

Elektronische und geometrische Struktur dünner CoO-Schichten auf Au(111) und Ag(100)

Dissertation

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

vorgelegt der

**Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

von Herrn Dipl. Phys.

Matthias Heiler

geb. am: 1.04.1971 in: Crivitz/Meckl.

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Neddermeyer
2. Doz. Dr. N. Wagner
3. Prof. Dr. H. Niehus

Halle(Saale), 15.10.1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Theorie der Photoelektronenspektroskopie	5
2.2	Theorie der Augerelektronenbeugung	9
2.3	Struktur von CoO	15
2.3.1	Geometrische Struktur von Co-Oxiden	15
2.3.2	Elektronische Struktur von CoO	17
2.3.2.1	Ladungstransfermodell	18
2.3.2.2	Ansätze in der Dichtefunktionaltheorie	21
2.3.2.3	Ligandenfeldmodell	26
3	Experimentelles	29
3.1	Herstellung von CoO-Schichten	29
3.1.1	Oxidation von massivem Co	29
3.1.2	Präparation von CoO-Schichten	33
3.2	Spektrometer	36
3.2.1	UHV-Apparatur	36
3.2.2	Analysator und Detektor	38
3.2.3	Datenaufnahme	39
3.3	Messungen Synchrotronstrahlung	43
3.4	Präparation der Proben	45
3.5	Probengeometrie	47
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	CoO auf Au(111)	49
4.1.1	Photoelektronenspektroskopie	49
4.1.2	Augerelektronenspektroskopie	63
4.1.3	Augerelektronenbeugung	66
4.2	CoO auf Ag(100)	72
4.2.1	Photoelektronenspektroskopie	72
4.2.2	Augerelektronenspektroskopie	89
4.2.3	Augerelektronenbeugung	94

5 Zusammenfassung und Ausblick	99
Literaturverzeichnis	101
Abkürzungen	107
Danksagung	109
Eidesstattliche Erklärung	111
Lebenslauf	113

Kapitel 1

Einleitung

Verbindungen aus Sauerstoff und Übergangsmetallen bilden die faszinierende Stoffklasse der Übergangsmetalloxide. Die sehr vielfältigen physikalischen und chemischen Eigenschaften werden durch die Natur der äußeren d-Elektronen hervorgerufen. So variiert der Charakter von Übergangsmetall-O-Verbindungen von nahezu ionisch bis metallisch. Hinsichtlich der geometrischen Struktur treten neben einfachen Gittertypen, wie der Steinsalzstruktur (z.B. CoO, NiO), auch komplexere Strukturen wie Spinelle (z.B. Co₃O₄) und Perovskite (z.B. BaTiO₃) auf. Eine Übersicht über die Physik und Chemie der Übergangsmetalloxide findet man in [Cox94] und [Rao95].

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide sind vielfältig. Neben ferrimagnetischen (z.B. Fe₃O₄), ferromagnetischen (z.B. CrO₂) und antiferromagnetischen (z.B. CoO) Verbindungen treten auch ferroelektrische (BaTiO₃) und ferroelastische (Gd₂(MoO₄)₃) auf. Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit wird der gesamte Bereich, beginnend vom Isolator (z.B. NiO) über Halbleiter und Metall (z.B. RuO₂) bis zum Supraleiter (CuO-Schichtsysteme), abgedeckt.

In Industrie und Technik kommen Übergangsmetalloxide in sehr vielen Gebieten zum Einsatz. Seit langem werden z.B. in der chemischen Industrie bei der heterogenen Katalyse Übergangsmetalloxide als bifunktionale Katalysatoren für Säure-Base-Reaktionen und Redoxprozesse verwendet [Tho91]. Zunehmend werden dabei Materialkombinationen (z.B. Pt/TiO₂) eingesetzt, die den Effekt der starken Metall-Träger-Wechselwirkung ausnutzen. Bei der Herstellung dieser Katalysatoren wird zunächst eine dünne Schicht auf ein Substrat (z.B. Al₂O₃) aufgebracht und anschließend mit Metallpartikeln belegt. Erst durch diese spezielle Kombination entsteht der aktive Katalysator [Rao95].

Ein gegenwärtig enormes Anwendungspotential für Übergangsmetalloxide liegt im Bereich der Magnetoelektronik [Pri95]. Insbesondere die technische Realisierung von MRAMs (magnetic random access memory) aus TMR-Elementen (tunneling magneto resistance) steht im Mittelpunkt des Interesses. TMR-Elemente bestehen aus zwei ferromagnetischen Elektroden (z.B. Ni) mit einer eingefügten isolierenden Zwischenschicht, die bevorzugt aus einem isolierenden Oxid besteht. Neben Al₂O₃ eignen sich dafür auch isolierende Übergangsmetalloxide (z.B. CoO, NiO) [Pla97]. Ist die Zwischenschicht dünn genug, dann können bei angelegter Spannung Elektronen durch den Isolator tunneln. Somit fließt

ein Strom zwischen den Elektroden. Der sich daraus ergebene Tunnelmagnetwiderstand ist abhängig von der relativen Orientierung der Magnetisierung der Elektroden. Sind die Magnetisierungachsen parallel ausgerichtet, dann ist der Tunnelmagnetwiderstand am kleinsten; sind sie antiparallel ausgerichtet, dann ist der Tunnelmagnetwiderstand am größten. Dieser Effekt wird als Spinvalve-Effekt bezeichnet und wurde von Jullière entdeckt [Jul75]. Auf der Grundlage des Spinvalve-Effekts lassen sich so mittels TMR-Elementen nichtflüchtige, sehr schnelle MRAMs mit extrem hoher Speicherdichte realisieren [Dau97]. Nun sind sämtliche Eigenschaften der TMR-Elemente stark von der geometrischen und elektronischen Struktur der Oxidzwischenschicht abhängig. Somit besteht in Hinblick auf die technische Nutzung die Notwendigkeit, das Wachstum, die Morphologie und die elektronische Struktur von Übergangsmetalloxidschichten zu untersuchen.

Auch von wissenschaftlicher Seite her gibt es ein starkes Interesse an dünnen Übergangsmetalloxidschichten. Dünne Schichten haben im allgemeinen von volumenförmigem Material abweichende Eigenschaften. So können Filme hergestellt werden, die eine in der Natur nicht auftretende 2-dimensionale Magnetisierung aufweisen. Durch schrittweise Vergrößerung der Filmdicke kann der Übergang zu 3-dimensionaler Magnetisierung studiert werden [Bla94].

Ein anderer Aspekt für die Grundlagenforschung stellt die Aufklärung der elektronischen Struktur von Übergangsmetalloxiden dar. Bei CoO, einem typischen Vertreter dieser Stoffklasse, erwartet man nach der elektronischen Konfiguration ein metallisches Verhalten der Leitfähigkeit. Das O 2p-Band ist vollbesetzt ($O2p^6$), das Co 3d-Band nur teilweise gefüllt ($Co3d^7$). Experimentell findet man jedoch eine Bandlücke von 2.6 eV [Hel84]. Durch die sehr schmalen d-Bänder und den geringen Überlapp der (Metall) d-Orbitale mit den O 2p-Orbitalen in diesen Systemen kommt es zu starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, die entscheidend die elektronische Struktur bestimmen. Durch diese starken Korrelationen ist auch eine Beschreibung im Rahmen der Einelektronennäherung nicht mehr ausreichend. So wird CoO durch eine Dichtefunktionalrechnung mit lokaler Dichtenäherung (LDA) als Metall beschrieben [Ter84]. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen kann in der Dichtefunktionaltheorie durch eine Einbeziehung von Selbstwechselwirkungskorrekturen (LSDA-SIC) oder mit der LDA+U-Methode berücksichtigt werden. Diese Korrekturen der Dichtefunktionaltheorie führen bei der Rechnung zur Öffnung einer Bandlücke für CoO.

Eine Verifizierung der theoretischen Modelle kann nur anhand von experimentellen Untersuchungen vorgenommen werden. Entsprechende Photoemissionsexperimente an CoO wurden schon von Shen et al. [She90] und Thornton et al. [Tho90] durchgeführt. Allerdings erfolgten die Messungen an einer CoO(100)-Oberfläche, die durch Spaltung eines CoO-Einkristalls unter UHV-Bedingungen erzeugt wurde. Nun kommt es durch die Emission des Photoelektrons zur Aufladung der Probe, was bei dem Nichtleiter CoO zu einer Störung der elektronischen Struktur und damit zur Verfälschung der Meßergebnisse führen kann. Als eine Alternative bietet sich die Möglichkeit dünne CoO-Schichten auf einem metallischen Substrat herzustellen, die einerseits bereits die Volumenstruktur ausgebildet haben, aber andererseits noch dünn genug sind, um über einen Tunnelprozeß eine Leitfähigkeit zum Substrat zu ermöglichen. So können Aufladungen vermieden werden.

Zur Herstellung von CoO-Schichten gibt es verschiedene Methoden. Die Oxidation von Co-Einkristalloberflächen [Bri79] [Mat81] [Goe93] [Kli93] führt aufgrund der relativ großen Gitterfehlpassung zwischen dem Co und den Co-Oxiden (CoO und Co₃O₄) nicht zu guten epitaktischen Schichten. Da das Oxid von der Oberfläche ins Volumen hineinwächst, kann an der Grenzfläche zum Co ein nichtstöchiometrisches Co-Oxid entstehen.

Die nachträgliche Oxidation von dünnen Co-Schichten auf metallischen Substraten [Gaz98] [Get96] [Kim92] [Woz95] führt im Vergleich zur Oxidation von massivem Co zu besser geordneten Schichten. Allerdings besteht hier das Problem, daß bei zu großer Co-Schichtdicke diese nicht mehr vollständig durchoxidiert werden kann. Folglich weist diese Co-Oxidschicht dann nichtstöchiometrische Bereiche auf. Bei zu geringer Schichtdicke ist die Ausbildung der Volumenstruktur nicht gewährleistet.

Die bisher am besten geordneten Metalloxidschichten wurden durch das Verdampfen von Metall in einer O₂-Atmosphäre auf ein Substrat hergestellt, dessen Gitterkonstante gut mit dem Oxid übereinstimmt. In unserer Gruppe wurden bereits mittels dieser Methode Co-Oxidschichten auf Cu(100) hergestellt [Woz95]. Es zeigte sich jedoch, daß die Gitterkonstante des Co-Oxids erheblich von der des CoO in Steinsalzstruktur abwich. Außerdem betrug die maximale Schichtdicke 5 ML. Das läßt berechtigte Zweifel aufkommen, ob sich überhaupt die Volumenstruktur in dieser Schicht ausgebildet hat.

Bei der Herstellung von NiO-Schichten auf Au(111) und Ag(100) mit dieser Methode konnten dagegen sehr gute Ergebnisse erzielt werden [Mar95]. So lag es nahe, die Erfahrungen, die bei der Herstellung der NiO-Schichten gemacht wurden, zur Herstellung von gut geordneten, stöchiometrischen CoO-Schichten anzuwenden. So befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Charakterisierung der geometrischen und elektronischen Struktur von CoO-Filmen auf einem Au(111)- und Ag(100)-Substrat, mit dem Ziel CoO(111)- und CoO(100)-Schichten herzustellen, die Volumeneigenschaften aufweisen.

Als Meßmethode wurde hauptsächlich die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS - angle resolved UV-photoemission) eingesetzt, da mittels dieser Untersuchungsmethode sowohl die elektronischen Eigenschaften als auch die Wachstumsphänomene von Schichten erfaßbar sind. Eine Aussage zur chemischen Zusammensetzung und Stöchiometrie der Schicht erfolgte mittels Augerelektronenspektroskopie (AES). Die Augerelektronenbeugung (AED - Auger electron diffraction) gab Aufschluß über die geometrische Struktur. In einer zu dieser Arbeit parallel durchgeführten Promotionsarbeit von I. Sebastian wurde das gleiche System mittels Rastertunnelmikroskopie (STM - scanning tunneling microscopy) und Beugung von langsamen Elektronen (SPA-LEED - spot profile analysed low energy electron diffraction) untersucht. Durch die Kombination sämtlicher hier genannter Methoden konnte eine zuverlässigere Charakterisierung des Systems erreicht werden als nur mit einer Methode.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Im Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie und der Augerelektronenbeugung vorgestellt. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der geometrischen Struktur der Co-Oxide und eine Diskussion der elektronischen Struktur von CoO. Kapitel 3 faßt die wesentlichen Erkenntnisse aus der Literatur über die Herstellung von Co-Oxidschichten zusammen und stellt anschließend die experimentellen Bedingungen und den Aufbau der Anlage vor. Als

Besonderheit soll die Verwendung eines elektrostatischen Energieanalysators in toroidaler Geometrie erwähnt werden. Mit diesem ist es möglich, für einen vorgegebenen Azimut simultan den kompletten Polarwinkelbereich zu messen. Dadurch ergeben sich erheblich kürzere Meßzeiten, was für die Messung der AED von entscheidendem Vorteil ist. Das 4. Kapitel faßt die experimentellen Ergebnisse der Arbeit zusammen und diskutiert diese.

Kapitel 2

Theorie

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung der CoO-Schichten hauptsächlich die Photoelektronenspektroskopie [Huf95] [Kuz92] [Kev92] [Mat98] eingesetzt. Deshalb wird im Abschnitt 2.1 kurz auf die theoretischen Grundlagen dieser Methode eingegangen.

Die geometrische Struktur der Proben wurde mittels Augerelektronenbeugung bestimmt. Dazu werden in Abschnitt 2.2 die physikalischen Grundlagen der Augerelektronenbeugung beschrieben und das Mehrfachstreu-Clustermodell vorgestellt [Cha84], auf dessen Basis die in dieser Arbeit zum Vergleich mit den experimentellen Daten abgebildeten Polarwinkelverteilungen berechnet wurden.

