

# Elektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung

E. Pellegrin, IFP

## 1. Einleitung

In der konkreten Anwendung von neuen Materialien z. B. im Bereich der Halbleiterbauelemente, der Optoelektronik, sowie der Datenspeicherung spielen makroskopische Eigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit, Magnetismus, dielektrische sowie optische Eigenschaften usw. eine tragende Rolle. Bei näherer Betrachtung stellt sich heraus, dass insbesondere bei den Transport- sowie bei den magnetischen Eigenschaften die sogenannte „elektronische Struktur“ von Festkörpern von entscheidender Bedeutung ist. Mit dem Begriff „elektronische Struktur“ werden dabei u. a. diejenigen Zustände bezeichnet, die von den Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie  $E_F$  eingenommen werden können, wobei diese die besetzten von den unbesetzten Zuständen trennt. So ist es z. B. für die metallische Leitfähigkeit von Festkörpern notwendig, dass Elektronen nahe  $E_F$  für sehr kleine Energieanregungen – wie beispielsweise durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld – noch unbesetzte Zustände vorfinden, um am Ladungstransport innerhalb der Probe teilnehmen zu können. Andere physikalische Eigenschaften wie Supraleitung hängen selbstverständlich ebenfalls direkt von der „elektronischen Struktur“ nahe  $E_F$  ab.

Wie kann denn die „elektronische Struktur“ eines Festkörpers untersucht werden? Eine Möglichkeit besteht darin, die Elektronen durch Einwirkung von Licht anzuregen, um durch die dabei ausgelösten Prozesse in der Probe

etwas über die besetzten bzw. unbesetzten Zustände zu erfahren. Dies ist das Arbeitsgebiet der Festkörperspektroskopie. Der hier vorliegende Beitrag soll einen Einblick in dieses Arbeitsgebiet bieten – insbesondere auf dem Hintergrund des Einsatzes von Synchrotronstrahlungsquellen.

## 2. Elektronenspektroskopie

Die Mehrzahl der an Synchrotronstrahlungsquellen für die Festkörperphysik zur Verfügung stehenden experimentellen Techniken lässt sich anhand der dort jeweils verwendeten Photonenenergiebereiche in drei Kategorien einteilen. Geht man von niedrigen zu hohen Photonenenergien, so sind dies die Bereiche des Infrarot (IR; ca. 0.001-1 eV Photonenenergie), der der Vakuum-Ultraviolett- und Weichröntgenstrahlung (VUV bzw. XUV; ca. 5-10 eV bzw. 10-2000 eV Photonenenergie) und schließlich der Bereich der harten Röntgenstrahlung (>2000 eV Photonenenergie). Im Infraroten liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen aufgrund der großen Wellenlänge der verwendeten Strahlung auf dem Gebiet der Schwingungen von Molekülen (Vibrationen und Rotationen) bzw. im Falle von Festkörpern analog dazu bei der Analyse niederenergetischer Gitterschwingungen (Phononen) etc. Auf dem Gebiet der harten Röntgenstrahlung dominiert die strukturelle Analytik von Materialien mittels Beugungsmethoden sowie Absorptionstechniken, desgleichen überwiegend anwendungsorientierte Techni-

ken wie z. B. das am FZK entwickelte LIGA-Verfahren. Dies alles wird in diesem Heft an anderer Stelle ausführlich diskutiert. Die Untersuchung der elektronischen sowie neuerdings der magnetischen Eigenschaften von Festkörpermaterialien ist die klassische Domäne der VUV- bzw. XUV-Analytik und der damit verbundenen elektronenspektroskopischen Untersuchungsverfahren. Mit der Unterscheidung zwischen hartem und weichem Röntgenbereich geht auch eine Aufteilung der für den jeweiligen Photonenenergiebereich zugänglichen Teile des Periodensystems der Elemente einher. Der von der harten Röntgenstrahlung erfassbare Bereich umfasst dabei die Elemente der Perioden drei bis einschließlich sieben, während darüber hinaus die für viele Disziplinen wichtigen leichten Elemente der zweiten Periode (wie z. B. C, N, O) lediglich dem VUV- / XUV-Bereich und dessen Spektrum an Methoden offen stehen. Diese Verfahren sollen im Rahmen dieses Beitrages zusammen mit einigen anschaulichen Beispielen aus jüngster Zeit kurz besprochen werden. Im abschließenden Abschnitt 6 wird die Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA vorgestellt, die im Lauf der nächsten zwei Jahre an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA errichtet werden soll.

Zunächst nun zu den im Weichröntgenbereich üblichen elektronenspektroskopischen Verfahren. Aus der historischen Perspektive betrachtet, verfügen einige der elektronenspektroskopischen Analysetechniken genauso wie viele Röntgenverfah-

ren über eine lange Vorgeschichte als Labormethoden unter Verwendung von herkömmlichen Röntgenröhren sowie anderer Laborlichtquellen. Aufgrund der intrinsischen Probleme bei der Konzeption und Herstellung von Strahlrohren bzw. Strahlrohroptiken hat es in diesem Bereich niedriger Photonenenergien weit-aus länger gedauert, um für die Nutzer von Synchrotronstrahlungsquellen eine Auswahl von attraktiven und vor allem zuverlässigen Instrumenten zur Verfügung zu stellen als vergleichsweise dazu im harten Röntgenbereich. Die wichtigsten elektronenspektroskopischen Methoden an Synchrotronstrahlungsquellen sind im folgenden aufgeführt (von den eher exotischen, jedoch nichtsdestoweniger sehr interessanten Entwicklungen in diesem

Bereich während der letzten Jahre soll der Übersichtlichkeit wegen an dieser Stelle abgesehen werden):

