

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die besetzte und unbesetzte elektronische Struktur im Volumen und an der Oberfläche von Lanthanidmaterialien mit Photoemission, inverser Photoemission und Röntgenemission untersucht.

Wir haben erstmals elektronenangeregte Röntgenemission zur Bestimmung der elektronischen Struktur an der Oberfläche eingesetzt. Wir konnten den Nachweis führen, daß durch Reduzierung der Primärelektronenenergie die Oberflächenempfindlichkeit stark erhöht wird (bis auf 25 %). Unter der Verwendung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung konnte die s-d-artige besetzte Zustandsdichte separat für Oberflächen- und Volumenatome der Metalle La, Lu und Sm experimentell bestimmt werden. Da die Dipol-Übergangswahrscheinlichkeiten die gemessene partielle Zustandsdichte verändern, haben wir die Übergangs-Matrixelemente (in atomarer Näherung) berechnet (Anh. D), wonach Röntgenemission aus s-artigen Zuständen des Valenzbandes eine dreifach höhere Wahrscheinlichkeit hat das $5p_{3/2}$ -Loch zu füllen, als aus d-artigen Zuständen. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses zeigte die Volumenzustandsdichte eine gute Übereinstimmung mit der Theorie [Dan98]. Für die Zukunft wäre eine theoretische Oberflächenzustandsdichte für den Vergleich mit dem Experiment wünschenswert.

Die Breite der besetzten partiellen Zustandsdichte nimmt als Folge der bekannten Lanthaniden-Kontraktion [DaT72] von Lanthan zu Lutetium kontinuierlich zu. Dies fanden wir experimentell bestätigt, wobei die Valenzband-Unterkante von La über Sm zu Lu jeweils um ~ 1 eV zu tieferer Bindungsenergie verschiebt. Wir finden ferner, daß die Zustandsdichte des Valenzbandes an der Oberfläche ist nur etwa $\frac{2}{3}$ so breit ist wie im Volumen (La und Lu) - in Samarium jedoch nur etwa $\frac{1}{2}$ so breit, wegen des bekannten Oberflächen-Valenzübergangs [WeC79].

Der aus PE-Messungen bekannte d_{z^2} -artige Oberflächenzustand konnte in den XE-Spektren nicht beobachtet werden. Dies hat zwei Gründe: die Berechnung der Übergangs-Matrixelemente für O_3 -XE aus d_{z^2} -Zuständen ergab eine sehr kleine Wahrscheinlichkeit ($\frac{1}{15}$) zur Röntgenemission im Vergleich zu XE aus s-artigen Zuständen. Außerdem sagt ein Modell über die Streuung von Valenzbandelektronen an Rumpfniveaulöchern in Metallen eine Singularität in XE nahe der Fermikante voraus ([MND69], siehe Anh. F). Die Art dieser Singularität ist vom Drehimpulscharakter des beteiligten Valenzbandelektrons abhängig, wobei in O_3 -XE d-artige Emissionen an der Fermikante unterdrückt und s-artige verstärkt werden. Da der Oberflächenzustand in Lanthan und Lutetium d_{z^2} -artig ist und direkt an der Fermikante liegt, werden Röntgenemissionen aus ihm also stark reduziert; der Oberflächenzustand kann daher nicht im XE-Spektrum der Oberflächenzustandsdichte erscheinen.

Röntgenemissionen von sogenannten 'Shake-up'-Satelliten wurden im Spektrum von Samariummetall beobachtet. Sie entstehen durch doppelt ionisierte XE-Anfangszustände und konnten anhand der energetischen Position und aufgrund der Abnahme an spektraler Intensität bei kleiner werdender Primärelektronenenergie identifiziert werden.

Die 5p-Löcher im Anfangszustand der XE relaxieren im wesentlichen durch Auger-Zerfälle; die Fluoreszenzausbeute ist $< 10^{-4}$. Die dabei emittierten Auger-Elektronen können IPE-Übergänge im Festkörper ausführen und die entstehende IPE-Strahlung taucht im XE-Spektrum auf. Dieser von uns als Auger-IPE-Effekt bezeichnete Prozeß trägt sehr wahrscheinlich zum Untergrund in den XE-Spektren von Samariummetall bei. Hierbei sind vor allem Auger-IPE-Intensitäten zu beachten, bei denen sowohl beim Auger- als auch beim IPE-Übergang 4f-Elektronen beteiligt sind. Die 4f-Zustände führen durch ihre Lokalisierung zu intensivieren und schmalere Beiträge im Untergrund. Der Auger-IPE-Effekt ist aufgrund unserer plausiblen Annahmen sehr wahrscheinlich, jedoch noch nicht experimentell nachgewiesen. Dazu sind in Zukunft direkte Messungen der beteiligten Auger-Übergänge und eine quantitative Berechnung der dadurch möglichen IPE-Übergänge notwendig.

Wegen sehr intensiver Coster-Kronig- und Super-Coster-Kronig-Prozesse sinkt die O_2 -XE-Intensität unter die experimentelle Nachweisempfindlichkeit, wie in Kapitel 4.4.2 gezeigt werden konnte.

Bei den PE-Messungen an Samariummetall konnte die $5p_{3/2}$ -Replica-Verschiebung erstmals experimentell zu 1.45 eV bestimmt werden. Sie ist damit nur etwa halb so groß, wie von *Herbst* [Her84] berechnet wurde.