Im Abschnitt 2.3 wird die geometrische Struktur der Co-Oxide beschrieben und die elektronische Struktur von CoO diskutiert.

2.1 Theorie der Photoelektronenspektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie (PES) basiert auf dem lichtelektrischen Effekt [Her87]. Bestrahlt man einen Festkörper mit Licht hinreichender Energie, dann werden von diesem Elektronen emittiert. Diese Photoelektronen können bezüglich ihres Austrittswinkels θ und ihrer kinetischen Energie E_{kin} analysiert werden. Das Prinzip ist in Abb. 2.1 dargestellt. Durch die Photonenenergie $\hbar\omega$ werden Elektronen aus besetzten Energiezuständen über das Vakuumniveau E_{vac} angehoben. Nur solche Elektronen, die eine Energie größer E_{vac} haben, können den Festkörper verlassen und anschließend nachgewiesen werden. Einstein hat folgenden Zusammenhang angegeben [Ein05]:

$$E_{kin} = \hbar\omega - \Phi. \quad (2.1)$$

Das Photoelektron muß nach der Absorption des Photons die Austrittsarbeit Φ überwinden, um detektiert werden zu können. Da diese Gleichung nur für Elektronen am Fermi-niveau gilt, wie aus Abb. 2.1 ersichtlich, muß für energetisch tieferliegende Elektronen die Bindungsenergie E_B der jeweiligen Niveaus berücksichtigt werden. Somit erhält man:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi. \quad (2.2)$$

In einem Festkörper bezieht sich E_B gewöhnlich auf das Fermi-niveau, so auch in der vorliegenden Arbeit. Allerdings wurde wie üblich zur Bezeichnung der Energie in den

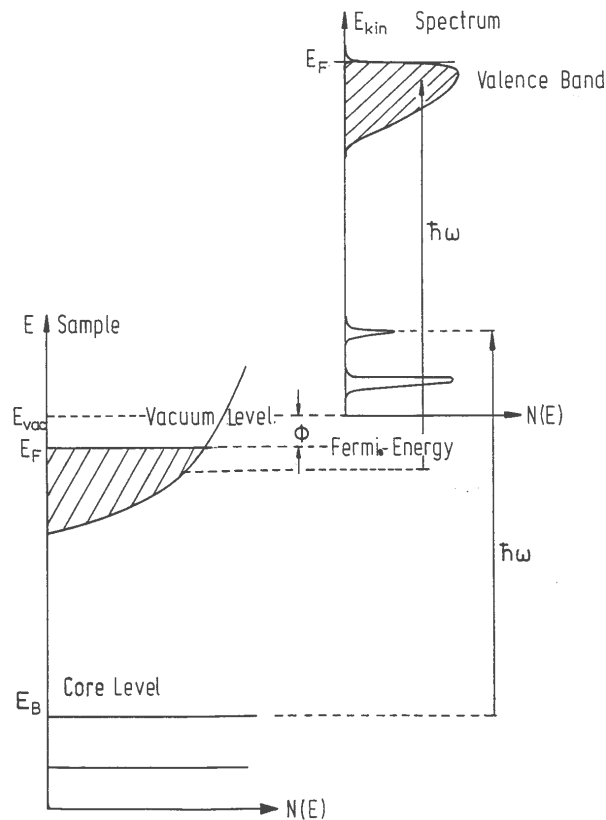


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Photoemission im Energieniveauschema [Huf95].

PE-Spektren die Anfangsenergie E_A eingesetzt ($E_A = -E_B$).

Je nach Energie des eingestrahlt Lichtes unterteilt man die PES in zwei Bereiche. Bei Photonenenergien kleiner als 100 eV spricht man von der Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie (UPS). Sind die Energien größer als 100 eV, handelt es sich um die Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (XPS).

Die Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode ist durch die geringe Austrittstiefe der Elektronen gegeben. In dieser Arbeit wurden im UPS-Betrieb Elektronen im Energiebereich von 7 eV bis 100 eV detektiert. Nach der 'Universalkurve' [Hen91], die eine mittlere Reichweite von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie angibt, lag die Austrittstiefe zwischen 5 Å und 30 Å. Das entspricht einer maximalen Tiefe von etwa 10 ML CoO(100).

UP-Spektren spiegeln hauptsächlich direkte Übergänge im Valenzbandbereich wider. Bei einkristallinen Materialien erhält man so die Zustandsdichte für eine spezielle kristallographische Richtung [Kev92]. Bei XPS werden zusätzlich die Rumpfniveaus angeregt. Der Wellenzahlvektor ist so groß, daß bei der Messung über die gesamte Brillouinzone gemittelt und somit eine gemittelte Zustandsdichte gemessen wird. Da die Rumpfniveaus für jedes chemische Element eine charakteristische Lage im Spektrum haben, kann man mit XPS auch eine chemische Analyse der Probe vornehmen. Diese Methode ist als ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) bekannt [Huf95].

Eine Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist im Rahmen einer Einelektro-

nennahrung möglich. Diese geht von der Einteilchenanregung aus. Folgende Annahmen werden dabei vorausgesetzt: Der Emissionsprozeß erfolgt sehr schnell im Vergleich zur Relaxation des Systems. Das sich entfernende Photoelektron wird nicht durch die Relaxation des zurückbleibenden Systems beeinflusst (*sudden approximation*). Auch die Elektronen im System spüren nichts von der Relaxation nach der Emission des Photoelektrons. Die elektronische Struktur ist eingefroren (*frozen orbitals*). Unter diesen Annahmen kann eine quantenmechanische Beschreibung mittels der zeitabhängigen Störungstheorie erfolgen. Die Schrödingergleichung für die Wechselwirkung eines Elektrons in einem statischen Potential $V(\vec{r})$ mit einem zeitabhängigen elektromagnetischem Feld $\vec{A}(\vec{r}, t)$ lautet dann:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t). \quad (2.3)$$

m ist die Masse und e die Ladung des Elektrons. Der Hamiltonoperator kann in den ungestörten Anteil \hat{H}_0 und den Störoperator \hat{H}_{int} zerlegt werden.

$$\hat{H}_0 \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\vec{r}) \psi \quad (2.4)$$

und

$$\hat{H}_{int} \psi = \frac{1}{2m} \left[-2 \frac{e\hbar}{ic} \vec{A} \cdot \nabla \psi - \frac{e\hbar}{ic} (\text{div} \vec{A} \cdot \psi + \frac{e^2}{c^2} |\vec{A}|^2 \psi) \right]. \quad (2.5)$$

Mittels der Coulombbeziehung ($\text{div} \vec{A} = 0$) und der Vernachlässigung des Terms zweiter Ordnung von \vec{A} vereinfacht sich der Störoperator zu:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{e\hbar}{icm} \vec{A} \cdot \nabla. \quad (2.6)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ mit der Energie E_i in einen freien Endzustand $\langle f|$ mit der Energie E_f nach der Absorption eines Photons wird durch Fermis Goldene Regel bestimmt:

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.7)$$

M_{fi} ist das ubergangsmatrixelement. Die Deltadistribution stellt die Energieerhaltung während des Photoemissionsprozesses sicher. Auch der Wellenzahlvektor bleibt erhalten: $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{photon} + \vec{G}$. Dabei ist \vec{G} ein reziproker Gittervektor. Im UPS-Bereich ist \vec{k}_{photon} sehr klein im Vergleich zu den anderen Termen und kann vernachlässigt werden. Die Photoemissionsintensität innerhalb eines Kristalls kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$I(E_f) \propto \sum_{i,f,\vec{G}} |M_{fi}|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}). \quad (2.8)$$

Beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche bleibt die zur Oberfläche parallele Komponente des reduzierten Wellenzahlvektors \vec{k}_{\parallel} aufgrund der Translationssymmetrie der Oberfläche erhalten. Es gilt:

$$\vec{k}_{v\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} + \vec{g}_{\parallel}. \quad (2.9)$$

Dabei ist $\vec{k}_{v\parallel}$ der außerhalb des Festkörpers nachgewiesene Wellenzahlvektor und \vec{g}_{\parallel} ein reziproker Oberflächengittervektor. $\vec{k}_{v\parallel}$ hat folgenden Zusammenhang mit dem Emissionwinkel θ des detektierten Photoelektrons:

$$\vec{k}_{v\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_{kin}} \sin\theta. \quad (2.10)$$

Somit ergibt sich die gemessene Photoemissionsintensität:

$$I(E_{kin}, \vec{k}_{v\parallel}) \propto \sum_{i,f,\vec{G},\vec{g}_{\parallel}} |M_{fi}(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}) \cdot \delta(E_{kin} - E_f + \Phi) \cdot \delta(\vec{k}_{v\parallel} - \vec{k}_{f\parallel} - \vec{g}_{\parallel}). \quad (2.11)$$

Diese Beschreibung ist vereinfacht, da sie auf den Annahmen der *sudden approximation* und *frozen orbitals* basiert. Nun wird sich aber im allgemeinen der Anfangszustand eines Systems mit N Elektronen von seinem Endzustand mit N-1 Elektronen nach der Photoemission unterscheiden. Das gilt im besonderen Maße für Systeme mit starker Elektron-Elektron-Korrelation, wie sie in CoO vorliegt. Exakterweise muß man für die Bindungsenergie des Photoelektrons bezüglich des Vakuumniveaus schreiben:

$$E_B^{vac}(\vec{k}) = E_i(N) - E_f(N-1, \vec{k}). \quad (2.12)$$

Das gemessene Spektrum spiegelt also den (N-1)-Zustand des Systems wider, bei dem ein Elektron durch Photoemission herausgelöst wurde. Bei der Berechnung von E_{kin} müssen daher auch noch Relaxationsprozesse berücksichtigt werden. Geht z.B. ein angeregtes Ion wieder in den Grundzustand über, wird die Energie ΔE_{rlx} frei, die auch auf das Photoelektron übertragen werden kann. Zieht man auch noch relativistische Effekte und korrelative Wechselwirkungen in Betracht, so ergibt sich nun für E_{kin} [Uhl94]:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi + \Delta E_{rlx} - \Delta E_{rel} - \Delta E_{cor}. \quad (2.13)$$

Geht die gesamte Relaxationsenergie auf das Photoelektron über, so spricht man von einem *adiabatischen* Photoemissionsprozeß. Dieser Prozeß ist genau das entgegengesetzte Extrem zur *sudden approximation*. Die experimentell ermittelten PE-Spektren liegen zwischen diesen beiden Grenzfällen.

2.2 Theorie der Augerelektronenbeugung

Von Siegbahn et al. wurde beobachtet, daß Auger- und Photoelektronen, die aus einem einkristallinen Festkörper emittiert werden, winkelabhängige Anisotropien aufweisen [Sie70]. Die stärksten Intensitätserhöhungen wurden in Richtung der Hauptkristallachsen gefunden. Durch Egelhoff wurde für diesen Effekt der Begriff Vorwärtsfokussierung geprägt [Ege87]. Unter der Vorwärtsfokussierung versteht man die Streuung der Anfangstrajektorie einer Elektronenwelle in Vorwärtsrichtung durch ein attraktives Potential eines Atoms bzw. eines Ions, das sich in der Umgebung des Emitters befindet. Die Vorwärtsstreuung ist stark energie- und elementabhängig. Allgemein gilt, daß mit zunehmender Energie die Fokussierung in Vorwärtsrichtung schärfer und gerichteter wird. Bei kleinen kinetischen Energien dagegen (unter 100 eV) wird eine isotrope Streuung beobachtet [Ege90].

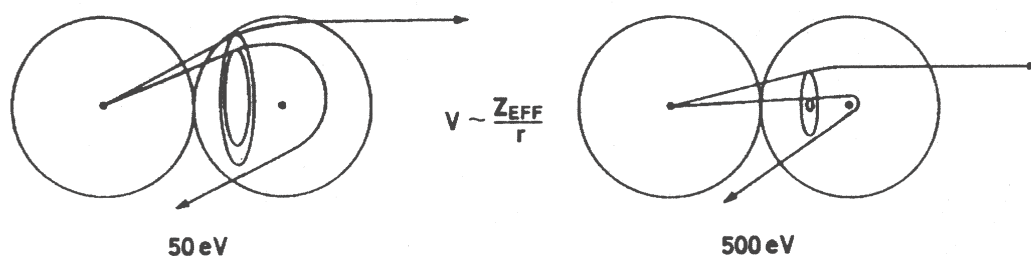


Abb. 2.2: Klassische Elektronentrajektoren für Cu bei 50 eV und 500 eV zur Veranschaulichung der Energieabhängigkeit des Streuparameters für die Rückwärtsstreuung und für die Vorwärtsstreuung (siehe Text) [Ege90].

Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, sind in Abb. 2.2 für zwei verschiedene Energien die klassischen Elektronentrajektoren für die Vorwärtsstreuung und für die Rückwärtsstreuung dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß nur die Elektronen mit einer Energie von 50 eV in Vorwärtsrichtung gestreut werden, die durch den äußeren Bereich der Atome fliegen. Werden die inneren Orbitale des Atoms durchdrungen, dann steigt mit kleiner werdendem Abstand r zum Kern die effektive Kernladungszahl Z_{eff} sehr schnell an. Das führt zu einer großen Veränderung des Streuwinkels bei einer kleinen Änderung des Stoßparameters. Dadurch kommt es zur isotropen Streuung von Elektronen mit dieser Energie. Nur ein sehr geringer Teil der Elektronen wird in Vorwärtsrichtung gestreut. Ganz anders stellt sich die Situation bei einer Energie von 500 eV dar. Um diese schnellen Elektronen abzulenken, ist eine relativ große Kraft erforderlich. Diese kann nur in unmittelbarer Nähe des Kerns aufgebracht werden. Um eine Auslenkung der Elektronen aus der Vorwärtsstreuerrichtung zu verursachen, ist eine große Änderung des Stoßparameters erforderlich. Damit ist bei dieser Energie die Vorwärtsstreuung der dominierende Effekt.