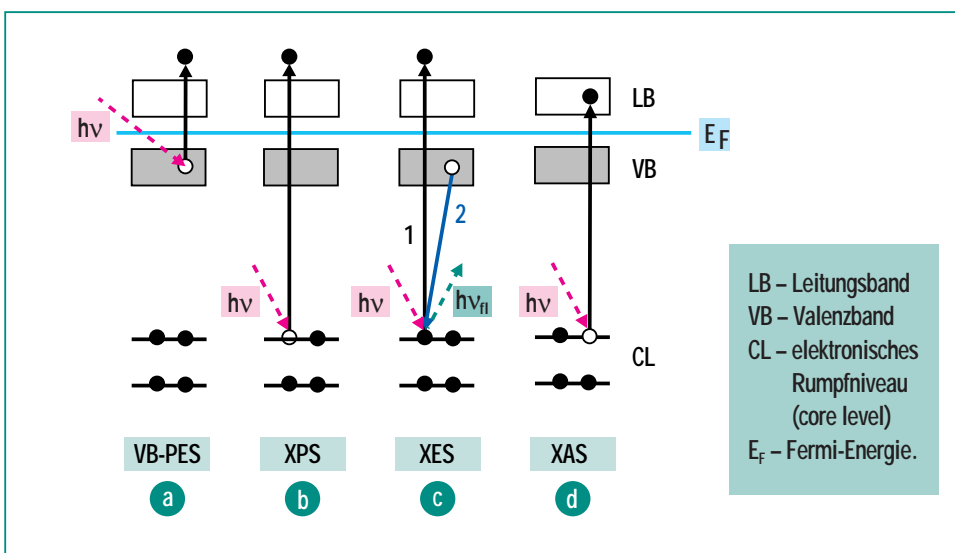
- Photoemissions-Spektroskopie (Valenzband-PES, resonante PES, XPS)
- Röntgenemissionsspektroskopie (X-ray emission spectroscopy; XES)
- Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (near-edge X-ray absorption fine structure; NEXAFS)
- Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die Funktionsprinzipien der einzelnen Methoden sind in Abb. 1 schematisch dargestellt. Im Vordergrund steht dabei für den Festkörperphysiker zumeist die Untersuchung der elektronischen

Zustände des Valenz- bzw. Leitungsbandes (d. h. die besetzten bzw. unbesetzten Zustände) in der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie  $E_F$ . Diese sind wie in der Einführung bereits angedeutet für die makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern von entscheidender Bedeutung.

In einem *Valenzband-Photoemissionsexperiment* (VB-PES; s. Abb. 1(a)) trifft ein monochromatischer Photonenstrahl auf die Probe und regt dort ein Elektron aus dem Valenzband in das Vakuum an. Dieses Elektron wird in einem Elektronenanalysator als Funktion seiner kinetischen Energie (und damit seiner Bindungsenergie im Festkörper) nachgewiesen und man erhält so ein Abbild der besetzten Zustandsdichte des Valenzbandes des untersuchten Festkörpers. Bei der *Röntgenphotoemission* (XPS; s. Abb. 1(b)) liegen die Verhältnisse ähnlich, es werden jedoch Elektronen anstatt aus dem Valenzband aus den atomaren Rumpfniveaus angeregt.

Im Falle eines *Röntgenemissionsexperiments* (XES; s. Abb. 1(c)) wird ein Elektron durch Synchrotronstrahlung aus einem Rumpfniveau in das Vakuum angeregt (Schritt 1). Der dabei entstandene unbesetzte Zustand in der betreffenden Elektronenschale wird durch ein aus dem Valenzband stammendes Elektron wieder aufgefüllt, wobei dieses aus Gründen der Energieerhaltung ein Fluoreszenzphoton mit einer charakteristischen Energie aussendet (Schritt 2). Diese Photonen werden als Funktion ihrer Energie detektiert. Da wie aus Abb. 1(c) leicht zu ersehen ein Rumpf-



**Abb. 1:** Schematische Übersicht der wichtigsten an Synchrotronstrahlungsquellen verwendeten elektronenspektroskopischen Verfahren und deren Abkürzungen: (a) Valenzband-Photoemission (VB-PES), (b) Röntgenphotoemission (XPS), (c) Röntgenemission (XES), (d) Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS bzw. XAS). Einfallende Synchrotronstrahlung ist als gestrichelte rote Linie dargestellt, während emittierte Fluoreszenzstrahlung als gestrichelte grüne Linie wiedergegeben ist.

zustand an diesem Prozess beteiligt ist (im Ggs. zur VB-PES in Abb. 1(a)) erhält man ein *elementspezifisches* Abbild des Beitrages der jeweiligen atomaren Spezies zur *besetzten* Zustandsdichte des Valenzbandes.

Die *Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie* (NEXAFS) liefert in komplementärer Weise hierzu Daten über die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes. Durch monochromatische Synchrotronstrahlung wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes angeregt. Auch hier ist am Anregungsprozess ein Rump fzustand beteiligt, wodurch das durch Variation der Photonenenergie gewonnene Absorptionsspektrum Informationen über den *elementspezifischen* Beitrag zur *unbesetzten* Zustandsdichte beinhaltet.

Einer der wesentlichen Vorteile von Synchrotronstrahlungsquellen gegenüber herkömmlichen Laborlichtquellen (Laser, Plasmalampen, Röntgenröhren etc.) ist neben der über einen sehr weiten Bereich frei wählbaren Wellenlänge (Durchstimbarkeit), der hohen Photonenflussdichte und gleichzeitig niedrigen Strahldivergenz (Brillanz) ihre ebenfalls frei wählbare Polarisation. Hier kann der Nutzer je nach Bedarf zwischen linear und zirkular polarisiertem Licht aussuchen. Für die Untersuchung der elektronischen bzw. magnetischen Struktur von Festkörpern bietet dies einzigartige Vorteile, auf die hier in etwas detaillierterer Weise eingegangen werden soll.

Im Falle von linear polarisierter Synchrotronstrahlung liegt deren Verwendung z. B. wie bereits oben angesprochen bei der Bestimmung des elementspezifischen Charakters der elektronischen Struktur von Festkörpern und insbesondere deren *Anisotropie*. Hier steht also die Untersuchung der *elektronischen Ladungsdichteverteilung* der Probe im Vordergrund. Anhand der Bestimmung ihrer Anisotropie lassen sich u. a. die Ursachen für die entsprechenden Anisotropien in den makroskopischen Eigenschaften des Festkörpers aufspüren. Diese Untersuchungen bilden seit einiger Zeit einen Schwerpunkt der in der Arbeitsgruppe Elektronenspektroskopie des IFP durchgeführten Untersuchungen an Hochtemperatursupraleitern und verwandten Übergangsmetalloxiden [1].

Neu hinzugekommen ist nun die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern unter Verwendung von zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung. Hier wird der Spin (d. h. der Eigendrehimpuls) der in diesem Fall zirkular polarisierten Photonen ausgenutzt, um die elementspezifischen magnetischen Eigenschaften von Festkörpern zu erkunden. Im Vordergrund steht hier nun die Untersuchung der *elektronischen Spindichteverteilung* der Probe. Für diese neuartige magnetische Analysetechnik des Weichröntgen-Zirkulardichroismus (engl. soft X-ray magnetic circular dichroism / SXMCD) wird in Abschnitt 4 mit Messungen am  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ein anschauliches Beispiel aus der aktuellen Forschung vorgestellt.

