

# 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 Übersichten [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 detailliertere 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 (XPDE = 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  $\sigma$  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 niederenergetischer Augerelektronen diskutiert. Im Abschnitt 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.