 entwickelt. Sie wird angewendet, um die Spinpolarisation der energieaufgelösten Multipletts des $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerspektrums von Cr zu diskutieren und den Einfluß der unterschiedlichen Faktoren aufzuklären, die zur Spinpolarisation beitragen. Für den $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerübergang gehören die beiden *core*-Löcher im Endzustand zum 3*p*-Niveau. Sie können zu 3 unterschiedlichen *LS*-Komponenten koppeln: einem Triplett-Zustand (³*P*) und 2 Singulett-Zuständen (¹*S*, ¹*D*). Im Experiment von N. Müller [55] wurde die spinaufgelöste Intensität des $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerübergangs von Cr(001) in Abhängigkeit von der Energie gemessen. Augerelektronen wurden durch resonante Anregung von Cr(001) mit *rc*-polarisierten Photonen der Energie $h\nu$ =578 eV erzeugt. Das Licht fällt senkrecht zur Oberfläche ein, und die emittierten Elektronen werden entlang der Oberflächennormalen analysiert. Das gemessene Spektrum ist in der Abb. 4.30 dargestellt. Man erkennt deutlich zwei Multipletts: einen



Abb. 4.30: $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ AED-Spektrum von einer Cr(001)-Oberfläche bei der Anregung mit rechts-zirkular polarisiertem Licht der Energie $h\nu = 587$ eV nach [55].

breiteren ${}^{1}D_{2}$ -Multiplett, dessen Maximum bei etwa 470 eV liegt, und einen intensiveren ${}^{3}P_{1}$ -Multiplett bei 484 eV. Außerdem weisen beide Peaks im Spektrum eine ausgeprägte Spinpolarisation auf, die negativ für den ${}^{1}D_{2}$ - und positiv für den ${}^{3}P_{1}$ -Multiplett ist. Die ${}^{1}S$ -Komponente kann aufgrund ihrer geringen Intensität nicht aufgelöst werden.

Für die Rechnungen wurde ein Cluster aus 216 Atomen in *bcc*-Struktur mit $a_0=2.88$ Å als Modell der Cr(001)-Oberfläche benutzt. In der theoretischen Betrachtung wird zunächst der Anregungsprozeß der primären Rumpflöcher untersucht. Die Cr-Atome im Kristallvolumen werden dabei als nichtmagnetisch betrachtet, d.h. folgende Elektronenkonfiguration im Valenzband wird angenommen: $3d^54s^1$, wobei alle Elektronen in gleicher Anzahl auf Spin-auf und Spin-ab aufgeteilt werden. Die Spinpolarisation der im $p_{3/2}$ -Niveau mit *rc*-Licht erzeugten Löcher hängt von dem Verhältnis der Photoionisationsamplituden der *s*- und *d*-Kanäle ab. In Abb. 4.31 ist die Energieabhängigkeit der radialen Dipolmatrixelemente für die primäre Anregung des $p_{3/2}$ -Niveaus von Cr mit *rc*-Photonen gezeigt. Durch die radialen Dipolmatrixelemente ist auch die Wahrscheinlichkeit



Abb. 4.31: Quadrat der radialen Dipolmatrixelemente für die Photoanregung eines Elektrons aus dem 2*p*-Niveau von Cr(001) in die unbesetzten *s*- (gestrichelte Linie) und *d*-Zustände (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit von der Energie des Photoelektrons (gemessen von $V_{\rm MT0}$).

 w_{μ} (3.27) der Anregung aus Subniveaus μ energieabhängig. Im Bereich kleiner Energien ist die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Photoelektrons in einen *s*-Zustand größer, während für Energien ab 4.5 eV der Übergang in einen *d*-Zustand stark dominiert. Der Kreuzungspunkt beider Kurven entspricht der Anregungsenergie, bei der unpolarisierte Löcher entstehen.

Die Polarisation des primären Loches wird durch das Augermatrixelement auf die Augerelektronen transformiert. Wie es sich auf unterschiedliche Multipletts auswirkt, wird am Beispiel von drei Anregungsenergien E_1 , E_2 und E_3 gezeigt (siehe Abb. 4.31). Bei E_1 wird das Photoelektron überwiegend in einen s-Zustand angeregt, mit E_3 wird die Anregung in einen d-Zustand wahrscheinlicher, und bei E_2 sind die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge in die s- und d-Zustände ungefähr gleich. Die berechnete Spinpolarisation der direkten Augerwelle für unterschiedliche Multipletts für paramagnetisches Cr bei der normalen Emission ist in der Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Bei der Energie E_1 zeigen die

$E_{\rm PE}$	^{1}S	^{1}D	${}^{3}P$
$E_1 = 3.5 \text{ eV}$	+18.1%	+20.3%	-7.6%
$E_2 = 4.6 \text{ eV}$	-1.1%	-1.3%	+0.5%
$E_3 = 17.7 \text{ eV}$	-25.9%	-33.9%	+15.9%
$ R_d ^2 >> R_s ^2$	-26.3%	-34.5%	+16.3%
$ R_s ^2 >> R_d ^2$	+100%	+88.5%	-26.7%

Tabelle4.3:Spinpolarisation (in%)derMultiplett-Komponenten des $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerübergangs von CrbeiAnregung mit rc-Photonen fürunterschiedliche Anregungsenergien.

Singulett-Komponenten ¹S und ¹D eine positive Spinpolarisation, deren absoluter Wert 20 % erreicht, im Gegensatz zur ³P-Triplett-Komponente, die eine negative Spinpolarisation von 7.6 % aufweist. Der Energie E_2 entspricht eine geringe Polarisation des *core*-Loches, dies führt folglich zu einer sehr kleinen Spinpolarisation der Multipletts (~ -1 % für Singulett und +0.5 % für Triplett). Das Vorzeichen hat sich jedoch geändert im Vergleich zum Fall E_1 für alle Komponenten, da $|R_d|^2$ bei dieser Energie etwas überwiegt. Bei der Energie E_3 ist die Spinpolarisation für Singlett-Zustände negativ (-25.9 % für ¹S; -33.9 % für ¹D) und im absoluten Wert größer als die Spinpolarisation des Tripletts ³P (+15.9 %). Diese Werte liegen nahe dem Grenzfall $|R_d|^2 >> |R_s|^2$, bei dem die primäre Anregung ausschließlich in die *d*-Zustände erfolgt. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Experiment überein und zeigt, daß die Spinpolarisation der Multiplett-Komponenten im wesentlichen

schon durch die atomaren Prozesse bestimmt wird, allerdings müssen die Dipolmatrixelemente bei der primären Anregung, sowie die spinabhängigen Augermatrixelemente in der LS-Darstellung (Abschnitt 3.4) berücksichtigt werden.