Mit dieser Arbeit konnte die Oberflächenempfindlichkeit von elektronenangeregter XES demonstriert werden; das geschah durch die Reduzierung der Primärelektronenenergie bis knapp über die Anregungsschwelle. Mit photonenangeregter XES ist dies nicht so einfach möglich, da die freie Weglänge von Photonen im allgemeinen zu groß ist, um den Volumenanteil im XE-Spektrum hinreichend zu unterdrücken. (Prinzipiell ist jedoch durch das Einstellen der zur Locherzeugung notwendigen Photonenenergie auf eine exakte Übergangsenergie für Volumen- oder Oberflächenatome (analog zu RIXS, Kap. 2.2.3), eine starke Variation der Oberflächenempfindlichkeit auch bei photonenangeregter XE zu erreichen.) Wir haben hiermit die Grundlagen geschaffen, um weitergehende oberflächenempfindliche XE-Messungen zur Bestimmung der besetzten Zustandsdichte an Oberflächen oder von dünnen Schichten (Monolage) (z.B. an magnetischen Lanthaniden oder 3d-Übergangsmetallen) durchzuführen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur von drei Lanthan-Chalkogeniden (LaX mit $X = S, Se, Te$) mit PE, IPE und O_3 -XE untersucht.

Die PE-Spektren von LaS und $LaSe$ zeigen für die ns^{-1} - und np^{-1} -Zustände an den Chalkogenatomen und für die d-artigen Valenzbandzustände gute Übereinstimmung mit der Theorie [SMP92]. Die $5p^{-1}$ -Zustände liegen in den LaX bei über 1 eV tieferer Bindungsenergie als im Lanthanmetall (Tab. 5.5). Mit O_3 -XE-Messungen wurde die besetzte partielle Volumenzustandsdichte am Lanthanatom ermittelt. Die O_3 -Übergangswahrscheinlichkeit s-artiger Röntgenemission ist gegenüber d-artiger stark favorisiert, weswegen aus der Abwesenheit s-artiger Beiträge in den LaX O_3 -XE Spektren, der Übergang von s-artigen Valenzbandelektronen vom Lanthanatom zum Chalkogenatom zu schließen ist.

In den IPE-Messungen wurde in LaS und $LaSe$ eine unbesetzte Oberflächenresonanz gefunden; für $LaTe$ kann dies nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die Bindungsenergie des LaX $4f^{-1}$ -Zustands an der Oberfläche und im Volumen wurde erstmals experimentell ermittelt.

Durch ein Angebot an Sauerstoff entstehen im LaX IPE-Spektrum zwei Sauerstoff-induzierte 4f-Linien: eine durch die Adsorption von Sauerstoffatomen auf der Oberfläche, eine zweite wahrscheinlich durch in den Festkörper eingedrungene Sauerstoffatome, die die Chalkogenatome ersetzen. Die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung beträgt in den LaX ~ 0.5 eV und ist damit etwa 25 % kleiner als im Lanthanmetall. Dies gilt unter der Annahme, daß das IPE-Spektrum nur *eine* $4f^1$ -Oberflächenkomponente enthält. Durch unsere Daten ist dies zwar sehr wahrscheinlich - es bleiben jedoch offene Fragen zur Oberflächenbeschaffenheit der gefeilten LaX-Einkristalle. Nimmt die Oberflächenrauigkeit von LaS zu LaTe wirklich zu? Die gefeilte LaSe-Oberfläche ist sehr wahrscheinlich rauher als die gefeilte Oberfläche von LaS, da dies aus unseren PE- und IPE-Daten hervorgeht; bei LaTe läßt sich diese Frage zur Zeit nicht eindeutig beantworten. Zur Klärung wären STM-Untersuchungen an den LaX sowie PE-Messungen an LaTe wünschenswert.

Die ermittelten Bindungsenergien der $4f^1$ -Zustände im Volumen (der LaX) zeigen sehr gute Übereinstimmung mit Werten, die in einem thermochemischen Modell berechnet wurden (Tab. 5.3). Die $4f^1$ -Zustände verschieben in den LaX gegenüber Lanthanmetall demnach nur um höchstens 0.5 eV, während die $5p^1$ -Zustände (in PE) um mehr als 1 eV verschieben. Es wird ein Modell erstellt, daß die gefundenen Bindungsenergie-Veränderungen in den LaX gegenüber Lanthanmetall mithilfe von Anfangszustands- und Endzustandseffekten in PE und IPE qualitativ erklärt. Hierzu werden für die Zukunft Messungen an besetzten und unbesetzten $4f$ -Zuständen der selben LnX-Verbindung angestrebt, sowie theoretische (quantitative) Überlegungen zur Überprüfung des Modells.

Die IPE-Resultate zur Bindungsenergie der $4f^1$ -Zustände wurden mit MOKE-Messungen von *Pittini et al.* [PSH97] verglichen. Es konnte die unzutreffende Zuordnung von $5d \rightarrow 4f^1$ -Übergängen in diesen MOKE-Daten für LaSe festgestellt und die entsprechenden Strukturen auf den Plasmakanteneffekt zurückgeführt werden. Neuere MOKE-Messungen [SWH99] zeigen eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit unseren IPE-Daten.