### 3. Alte Probleme, neue Entwicklungen

Im zweiten Abschnitt wurde bereits auf die wesentlichen Unterschiede zwischen den Bereichen der Hart- und Weichröntgenanalytik in Bezug auf grundlegende Verfahren bzw. deren Anwendungsbereiche eingegangen. Dies setzt sich in verschiedenen Aspekten fort wie zum Beispiel der Oberflächensensitivität von elektronenspektroskopischen Verfahren im VUV-/XUV-Bereich. Was dem Oberflächenphysiker als eine attraktive Eigenschaft erscheint, kann für industrielle Anwendungen ein Problem sein, da eine Kompatibilität der Proben mit den Erfordernissen des für elektronenspektroskopische Untersuchungen notwendigen Ultrahochvakuums nahezu immer zwingend notwendig ist. Ist es hingegen bei der Hartröntgenanalytik möglich, z. B. nahezu beliebig verunreinigte Proben aus der technischen Chemie zu analysieren, so sind hier dem Weichröntgenbereich enge Grenzen gesetzt.

Ein Aspekt, der sich in der Hartröntgenanalytik als auch im Infraroten als sehr nutzbringend erwiesen hat, ist die hohe Durchdringungskraft von Strahlung aus diesen Wellenlängenbereichen. Dies ermöglicht nicht nur eine tiefenaufgelöste und zerstörungsfreie Analytik bis zu einer Nachweistiefe im cm-Bereich (in Abhängigkeit von Probenmaterial und Wellenlänge), sondern bietet auch die Möglichkeit, Proben in definierten Umgebungen wie z. B. hohem Druck, extremen Temperaturen, unter Gas- oder Flüss-

sigkeitseinschluss etc. zu untersuchen. Da hierfür entsprechende Vorrichtungen wie beispielsweise Druckzellen notwendig sind, deren Gefäßwände für die einfallende Synchrotronstrahlung „durchsichtig“ sein müssen, kommen diese Probenumgebungen allein für das Infrarot bzw. den harten Röntgenbereich in Frage.

Andererseits gibt es nicht zuletzt dank der schnell fortschreitenden Entwicklungen auf dem Gebiet der Strahlungsquellen an Synchrotronanlagen (wie z. B. den sog. Undulatoren zur Erzeugung von linear und zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung höchster Brillanz) analog dazu im weichen Röntgenbereich Fortschritte im Bereich der experimentellen Techniken. Vielversprechende Entwicklungen gibt es dort zur Zeit in dem rapide voranschreitenden Sektor der lateral hochaufgelösten Spektroskopien. Hier muss man prinzipiell zwischen zwei Verfahren unterscheiden:

- *rasternde Verfahren* mit mikrofokussiertem monochromatischem Photonenstrahl wie das Rastertransmissionsröntgenmikroskop (scanning transmission X-ray microscope, STXM) [2, 3]. Hier wird mit einem, mit Hilfe einer Fresnelschen Zonenplatte Synchrotronstrahlung mikrofokussiert und monochromatisiert. Mit diesem mikrofokussierten Strahl wird dann die zu untersuchende Probe abgerastert. Die beste derzeit erreichte laterale Auflösung liegt bei ca. 40 nm.
- *abbildende Verfahren* wie das Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM). Bei dieser

Technik wird die Probe mit einem mäßig fokussierten monochromatischen Photonenstrahl ( $\leq 1$  mm Durchmesser) beleuchtet und die Verteilungsdichte der aus der Probenoberfläche herausgelösten Photoelektronen mit einer Elektronenoptik vergrößert abgebildet und sichtbar gemacht [4]. Hier liegt die höchste laterale Auflösung derzeit bei ca. 20 nm.

In Abschnitt 5 werden das PEEM und mit diesem Instrument gewonnene Ergebnisse anhand von Beispielen aus jüngster Zeit vorgestellt.

#### 4. Ein Beispiel: elektronische und magnetische Struktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Magnetit)

In Abb. 2 ist das Funktionsprinzip des Röntgenzirkulardichroismus (SXMCD) schematisch wiedergegeben. Monochromatische links- oder rechtshändig zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung trifft auf eine Probe und regt dort Elektronen aus atomaren Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände des Leitungsbandes oberhalb der Fermi-Energie  $E_F$  an. Die Schwellenenergie, bei der dieser Vorgang einsetzt, ist charakteristisch für das betreffende Element. In einer vereinfachten Darstellung wie in Abb. 2 bedeutet dies, dass im Falle einer ferromagnetischen Probe wie z. B. Fe bei einer Photonenenergie von ca. 707 eV ein spinpolarisiertes Elektron aus dem Fe2p-Rumpfniveaus emittiert wird. Ist die Magnetisierung der Probe parallel zum Spin des einfallenden Photons, so wird