Des weiteren wird der Einfluß des magnetischen Momentes und der Streuung auf die Spinpolarisation untersucht. Dazu wird das Modell von Freeman [93] für die magnetiche Struktur der Cr(001)-Oberfläche betrachtet. Entsprechend diesem Modell haben die magnetischen Momente der Cr(001)-Oberfläche in den ersten drei Schichten eine ferromagnetische Anordnung und weiter ins Volumen eine antiferromagnetische Anordnung. Ihre absoluten Werte sind in der Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Der experimentell ermittelte

Schicht	1	2	3	4	5	6
Magn. Moment	2.49	1.29	0.89	-0.89	0.6	-0.6

Tabelle 4.4: Berechnete magnetische Momente (in μ_B) in der Cr(001)-Oberfläche nach [93].

Wert für das magnetische Moment ist 2.4 μ_B für die Oberfläche und 0.6 μ_B im Volumen von Cr. In den Rechnungen wird der senkrechte Einfall der Photonen betrachtet, die Magnetisierung ist parallel dem Wellenvektor des Photons und dient gleichzeitig als Quantisierungsrichtung.

Im folgenden wird nur der Fall $|R_d|^2 >> |R_s|^2$ betrachtet. Abb. 4.32 zeigt die spinaufgelösten radialen Matrixelemente für den $(p \rightarrow d)$ -Übergang der Photoelektronen für Cr-Atome mit einem magnetischen Moment von 2.5 μ_B . In diesem Fall haben die Photoelektronen mit Spin-auf und Spin-ab unterschiedliche radiale Matrixelemente. In der Nähe des Fermi-Niveaus verändert sich die Verhältniszahl der Elektronen mit Spin-auf und Spin-ab sehr stark in einem schmalen Energieinterval, was die Ursache für eine starke Energieabhängigkeit der Polarisation der *core*-Löcher bei resonanter Anregung ist. Die berechneten Ergebnisse werden für zwei Energien des Photoelektrons diskutiert: 10 eV $(R_d^{\dagger} > R_d^{\downarrow})$ und 17.7 eV $(R_d^{\downarrow} > R_d^{\uparrow})$. In der Abb. 4.33 ist die Spinpolarisation der direkten Welle der ¹D- und ³P-Komponenten in Abhängigkeit vom Polarwinkel für unterschiedliche magnetische Zustände von Cr $(0.6 \ \mu_B, 2.5 \ \mu_B$ und paramagnetisch) für zwei Anregungsenergien dargestellt.

Die Spinpolarisation der ¹D-Komponente verändert sich stärker mit dem Winkel (insgesamt etwa um 10%) im Vergleich zu ³P-Komponente, deren Wert nur um 2 % sinkt. Aus der Abb. 4.33 wird deutlich, daß die Spinpolarisation beider Komponenten sowohl von der Anregungsenergie als auch von dem lokalen magnetischen Moment der Atome stark beeinflußt wird solange man mit Energien nahe der L_3 -Resonanz anregt. Dieser Einfluß ist



Abb. 4.32: Quadrat der radialen Dipolmatrixelemente für die Photoanregung eines Elektrons aus dem 2*p*-Niveau von Cr(001) in die unbesetzten *d*-Zustände mit Spin-auf (durchgezogene Linie) und Spin-ab (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Energie des Photoelektrons (gemessen von $V_{\rm MT0}$).

im Fall der ¹D-Komponente wieder stärker ausgeprägt. Die Kurven zu unterschiedlichen magnetischen Momenten und Anregungsenergien zeigen die gleiche Winkelabhängigkeit, sie werden nur bezüglich der Kurve für nichtmagnetisches Cr um einige % nach oben bzw. unten verschoben. Im Bereich der nichtresonanten Anregung werden diese Faktoren eine untergeordnete Rolle spielen, so wird die Spinpolarisation nur gering von der *pm*-Kurve abweichen.

Des weiteren wurden die spinabhängigen Intensitäten der direkten Welle für alle Schichten mit dem entsprechenden magnetischen Moment für $E_{\rm PE}=17.7$ eV berechnet. Um die Spinpolarisation vom kristallinen Cr zu ermitteln, müssen Beiträge von allen Schichten aufsummiert werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.34 dargestellt.

Die Kurve der mittleren Spinpolarisation zeigt einen interessanten Verlauf, der folgendermaßen zu erklären ist: bei $\theta > 80^{\circ}$ wird die Oberflächenempfindlichkeit erhöht, da die



Abb. 4.33: Spinpolarisation der ³*P*- und ¹*D*-Komponenten für einen $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ - Übergang von Cr. Spektren für unterschiedliche magnetische Zustände: 0.6 μ_B (gestrichelte Linie), 2.5 μ_B (durchgezogene Linie) und paramagnetischen (Kreise) Cr-Atome.



Abb. 4.34: Spinpolarisation der ¹*D*-Komponente für $E_{\text{PE}}=17.7$ eV für den $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerübergang von Cr(001) gemittelt über Beiträge von den Schichten mit dem entsprechenden magnetischen Moment wie in Tab. 4.4.

Beiträge von den tieferen Schichten sehr stark gedämpft werden, so entspricht die Spinpolarisation bei großen θ -Winkeln der von Emittern aus der Oberfläche. In der normalen Emission wird die Spinpolarisation der Augerelektronen über Beiträge von allen Schichten gemittelt, die individuell abhängig von dem magnetischen Moment der Emitter sehr unterschiedlich sein können.

Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde, kann die Spinpolarisation der Augerelektronen durch die magnetische Streuung modifiziert werden. Die AED-Spektren der Cr(001)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Polarwinkel θ wurden für den [100]-Azimut unter Berücksichtigung der ersten Streuordnung berechnet. Thermische Schwingungen der Atome wurden vernachlässigt. Die Auswahlregeln für den $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerübergang liefern für den Endzustand der Augerelektronen l = 1, 3, somit sind in der Emitterwelle die Komponenten mit p- und f-Symmetrie enthalten, mit 90% bis 99% des p-Beitrages in der Gesamtintensität für verschiedene LS-Komponenten, wie aus der Berechnung des Augermatrixelementes folgt. Ergebnisse für ^{1}P - und ^{3}D -Komponenten sind in der Abb. 4.35a dargestellt. Die Maxima der Intensität in den Beugungsspektren werden aufgrund der relativ hohen Energie der emittierten Augerelektronen (480 eV) durch die Vorwärtsstreuung im Kristall ausgezeichnet. So zeigen die AED-Spektren beider Multiplettkomponenten die gleiche Winkelabhängigkeit, nur durch die Augermatrixelemente ist die absolute Intensität der ${}^{3}P$ -Komponente höher als die der ${}^{1}D$ -Komponente, was in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis ist. Die Abb. 4.35b veranschaulicht den Einfluß der Streuphasen auf die Spinpolarisation der ¹D-Komponente für $E_{\rm PE} = 17.7$ eV. Die dicke durchgezogene Linie entspricht der Spinpolarisation, die mit den Streuphasen im Kristallpotential mit der oben erläuterten magnetischen Struktur der Cr(001)-Oberfläche berechnet wurde. Zum Vergleich ist die mit paramagnetischen Streuphasen (zu Kristallpotential mit nichtmagnetischen Cr-Atomen) berechnete Spinpolarisation dargestellt. Durch den Vergleich mit der direkten Welle in Abb.4.35b wird deutlich, daß die Spinpolarisation durch die Streuung der Augerelektronen im Kristallpotential schon im paramagnetischen Fall wesentlich beeinflußt wird. Berücksichtigt man die magnetische Struktur, wird die Spinpolarisation in Bezug auf den paramagnetischen Fall noch etwas modifiziert. Dieser Einfluß ist jedoch geringfügig, wie es im Fall der Energien um 500 eV zu erwarten ist.

Die Spinpolarisation der Multiplett-Komponenten von Cr(001) konnte mit der im Abschnitt 3.4 entwickelten Theorie zur Beschreibung der Augermatrixelemente erklärt werden. Dabei stellte sich heraus, daß ein kompliziertes Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren die Spinpolarisation des $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Spektrums von Cr beeinflussen kann. Im wesentlichen wird sie durch die primäre Polarisation der Rumpflöcher (Anfangszustand) und eine starke *LS*-Kopplung der beiden Löcher im Endzustand bestimmt, die entgegengesetzte Vorzeichen in der Spinpolarisation für Singulett und Triplett verursacht. Die vorliegende Analyse läßt schließen, daß ein solches Verhalten der Spinpolarisation auch in anderen Atomen zu erwarten ist, bei denen die Coulomb-Wechselwirkung der Löcher so stark ist, daß sie zur energetischen Aufspaltung der Multiplett-Komponenten führt. Die unterschiedliche Spinpolarisation der Multipletts im Augerprozeß ist auch kein Phenomen der resonanten Anregung allein, es muß schließlich die Polarisation des primären Loches vorhanden sein, was bei Anregung mit zirkular polarisierten Photonen auch außerhalb der Resonanz gewährleistet ist.



Abb. 4.35: a) Berechnete Intensität der ¹*D*- und ³*P*-Komponenten für einen $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ - Übergang von Cr(001). b) Spinpolarisation der ¹*D*-Komponente unter Berücksichtigung der ersten Streuordnung mit paramagnetischen (Dreiecke) Streuphasen und Streuphasen für magnetische Struktur entsprechend Tab. 4.4 (durchgezogene Linie). Gepunktete Linie entspricht der Spinpolarisation der direkten Welle.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Theorie der winkel- und spinaufgelösten Augerelektronenbeugung auf ein breites Spektrum von Problemen der Oberflächenphysik angewendet. Die Berechnung der AED-Spektren erfolgte im Rahmen des Vielfachstreu-Cluster-Modells mit der vollen Drehimpulsentwicklung. Eine Erweiterung der Theorie besteht in der Berücksichtigung der Augermatrixelemente sowie der Dipolmatrixelemente bei der primären Anregung, was eine quantitative AED-Analyse wesentlich erleichtert. Damit ist es möglich, die Rechnungen für verschiedene Darstellungen der in den Augerprozess einbezogenen Elektronenzustände durchzuführen, und zwar $(lm\sigma)$ -Darstellung, $(jl\mu)$ -Darstellung, symmetrisierte $(l\Gamma\sigma)$ - Darstellung mit den Basisfunktionen der kubischen Symmetriegruppe. Im Fall der Multiplett-Aufspaltung werden die Augermatrixelemente in der *LS*-Kopplung berechnet.

Die einzelnen Komponenten (oder beliebige Kombinationen der Komponenten) des Augerspektrums können separiert werden, wenn die Austauschaufspaltung, Spin-Bahnoder Multiplett-Aufspaltung der Elektronenzustände vorliegt und die Zustände mit unterschiedlicher Symmetrie verschiedene spektrale Verhalten aufweisen. Außerdem ist es möglich, die Beiträge der einzelnen partiellen Komponenten der ausgehenden Augerwelle sowie den Einfluß partieller Beiträge zum Zustand des Rumpfloches (den Anfangszustand des Augerprozesses) zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Theorie wurden die winkelaufgelösten KVV- Augerspektren und PED-Spektren der C(111)-Oberfläche sowohl für die ideale Oberflächenstruktur als auch für zwei verschiedene Modelle der Oberflächenrekonstruktion (nach Pandey und Tsai) untersucht. Es wurde gezeigt , daß die Intensität der Elektronenemission empfindlich zu den Änderungen in der Oberflächenstruktur ist. Die Unterschiede sind besonders deutlich für große Werte des Polarwinkels. Zusammen mit den experimentellen Messungen geben die Ergebnisse der Rechnungen eine Möglichkeit zu entscheiden, welches Modell der Oberflächenrekonstruktion in der Wirklichkeit realisiert ist.