Bei der Vorwärtsstreuung sind starke Intensitätserhöhungen entlang von interatomaren

Reihen zu erwarten, die aus nächsten bzw. aus übernächsten Nachbarn gebildet werden (Hauptkristallachsen). Beobachtet man nun die Intensität eines Augerübergangs in dem kompletten Halbraum über der Probe, so läßt sich auf die geometrische Struktur in der Umgebung des Emittieratoms schließen. Ist eine Probe aus mehreren Elementen aufgebaut, so besteht durch die Auswahl des detektierten Augerübergangs die Möglichkeit, die lokale Struktur um die unterschiedlichen Atomsorten zu untersuchen, da jedes Element seine eigene charakteristische Energie für den Übergang besitzt.

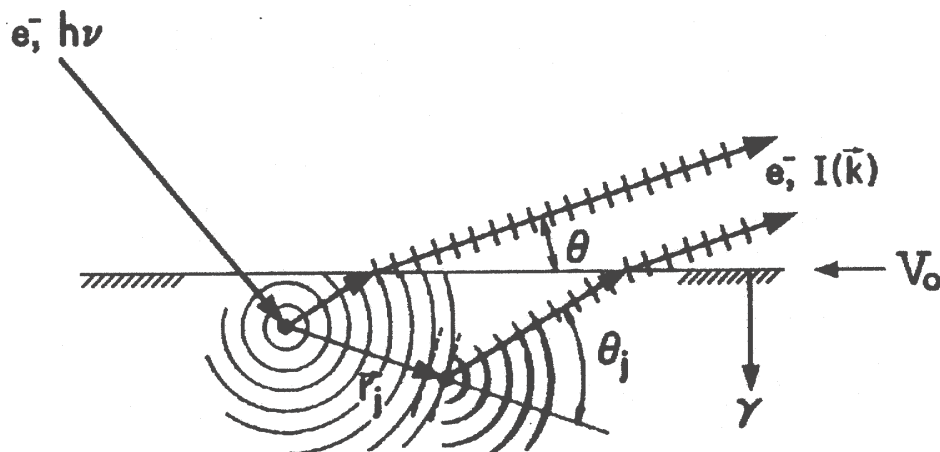


Abb. 2.3: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Einfachstreuung. $I(\vec{k})$ ist die Intensität der emittierten Elektronen entlang des Wellenvektors \vec{k} ; θ ist der polare Austrittswinkel, θ_j der Streuwinkel, V_0 das innere Potential und γ der inelastische Dämpfungskoeffizient [Kon80].

Zunächst soll anhand des Einfachstreu-Clustermodells (SSC - single scattering cluster) das Prinzip der Augerelektronenbeugung (AED) erklärt werden. Aus Abb. 2.4 ist die Streugeometrie ersichtlich. Die Primärelektronenwelle (e^-) löst im Cluster an einem Atom über einen Augerprozeß ein Elektron aus. Die auslaufende Elektronenwelle wird nur einmal an einem Atom (j), das sich an der Position \vec{r}_j vom Emittier aus gesehen befindet, gestreut und verläßt dann den Cluster. Dieser Prozeß wird als Vorwärtsstreuung 1. Ordnung bezeichnet.

Beim Durchtritt der Elektronen durch die Oberfläche erfolgt aufgrund des inneren Potentials V_0 eine Brechung. Daraus ergibt sich eine Änderung des Austrittswinkels, der wie folgt berechnet werden kann:

$$\tan(\theta_{\text{außen}}) = \frac{\sqrt{\sin^2(\theta_{\text{innen}}) - V_0/E_{\text{kin}}}}{\cos(\theta_{\text{innen}})}. \quad (2.14)$$

Dabei ist θ_{innen} und $\theta_{\text{außen}}$ der bezüglich der Oberfläche gemessene Emissionswinkel bzw. der Austrittswinkel und E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen.

Die gemessene Intensität $I(\vec{k})$ ist proportional zum Betragsquadrat der resultierenden Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, \vec{k})$, wobei \vec{r} die Position des Emitters ist und \vec{k} der beobachtete Elektronenwellenvektor. Die Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, \vec{k})$ wird durch eine Überlagerung aus der

direkten Welle $\phi_0(\vec{r}, \vec{k})$ und sämtlichen gestreuten Wellen $\phi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k})$ beschrieben:

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \phi_0(\vec{r}, \vec{k}) + \sum_j \phi_j(\vec{r}, \vec{r}_j \rightarrow \vec{k}). \quad (2.15)$$

Durch die Dämpfung der Amplitude von ϕ_0 mit $1/r_j$, wird mit AED nur die nähere Umgebung des Emitters untersucht. Die Information über die Bindungslänge ist in der Weglängendifferenz zwischen der direkten Welle ϕ_0 und der gestreuten Welle ϕ_j enthalten. Diese ergibt sich mit $r_j(1 - \cos(\theta_j))$, wobei θ_j der Streuwinkel ist.

Inelastische Effekte führen zur Abschwächung der Intensität und müssen deshalb bei der Berechnung der Intensität berücksichtigt werden. Dazu wird der Schwächungskoeffizient $\gamma = 1/2\Lambda_e$ eingeführt. Λ_e ist die mittlere freie Weglänge des Elektrons im Cluster. Um die Abschwächung zu erfassen, erfolgt eine Multiplikation der Wellen ϕ_0 und ϕ_j mit dem Faktor $\exp(-\gamma L)$. Dabei ist L die gesamte Weglänge des Elektrons im Cluster.

Des weiteren kommt es durch thermische Einflüsse zu einer Abschwächung der Intensität. Diese sind durch den Debye-Waller-Faktor erfaßbar. Bei der Vorwärtsstreuung ist dieser Einfluß gering, da für kleine Streuwinkel der Debye-Waller-Faktor gegen 1 tendiert.

Bei Anregung mit Elektronen muß in Betracht gezogen werden, daß die Primärelektronenwelle, bevor sie an einem Atom ein Augerelektron auslöst, auf dem Weg dorthin bereits moduliert werden kann.

Werden die Primärelektronen entlang von Atomreihen eingeschossen, dann kann es zu einer Umkehrung des Vorwärtsstreuprozesses kommen [Ege87]. Dabei werden die Elektronen auf oberflächennahe Kerne fokussiert, wobei der Wirkungsquerschnitt für Atome unterhalb der Oberfläche wesentlich größer ist als für Atome an der Oberfläche. Dies führt zu einer elastischen Rückstreuung in einem großen Winkelbereich bzw. zur Ionisierung des Rumpfes mit der Konsequenz von Röntgen- und Augeremissionen. Deshalb können lokale Maxima entlang der Einstrahlrichtung beobachtet werden. Dringen die Elektronen tiefer in den Kristall ein, dann können sich stehende Wellen bilden ('electron channeling') [Ege90].

Bei Untersuchungen am System Cu/Ni(100) [Ege84] stellte sich heraus, daß ab einer Bedeckung von 2 ML Cu auf Ni(100) die Intensität des Cu-Augerübergangs sich nicht mehr bezüglich des Untergrunds erhöhte. Aus entsprechenden Rechnungen, die auf dem Einfachstreu-Clustermodell basierten, erwartete man jedoch einen weiteren Anstieg der Intensität mit zunehmender Schichtdicke. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wurde von Tong auf Effekte zurückgeführt, die durch Mehrfachstreuprozesse entstehen [Ton85].

Bei der Mehrfachstreuung wird die Möglichkeit berücksichtigt, daß ein Elektron an verschiedenen Atomen aus der Emitterumgebung nacheinander gestreut werden kann. Dabei können dann verschiedene Effekte auftreten. Einerseits kann es passieren, daß der erste Streuer das Elektron zunächst in Vorwärtsrichtung fokussiert und anschließend der zweite Streuer das Elektron wieder aus der Vorwärtsrichtung auslenkt. In diesem Fall spricht man von Defokussierung. Dieser Effekt trägt zur Abschwächung der Intensität bei. Auf der anderen Seite ist aber auch der entgegengesetzte Fall möglich. Hat das erste Atom das Elektron aus der Vorwärtsrichtung ausgelenkt, dann kann das zweite Atom das Elektron wieder in Vorwärtsrichtung fokussieren. Ein anderer Effekt ergibt sich, wenn die Anzahl

der Atome oberhalb des Emitters ansteigt. Dann wandern die Elektronentrajektorien zu benachbarten Atomreihen und werden so aus der Vorwärtsrichtung ausgelenkt.

Aus diesen Betrachtungen wird deutlich, daß für einen aussagekräftigen Vergleich von gerechneten Verteilungen mit experimentellen Kurven eine Rechnung auf der Basis eines Mehrfachstreu-Clustermodells (MSC - multiple scattering cluster) unbedingt durchgeführt werden muß.

Das Mehrfachstreu-Clustermodell

Auf der Grundlage des nachfolgend dargelegten MSC-Modells [Cha84] wurden die im Kapitel 4 gezeigten Polarwinkelverteilungen berechnet. Die Beschreibung ist [Nie99] entnommen, die eine sehr ausführliche Diskussion zu den theoretischen Grundlagen enthält. Als besonderes Merkmal des Modells wird die Übergangsmatrix des Augerprozesses vollständig berechnet. Somit erhält man sämtliche Partialwellen, die am Streuprozess beteiligt sind. Dies ist ein enormer Vorteil gegenüber der Näherung bei der ein Augerübergang durch einen Photoübergang beschrieben wird. Während beim Photoübergang nur zwei Kanäle entstehen ($\Delta l = \pm 1$), können es beim Augerübergang, je nach beteiligten Niveaus, verschieden viele Partialwellen sein .

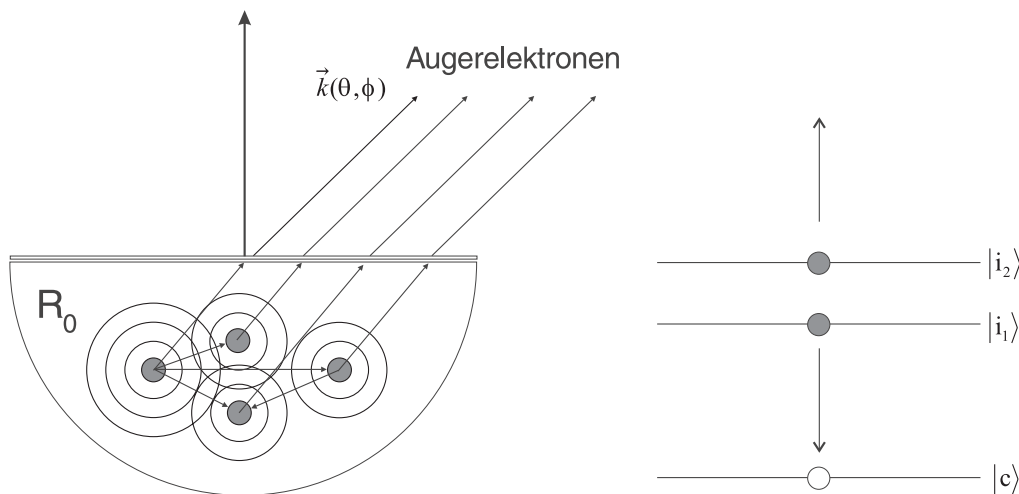


Abb. 2.4: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Mehrfachstreuung (links) und zur Erläuterung des Augerübergangs (rechts) [Cha99].

In Abb. 2.4 ist eine schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Mehrfachstreuung und des Augerprozesses abgebildet. In diesem Modell entsteht infolge eines Photoionisationsprozesses an einem Atom, das sich an der Position R_0 im Cluster befindet, ein Loch im Rumpfniveau $|c\rangle$. Das Loch im Rumpfniveau wird durch ein Elektron aus dem Zustand $|i_1\rangle$ aufgefüllt. Das Elektron aus dem Zustand $|i_2\rangle$ wird emittiert (Augerelektron). Die auslaufende Augerelektronenwelle kann nun mehrfach an verschiedenen Atomen nacheinander gestreut werden, bevor sie den Cluster verläßt (Abb. 2.4 links). Beim Durchtritt durch die Oberfläche kommt es, wie bereits angemerkt, zu einer Brechung am Oberflächenpotential und damit zur Veränderung des Austrittswinkels. Dieser

Effekt wird in diesem Modell berücksichtigt. Außerhalb wird der Elektronenwellenvektor \vec{k} in Abhängigkeit vom Azimutwinkel ϕ und Polarwinkel θ beobachtet.

Zunächst soll auf das Übergangsmatrixelement des Augerprozesses eingegangen werden. Als Anfangszustand wird ein Loch im Rumpfniveau $|c\rangle$ und zwei besetzte Rumpfniveaus $|i_1\rangle$ und $|i_2\rangle$ betrachtet. Der Endzustand wird aus zwei Löchern $|i_1\rangle$ und $|i_2\rangle$ und dem auslaufenden Augerelektron $|f\rangle$ gebildet. $|f\rangle$ wird durch die beiden Quantenzahlen L (Gesamtdrehimpuls) und σ (Spin) charakterisiert. Im nichtrelativistischen Fall ergibt sich dann für das Augerübergangsmatrixelement [Ren95]:

$$M(L\sigma, c | i_1, i_2) = \langle f_{L\sigma}, c | V | i_1, i_2 \rangle - \langle f_{L\sigma}, c | V | i_2, i_1 \rangle. \quad (2.16)$$

Dabei ist V die Coulombwechselwirkung:

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.17)$$

Der erste Term in Gleichung 2.16 ist der Erwartungswert der Coulombwechselwirkung. Der zweite Term ist ein Austauschterm, der durch die Ununterscheidbarkeit der Löcher $|i_1\rangle$ und $|i_2\rangle$ zustande kommt. Bei der Berechnung des Augerübergangsmatrixelements lassen sich physikalische Gegebenheiten berücksichtigen. Sind beispielsweise die Niveaus durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten, so kann man als Basisfunktionen die Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulses benutzen. Spalten die Niveaus durch ein Ligandenfeld auf, dann kann man die Basisfunktionen, die aus der irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppen hervorgehen, verwenden.