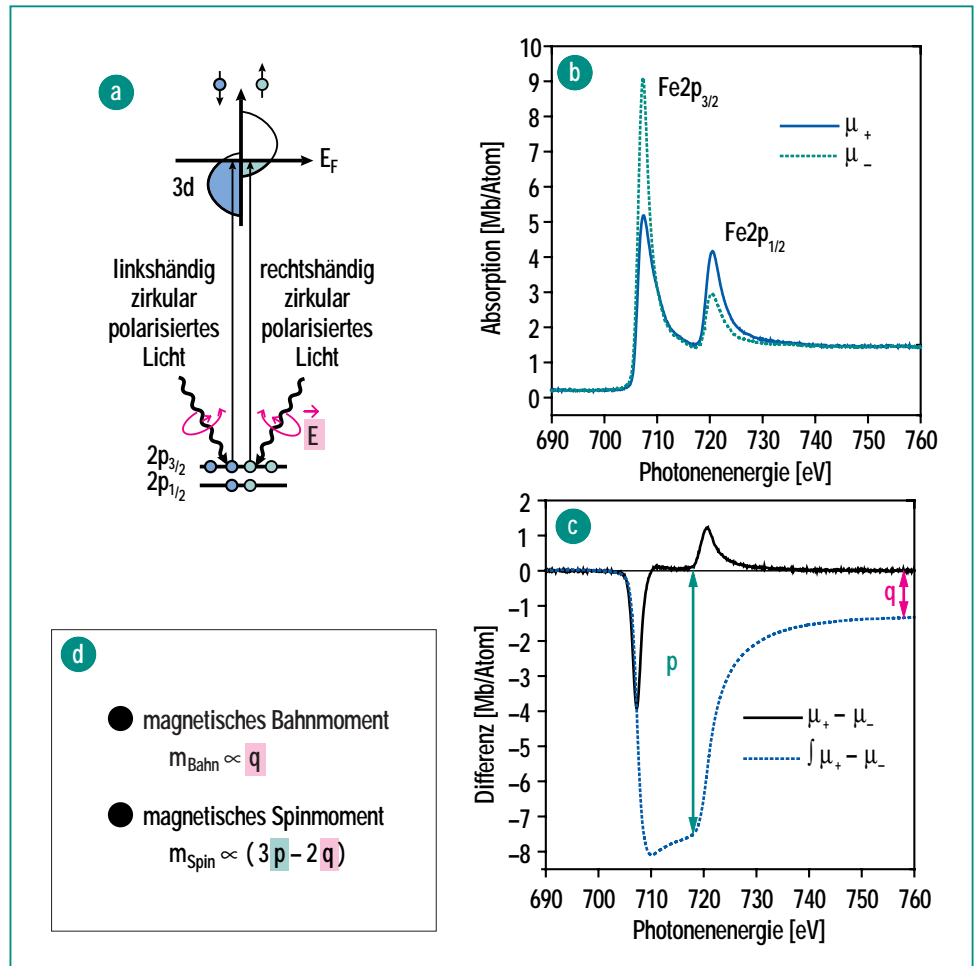
dieses spinpolarisierte Rumpfelektron in unbesetzte Fe3d-Majoritätsspinzustände des Valenzbandes (in Abb. 2(a) blau dargestellt) angeregt (Elektronen, deren Spin parallel bzw. antiparallel zur Richtung des von außen angelegten Magnetfeldes orientiert ist werden als Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger bezeichnet). Kehrt man hingegen das Vorzeichen der Magnetisierung der Probe oder den Spin des Photons um, so ändert sich ebenfalls das Vorzeichen der Spinpolarisation des angeregten Fe2p-Rumpfelektrons, und man regt direkt in unbesetzte Fe3d-Minoritätsspinzustände an (grün dargestellt). Man erhält somit zwei „dichroische“ (griechisch: zwei Farben) Fe2p-Absorptionsspektren mit unterschiedlicher Absorptionsstärke ( $\mu_+$  und  $\mu_-$ , s. Abb. 2(b)), deren Differenz in erster Näherung die unterschiedliche elektronische Spinzustandsdichte der unbesetzten Minoritäts- bzw. Majoritätszustände des Leitungsbandes eines Ferromagneten nahe  $E_F$  (dank der charakteristischen Anregungsenergie) elementspezifischer Weise wiedergibt ( $\mu_+ - \mu_-$ , s. Abb. 2(c)). Zusätzlich lassen sich noch anhand von sog. „Summenregeln“ [5, 6] (s. Abb. 2(d)) aus dem integrierten Differenzspektrum das magnetische Spin- bzw. Bahnmoment der betreffenden atomaren Spezies ableiten. Dies stellt gegenüber der herkömmlichen magnetischen Laboranalytik einen wesentlichen Fortschritt dar, da man nun in der Lage ist, bei mehrkomponentigen magnetischen Materialien die Beiträge der einzelnen chemischen Elemente jeweils getrennt (so z. B.

als Funktion des äußeren Magnetfeldes, der Proben temperatur, des Drucks etc.) zu untersuchen. Das bislang aufgrund seiner geringen Größe schwierig zu bestimmende magnetische Bahnmoment der Valenzbandelektronen hat sich dabei aufgrund seiner großen Bedeutung bei der magnetischen Anisotropie von insbesondere mehrkomponentigen metallischen Dünnschichtsystemen als zentraler physikalischer Parameter erwiesen [7].

Nun zu einem konkreten Beispiel aus dem Bereich der Übergangsmetalloxide. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist das älteste und zugleich bekannteste magnetische Mineral und spielt bis heute auf dem Gebiet des Festkörpermagnetismus aufgrund seiner Komplexität und der Vielzahl seiner physikalischen Phänomene eine wichtige Rolle [8]. Insbesondere in der Dünnschichttechnologie eröffnet sich zur Zeit den Übergangsmetalloxiden in Analogie zu der bereits zu einem früheren Zeitpunkt angelaufenen Entwicklung bei den rein metallischen Multilagensystemen [9] eine vielversprechende Zukunft [10]. In Abb. 3 (a) ist die Kristallstruktur von Magnetit dargestellt. Geht man von einer rein ionischen Betrachtungsweise aus, so lässt sich Magnetit als  $\text{Fe}^{3+}_A[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_B\text{O}^{2-}_4$  darstellen. Diese Strukturformel deutet bereits an, dass die eine Hälfte der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ein Achtel der verfügbaren tetraedrischen A-Gitterplätze belegt (kurz  $\text{Fe}^{3+}_T$ , vierfache Koordination mit O-Liganden), während die verbleibenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mitsamt derselben Anzahl an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen die oktaedrischen B-Gitterplätze belegen (kurz

$\text{Fe}^{3+}_O$  bzw.  $\text{Fe}^{2+}_O$ , sechsfache Koordination mit O-Liganden). Im konkreten Fall des Magnetits er-

gibt sich das makroskopische magnetische Moment aus den lokalen magnetischen Momenten



**Abb. 2:** (a) Schematische Darstellung der Funktionsweise des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus anhand der 2p-Absorptionskante eines ferromagnetischen 3d-Übergangsmetalls wie z. B. Fe, Ni oder Co. Der mit Elektronen besetzte Anteil der Majoritäts- bzw. Minoritätsspinzustände des Valenzbandes ist im oberen Bildteil in blauer bzw. grüner Farbe dargestellt. (b) Ein Beispiel für ein dichroisches Absorptionsspektrum anhand der Fe2p-Absorptionskante für metallisches Fe. Die mit  $\text{Fe}2p_{3/2}$  bzw.  $\text{Fe}2p_{1/2}$  beschrifteten Absorptionslinien ergeben sich aus der Anregung von Elektronen aus dem Spin-Bahn-aufgespaltenen Fe2p-Rumpfniveau in unbesetzte 3d-Zustände des Valenzbandes. Im Falle der  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Linie gibt das in blauer bzw. grüner Farbe dargestellte Spektrum ( $\mu_+$  bzw.  $\mu_-$ ) Anregungen in unbesetzte Majoritäts- bzw. Minoritätsspinzustände des Valenzbandes wieder. (c) Aus den in (b) gezeigten dichroischen Spektren berechnetes Differenzspektrum ( $\mu_+ - \mu_-$ ) und dessen Integral ( $\int \mu_+ - \mu_-$ ). Die aus dem Integral des Differenzspektrums gewonnenen Parameter  $p$  bzw.  $q$  ergeben gemäß den in (d) gezeigten Formeln den Spin- bzw. Bahnanteil zum magnetischen Gesamtmoment des betreffenden Atoms.