Die Struktur der CoO(111)- und CoO(001)-Schichten auf Au(111) und Ag(001) wurde durch den Vergleich der berechneten und gemessenen AED-Spektren für O-KVV- und Co-LMM-Übergänge untersucht. Aus relativ guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann man annehmen, daß beide Schichten bei einer Dicke über 5 Monolagen eine Stöchiometrie aufweisen, die der vom massiven CoO entspricht. Ein unerwartetes Minimum bei $\theta = 45^{\circ}$ in der Polarwinkelverteilung von O-KLL entlang der [100]-Richtung im Kristall kann durch destruktive Interferenz im NaCl-Gitter bei Energien um 500 eV erklärt werden.

Am Beispiel der $M_{2,3}VV$ -Spektren von Cu(001) und Ni(001) wurde gezeigt, daß die Beugung niederenergetischer Augerelektronen (E < 100 eV) sehr empfindlich zu solchen Parametern wie Energie, Charakter der auslaufenden Welle, Vielfachstreuung der Elektronen ist. Der Einfluß der Bandstruktureffekte auf die Polarwinkelverteilung kann in diesem Energiebereich eine große Rolle spielen, besonders bei der Untersuchung der energieaufgelösten Spektren kann die variable Darstellung der Augermatrixelemente nützlich sein.

Die spin- und winkelaufgelösten L_3VV - Augerspektren von Fe wurden für eine reine Fe(001) Oberfläche und für die mit einer Überschicht von S bedeckten Fe Oberfläche mit den verschiedenen magnetischen Zuständen der Fe Atome in der Oberflächenschicht berechnet. Es stellte sich heraus, daß die Form der Winkelabhängigkeit der Intensität durch die Kristallstruktur bestimmt wird und auch durch die S-Monolage beeinflußt wird. Für die Winkelabhängigkeit der Spinpolarisation ist die magnetische Streuung des Augerelektrons verantwortlich. Die Änderung des lokalen magnetischen Momentes des Fe-Atoms führt nur zur Änderung des mittleren Wertes der Spinpolarisation. Für die Auswertung des L_3VV -Augerspektrums von Fe ist es wichtig, die Bandstruktur der Fe-Valenzelektronen zu berücksichtigen, da die Energiebänder der T_{2g} - oder E_g -Symmetrie auch unterschiedliche Spinpolarisation haben.

Die Spinpolarisation der Multiplett-Komponenten des $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ -Augerspektrums von Cr(001) bei Anregung mit zirkular polarisierten Photonen konnte im Rahmen der im Abschnitt 3.4 entwickelten Darstellung der Augermatrixelemente erklärt werden. Die Spinpolarisation des Augerelektrons ist in einer komplizierter Weise mit der Polarisation des Rumpfloches verbunden und zeigt das entgegengesetzte Vorzeichen für Singulettund Triplett-Komponenten. Im wesentlichen wird sie durch die primäre Polarisation der Rumpflöcher (Anfangszustand), die von der Anregungsenergie und dem magnetischen Moment der Atome abhängt, und eine starke LS-Kopplung der beiden Löcher im Endzustand bestimmt. Die Streuung der Augerelektronen im Kristallpotential modifiziert wesentlich ihre Spinpolarisation, dabei entspricht die Spinpolarisation bei großen θ -Winkeln ($\theta > 80^{\circ}$) der Spinpolarisation von Emittern an der Oberfläche.

Die volle Einbeziehung des Augermatrixelementes in verschiedenen Darstellungen bei der Beschreibung der Augerelektronenbeugung stellt eine Erweiterung der Theorie dar. Dadurch ist es möglich, den Charakter der auslaufenden Augerwelle sowie die Interferenzen zwischen den einzelnen Kanälen im Endzustand zu berücksichtigen. Die Partialwellen L werden durch das Augermatrixelement unterschiedlich gewichtet, somit geht eine mögliche Anisotropie der auslaufenden Welle in die Betrachtung ein. Dieses Gewicht hängt von der Darstellung der Augermatrixelemente ab und ist besonders wichtig für die Berechnung der Spinpolarisation der AED-Spektren.

Anhang A

Mathematischer Anhang

A.1 Kugelflächenfunktionen und Clebsch-Gordan Koeffizienten

In dieser Arbeit wird folgende Definition der Kugelflächenfunktionen benutzt [94]:

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m e^{im\phi} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta)$$
(A.1)

mit den zugeordneten Legendreschen Polynomen

$$P_l^m(\cos\theta) = (\sin\theta)^m \frac{d^m}{(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta)$$
(A.2)

und den Bedingungen $l \ge 0$ und m = 0, 1, ..., l. Für m < 0 gilt

$$Y_{lm} = (-1)^{|m|} Y_{l|m|}^*.$$
(A.3)

Hierbei sind ϕ der Azimutwinkel in der xy-Ebene und θ der Polarwinkel von der z-Achse aus gemessen. Damit ergibt sich

$$\phi \in (0, 2\pi) \quad , \quad \theta \in (0, \pi). \tag{A.4}$$

Die Glebsch-Gordan Koeffizienten sind als Integral über drei Kugelflächenfunktionen definiert (siehe [94]):

$$C_{LL_1L_2} = \int d\Omega_{\boldsymbol{e}} Y_L(\boldsymbol{e}) Y_{L_1}^*(\boldsymbol{e}) Y_{L_2}^*(\boldsymbol{e}).$$
(A.5)

Sie treten bei der Entwicklung von Produkten aus den Kugelflächenfunktionen auf:

$$Y_L(\boldsymbol{e})Y_{L_1}^*(\boldsymbol{e}) = \sum_{L_2} C_{LL_1L_2}Y_{L_2}(\boldsymbol{e}).$$
(A.6)