Im Bereich des Detektors wird das Augerelektron als auslaufende Kugelwelle beschrieben:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{e^{ikr}}{r} \sum_L B_{L\sigma}^{R_0}(\vec{k}) M_{L\sigma}^{R_0}(\varphi_i). \quad (2.18)$$

Das Matrixelement $M_{L\sigma}^{R_0}(\varphi_i)$ in Gleichung 2.18 beschreibt den Übergang eines Elektrons aus dem Zustand φ_i mit dem Drehimpuls L_i in mögliche Zustände mit den Drehimpulsen L . Die Emission des Augerelektrons erfolgt von einem Atom im Cluster, das sich am Ort R_0 befindet. Die Streuung des Elektrons an den umliegenden Atomen wird durch den sogenannten Streupfadoperator $B_{L\sigma}$ bestimmt. Die Amplitude der auslaufenden Kugelwelle $\Psi(\vec{r})$ entsteht so durch die Überlagerung der direkten Welle mit den Streuwellen.

Die Intensität der Augerelektronen ist proportional zum Betragsquadrat der in Gleichung 2.18 beschriebenen Wellenfunktion. Bei der Berechnung der Intensität muß noch über alle entarteten Niveaus μ_1 und μ_2 der Zustände $|i_1\rangle$ und $|i_2\rangle$ summiert werden:

$$I_{\sigma, ci_1 i_2}(\vec{k}) = \sum_{\mu_1 \mu_2} \left| \sum_L B_{L\sigma}^{R_0}(\vec{k}) M(L\sigma, c | i_1, i_2) \right|^2. \quad (2.19)$$

Diese Gleichung beschreibt die Intensität eines Augerelektrons zu einem speziellen Lochzustand im Rumpfniveau $|c\rangle$. Da bei diesem Modell das Loch durch Photoionisation erzeugt wird, können je nach Polarisation \vec{u} des Photons die unterschiedlich entarteten Zustände von $|c\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit $\omega_c(\vec{u}, \hbar\omega)$ angeregt werden. Um die Gesamtintensität

aller Augerelektronen zu erhalten, muß Gleichung 2.19 mit ω_c multipliziert und über alle entarteten Niveaus μ_c sowie über sämtliche Gitterplätze R_0 im Cluster summiert werden:

$$I_{\sigma, ci_1 i_2}(\vec{k}) = \sum_{R_0} \sum_{\mu_c} \omega_c \sum_{\mu_1 \mu_2} \left| \sum_L B_{L\sigma}^{R_0}(\vec{k}) M(L\sigma, c | i_1, i_2) \right|^2. \quad (2.20)$$

2.3 Struktur von CoO

2.3.1 Geometrische Struktur von Co-Oxiden

Aus der Literatur sind zwei stabile Co-Oxide bekannt [Han58][Gme66]:

1. **CoO** (Kobaltmonooxid) kristallisiert in der Steinsalzstruktur (NaCl-Struktur), welche aus zwei fcc-Untergittern (Co^{2+} und O^{2-}) besteht. Diese beiden Untergitter sind entlang der Raumdiagonalen genau um die Hälfte gegeneinander verschoben (Abb. 2.5). Damit befindet sich das Co^{2+} auf einem oktaedrischen Platz, dessen Eckpunkte durch die O^{2-} -Ionen gebildet werden und umgekehrt. Die Gitterkonstante beträgt 4.26 Å. Der Abstand zum nächsten Nachbarn (gleiche Atomsorte) ist 3.01 Å.

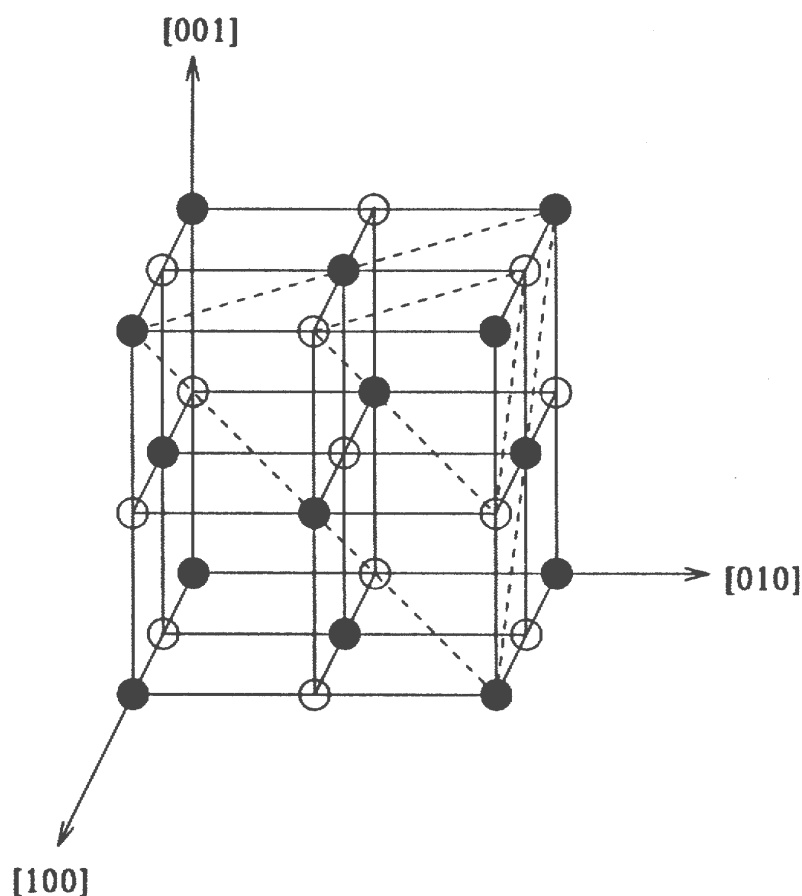


Abb. 2.5: Steinsalzstruktur von CoO. Die (111)-Flächen sind gestrichelt eingezeichnet. Die schwarzen Kreise stellen die O^{2-} -Ionen, die offenen Kreise die Co^{2+} -Ionen dar (aus [Mar95]).

Die (111)-Flächen sind polar, da bei ideal volumen-terminierten Oberflächen die oberste Lage entweder nur aus O^{2-} -Ionen oder nur aus Co^{2+} -Ionen gebildet wird. Demnach konvergiert die Madelungenergie für diese Anordnung nicht und die (111)-Oberfläche ist nicht stabil [Tas79]. Experimentell findet man aber eine (111)-

terminierte Oberfläche [Bri79], deren Stabilität durch Adsorption von Molekülen (zum Beispiel OH^-), Rekonstruktion oder Verringerung der Ladung an der Oberfläche erreicht werden kann.

2. Co_3O_4 bildet die Spinellstruktur aus, in der neben den O^{2-} -Ionen sowohl Co^{2+} als auch Co^{3+} -Ionen auftreten [Hel84]. Die Spinellstruktur läßt sich zunächst als kubisch dichtgepackteste Anordnung von O^{2-} -Ionen auffassen. Nun gibt es zwei Arten von Lücken: oktaedrische (wie bei CoO) und zusätzlich noch tetraedische. In einer Einheitszelle sind immer 16 Oktaederplätze und 8 Tetraederplätze besetzt. Die Co_3O_4 -Einheitszelle besitzt eine Gitterkonstante von 8.08 Å und enthält 32 O^{2-} -Ionen, 8 Co^{2+} -Ionen auf Tetraederplätzen und 16 Co^{3+} -Ionen auf Oktaederplätzen (8 Formeleinheiten).

Neben diesen beiden Co-Oxidformen wird noch von einer weiteren (metastabilen) Form in der Literatur berichtet: Co_2O_3 [Agg61]. Diese Form besitzt hcp-Struktur ($a = 4.64$ Å, $c = 5.75$ Å) und zerfällt an Luft zu Co_3O_4 [Bru76].

2.3.2 Elektronische Struktur von CoO

Im Grundzustand von CoO ist das O 2p-Band voll besetzt und das Co 3d-Band teilweise gefüllt ($\text{Co}3d^7\text{O}2p^6$). Im Rahmen des Bändermodells würde CoO somit ein Metall sein, da das Valenzband nur teilweise besetzt ist. Auch die Dichtefunktionaltheorie [Hoh64] [Koh65], die sich als eine der erfolgreichsten Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern etabliert hat, beschreibt CoO als Metall [Ter84] [Jon89].

Experimentell wurde jedoch, abweichend zu den theoretischen Vorhersagen, CoO als Nichtleiter identifiziert, dessen Bandlücke 2.6 eV beträgt [Hel84]. Da zudem CoO unterhalb von 292 K antiferromagnetisch geordnet ist (Typ II) [Cox94], wird diese Verbindung auch als magnetischer Isolator bezeichnet.

Die Ursache für diese Diskrepanz ist eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung im 3d-Band, welche die elektronische Struktur von CoO maßgeblich bestimmt. Damit bricht die Einelektronnäherung, auf der das Bändermodell bzw. die Dichtefunktionaltheorie basiert, zusammen, da die Bewegungen der Elektronen nicht mehr unabhängig voneinander erfolgen. Das wurde schon sehr früh von Mott [Mot49] erkannt und später von Hubbard [Hub63] in einen entsprechenden Formalismus umgesetzt.

Im Mott-Hubbard-Modell kommt es zu einer Aufspaltung des 3d-Bands in ein unteres 3d-Teilband (unterhalb des Fermi-niveaus; vollbesetzt) und ein oberes 3d-Teilband (oberhalb der Fermienergie) durch die Elektronenkorrelationsenergie U , die durch die große repulsive Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen im d-Band hervorgerufen wird (Abb. 2.6). Durch diese Aufspaltung entsteht eine Bandlücke, deren Größe durch U bestimmt wird (Abb. 2.6). Somit ist zunächst eine Erklärung für das Auftreten der Bandlücke in CoO gegeben. Allerdings geht aus diesem Modell hervor, daß der Übergang vom Valenzband (unteres d-Teilband) zum Leitungsband (oberes d-Teilband) d-d Charakter hat. Nun steht diese Vorhersage im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen, die einen p-d Übergang für die Bandlücke in CoO gefunden haben [She90]. Folglich muß das Ligandenband (O 2p-Band), das in diesem Modell gar nicht berücksichtigt wird, an der Ausbildung der Valenzbandstruktur beteiligt sein.

Zaanan et al. [Zaa85] zeigten, daß durch eine Modifizierung des Mott-Hubbard-Modells eine befriedigende Erklärung der experimentellen Resultate erreicht werden kann. Nach diesem Modell ergibt sich für CoO ein so großes U , daß nunmehr das untere Co 3d-Teilband unterhalb des O 2p-Bands liegt, wie in Abb. 2.6 dargestellt. Somit kann der p-d Charakter der Bandlücke erklärt werden. Außerdem berücksichtigt dieses Modell explizit die Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und den O-Ionen. Im Abschnitt 2.3.2.1 erfolgt eine Diskussion des Modells, da auf dessen Grundlage die im Kapitel 4 gezeigten PE-Spektren von CoO interpretiert werden. Wie bereits angemerkt, hat sich die Dichtefunktionaltheorie mit einer lokalen Dichtenäherung (LDA) [Koh65] [Hoh64] als eine der erfolgreichsten Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Festkörpern etabliert. Treten jedoch starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen auf, kommt es zu falschen Aussagen, wie bei CoO. Deshalb wurden bestimmte Erweiterungen bzw. Korrekturen vorgeschlagen, um Dichtefunktionalrechnungen auch für solche Systeme durchführen zu können. Als Beispiel sei die Selbst-Wechselwirkungskorrektur LSDA-SIC (SIC: self-interaction correction)