der Fe-Ionen in den magnetischen Untergittern der A- bzw. B-Gitterplätze. Diese beiden magnetischen Untergitter sind in sich ferromagnetisch, jedoch untereinander antiferromagnetisch gekoppelt, wodurch sich ein gesamtes magnetisches Moment von  $\sim 4\mu_B$  pro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Formeleinheit ergibt. Letztendlich entspricht dies dem magnetischen Moment  $g\mu_B S$  (mit  $S = 2$ ) der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf den oktaedrischen B-Gitterplätzen, da sich die Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den A- bzw. B-Git-

terplätzen gegenseitig aufheben.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist daher ein Ferrimagnet und hat eine magnetische Ordnungstemperatur von 858 K. Das Überwiegen eines von zwei antiferromagnetisch gekoppelten ferromagnetischen Untergittern wird i. A. als Ferrimagnetismus bezeichnet.

In Abb. 3(b) sind die dichroischen Fe2p-Spektren ( $\mu_+$  und  $\mu_-$ ) eines epitaktisch aufgewachsenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Films dargestellt, während in Abb. 3(d) das entsprechende Differenzspektrum ( $\mu_+ - \mu_-$ ) wie-

dergegeben ist. Die dichroischen Fe2p-Spektren entsprechen von ihrer spektralen Form her den Erwartungen eines aus  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen zusammengesetzten gemischtvalenten Systems; jedoch macht die Überlagerung der Spektren der jeweils einzelnen Fe-Valenzen auf verschiedenen Gitterplätzen eine Auswertung dieser experimentellen Spektren schwierig. An dieser Stelle kommt zusätzlich zu dem oben bereits angesprochenen magnetischen Informationsgehalt des SXMCD

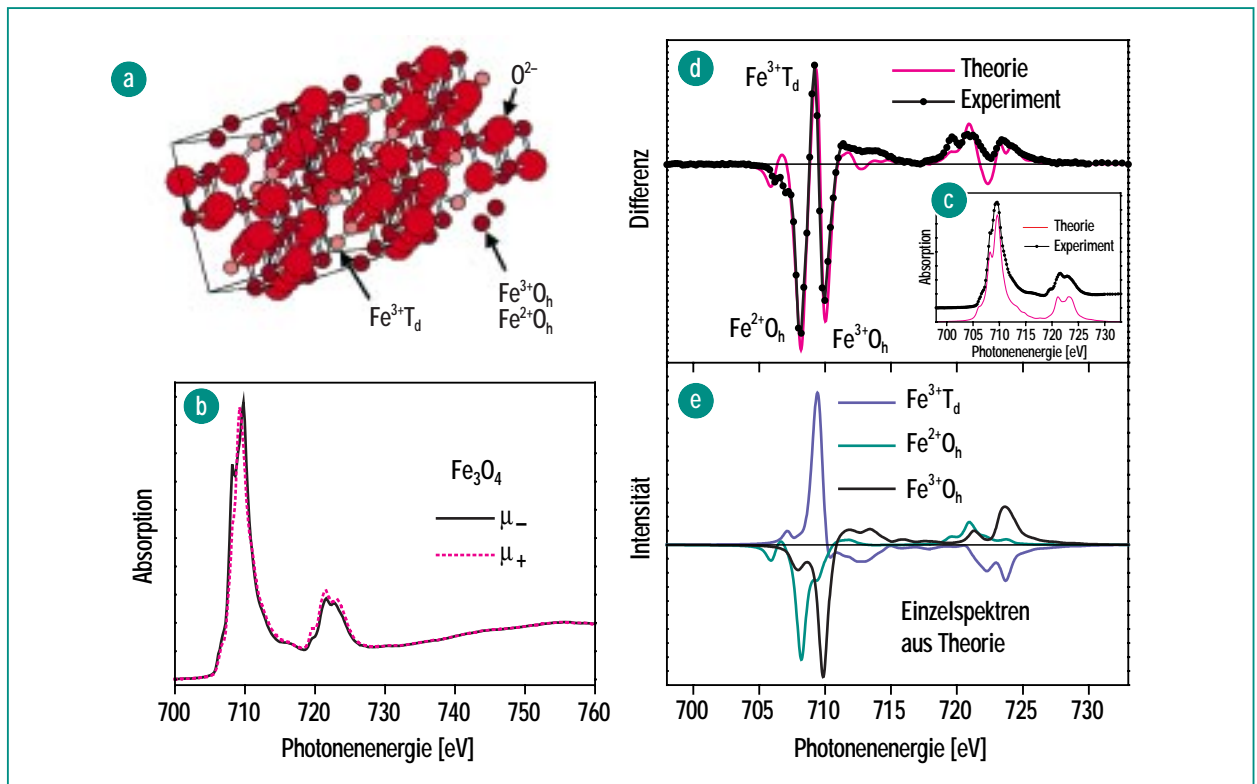


Abb. 3: (a) Kristallstruktur von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (b) Dichroische Fe2p-Absorptionsspektren des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Das in roter bzw. schwarzer Farbe dargestellte Spektrum gibt Anregungen in unbesetzte Fe3d-Majoritäts- bzw. Minoritätsspinzustände wieder. (c) Vergleich zwischen experimentellem und berechnetem Fe2p-Absorptionsspektrum. (d) Vergleich zwischen experimentellem Fe2p-Differenzspektrum ( $\mu_+ - \mu_-$  aus Daten in Abb. 3(b)) und berechnetem Differenzspektrum. Die Hauptlinien im Differenzspektrum zwischen 700 und 715 eV können wie dargestellt den drei verschiedenen Arten von Fe-Ionen auf den oktaedrischen ( $\text{O}_h$ ) bzw. tetraedrischen ( $\text{T}_d$ ) Gitterplätzen zugeordnet werden. In (e) sind die den einzelnen Fe-Ionen im Magnetit entsprechenden theoretischen Einzelspektren gezeigt, die als Summe das in (d) gezeigte theoretische Differenzspektrum ergeben.

noch die reiche Struktur des Differenzspektrums zum Tragen. So lassen sich die einzelnen Hauptstrukturen im Differenzspektrum zwischen 700 und 715 eV den einzelnen  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den tetraedrischen *A*- bzw. oktaedrischen *B*-Gitterplätzen zuordnen (s. deren Zuordnung in Abb. 3(d)). Das unterschiedliche Vorzeichen dieser Strukturen spiegelt dabei interessanterweise die antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente der Fe-Ionen in den *A*- und *B*-Untergittern wieder. Die Auswertung des integrierten Differenzspektrums gemäß den SXMCD-Summenregeln (s. Abb. 2(c), (d)) ergibt für die hier betrachteten Fe-Valenzen ein wie erwartet niedriges Verhältnis zwischen dem Bahnmoment- und Spin-Anteil des magnetischen Momentes der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen von 0.04.