Die Glebsch-Gordan Koeffizienten sind ungleich Null nur für

$$l = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 2, \dots, l_1 + l_2$$
(A.7)

und

$$m = |m_1 \pm m_2| \quad \text{für} \quad \begin{cases} m_1 \ge 0 & \text{und} & m_2 \ge 0 & \text{oder} \\ m_1 < 0 & \text{und} & m_2 < 0 \end{cases}$$
(A.8)

$$m = -|m_1 \pm m_2| \quad \text{für} \quad \begin{cases} m_1 \ge 0 & \text{und} & m_2 < 0 & \text{oder} \\ m_1 < 0 & \text{und} & m_2 \ge 0 \end{cases}$$
(A.9)

Die für die Berechnung der Koeffizienten $G_{L'L}$ aus (A.21) benötigten Integrale unterscheiden sich von den Clebsch-Gordan Koeffizienten dadurch, daß nur die mittlere der Kugelflächenfunktionen unter dem Integral komplex konjugiert ist. Diese Integrale lassen sich jedoch auf die Clebsch-Gordan Koeffizienten zurückführen.

$$\int d\Omega_{\boldsymbol{e}} Y_{L}(\boldsymbol{e}) Y_{L_{1}}^{*}(\boldsymbol{e}) Y_{L_{2}}(\boldsymbol{e}) = (-1)^{m_{2}} C_{LL_{1}L_{2}}.$$
(A.10)

A.2 Anregung der Photoelektronen. Winkel- und Spinanteil der Übergangsmatrixelemente

In der Dipolnäherung enthalten die Übergangsmatrixelemente im Winkelanteil einen Term $\boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}}$ mit \boldsymbol{u} als Polarisationsvektor und $\hat{\boldsymbol{r}}$ als Einheitsvektor von \boldsymbol{r} . Dieses Skalarprodukt läßt sich durch eine Linearkombination von Kugelflächenfunktionen darstellen, wobei sich die Komponenten von \boldsymbol{u} auf das Koordinatensystem beziehen, in dem die Winkelargumente der Kugelflächenfunktionen eingefügt werden:

$$\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{\hat{r}} = \sum_{m=-1}^{1} c_m Y_{1m}(\boldsymbol{\hat{r}}) \tag{A.11}$$

$$c_{-1} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (u_x + iu_y)$$

$$c_0 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} u_z$$

$$c_1 = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (u_x - iu_y).$$
(A.12)

Für einen Anfangszustand ohne Spin-Bahn-Aufspaltung erhält man für das Winkelintegral der Übergangsmatrixelemente

$$\langle lm | \boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}} | l_c m_c \rangle = \int d\Omega \sum_{m_1=-1}^{1} c_{m_1} Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{1m_1}(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{L_c}(\hat{\boldsymbol{r}}).$$
(A.13)

Es ist ein Integral über drei Kugelflächenfunktionen für das die Bemerkungen aus A.1 entsprechend gelten.

Der Winkel- und Spinanteil der Übergangsmatrixelemente aus (2.47) unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung hat eine zu (A.13) analoge Gestalt.

Für Elektronen gilt, da s = 1/2 , $j = l + \sigma$ und $\mu = m + \sigma$ $(\sigma = \pm 1/2)$

$$|jl\mu\rangle = a_{j,+} |l,\mu - 1/2\rangle \chi_{+} + a_{j,-} |l,\mu + 1/2\rangle \chi_{-}$$
(A.14)

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{array}{c|cccc} j & a_{j,+} & a_{j,-} \\ \hline l+1/2 & \sqrt{\frac{l+\mu+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-\mu+1/2}{2l+1}} \\ l-1/2 & -\sqrt{\frac{l-\mu+1/2}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+\mu+1/2}{2l+1}} \\ \end{array}$$

Unter Benutzung von (A.14, A.13) und nach Ausführung der Spinsummation ergibt sich für $\sigma = +1/2$ (Spin-auf)

$$\langle lm\sigma | \boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}} | j_c l_c \mu_c \rangle = a_{j_c,+} \int d\Omega \sum_{m_1=-1}^{1} c_{m_1} Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{1m_1}(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{l_c,\mu_c-1/2}(\hat{\boldsymbol{r}})$$
(A.15)

und für $\sigma=-1/2~({\rm Spin-ab})$

$$\langle lm\sigma | \boldsymbol{u} \cdot \hat{\boldsymbol{r}} | j_c l_c \mu_c \rangle = a_{j_c,-} \int d\Omega \sum_{m_1=-1}^{1} c_{m_1} Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{1m_1}(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{l_c,\mu_c+1/2}(\hat{\boldsymbol{r}}).$$
(A.16)

Auch in diesem Fall erhält man Integrale über drei Kugelflächenfunktionen, nur ein Vorfaktor kommt je nach betrachtetem Anfangszustand hinzu.

A.3 Radial- und Winkelanteil der Augermatrixelemente

Der Radialteil in dem Augermatrixelement $\langle f, c | v_c | i, j \rangle$ (3.9) hat folgende Form:

$$R_{\lambda}(c,i|j,f) = \frac{8\pi}{2\lambda+1} \int_{0}^{R_{\rm MT}} dr' \phi_{c}(r') \phi_{i}(r') \\ \times \left[\frac{1}{r'^{\lambda-1}} \int_{0}^{r'} dr r^{\lambda+2} \phi_{j}(r) \phi_{f}(r) + r'^{\lambda+2} \int_{r'}^{R_{\rm MT}} dr \frac{1}{r^{\lambda-1}} \phi_{j}(r_{1}) \phi_{f}(r_{1}) \right].$$
(A.17)