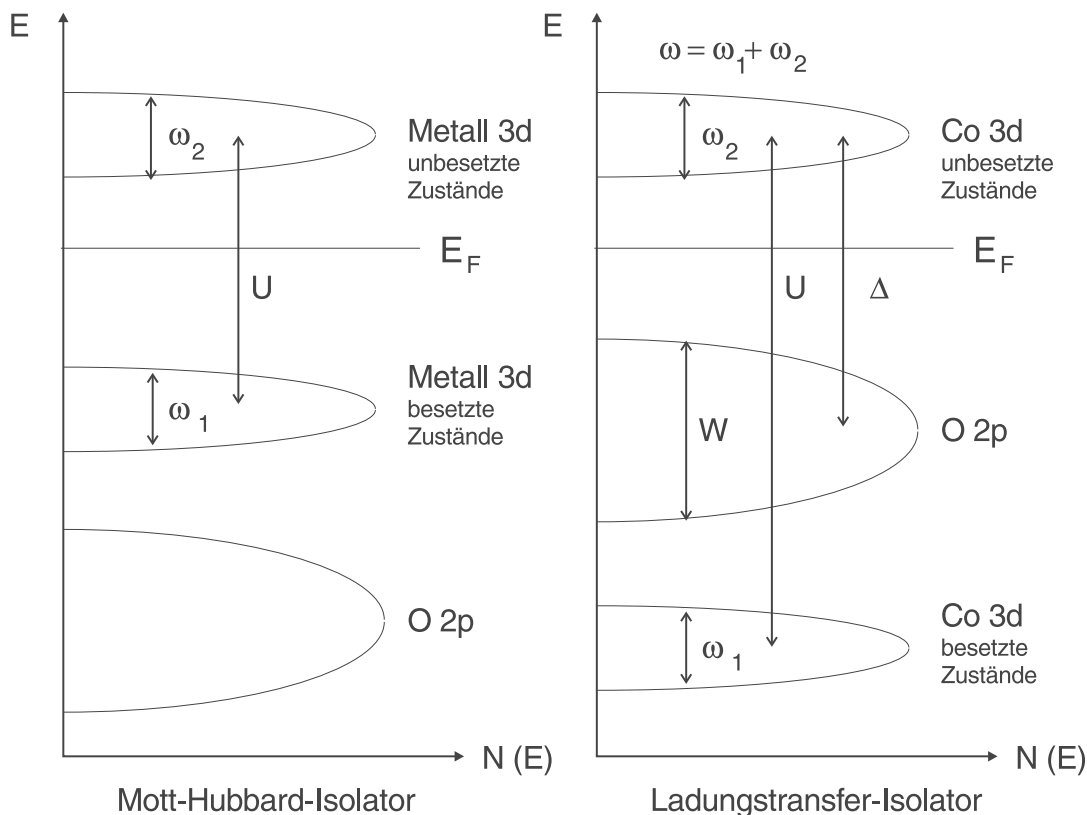


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur eines Mott-Hubbard-Isolators (links) und eines Ladungstransfer-Isolators (rechts - am Beispiel von CoO). Durch die repulsive Coulombwechselwirkung zwischen den 3d-Elektronen kommt es zu einer Aufspaltung des 3d-Bands in ein unteres vollbesetztes und ein oberes nichtbesetztes Teilband, das oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Die Größe der Aufspaltung wird durch die Elektronenkorrelationsenergie U bestimmt. Beim Ladungstransfer-Isolator ist die Aufspaltung des 3d-Bands sehr groß, so daß sich das O 2p-Band zwischen den 3d-Teilbändern befindet. Somit wird die Größe der Bandlücke durch die Ladungstransferenergie Δ bestimmt. W ist die O 2p-Bandbreite und ω_1 bzw. ω_2 die Bandbreite der Co 3d-Teilbänder. Mittels dieser Parameter läßt sich durch das ZSA-Schema (s. unten) eine Einteilung der Übergangsmetalloxide hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur vornehmen.

genannt, die versucht, die in der LSDA vorgegebene unphysikalische Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst zu korrigieren [Szo93]. Bei einem anderen Ansatz (LDA+U Methode) wird bei der Berechnung der Energieorbitale nachträglich die Elektronenkorrelationsenergie U aus dem Mott-Hubbard-Modell eingefügt [Ani97], um damit eine Aufspaltung der Bänder zu erreichen. Diese beiden Modelle auf LDA-Basis werden im Abschnitt 2.3.2.2 vorgestellt. Ein Übersichtsartikel zu dieser Problematik ist in [Ary97] zu finden.

2.3.2.1 Ladungstransfermodell

Wie bereits angemerkt, konnten Zaanen et al. [Zaa85] zeigen, daß es durch eine Modifizierung des Mott-Hubbard-Modells prinzipiell möglich ist, die elektronische Struktur von bestimmten Übergangsmetallverbindungen (wie CoO) zu verstehen. Während das

Mott-Hubbard-Modell nur die Wechselwirkungen zwischen den Kationen (Metallionen) betrachtet, werden nun zusätzlich, ausgehend vom Anderson-Modell [And59], welches die Metallionen als Verunreinigung in einem O-Gitter auffaßt, die Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen berücksichtigt. Eine ausführliche mathematische Beschreibung des Ladungstransfermodells ist in [Zaa85] und [Lee91] zu finden.

Analog zum Mott-Hubbard-Modell wird angenommen, daß die Ladungsfluktuation zwischen zwei Kationen A und B $d_A^n d_B^n \rightarrow d_A^{n-1} d_B^{n+1}$ durch die Elektronenkorrelationsenergie U unterbunden wird, indem es zu einer Aufspaltung der d-Niveaus kommt:

$$E(d^n) + E(d^n) \rightarrow E(d^{n-1}) + E(d^{n+1}) - U \quad (2.21)$$

In einem Festkörper, bei dem es durch das periodische Gitterpotential zu Ausbildung einer Bandstruktur kommt, erfolgt eine Aufspaltung des d-Bands in ein unteres, vollbesetztes (unterhalb E_F) und ein oberes nichtbesetztes (über E_F) d-Teilband. Für CoO beträgt U etwa 10 eV [She90]. Somit liegt das untere Co 3d-Teilband unterhalb des O 2p-Bands (Ligandenband), wie in Abb. 2.6 dargestellt.

Als Erweiterung wird nun eine zweite Ladungsfluktuation betrachtet, speziell ein Ladungstransfer vom Anion (Ligand) zum Kation. Bei diesem *Ladungstransfer-Prozeß* verschiebt der Ligand (L) eine Ladung zum Übergangsmetallion: $d^n L \rightarrow d^{n+1} L^{-1}$ (der Index -1 am Liganden steht in diesem Zusammenhang für die Ladungsverschiebung). Um eine Leitfähigkeit über diesen Prozeß zu ermöglichen, muß die Ladungstransferenergie Δ aufgebracht werden (Abb. 2.6). Da für CoO diese Energie etwa 6 eV [She90] [Lee91] beträgt, ist eine Leitfähigkeit über diesen Ladungstransport im Grundzustand nicht möglich und CoO somit ein Isolator, was der experimentellen Beobachtung entspricht. Das Δ ist wie folgt definiert:

$$E(d^n) + E(L) \rightarrow E(d^{n+1} L^{-1}) - \Delta \quad (2.22)$$

Da Δ kleiner als U ist, und somit die kleinste Ionisierungsenergie des Systems darstellt, wird die Größe der Bandlücke durch Δ bestimmt (Abb. 2.6). Deshalb wird CoO auch als **Ladungstransfer-Isolator** bezeichnet.

Das ZSA-Schema

Durch Zaanen, Sawatzky und Allen (ZSA) wurde auf Grundlage dieses Modells ein Schema zur Klassifizierung von Übergangsmetallverbindungen hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur entwickelt [Zaa85]. Die Einteilung in Isolatoren (Mott-Hubbard oder Ladungstransfer) oder Metalle erfolgt mittels der Parameter U, Δ , W (Bandbreite des Liganden) und $\omega = \omega_1 + \omega_2$ (Bandbreite des oberen und des unteren d-Teilbands). Diese Parameter sind in Abb. 2.6 eingezeichnet. Als ein wesentlicher Punkt wird in diesem Schema die Hybridisierung zwischen den Orbitalen des Liganden und des Übergangsmetallatoms betrachtet. Dabei wird ein Parameter δ eingeführt, der die Hybridisierung zwischen den O 2p- und M 3d-Orbital beschreibt [Lee91]. In Abb. 2.7 ist das entsprechende Schema dargestellt. Auf der horizontalen Achse ist U, auf der vertikalen Achse Δ aufgetragen. Außerdem befinden sich noch zwei weitere Linien im Schema, welche den Einfluß der

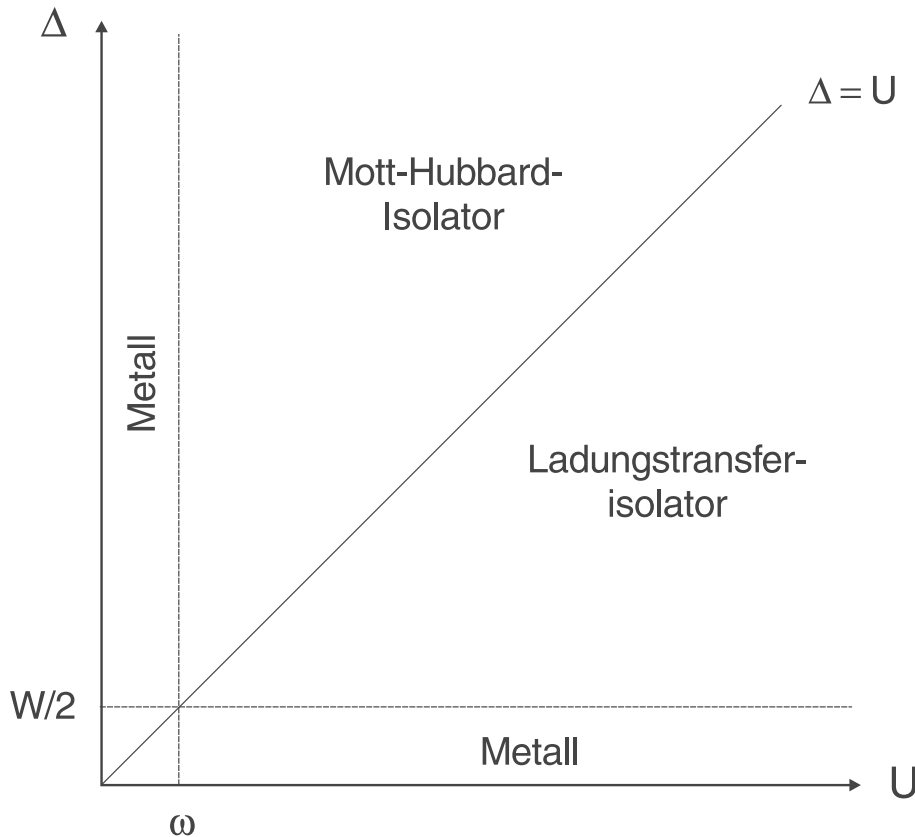


Abb. 2.7: Zaanen-Sawatzky-Allen-Diagramm [Zaa85] zur schematischen Einteilung von Übergangsmetallverbindungen bezüglich ihrer elektronischen Struktur mittels der Elektronenkorrelationsenergie U und der Ladungstransferenergie Δ (nach [Nog96]).

Bandbreiten W und ω verdeutlichen sollen. Innerhalb dieses Schemas werden zwei große Bereiche unterschieden, die durch die unter 45° verlaufende Linie $U = \Delta$ getrennt sind:

- Für $U \geq \Delta$, ist Δ die kleinste Anregungsenergie. Für $\Delta \leq W/2$ ist das System metallisch. Gilt aber $\Delta \geq W/2$, so wird diese Verbindung als Ladungstransfer-Isolator eingestuft und die Bandlücke beträgt $E_g = \Delta + \delta - W/2$.
- Im Fall $U \leq \Delta$ und $U \geq \omega$ wird die Bandlücke durch U bestimmt, und man spricht von einem Mott-Hubbard-Isolator mit $E_g = U - 1/2 (\omega_1 + \omega_2)$. Ist $U \leq \omega$, dann überlappen die d-Teilbänder, die Verbindung ist metallisch. Dieser Fall wird auch als Mott-Übergang bezeichnet.

Obwohl dieses Schema im allgemeinen ein guter Ausgangspunkt für die qualitative Einteilung der Übergangsmetalloxide bezüglich ihrer elektronischen Struktur ist, müssen die Bedingungen für jedes System kritisch geprüft werden. So ist die Ermittlung oder die exakte Definition von U mit vielen Schwierigkeiten verbunden [Cox94]. Je nach Definition und verwendetem Modell zur Berechnung erhält man für CoO ein U von 7.0 eV [Oka92], 9-11 eV [She90] oder 10.5 eV [Lee91]. Außerdem sind in U noch weitere Phänomene enthalten, wie langreichweitige repulsive Kräfte, die nicht im direkten Zusammenhang mit

den 3d-Orbitalen stehen [Fri83]. Abgesehen von diesen Schwierigkeiten bietet dieses Schema die Möglichkeit, die Korrelationen in den betreffenden Systemen sehr übersichtlich zu behandeln. So kann man nun erklären, warum die Größe der Bandlücke in Übergangsmetallverbindungen proportional mit der Elektronegativität des jeweiligen Liganden variiert. Durch den Austausch der Liganden ändert sich Δ , (z.B. CoF_2 : $\Delta = 5.0$ eV oder CoCl_2 : $\Delta = 2.0$ eV [Oka92]) und damit auch die Größe der Bandlücke.

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß aus diesem Modell ein Ausdruck für die Superaustauschenergie J abgeleitet werden kann [Zaa87]. J , auch Heisenbergscher Austauschparameter genannt, beschreibt im Heisenberg-Austauschoperator $H_{ij} = -J_{ij}(S_i S_j)$ eine Wechselwirkung zwischen jeweils einem Paar von Ionen i und j , die zur magnetischen Ordnung beitragen. Für J erhält man den Ausdruck:

$$J = -2\delta^2(1/U + 1/\Delta). \quad (2.23)$$

Größeres J bedeutet Zunahme der magnetischen Ordnung. In der Reihe der Übergangsmetallmonooxide MnO , FeO , CoO und NiO nimmt auch J zu, da hauptsächlich Δ kleiner wird. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, daß die Néel-Temperatur zunimmt (118 K, 198 K, 292 K und 523 K). Die Néel-Temperatur markiert den Übergang vom antiferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand. Alternativ kann auch das Ansteigen der Néel-Temperatur dadurch erklärt werden, daß mit abnehmenden Δ der kovalente Charakter zunimmt, also ein größerer Überlapp zwischen den Metall- und O-Orbitalen besteht.

