

# 1 Einleitung

Röntgenemissionsspektroskopie hat in den letzten Jahren erheblich an Attraktivität gewonnen. Dabei wurde insbesondere von der 'Element-Selektivität' Gebrauch gemacht. So konnte bei - auf Festkörperoberflächen adsorbierten - Molekülen zwischen den Valenzzuständen der einzelnen Elemente des Moleküls und des Substrates unterschieden werden [NBW95]. Im allgemeinen werden in der Röntgenemissionsspektroskopie an Festkörpern die Volumeneigenschaften untersucht. Außerdem sind jedoch auch die Oberflächeneigenschaften von besonderem Interesse. Da die Oberfläche die Grenze zum Vakuum darstellt, spielt sie bei katalytischen und magnetischen Werkstoffen eine wichtige Rolle. Jedoch gerade die Oberfläche von (chemisch) reinen Festkörpern war bisher der Röntgenemissionsspektroskopie nicht zugänglich. Anders sieht es in der Photoemission aus. Mit Photoemission können sowohl Volumen- als auch Oberflächeneigenschaften gemessen werden. Eine Unterscheidung gelingt jedoch nur indirekt, durch das Aufbringen von Adsorbaten oder durch das Aufdampfen von dünnen Schichten.

Bei der Lösung genau dieses Problems - der separaten Messung der elektronischen Struktur der sauberen (unbedeckten) Oberfläche - sind wir in dieser Arbeit ein gutes Stück voran gekommen. Wir haben mit elektronenangeregter Röntgenemissionsspektroskopie im Grenzbereich kleiner Primärelektronenenergien die Oberfläche von drei Lanthanidmetallen erfolgreich untersucht. Damit haben wir die Grundlagen geschaffen, um die Oberflächenzustandsdichte von Metallen zu messen.

Die Attraktivität magneto-optischer Methoden zur Untersuchung des Magnetismus in Festkörpern ist ungebrochen. Dabei waren die Lanthanid-Chalkogen-Verbindungen aufgrund ihrer speziellen magnetischen Eigenschaften Gegenstand vieler Experimente. Der Übergang von lokalisierten f-Elektronen in unbesetzte d-Zustände des Valenzbandes spielte dabei eine große Rolle. Kürzlich wurden magneto-optische Signale in Lanthan-Chalkogen-Verbindungen auch  $d \rightarrow f$ -Übergängen zugeordnet [PSH97]. Dabei stellte sich jedoch die Frage, ob wirklich die 4f-Niveaus an den beobachteten Übergängen beteiligt sind. Deswegen haben wir mit inverser Photoemission die unbesetzten f-Zustände direkt gemessen.

Generell sind die Auswirkungen der chemischen Bindung der Lanthan- mit den Chalkogenatomen auf die lokalisierten 4f-Rumpfniveaus vom Lanthan bis heute ungeklärt; sie sollen im Vergleich zu Lanthanmetall untersucht werden. Durch die Oberflächenempfindlichkeit der inversen Photoemission kann zusätzlich die Oberflächen-Rumpfniveaushiftung in den Lanthan-Chalkogeniden untersucht werden.

Die Arbeit enthält folgende Schwerpunkte:

Nach kurzer Darstellung der Methoden Photoemission und inverse Photoemission werden in Kapitel 2 die grundlegenden Eigenschaften von elektronenangeregter Röntgenemissionsspektroskopie erläutert. Da diese Spektroskopie bisher noch nicht für Oberflächenmessungen verwendet wurde, gehen wir hierbei auf Oberflächenempfindlichkeit bei der Locherzeugung

durch Elektronenstoß ein. Auch die spektroskopische Trennung der Oberflächen- von der Volumenemission wird detailliert erklärt.

Die Elektronenkanone unseres Spektrometers wurde bisher nur bei niedrigen Energien für inverse Photoemission verwendet. Da sie in dieser Arbeit für die Locherzeugung auch bei höheren Elektronenenergien benötigt wird, werden ihre Eigenschaften für alle verwendeten Energien charakterisiert. Die Eichung des Detektor-Systems wird ebenfalls in Kapitel 3 ausführlich diskutiert. Da im Gegensatz zur inversen Photoemission - wo meist nur schmale Zustände beobachtet werden - in der Röntgenemission breite Zustandsdichten gemessen werden, ist die Normierung des Detektors auf konstante Empfindlichkeit von größter Wichtigkeit.

An den Röntgenemissionsspektren von Lanthan wird in Kapitel 4.1 die Trennung der Oberflächen- von der Volumenzustandsdichte genau aufgezeigt. Sie werden mit theoretischen Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten verglichen. In Kapitel 4.3 wird an Samarium der Einfluß der sogenannten Satellitenemission auf Röntgenemissionsspektren diskutiert und ein Modell zur Entstehung zusätzlicher Untergrundstrahlung entwickelt.

In Kapitel 5 werden Photoemissions- und inverse Photoemissionsmessungen an Lanthan-Chalkogeniden vorgestellt. Ein Modell zur Erklärung der Rumpfniveau-Bindungsenergien in Lanthanid-Chalkogeniden wird entwickelt, das die Beobachtungen im Vergleich zu den Rumpfniveaus der reinen Lanthanidmetalle erklärt. Ein Vergleich mit MOKE-Messungen zeigt, daß die (oben erwähnte) Zuordnung aus [PSH97] nicht zutrifft. Zum Abschluß werden Röntgenemissionsmessungen von reinem Lanthanmetall denen von Lanthan-Chalkogeniden gegenübergestellt.