Die radiale Funktionen ϕ werden hier als reell angesehen. Für die Winkelintegrale in (3.9) gelten die Bemerkungen aus A.2. Sie lassen sich auch durch die 3*j*-Symbole wie folgt umschreiben

$$\int d\Omega_1 Y_L^*(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_\Lambda(\hat{\boldsymbol{r}}) Y_{L_j}(\hat{\boldsymbol{r}}) \int d\Omega_2 Y_{L_c}^*(\hat{\boldsymbol{r}}') Y_\Lambda^*(\hat{\boldsymbol{r}}') Y_{L_i}(\hat{\boldsymbol{r}}') = (-1)^{m+m_c+\mu} \frac{2\lambda+1}{4\pi} \sqrt{(2l+1)(2l_j+1)(2l_i+1)(2l_c+1)} \\ \times \begin{pmatrix} l \ \lambda \ l_j \\ 0 \ 0 \ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \ \lambda \ l_j \\ -m \ \mu \ m_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c \ \lambda \ l_i \\ 0 \ 0 \ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_c \ \lambda \ l_i \\ -m_c \ -\mu \ m_i \end{pmatrix}.$$
(A.18)

Daraus ergeben sich die Auswahlregeln für den Augerübergang:

$$l_{c} + \lambda + l_{i} - \text{gerade}; \quad |l_{c} - l_{i}| \le \lambda \le l_{c} + l_{i}$$

$$l + \lambda + l_{j} - \text{gerade}; \quad |l_{j} - \lambda| \le l \le l_{j} + \lambda.$$
(A.19)

A.4 Streuung einer Kugelwelle. Mehrfachstreubeitrag

Für die Auswertung der Integrale in (2.41) wird die Greensche Funktion G_0 in der Drehimpulsdarstellung (2.27) verwendet. Da im Argument von G_0 und Ψ_0 die Atompositionen $\boldsymbol{R_i}$ vorkommen, benötigt man die Entwicklung von Hankelfunktion um ein Zentrum \boldsymbol{R} . Es gilt [43, Anhang A] für $|\boldsymbol{R} + \boldsymbol{r}| > r$

$$h_l^+(k|\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}|)Y_L(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) = \sum_{L'} j_{l'}(kr)Y_{L'}(\hat{\boldsymbol{r}})G_{L'L}(\boldsymbol{R})$$
(A.20)

 mit

$$G_{L'L}(\mathbf{R}) = \sum_{L''} 4\pi i^{l''+l'-l} h_{l''}^+(kR) Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{R}}) \int d\Omega_{\mathbf{e}} Y_L(\mathbf{e}) Y_{L'}^*(\mathbf{e}) Y_{L''}(\mathbf{e}).$$
(A.21)

Somit erhält man

$$G_{0}(\mathbf{r}_{n}' + \mathbf{R}_{n} - \mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{R}_{n-1}) = -ik \sum_{L_{n}} \sum_{L_{n-1}} j_{l_{n}}(kr_{n}')Y_{L_{n}}(\hat{\mathbf{r}}_{n}')$$
$$\times G_{L_{n}L_{n-1}}(\mathbf{R}_{n} - \mathbf{R}_{n-1})j_{l_{n-1}}(kr_{n-1})Y_{L_{n-1}}^{*}(\hat{\mathbf{r}}_{n-1}).$$
(A.22)

Für $|\mathbf{r}| \to \infty$ (am Ort des Detektors) kann man $G_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_n)$ unter Verwendung von asymptotischem Verhalten (2.23) durch

$$G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{r}_n) \sim -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_{L_n} i^{-l_n} e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R}_n} Y_{L_n}(\boldsymbol{k}) j_{l_n}(kr_n) Y_{L_n}^*(\hat{\boldsymbol{r}}_n)$$
(A.23)

approximieren.

Die Streumatrizen $t^{\mathbf{R}_n}$ werden ebenfalls in der Drehimpulsdarstellung eingesetzt (2.29). Unter Voraussetzung, daß sich die MT-Potentiale nicht überlappen, sind die radialen Integrationen auf $r_n, r'_n < R_{MT}$ beschränkt. Somit ergibt jede Streuung folgende Terme

$$t_{l_n}^{\mathbf{R}_n} = -ik \int_0^{R_{MT}} dr_n r_n^2 \int_0^{R_{MT}} dr'_n {r'_n}^2 j_l(kr_n) t_l(r_n, r'_n) j_l(kr'_n).$$
(A.24)

An Orten \mathbf{R}_1 , wo die erste Streuung passiert, muß die Emitterwelle Ψ_0 (2.38) entsprechend (A.20) um \mathbf{R}_1 entwickelt werden:

$$\Psi_0(\mathbf{r_1'} + \mathbf{R_1}) = -ik \sum_L \sum_{L_1} j_{l_1}(kr_1') Y_{L_1}(\hat{\mathbf{r_1'}}) G_{L_1L}(\mathbf{R_1}) M_L$$
(A.25)

Mit Hilfe von (A.22) bis (A.25) läßt sich der Beitrag *n*-ter Ordnung von der Streuwelle (2.37) ausrechnen, und die Gesamtwellefunktion für PED als Produkt von Streupfadoperator und Matrixelement schreiben (2.42).

Literaturverzeichnis

- [1] P. Auger, J. Phys. Radium 6 (1925) 205.
- [2] W. Mehlhorn, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. **93** (1998) 1.
- [3] P. Weightman, Microsc. Microanal. Microstruc. 6 (1995) 263.
- [4] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, E. Olsen, Physica Scripta 1 (1970) 272.
- [5] C. S. Fadley, Prog. Surf. Sci. **16** (1984) 275.
- [6] W.F. Egelhoff, Jr., Crit. Rev. Solid Mater. Sci. 16 (1990) 213.
- [7] S.A. Chambers, Adv. in Phys. 40 (1990) 357.
- [8] S.A. Chambers and T.T. Tran, Surf Sci. **314** (1994) L867.
- [9] F. Yue, R. S. Swineford, and D. P. Pappas, Phys. Rev. B 53 (1996) 8036.
- [10] D. E. Ramaker, R. A. Fry, and Y. U. Idzerda, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 72 (1995) 169.
- [11] M. Landolt, in *Polarized Electrons in Surface Physics*, edited by R. Feder (World Scientific, Singapore, 1985), Chap.9.
- [12] B. Sinković, P. D. Johnson, N. B. Brookes, A. Clarke and N. V. Smith, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2740.
- [13] B. Sinković, P. D. Johnson, N. B. Brookes, A. Clarke and N. V. Smith, Phys. Rev. B 52 (1995) R6955.
- [14] B. Sinković and E. Shekel, S. L. Hulbert, Phys. Rev. B 52 (1995) R15703.
- [15] P. Fuchs, K. Totland and M. Landolt, Phys. Rev. B 53 (1996) 9123.