Die physikalische Aussagekraft der hier vorgestellten experimentellen Synchrotrontechniken wird durch parallel dazu durchgeführte Rechnungen wesentlich erhöht. Dies soll hier wiederum am Beispiel des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gezeigt werden. In Abb. 3(c) ist als eingefügtes Nebenbild das mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung gemessene Fe2p-NEXAFS-Spektrum zusammen mit dem entsprechenden berechneten Spektrum [11] wiedergegeben. Die Rechnungen basieren auf einem atomaren Modell unter Einbezug der durch die O-Liganden hervorgehobenen Kristallfelder mit den entsprechenden Symmetrien, welche die betrachteten Fe-Ionen jeweils umgeben [12]. Da im Falle des Magnetits drei unterschiedliche Arten von Fe-Atomen vorliegen (die bereits diskutierten

$\text{Fe}^{3+}T_d$ ,  $\text{Fe}^{3+}O_h$  sowie  $\text{Fe}^{2+}O_h$ ), wurden für jede einzelne Fe-Spezies die jeweiligen atomaren Übergänge im tetraedrischen bzw. oktaedrischen Kristallfeld der Liganden berechnet. Das Gesamtspektrum ergibt dann als gewichtete Summe dieser Einzelspektren.

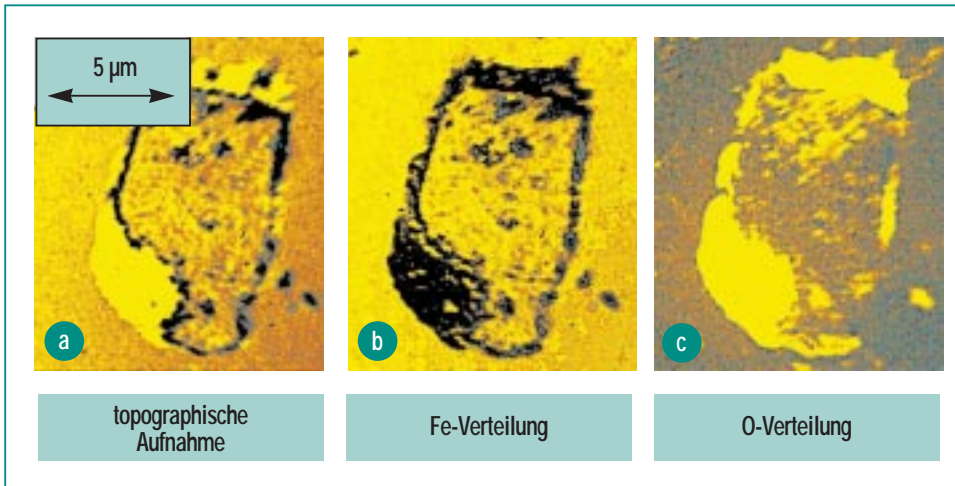
Mit dem o. g. Modell lassen sich natürlich auch die dichroischen Spektren und das sich daraus ergebende Differenzspektrum eines Systems berechnen und damit nach Abgleich mit dem Experiment entsprechende Aussagen über die mikroskopischen magnetischen Eigenschaften des betrachteten Festkörpers machen. In Abb. 3(d) ist zum Vergleich zusammen mit den experimentellen Daten das berechnete Differenzspektrum dargestellt, während in Abb. 3(e) die berechneten Spektren für die einzelnen Arten von Fe-Ionen wiedergegeben sind. Diese ergeben als Summe das in Abb. 3(d) gezeigte Simulationsspektrum. Die Anpassung der Gesamtheit der berechneten Spektren an die experimentellen Daten ermöglicht dabei aufgrund der feineren Strukturen des Differenzspektrums in komplexen gemischtvalenten Systemen wie Magnetit eine präzisere Bestimmung der wesentlichen elektronischen Strukturparameter. Wie aus Abb. 3(c) bzw. (d) zu ersehen, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Aus dieser Art von Modellrechnungen lassen sich dann im Falle von neuen Substanzen mit bislang unbekannter elektronischer bzw. magnetischer Struktur essentielle Parameter wie z. B. Kristallfeldsymmetrie, Stärke

der Kristallfelder, Koordinationen, Spin-Grundzustände, Hybridisierungsstärken etc. ableiten.

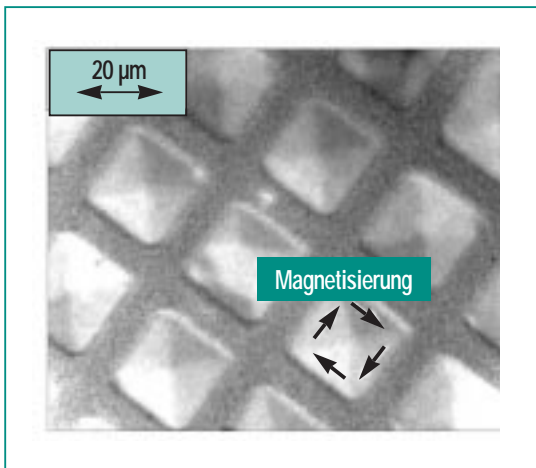
## 5. Lateral hochaufgelöste chemische und magnetische Kartographie mit dem Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM)

Wie schon in Abschnitt 3 angedeutet, besteht einer der aktuellen Entwicklungsbereiche im Bereich der Weichröntgenanalytik aus der lateral höchst aufgelösten Spektroskopie, u. a. unter Verwendung von Photoemissions-Elektronenmikroskopen (PEEM). Aufgrund einer Kooperation zwischen dem IFP, der Focus GmbH (als Hersteller von PEEM-Instrumenten) und dem Institut für Physik der Universität Mainz wird in ca. eineinhalb Jahren auch das FZK an der Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA über eine solche Apparatur verfügen.