Interessanterweise kann mit diesem Modell eine Abhängigkeit der Energiebandlücke in Übergangsmetalloxidfilmen auf Metallsubstraten von der Schichtdicke diskutiert werden [Alt99]. An der Grenzfläche Oxid/Metall bildet sich ein Bildladungspotential aus, das die positiven und negativen Ladungen im Oxidfilm abschirmt. Dieser Effekt trägt zur Reduzierung von U und Δ bei. Zusätzlich tritt noch ein weiterer Effekt auf, der genau entgegengesetzt wirkt: durch die Reduzierung der Koordination von O an der Grenzfläche wird die Polarisationsenergie verringert, und es kommt zur Verringerung der Abschirmung. Es zeigte sich aber, daß der erste Effekt groß genug ist, um den zweiten zu kompensieren. Tatsächlich wurde für das System $\text{MgO}/\text{Ag}(100)$ ¹ mit abnehmender Schichtdicke eine Reduzierung von Δ und U beobachtet. Folglich verringert sich auch, wie oben gezeigt, die Energiebandlücke und die Austauschenergie J . Die Werte für Δ und U wurden durch ein kombiniertes XPS-AES Experiment ermittelt [Cin78].

2.3.2.2 Ansätze in der Dichtefunktionaltheorie

Das Bandmodell beschreibt die Energiezustände von Elektronen in dem periodischen Gitter von Atomen im Festkörper. Für ein System mit N Elektronen kann man den Hamiltonoperator folgendermaßen angeben:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (2.24)$$

¹ MgO ist ein Ladungstransfer-Isolator und wird häufig als Modellsystem für Übergangsmetalloxide eingesetzt.

v_{ext} beschreibt dabei das Coulombpotential, das durch die positiven Atomkerne entsteht. w ist die Paarwechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Schrödingergleichung für dieses System ist nicht mehr analytisch lösbar, da die partiellen Differentialgleichungen nicht separiert werden können. Eine numerische Lösung kann auch nicht in Betracht gezogen werden, da N in der Größenordnung von 10^{23} liegt.

Ausgehend von dem oben dargestellten Hamiltonoperator entwickelten Kohn und Hohenberg einen alternativen Ansatz, der als Dichtefunktionaltheorie bekannt ist [Hoh64]. Ohne auf den mathematischen Formalismus einzugehen, soll im folgenden die Grundlage des Ansatzes skizziert werden. Die Gesamtenergie eines wechselwirkenden Systems wird wie folgt zerlegt:

$$E_{ges} = T + V_{ext} + U_C + E_{XC}^{LSD}. \quad (2.25)$$

T steht für die kinetische Energie, V_{ext} für das Coulombpotential, das von den Atomkernen im Festkörper herrührt. U_C ist ein Hartreeterm, der die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt und E_{XC}^{LSD} ist ein Austausch-Korrelationsterm. Die drei letzten Terme werden durch eine Substitution in funktionale Abhängigkeit von der Teilchendichte ρ gebracht. Damit ist auch E_{ges} ein Funktional der Dichte. Für den letzten Term wurden verschiedene Näherungen vorgeschlagen. Häufig wird eine lokale Näherung der Dichte beziehungsweise der Spindichte angenommen (local spin density approximation - LSDA) [Koh65].

Um die selbstkonsistenten Feldgleichungen zu erhalten, wird E_{ges} bezüglich der Einteilchenzustände $\psi_{\nu\sigma}$ variiert und die Variation gleich Null gesetzt mit der Bedingung, daß die Anzahl der Teilchen konstant ist. Man erhält so die Kohn-Sham Gleichung:

$$H_{0\sigma}\psi_{\nu\sigma} = \epsilon_{\nu\sigma}\psi_{\nu\sigma}, \quad (2.26)$$

mit

$$H_{0\sigma} = -\frac{\nabla^2}{2} + v_{ion}(\vec{r}) + v_c(\vec{r}) + \mu_{XC}^\sigma(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Der Index ν enthält alle Quantenzahlen, außer den Spin σ , der extra angeführt wird.

Dieses Konzept hat sich als sehr tragfähig erwiesen, da die elektronische Struktur für eine große Anzahl von Systemen zufriedenstellend wiedergegeben wird [Jon89]. Wie allerdings schon erwähnt, treten bei der Beschreibung von Systemen mit starken Elektronenkorrelationen Probleme auf. Entgegen den experimentellen Beobachtungen wird CoO in einer 'konventionellen' LDA als Metall beschrieben. Die Ursache für diese Diskrepanz soll am folgenden Beispiel verdeutlicht werden: Man betrachte ein System, das nur ein einziges Elektron hat. Die Gesamtenergie sollte dann nur aus der kinetischen Energie und dem Coulombpotential der Atomkerne bestehen. Die letzten beiden Terme in Gleichung 2.25 müßten sich exakt wegheben. Führt man eine Rechnung durch, stellt man fest, daß dies nicht der Fall ist. Der Grund dafür liegt in der Näherung für den $\mu_{XC}^\sigma(\vec{r})$ -Term. Diese Tatsache führt zu einem Artefakt, der unphysikalischen Selbstwechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst. Das Elektron wird also von einem Potential abgestoßen, das es selbst erzeugt. Im Mehrteilchenfall setzt sich natürlich dieses Potential aus allen Elektronen zusammen, einschließlich des betrachteten. Als Konsequenz ergibt sich eine Anhebung des Valenzbands, so daß der Abstand zum Leitungsband verringert wird.

Es gibt auch noch eine andere Argumentation. Bei der Berechnung eines Einteilchenzustands wird ein Elektron aus dem gesamten Ensemble herausgegriffen und die Wechselwirkung zu den anderen Elektronen mittels eines homogenen Hintergrunds beschrieben. Damit kann aber die starke Elektron-Elektron Wechselwirkung, wie sie bei CoO auftritt, nur unzureichend beschrieben werden.

Um diese unphysikalische Selbst-Wechselwirkung des Elektrons zu eliminieren, wurde eine Selbstwechselwirkungskorrektur des LSDA-Formalismus vorgeschlagen [Per81] [Maj92]. Die Bezeichnung für diese Methode ist LSDA-SIC (SIC - self interaction correction).

LSDA-SIC

Das Gesamtenergiefunktional ist jetzt:

$$E_{ges}^{SIC} = T + V_{ext} + U_C + E_{XC}^{LSD} + U_{SIC}. \quad (2.28)$$

Dabei ist U_{SIC} :

$$U_{SIC} = - \sum_{\nu\sigma}^{occ} (U_C[\rho_{\nu\sigma}] + E_{XC}^{LSD}[\rho_{\nu\sigma}, 0]) \equiv U_{SIC}^C + U_{SIC}^{XC}. \quad (2.29)$$

Es werden nun sowohl von jedem besetzten Orbital die Selbstwechselwirkungsenergien von U_C als auch die Austausch-Korrelations-Selbstwechselwirkungsenergie von E_{XC}^{LSD} subtrahiert. Im Gegensatz zur 'konventionellen' LSDA kann dieses Problem nicht in ein Eigenwertproblem transformiert werden, so daß die Lösung selbstkonsistent-numerisch erfolgen muß.

In [Szo93] wird diese Methode auf CoO angewandt. Eine Selbstwechselwirkungskorrektur für die O 2p-Bänder erweist sich als energetisch unvorteilhaft. Bei den Co 3d-Zuständen wurden nur die besetzten Bänder der Korrektur unterzogen. In Abb. 2.8 ist die gerechnete Zustandsdichte von CoO dargestellt. Die gepunktete Kurve ist der Co-Anteil und die gestrichelte Kurve der O-Anteil. Bemerkenswert ist dabei die Aufspaltung des Co 3d-Bands, was im Einklang mit der Idee von Mott steht. Das mit 7 Zuständen besetzte untere Co 3d-Teilband befindet sich bei etwa -10 eV. Das unbesetzte Teilband liegt bei etwa 2 eV. Sehr deutlich ist die Trennung zwischen dem Valenzband (-2 eV), das hauptsächlich von O dominiert wird, und dem Leitungsband (oberes Co 3d-Teilband) zu sehen. Der experimentell gefundene p-d Charakter der Energiebandlücke wird so richtig wiedergegeben. Der berechnete Wert für die Bandlücke ergibt sich mit 2.51 eV und liegt sehr nahe am gemessenen Wert von 2.6 eV. Die Hybridisierung zwischen dem Co 3d- und dem O 2p-Orbitalen spielt auch hier eine entscheidene Rolle. Das Valenzband enthält sechs Zustände, von denen vier durch Elektronen vom O und zwei durch Elektronen vom Co besetzt sind. Die Hybridisierung zwischen den O 2p- und Co 3d-Zuständen bestimmt die Position des O 2p-Bands relativ zum Co 3d-Band und damit die Größe der Bandlücke.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine LSDA-SIC-Rechnung für CoO die Co 3d-Bandaufspaltung wiedergibt und der Wert für die Bandlücke sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Das Valenzband hat hauptsächlich O 2p-Charakter. Demnach ist CoO ein Ladungstransfer-Isolator, wie im Abschnitt 2.3.2.1 erläutert. Probleme treten bei

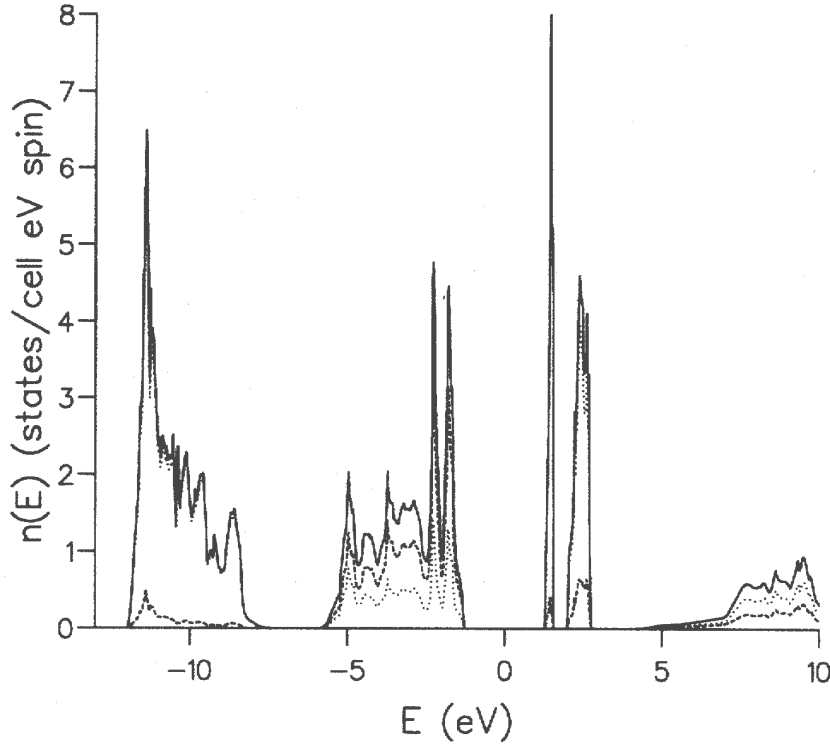


Abb. 2.8: Mit Hilfe der LSDA-SIC Methode berechnete Zustandsdichte von CoO [Szo93]. Die durchgezogene Kurve stellt die totale Zustandsdichte, die gestrichelte Linie den O-Anteil und die gepunktete Linie den Co-Anteil an der totalen Zustandsdichte dar.

der Berechnung der energetischen Position des unteren Co 3d-Teilbands auf. Auch für andere Übergangsmetalloxide wird ein zu geringer Wert im Vergleich zu experimentellen Beobachtungen gefunden.

LDA+U

Eine andere Modifizierung der LDA wurde von [Ani97] vorgeschlagen. Dabei wird ein ganz pragmatischer Weg eingeschlagen. In das Energiefunktional für das d-Elektronensystem wird direkt die Elektronenkorrelationsenergie U eingebracht:

$$E_d = T + V_{ext} + U_C + E_{XC}^{LSD} - UN(N-1)/2 + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j. \quad (2.30)$$

N ist hier die Anzahl der d-Elektronen und n_i die Besetzung des d-Orbitals. Die Orbitalenergien erhält man durch eine Ableitung der Gleichung 2.30 bezüglich der Orbitalbesetzung n_i :

$$\epsilon_i = \frac{\partial E_d}{\partial n_i} = \epsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right). \quad (2.31)$$

In dieser Formel ist der Einfluß von U sehr gut zu verstehen. Besetzte d-Orbitale ($n_i = 1$) werden um $-U/2$ und unbesetzte d-Orbitale ($n_i = 0$) um $+U/2$ verschoben. Damit ist

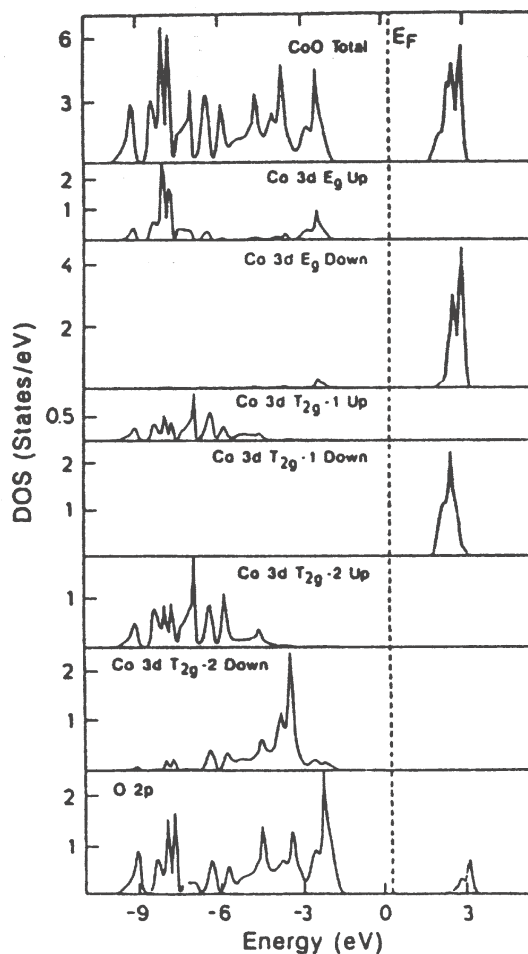


Abb. 2.9: Berechnete Zustandsdichten von CoO nach dem LDA+U-Formalismus [Ani97]. Im oberen Teil ist die Gesamtzustandsdichte dargestellt. Darunter die Co 3d-Anteile, zerlegt in die einzelnen Orbitalanteile. Unten ist der O 2p-Anteil zu sehen.

auch eine Aufspaltung des 3d-Bands im Sinne von Mott gegeben. Allerdings ist mit dieser Modifizierung die LDA keine volle ab-initio Methode mehr, da das experimentell ermittelte U nachträglich eingebracht wird.