- [16] P. Stoppmanns, R. David, N. Müller, U. Heinzmann, H. Grieb and J. Noffke, J. Phys. Condens. Matter 6 (1994) 4225.
- [17] N. Müller, R. David, G. Snell, R. Kuntze, M. Drescher, N. Böwering P. Stoppmanns, S.-W. Yu, U. Heinzmann, J. Viefhaus, U. Hergenhahn and U. Becker, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 72 (1995) 187.
- [18] D. G. Frank, N. Batina, T. Golden, F. Lu, and A. T. Hubbard, Science 247 (1990) 182.
- [19] S.A. Chambers, W.F. Egelhoff Jr., J.W. Gadzuk, C.J. Powell, M.A. van Hove, X.D. Wang, Z.L. Han, B.P. Tonner, Y. Chen, S.Y. Tong, D.P. Woodruff, Science 248 (1990) 1129.
- [20] M.-L. Xu and M. A. van Hove, Surf. Sci. **207** (1989) 215.
- [21] D.G Frank, T. Golden, O.M.R. Chyan, A.T. Hubbard, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (1991) 1254.
- [22] T. Greber, J. Osterwalder, D. Naumović, A. Stuck, S. Hüfner, L. Schlapbach, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1947.
- [23] D. K. Saldin, G. R. Harp, and B. P. Tonner, Phys. Rev. B 45 (1992) 9629.
- [24] L. J. Terminello and J. J. Barton, Science **251** (1991) 1218.
- [25] J.J Barton, L. J. Terminello, Phys. Rev. B 46 (1992) 13548.
- [26] T. Greber, J. Osterwalder, S. Hüfner, and L. Schlapbach, Phys. Rev. B 45 (1992) 4540.
- [27] Y. U. Idzerda, D. E. Ramaker, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1943.
- [28] D. E. Ramaker, H. Yang, and Y. U. Idzerda, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 68 (1994) 63.
- [29] Y. U. Idzerda, Surface Review and Letters 4 (1997) 161.
- [30] R. G. Agostino, O. M. Küttel, R. Fasel, J. Osterwalder, L. Schlapbach, Phys. Rev. B 49 (1994) 13820.

- [31] P.J. Hardman, P.L. Wincott, G. Thornton, A.P. Kaduwela and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 60 (1999) 11700.
- [32] E.J McGuire, Research Report -SC-RR-710075 (1971) Sandia Laboratories.
- [33] W.H. Asaad, Nucl. Phys. 44 (1963] 415.
- [34] G. Hörmandinger, P. W. Weinberger, and J. Redinger, Phys. Rev. B 40 (1989) 7989.
- [35] Yu. Kucherenko and P. Rennert, Phys. Rev. B 58 (1998) 4173.
- [36] Yu. Kucherenko, P. Rennert, and B. Yu. Yavorsky, J.Phys.: Condens. Matter, 11 (1999) 1861.
- [37] Yu. Kucherenko, B. Sinković, E. Shekel, P. Rennert, and S. Hulbert, Phys. Rev. B. 62 (2000) 5733.
- [38] Yu. Kucherenko, P. Rennert, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997) 5003.
- [39] P. Rennert, Yu. Kucherenko, L. Niebergall, J. Magn. Magn. Mater. 177 181 (1998) 1275.
- [40] P. Weinberger, Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter, Oxford, 1990.
- [41] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. **133A** (1964) 1399, **134A** (1964) 970.
- [42] A. Chassé, Theorie und Berechnung winkelabhängiger Rumpfniveau-Photoelektronenspektren, Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle (1984).
- [43] P. Rennert and A. Chassé, Exp. Technik der Physik **35** (1987) 27.
- [44] P. Rennert, W. Mück, A. Chassé, Surf. Sci. **357-358** (1996) 260.
- [45] F. U. Hillebrecht, H. B. Rose, Ch. Roth, E. Kisker, J. Magn. Magn. Mater. 148 (1995) 49.
- [46] H. B. Rose, F. U. Hillebrecht, E. Kisker, R. Denecke, L. Ley, J. Magn. Magn. Mater. 148 (1995) 62.
- [47] P. Rennert, W. Mück, A. Chassé, Phys. Rev. B 53 (1996) 14262.

- [48] O. Gunnarson, R. Schonhammer, Phys. Rev. B 22 (1980) 3710.
- [49] M. Ohno, Phys. Rev B 58 (1998) 12795.
- [50] P. T. Andrews, T. Collins, P. Weightman, J. Phys. C19 (1986) 435.
- [51] M. P. Seah, W. Dench, J. Surf. Int. Anal. 1 (1979) 2.
- [52] P. Rennert and Yu. Kucherenko, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 76 (1995) 157.
- [53] Diese Annahme wird oft für die Beschreibung der Augerspektren von Festkörpern vorausgesetzt, obwohl sie nicht ganz korrekt ist.
- [54] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [55] N. Müller, private Mitteilung.
- [56] M. L. Xu, J. J. Barton and M. A. van Hove, Phys. Rev. B **39** (1989) 8275.
- [57] A. Chassé, Beiträge zur winkel- und spinaufgelösten Photoelektronenbeugung, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000).
- [58] T. Greber, J. Wider, E. Wetli, and J. Osterwalder, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1654.
- [59] J. M. Ziman, Kapitel 2 in Prinzipien der Festkörpertheorie, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [60] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C5 (1972) 1629.
- [61] F. J. Himpsel, D. E. Eastman, P. Heimann, and J. F. van der Veen, Phys. Rev. B 24 (1981) 7270.
- [62] K. C. Pandey, Phys. Rev. B **25** (1982) 4338.
- [63] D. Vanderbilt and S. G. Louie, Phys. Rev. B **30** (1984) 6118.
- [64] J. E. Hutson, J. W. Rogers, Jr., R. R. Rye, F. L. Hutson, Phys. Rev. B 34 (1986) 1215.
- [65] D. E. Ramaker and F. L. Hutson, Solid State Commun. 63 (1987) 335.
- [66] E. C. Sowa, G. D.Kubiak, R. H. Stulen, M. A. van Hove, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 832.