Die Leistungsfähigkeit eines solchen PEEMs soll hier anhand von zwei Beispielen gezeigt werden. Zunächst eine Anwendung zur „chemischen Kartographie“ [4]: In Abb. 4(a) ist die PEEM-Aufnahme eines Defekts in einer auf einem MgO-Substrat aufgewachsenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht wiedergegeben. Wie in Abschnitt 3 bereits beschrieben, kommt eine solche Aufnahme zustande, indem die Verteilung der durch die Beleuchtung der Probe mit monochromatischer Synchrotronstrahlung aus der Probenoberfläche ausgelösten Photoelektronen mittels einer Elektronenoptik vergrößert und anschließend visualisiert wird.



**Abb. 4:** PEEM-Aufnahmen eines Defekts in einer auf MgO aufgewachsenen dünnen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht. (a) Mit einer unspezifischen Photonenenergie aufgenommenes Bild mit lediglich topographischem Charakter. (b) Mit der der Fe2p-Absorptionskante entsprechenden Photonenenergie aufgenommenes Bild; die Helligkeitsstufen geben die Verteilungsdichte der Fe-Ionen an der Oberfläche wieder. (c) Mit der der O1s-Absorptionskante entsprechenden Photonenenergie aufgenommenes Bild; die Helligkeitsstufen geben die Verteilungsdichte der O-Ionen innerhalb der MgO-Oberfläche wieder.



**Abb. 5:** PEEM-Aufnahme der Oberfläche eines mit Quadraten aus Permalloy-Legierung (80% Ni, 20% Fe; 20 µm Kantenlänge) bedampften Si-Substrats. Die Graustufen in der mit der der Fe2p-Kante entsprechenden Photonenenergie belichteten Aufnahme zeigen die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen ferromagnetischen Domänen innerhalb der Permalloy-Quadrate relativ zur Einfallsrichtung der monochromatischen Synchrotronstrahlung.

Abb. 4(a) wurde mit einer willkürlich gewählten Photonenenergie aufgenommen, die keiner der Absorptionslinien der in der Probe vorhandenen chemischen Elemente entspricht. Die Aufnahme liefert damit lediglich eine „topographische“ Aufnahme der Probenoberfläche. Nimmt man nun ein Bild mit der der Fe2p-Absorptionskante entsprechenden Photonenenergie auf, so geben die Helligkeitsstufen in Abb. 4(b) nun die Verteilungsdichte der Fe-Ionen auf der Probenoberfläche wieder. Schaltet man hingegen auf die für die O1s-Absorptionskante spezifische Photonenenergie um, so geben die Helligkeitsstufen in Abb. 4(c) nun die Verteilungsdichte der O-Ionen auf der Probenoberfläche wieder. Interessanterweise kann man dabei aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien auch zwischen dem Sauerstoff im

MgO bzw. im Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unterscheiden, so dass Abb. 4(c) in höchst selektiver Weise die Verteilung des Sauerstoffs im MgO wiedergibt. An diesem Beispiel einer geschädigten Magnetitschicht erkennt man also anhand dieser elementspezifischen Aufnahmen, wie die Oberfläche an unterschiedlichen Ort auf der Probe chemisch beschaffen ist.

Als zweites Beispiel noch ein Resultat aus der „magnetischen Kartographie“ [4], wobei ähnlich wie im Falle des Röntgenzirkulardichroismus die Wechselwirkung der zirkular polarisierten Synchrotronstrahlung mit den atomaren magnetischen Momenten genutzt wird, um die elementspezifischen magnetischen Eigenschaften einer Probe zu untersuchen. In Abb. 5 ist die Oberfläche eines mit Quadraten aus Permalloy-Legierung (80% Ni, 20% Fe; 20 µm Kantenlänge) bedampften Si-Substrats wiedergegeben. Die Graustufen in der mit der der Fe2p-Kante entsprechenden Photonenenergie belichteten Aufnahme zeigen in diesem Falle die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen ferromagnetischen Domänen innerhalb der Permalloy-Quadrate relativ zur Einfallsrichtung der monochromatischen Synchrotronstrahlung. Wie aus Abb. 5 leicht zu ersehen ist, setzen sich die meisten Quadrate aus vier dreiecksförmigen Domänen mit unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen zusammen; an einem Quadrat ist dies anhand von Pfeilen nochmals graphisch deutlich gemacht. Die Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen der einzelnen Domänen entspricht der energetisch günstig-



sten Konfiguration einer geschlossenen Flusschleife, bei der energetisch ungünstige magnetische Streufelder minimiert werden. Die geometrische Form und Anordnung der Domänen selbst stellt ebenfalls die einfachste und energetisch günstigste Konfiguration dar. Bezüglich der Anwendung dieser „magnetischen Kartographie“ eröffnet sich im Bereich des Oberflächenmagnetismus insbesondere auf dem Hintergrund der Anwendung bei magnetischen Speichermaterialien ein weites Feld [7].

Es bleibt zu ergänzen, dass im Gegensatz zu rasternden Verfahren die hier gezeigten Aufnahmen jeweils als Gesamtbild mit einer „Belichtungszeit“ von weniger als einer Minute aufgenommen wurden. Dies eröffnet die Möglichkeit, dynamische Prozesse auf Festkörperoberflächen zeitaufgelöst zu analysieren.

## 6. Ausblick: Spektroskopie an der Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA bei ANKA – Chancen und Möglichkeiten

Die hier vorgestellten analytischen Möglichkeiten zeigen einen kleinen Ausschnitt dessen, was in Bezug auf Festkörperanalytik an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA und insbesondere an der dort im Lauf der nächsten eineinhalb Jahre entstehenden Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA möglich sein wird.