Da die anderen Bänder (alle O-Bänder und Metallbänder außer d-Bänder) über eine 'konventionelle' LDA berechnet werden, hat das Energiefunktional für das Gesamtsystem folgende Struktur:

$$E_{ges}^{LDA+U} = T + V_{ext} + U_C + E_{XC}^{LSD} + E^U - E_{dc}. \quad (2.32)$$

Der vorletzte Term berücksichtigt die Orbitalpolarisation, während der letzte Term die Doppelzählung korrigiert. Dieses Energiefunktional führt dann wieder zu selbstkonsistenten Feldgleichungen, die die Energiezustände der Elektronen beschreiben.

In Abb. 2.9 ist die mittels LDA+U berechnete Zustandsdichte für CoO dargestellt. Im obersten Teil ist die totale Zustandsdichte abgebildet. Hier läßt sich schon erkennen, daß das Valenzband deutlich vom Leitungsband separiert ist, also CoO als Isolator beschrieben

wird. In den Teilbildern darunter ist jeweils der Anteil der einzelnen Co 3d-Bänder und des O 2p-Bands an der Zustandsdichte gezeigt. Sehr schön ist die Aufspaltung des Co 3d-Bands zu erkennen. Alle besetzten Zustände befinden sich deutlich unterhalb, beziehungsweise die unbesetzten oberhalb des Fermi-niveaus. Das Valenzband wird im wesentlichen durch O 2p bestimmt. Damit erhält man auch mit dieser Methode einen p-d Charakter der Bandlücke. Folglich wird CoO auch in diesem Fall als Ladungstransfer-Isolator beschrieben.

Die Schwäche dieses Ansatzes ist, daß die Bandlücke prinzipiell zu groß berechnet wird. Speziell für CoO wurde ein Betrag von 3.2 eV errechnet, der eine deutliche Diskrepanz zum experimentell gemessenen Wert von 2.6 eV zeigt.

2.3.2.3 Ligandenfeldmodell

Aus zwei Gründen soll noch zum Schluß kurz auf das Ligandenfeldmodell eingegangen werden. Erstens wird das dem Modell zugrundeliegende Prinzip der Aufspaltung von Zuständen in einem Ligandenfeld benutzt, um Strukturen im PE-Spektrum von CoO zu erklären. Zweitens eignet sich dieses Modell besonders zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von d-d Übergängen, die charakteristisch für Übergangsmetalloxide sind.

Wie am Anfang des Kapitels bereits herausgestellt, besitzt volumenförmiges CoO eine Steinsalzstruktur, d.h. Co^{2+} befindet sich in einer oktaedrischen Koordination, ist also von sechs O^{2-} -Ionen umgeben. Diese Konstruktion entspricht einer O_h -Symmetrie. Das Ligan-

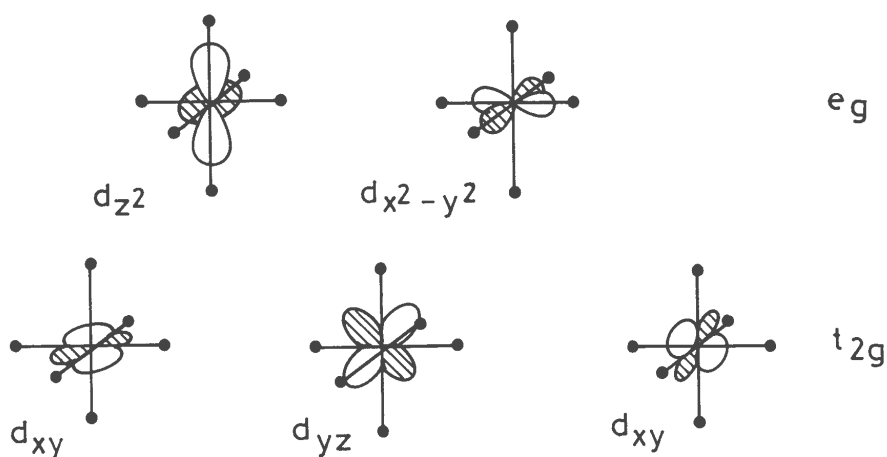


Abb. 2.10: Aufspaltung der 3d-Orbitale durch das oktaedrische Ligandenfeld (rechts).

denfeld stört die Konfiguration der Co 3d-Orbitale, so daß diese in zwei Sätze aufspalten: zwei Orbitale, die ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit genau auf den Bindungsachsen zum O haben und drei Orbitale, deren maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit genau zwischen den Bindungsachsen liegt (Abb. 2.10). Die Bezeichnung der Orbitale mit e_g und t_{2g} erfolgt entsprechend der irreduziblen Darstellung der Gruppentheorie. Die Besetzung dieser Niveaus mit Elektronen erfolgt nach der Hundschen Regel. Es wird zunächst in jedes Orbital ein Elektron mit gleicher Spinorientierung gesetzt. Erst danach werden

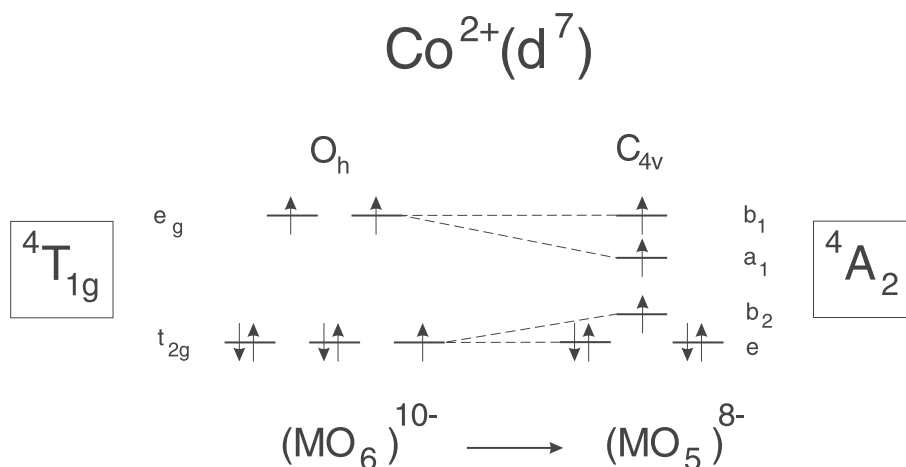


Abb. 2.11: Aufspaltung der 3d-Orbitale des CoO in verschiedener Koordination. Links: CoO_6 (Volumen), rechts: CoO_5 (Oberfläche).

die Orbitale mit den antiparallelen Spins aufgefüllt. Für CoO erhält man so die Konfiguration $t_{2g}^5 e_g^2$, die auch als High-Spin-Konfiguration bezeichnet wird, da sich alternativ auch die Low-Spin-Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^1$ ausbilden kann, die vorwiegend in Co^{3+} -Verbindungen auftritt. Der Grundzustand der High-Spin-Konfiguration wird mit ${}^4T_{1g}$ (Abb. 2.11), der erste und zweite angeregte Zustand mit ${}^4T_{2g}$ und ${}^4A_{2g}$ bezeichnet. Da die Aufspaltung sehr gering ist und sich außerdem noch zwei Elektronen im e_g -Niveau befinden, kann mit diesem Modell die Nichtleitfähigkeit von CoO nicht geklärt werden.

Die Stärke dieses Modells liegt in der quantitativ guten Beschreibung von d-d Übergängen in d^n -Systemen. So lassen sich die mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) nachgewiesenen d-d Übergänge von CoO sehr gut wiedergeben [Shi95]. Es können sogar Oberflächenzustände beschrieben werden. Durch die Symmetriebrechung des Volumens an der CoO(100)-Oberfläche reduziert sich die O_h -Symmetrie auf eine C_{4v} -Symmetrie, da das Co^{2+} -Ion nur noch von 5 O^{2-} -Ionen umgeben ist. Wie in Abb. 2.11 dargestellt, spaltet das e_g -Niveau in ein b_1 - und a_1 -Niveau auf, da durch das in z-Richtung fehlende O^{2-} das d_{z^2} -Orbital stabilisiert wird. Entsprechend spaltet das t_{2g} -Niveau durch die Stabilisierung von d_{xz} und d_{yz} in die e- und b_2 -Niveaus auf. Dieser Grundzustand von CoO(100) hat die Konfiguration $e^4 b_2^2 a_1^1 b_1^1$, und wird mit 4A_2 bezeichnet. Der erste angeregte Zustand 4E ($e^3 b_2^2 a_1^1 b_1^1$) wurde experimentell nachgewiesen [Has94].

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die wesentlichen Erkenntnisse aus der Literatur über die Herstellung von Co-Oxidschichten vorgestellt. Anschließend erfolgt eine Beschreibung des Spektrometers. Am Ende wird auf die Probenpräparation sowie auf die Probengeometrie eingegangen.

3.1 Herstellung von CoO-Schichten

3.1.1 Oxidation von massivem Co

Massives, einkristallines Co besitzt bei Raumtemperatur (RT) hcp-Struktur. Die Phasenumwandlung zur fcc-Struktur findet bei 693 K statt [Han58]. Um auch bei RT massives Co mit einer fcc-Struktur für die Oxidation zur Verfügung zu haben, gibt es folgende Möglichkeit. Man erhitzt Co über 693 K und kühlt es dann sehr rasch ab. Dabei bleibt die fcc-Struktur auch bei RT bestehen. Allerdings ist diese Struktur metastabil und weist sehr viele Defekte auf, so daß eine gleichmäßige Diffusion von O von der Oberfläche ins Volumen behindert wird.

Die Wechselwirkung von O₂ mit einer Co-Oberfläche wird in drei Prozesse eingeteilt, wobei die Grenzen zwischen diesen fließend sind [Cas82]:

1. Dissoziative Chemisorption von O₂ auf der Co-Oberfläche. Dieser Prozeß stellt die Vorstufe zur Oxidation dar.
2. Absorption. In dieser Phase setzt die Diffusion von O in das Co-Volumen ein.
3. Oxidation von Co. Ab einer bestimmten Konzentration sind die oberflächennahen Co-Schichten mit O gesättigt und es erfolgt eine chemische Reaktion. Das Oxid wächst so von der Oberfläche in das Volumen hinein.

Diese Prozesse sind sehr stark temperaturabhängig [Hol74]. Während des Adsorptionsvorgangs steigt die Austrittsarbeit zunächst an [Hol79]. Bei der anschließenden Oxidbildung wird die Austrittsarbeit reduziert.

Co(0001)-Fläche

Untersuchungen von Bridge über die Oxidation der Co(0001)-Fläche berichten über eine Bildung von CoO(111) schon ab einer Belegung¹ mit 10 L O₂ bei RT [Bri79]. Bei fortgesetzter Begasung und gleichzeitiger Erwärmung der Probe auf 600 K setzt eine Transformation des CoO(111) zu Co₃O₄(111) ein. Belegt man dann die Oberfläche nach dem Abkühlen (RT) mit CO, so wird Co₃O₄ wieder zu CoO reduziert, unter Abgabe von CO₂. Spätere Arbeiten zeigten jedoch, daß die RT-Oxidation der Co(0001)-Fläche selbst bei einem hohen O₂-Angebot (5000 L) nur zu CoO führt, aber nicht zu Co₃O₄ [Mat81]. Außerdem wird nur bei Temperaturen im Bereich von 400 K eine geordnete CoO(111)-Oberfläche beobachtet. Im Gegensatz zu den früher gefundenen Erkenntnissen wird im Bereich von 10 L bis 18 L (O-Belegung) lediglich eine p(2×2)O-Überstruktur mit LEED nachgewiesen, die auf die Chemisorption von O zurückgeführt wird. Ab 150 L beginnt die Diffusion von O in das Co-Volumen und bildet dort CoO. Dabei wird kein LEED-Bild beobachtet. Folglich ist das Oxid nicht geordnet. Erst ab 500 L ist eine Sättigung des Volumens (der oberen 100 Å) zu verzeichnen und es setzt die Bildung von CoO an der Oberfläche ein. Wird dazu die Temperatur auf 400 K erhöht, bildet sich eine geordnete CoO(111)-Schicht aus. In Abb. 3.1 ist ein schematisches Modell zur Anordnung von CoO(111) auf

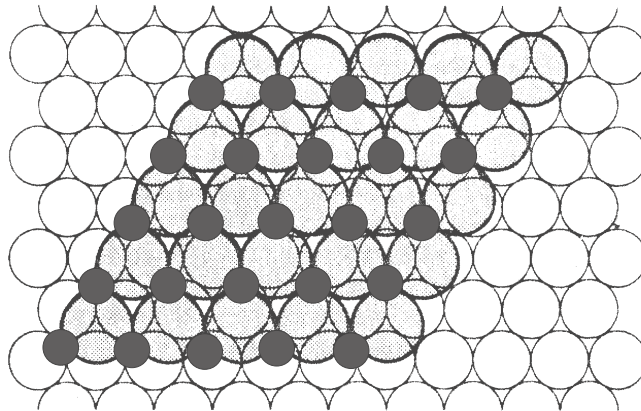


Abb. 3.1: Vorgeschlagene Struktur zur Bildung von CoO(111) auf Co(0001) nach [Bri79]. Die offenen Kreise sind die Co-Atome des Substrats, die grau unterlegten Kreise stellen die O-Ionen und die kleinen schwarzen Kreise die Co-Ionen dar.

dem Co(0001)-Substrat dargestellt. Entsprechend den LEED-Beobachtungen wird eine 5×5-Struktur angenommen. Dabei befindet sich jedes fünfte O-Ion in einem dreifachen Muldenplatz des Co(0001)-Substrats. Die Co-Ionen befinden sich dann jeweils in den dreifachen Muldenplätzen der O-Ionen. Es gab auch Untersuchungen zum Oxidationsverhalten der Co(0001)-Fläche im Temperaturbereich unterhalb RT [Cas82]. Bei 120 K chemisorbiert O auf der Oberfläche bis zu einer Belegung von 0.6 L, bzw. bei 300 K bis zu einer Belegung von 6 L. Danach setzt jeweils die Diffusion von O ins Volumen ein. Ab 3 L (120 K) beziehungsweise 10 L (300 K) wird eine Bildung von Co₃O₄ (120 K) bzw. CoO

¹Das O₂-Angebot wird in L (Langmuir) angegeben. Dabei entspricht 1 L = 1×10⁻⁶ Torr·s oder 1.33×10⁻⁶ hPa·s. Bei einem Haftkoeffizient von 1 ist das Angebot gleich der Belegung.