- [67] G. D. Kubiak and K. W. Kolasinski, Phys. Rev. B **39** (1989) 1381.
- [68] D. E. Ramaker, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 1614.
- [69] S. Iarlori, G. Galli, F. Gygi, M. Parrinello, and E.Tosatti, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2947.
- [70] M.-H. Tsai, J. C. Jiang, and S. H. Lin, Phys. Rev. B 54 (1996) R11141.
- [71] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein, L. Ley, A. Stampfl, Phys. Rev. B 55 (1997) 10841.
- [72] M. Saito, A. Oshiyama, Y. Miyamoto, Phys. Rev. B 57 (1998) R9412.
- [73] M. Heiler, Elektronische und geometrische Struktur dünner CoO-Schichten auf Au(111) und Ag(100), Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999).
- [74] A. Chassé, L. Niebergall, P. Rennert, I. Uhlig and T. Chassé, Surf. Rev. and Lett. 6 (1999) 1207.
- [75] T. Matsudaira, M. Nishijima, and M. Onchi, Surf. Sci. 74 (1978) 684.
- [76] D. Aberdam, R. Baudoing, E. Blanc and C. Gaubert, Surf. Sci. **71** (1978) 279.
- [77] X. Chen, G.R. Harp, and D.K. Saldin, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 428.
- [78] L. McDonnell, D. P. Woodruff and B. W. Holland, Surf. Sci. 51 (1975) 249.
- [79] J.M. Plociennik, A. Barbet, and L. Mathey, Surf. Sci. **102** (1981) 282.
- [80] S. Mróz, A. Mróz, A. Wieczorek, and V. Fritzsche, Surf. Sci. 224 (1989) 243.
- [81] V. Fritzsche, A. Chassé, and S. Mróz, Surf. Sci. 231 (1990) 59.
- [82] D. Naumović, A. Stuck, T. Greber, J. Osterwalder, and L. Schlapbach, Phys. Rev. B 47 (1993) 7462.
- [83] I. Davoli, R. Gunnella, R. Bernardini, M. De Crescenzi, Surf. Sci. **396** (1998) 221.
- [84] J. Osterwalder, R. Fasel, private Mitteilung.
- [85] V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon Press Inc., 1978.

- [86] J.E. Demuth, P.M. Markus, and D.W. Jepsen, Phys. Rev. B 11 (1975) 1460.
- [87] H.L. Davis, J.K. Noonan, Surf. Sci. **126** (1983) 245.
- [88] K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Markus, Surf. Sci. 66 (1977) 25.
- [89] S.R. Chubb and W.E Pickett, Phys. Rev. B 38 (1988) 10227.
- [90] P. D. Johnson, A. Clarke, N. B. Brookes, S. L. Hulbert, B. Sinković and N. V. Smith, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2257.
- [91] A. Clarke, N. B. Brookes, P. D. Johnson, M. Weinert, B. Sinković and N. V. Smith, Phys. Rev. B 41 (1990) 9659.
- [92] U. Heinzmann, in Photoemission and Absorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation, Eds. M. Campagna and R. Rosei (North-Holland, 1990) 463.
- [93] A.J. Freeman, C.L. Fu, S. Ohnishi, and M. Weinert, in *Polarized electrons in surface physics*, edited by R. Feder (World Sci. Publ. Co. Singapore, 1985), p.5-66.
- [94] P. Ziesche und G. Lehmann, Abschnitt A.2 in Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle, Akademie-Verlag Berlin, 1983.

Abkürzungen

Å	Ångström
AED	Auger Electron Diffraction (Augerelektronenbeugung)
AES	Auger Electron Spectroscopy (Augerelektronenspektroskopie)
bcc	body centered cubic (kubisch-raumzentriert)
CCC	Core-Core
CCV	Core-Core-Valence
CVV	Core-Valence-Valence
DOS	Density Of States (Zustandsdichte)
fcc	face centered cubic (kubisch-flächenzentriert)
LEED	Low Energy Electron Diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
MD	Molecular Dynamics (Molekulardynamik)
MT	Muffin-Tin-Näherung
PED	Photoelectron Diffraction (Photoelektronenbeugung)
SPAES	Spin Polarized Auger Electron Spectroscopy (spinpolarisierte AES)
SSC	Single Scattering Calculation (Einfachstreu-Näherung)
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction (mit Röntgenstrahlen angeregte PED)

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt, andere als von mir angegebene Quellen und Hilfsmitteln nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

(Larissa Niebergall)

Halle, den 11. Dezember 2000.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname:	Niebergall, Larissa (geb. Schapotailo)
Geburtsdatum:	26.2.1968
Geburtsort:	Woronesh (Russland)
Nationalität:	Russisch
Wohnort:	06110 Halle, Thomasiusstr. 40
Familienstand:	verheiratet, zwei Kinder

Ausbildung und Qualifikation

1975 - 85	Allgemeinbildende Mittelschule Nr.47, Woronesh
1985-90	Physikstudium, Fakultät für Physik, Staatliche Universität Woronesh
$WS \ 1989/90$	Auslandssemester an der MLU Halle-Wittenberg, Sektion Physik
1990	Diplom in Physik, Fakultät für Physik, Staatliche Universität Woronesh
1990-91	Forschungsstudium, Lehrstuhl für Festkörperphysik,
	Staatliche Universität Woronesh
1995-97	Promotionsstudium, FB Physik, MLU Halle

Berufsweg

1992 - 93	Wissenschaftliche Hilfskraft, FB Physik, MLU Halle
1993-95	Erziehungsurlaub
1997-2000	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, FB Physik, MLU Halle

Halle, den 11. Dezember 2000