Der Aufbau von WERA ist in stark idealisierter Form in Abb. 6 gezeigt. WERA besteht (i) aus dem eigentlichen „Strahlrohr“, d. h. der Strahlführungs- und Aufbereitungsoptik einschließlich des Monochromators, sowie (ii) aus drei verschiedenen, miteinander ge-

koppelten Analysekammern mit samt Detektoren, die durch das Strahlrohr den jeweiligen Erfordernissen optimal angepasst mit Strahlung versorgt werden. Die wesentlichen Parameter von WERA sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Zur Nutzung des vollen Potentials von WERA ist ein ganzes Spektrum von experimentellen Untersuchungsmethoden vorgesehen, einschließlich der jeweils davon abgeleiteten lateral aufgelösten („ $\mu$ “) Verfahren:

- Photoemissions-Spektroskopie (PES,  $\mu$ -PES, resonante PES)
- Auger-Elektronenspektroskopie (AES,  $\mu$ -AES)
- Photoemissionselektronen-Mikroskopie („Spektromikroskopie“, d. h. abbildendes Verfahren mit chemischem oder ma-

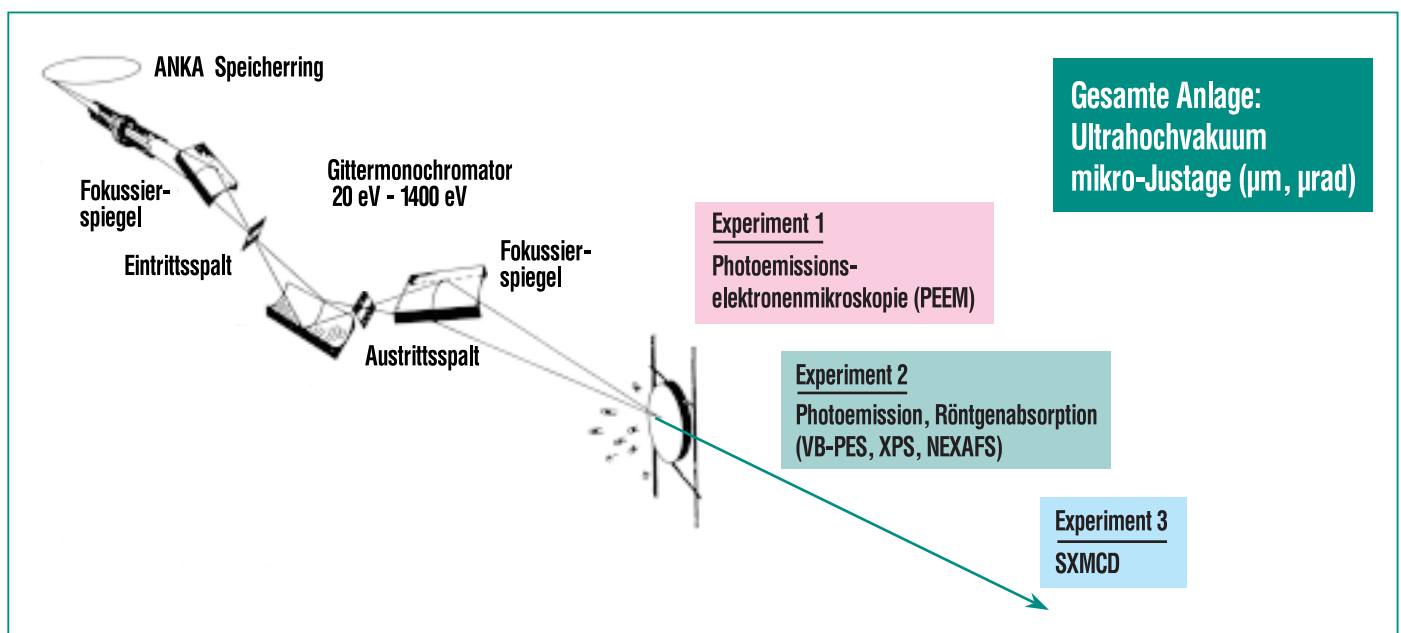


Abb. 6: Stark idealisierte Darstellung des Aufbaus der Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA.

<b>Photonenenergiebereich:</b>	$h\nu = 20 - 1400 \text{ eV}$
<b>Energieauflösung <math>E/\Delta E</math>:</b>	$\geq 2000$ bei $h\nu = 1200 \text{ eV}$ $\geq 5000$ bei $h\nu = 400 \text{ eV}$ $\geq 5000$ bei $h\nu = 200 \text{ eV}$ $\geq 5000$ bei $h\nu = 90 \text{ eV}$
<b>Photonenfluss:</b>	$\geq 8 \times 10^{11}$ Photonen / s bei $h\nu = 400 \text{ eV}$ , Energieauflösung 1000
<b>Linearer Polarisationsgrad:</b>	$\geq 97\%$ bei $h\nu = 707 \text{ eV}$ (Fe 2p-Absorptionskante)
<b>Zirkularer Polarisationsgrad:</b>	$> 65\%$ bei $h\nu = 707 \text{ eV}$ (Fe 2p-Absorptionskante)
<b>Lichtfleck am Ort der Probe:</b>	$< 0.5 \times 0.25 \text{ mm}^2$ (hor. $\times$ vert.)

**Tab. 1: Funktionale Parameter der Weichröntgen-Analytik-Anlage WERA.**

gnetischem Kontrast mit hoher lateraler Auflösung)

- Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (NEXAFS,  $\mu$ -NEXAFS)
- Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (SXMCD,  $\mu$ -SXMCD)

Zum Abschluss dieses Beitrages sollte noch vermerkt werden, dass WERA als analytisches Instrument, wie auch die übrigen Experimentiereinrichtungen und Strahlrohre an ANKA, allen interessierten Nutzern am FZK zur Verfügung steht.

## Literatur

- [1] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, M. Knupfer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994); M. Merz, N. Nücker, P. Schweiss, S. Schuppler, C. T. Chen, V. Chakarian, J. Freeland, Y. U. Idzerda, M. Kläser, G. Müller-Vogt, Th. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5192 (1998)
- [2] H. Ade, A. P. Smith, H. Zhang, G. R. Zhuang, J. Kirz, E. Rightor, A. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **84**, 53 (1997)
- [3] H. Ade, X. Zhang, S. Cameron, C. Costello, J. Kirz, S. Williams, *Science* **258**, 972 (1992)
- [4] W. Swiech, G. H. Fecher, Ch. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Frömter, J. Kirschner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **84**, 171 (1997)
- C.M. Schneider, R. Frömter, Ch. Ziethen, W. Swiech, N. B. Brookes, G. Schönhense, J. Kirschner, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **475**, 381 (1997)
- [5] B. T. Thole, R. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992)
- [6] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993)
- [7] J. Stöhr, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 470 (1999)
- [8] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven* (1959)
- [9] J. B. Kortright, D. D. Awschalom, J. Stöhr, S. D. Bader, Y. U. Idzerda, S. S. P. Parkin, Ivan K. Schuller, H.-C. Siegmann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **207**, 7 (1999)
- [10] *Epitaxial Oxide Thin Films and Heterostructures, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 341* (1994)
- [11] E. Pellegrin, *Unveröffentlichter Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe* (1999)
- [12] F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **67**, 529 (1994)