(300 K) beobachtet. Wird das Co_3O_4 erwärmt, setzt eine Transformation zu CoO ein, die bei 420 K abgeschlossen ist. Weiteres Erwärmen bis auf 1000 K führt zur Zerstörung des Oxids und man beobachtet wieder die $\text{Co}(0001)$ -Fläche.

Co($10\bar{1}0$)-Fläche

Bei der Belegung der $\text{Co}(10\bar{1}0)$ -Fläche mit O bilden sich zunächst geordnete Adsorptionsphasen bei RT aus, die im LEED mit zunehmender O-Belegung als $c(2\times 4)\text{O}$ -, $p(2\times 1)\text{O}$ - und $p(2\times 1)2\text{O}$ -Überstrukturen identifiziert wurden [Goe93]. Auch wird eine Rekonstruktion der Co-Atome an der Oberfläche mittels STM nachgewiesen [Koc93]. Während man sich einig ist, daß ab etwa einer Belegung von 10 L O ins Volumen diffundiert, ist die Bildung des Oxids umstritten. Durch Göertz et al. wurde eine Oxidbildung schon bei RT nachgewiesen [Goe94]. Untersuchungen von Schwarz et al. konnten diese Ergebnisse nicht reproduzieren [Sch94]. Erst bei hohen O-Belegungen und Erwärmung des Systems auf 580 K und mehr werden Anzeichen für die Bildung von CoO gefunden.

Co($11\bar{2}0$)-Fläche

Untersuchungen an der $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Fläche haben gezeigt, daß bei einer Substrattemperatur von 100 K mit einem Angebot von 5 L O_2 die Sättigungsbelegung erreicht ist [Kli93]. Dabei wurden in den PE-Spektren Strukturen beobachtet, die auf eine Bildung von Co_3O_4

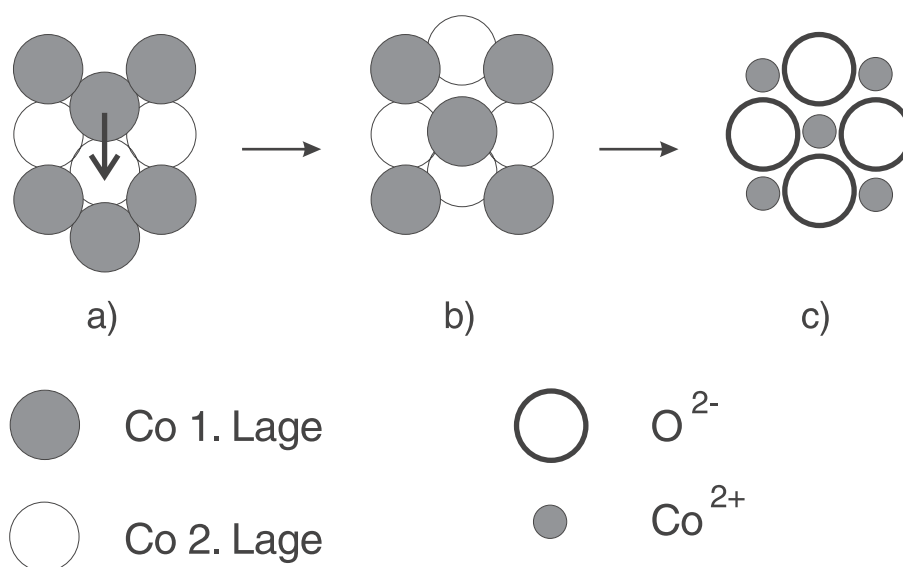


Abb. 3.2: Modell zur Rekonstruktion der $\text{Co}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche (a und b) mit anschließendem epitaktischen Wachstum von $\text{CoO}(100)$ (c) nach [Kli97].

hinweisen. Beim Erwärmen der Probe erfolgt eine Umbildung von Co_3O_4 zu CoO , die bei 230 K abgeschlossen ist. Übersteigt die Temperatur 450 K, so erscheint in den PE-Spektren eine zusätzliche Struktur an der Fermikante, die auf metallisches Co (Co 3d-Zustand) hinweist. Nachfolgende Experimente der gleichen Autoren zeigten eine Abhängigkeit der beobachteten LEED-Strukturen von der Belegung. Dazu wurde die Co-Oberfläche bei

100 K mit O belegt und anschließend auf 450 K erwärmt [Kli97]. Demnach tritt eine Rekonstruktion der Oberfläche bereits bei einer Belegung unterhalb von 0.1 L auf. Im Bereich von 0.1 L bis 0.8 L erfolgt eine geordnete Adsorption von O. Ab 1.0 L setzt ein epitaktisches Wachstum von CoO(100) auf der Co(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche ein, wobei die Sättigungsbelegung im Bereich von 5 L liegt. Ein entsprechendes Modell dazu ist in Abb. 3.2 dargestellt. Zunächst rekonstruiert die (11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche, indem sich, wie in (a) mit dem Pfeil angedeutet, ein Co-Atom aus der Zickzack-Kette in die zentrale Position schiebt. Damit kann sich O zwischen vier Co-Atomen in der ersten Lage anordnen (b). Schließlich bildet sich CoO(100) (c).

Polykristallines Co

Auch die Oxidation von polykristallinen Co wurde untersucht. Die RT-Oxidation an Luft resultiert in einen Co(OH)₂-Film auf der Oberfläche. Die Oxidation unter UHV-Bedingungen ergab ein nichtstöchiometrisches Co-Oxid unterhalb eines Angebots von 100 L O₂. Bei einem Angebot von 10000 L bildet sich im wesentlichen CoO mit einem geringen Anteil von Co₃O₄ aus [Bru76]. Spätere Arbeiten verweisen auf ein Oxidwachstum ab 20 L O₂-Angebot [Wan83]. Unterhalb von 20 L chemisorbiert O auf der Oberfläche. Das Oxidwachstum erfolgt von der Oberfläche ins Volumen. Als Oxidformen konnten zunächst CoO und Co₃O₄ beobachtet werden. Bei fortgesetztem O₂-Angebot wird nur noch CoO nachgewiesen. Untersuchungen über das Oxidationsverhalten im Temperaturbereich von 300 K bis 700 K ergaben, daß die Sättigungsbelegung mit O stark temperaturabhängig ist. Bei 300 K beträgt sie 50 L, bei 500 K 3000 L und bei 700 K mehr als 10000 L [Bog83]. Bei 300 K ist die Chemisorption nach 10 L abgeschlossen, bei 500 K erst bei 20 L. Das wird auf eine erhöhte Diffusion von O ins Volumen zurückgeführt. Auch wird im Bereich von 10 L beziehungsweise 20 L ein paralleler Prozeß von Chemisorption und Oxidbildung angenommen. Bei 300 K als auch bei 500 K wird CoO gebildet. Bei Temperaturen oberhalb von 500 K diffundiert O zu schnell ins Volumen, so daß kein stöchiometrisches Co-Oxid an der Oberfläche gebildet werden kann. Von anderen Autoren wird allerdings der Abschluß der Chemisorption bei 1.5 L angenommen (300 K) [Atr87]. Spätere Untersuchungen setzen den Abschluß der Chemisorption bei 30 L an (300 K). Unterhalb dieser Belegung wird zudem eine gleichzeitige Bildung von Co₃O₄ angenommen. Ab 30 L setzt eine Transformation zu CoO ein [Fin92][Duo93]. Die Sättigung der Probe mit O ist erst bei einem Angebot von 10000 L erreicht. Im Bereich von 30 L bis 10000 L wächst kontinuierlich eine CoO-Schicht, deren Zusammensetzung, unabhängig von der Schichtdicke, homogen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich bei der RT-Oxidation von polykristallinem Co unter UHV-Bedingungen bei geringen O₂-Angebot zunächst Co₃O₄ bildet. Bei weiteren O₂-Angebot setzt eine Transformation zu CoO ein. Bei Temperaturen oberhalb 500 K entsteht kein stöchiometrisches Co-Oxid.

3.1.2 Präparation von CoO-Schichten

Dünne epitaktische Filme weisen häufig eine von ihrem Volumenzustand abweichende Gitterstruktur auf. Demnach sollten sich die elektronischen und chemischen Eigenschaften von denen des Volumens unterscheiden. Da in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei der definierten Herstellung von dünnen epitaktischen Schichten erzielt worden sind [Bla94], wurde auch die Oxidation von Co-Schichten verstärkt untersucht. So ist man in der Lage, die RT-Oxidation von fcc-kristallisierten Co zu untersuchen, indem man Co-Schichten auf geeignete fcc-Substrate aufbringt. Diese fcc Co-Schichten sind wesentlich defektfreier und thermisch stabiler als die metastabile fcc-Form von massivem Co bei RT.

Bei der Deposition von **Co auf ein Fe(100)-Substrat** stellte sich heraus, daß sich bis zu einer Bedeckung von 15 ML Co, eine bct-Struktur (body centered tetragonal) mit (100)-Orientierung ausbildet. Bei größeren Bedeckungen wächst Co in der hcp-Struktur mit (11 $\bar{2}$ 0)-Orientierung [Kim96]. Damit ist die Möglichkeit gegeben, das Oxidationsverhalten zweier unterschiedlicher kristallographischer Oberflächen durch eine Veränderung der Schichtdicke zu studieren. Es stellte sich allerdings heraus, daß auf beiden Oberflächen nach der Belegung mit 800 L O (RT) nur CoO(100) bildet [Gaz98]. Beim Erwärmen des Systems auf 470 K wurde eine Annäherung der Stöchiometrie des CoO-Films zu der von massivem CoO beobachtet. Die CoO-Schicht ist bezüglich der darunter liegenden Co-Schicht um 45° gedreht.

Das lagenweise Wachstum von **Co auf W(110)** führt zu einer Co-hcp(0001) Schicht [Joh89]. Bei der RT-Oxidation dieser Schichten wurde in einem Bereich bis zu 20 L O₂-Angebot chemisorbierter O auf der Oberfläche und CoO in der Co-Schicht nachgewiesen. Ab einem Angebot von 40 L wird verstärkt die CoO-Bildung beobachtet [Get96]. Untersuchungen des Oxidationsverhaltens bei 80 K ergaben eine Bildung von Co₃O₄ auf der Oberfläche bereits ab 20 L. Zusätzlich wurde auch metallisches Co auf der Oberfläche in Koexistenz mit dem Co₃O₄ nachgewiesen.

Co auf Cu(100) wächst bis zu einer Bedeckung von 20 ML in fcc-Struktur mit (100)-Orientierung [Li90]. Bei RT chemisorbiert O auf der Co-fcc(100)-Oberfläche bis zu einer Belegung von 6 L. Es wurde eine p(2×2)-Überstruktur gefunden [Cle92]. Diese verschwindet bei einem O₂-Angebot von 7 L und es entsteht CoO. Die Untersuchungen bei 150 K zeigten, daß die Chemisorption schon bei 5 L abgeschlossen ist und sich danach Co₃O₄ bildet. Eine andere Gruppe hatte den Abschluß der Chemisorption bei 8 L beobachtet [Kim92]. Bei Belegungen unterhalb von 8 L und anschließendem Tempern auf 440 K wandelte sich die p(2×2)- in eine c(2×2)-Struktur um. Die Adsorption von O erfolgt auf zwei unterschiedlichen Plätzen: in vierfachen Muldenplätzen und auf Brückenplätzen. Belegungen oberhalb 8 L und Tempern ließen eine Bildung von CoO erkennen. Die Oxidbildung ist schichtdickenabhängig. Bis zu einer Bedeckung von 2 ML Co/Cu(100) ist die Tendenz zur Oxidbildung erhöht. Ab 3 ML Co/Cu(100) ist das Wachstum von CoO gleichmäßiger. Von Wozniak wurden Oxidschichten durch Aufdampfen von Co auf Cu(100) in einer O₂-Atmosphäre (10⁻⁸ hPa bis 10⁻⁵ hPa) bei RT hergestellt [Woz95]. Durch die Variation des O₂-Drucks kann die Belegungsrate (L/ML) eingestellt werden. Von diesem Oxidationsverfahren wird ein gleichmäßigeres Schichtwachstum des Oxids erwartet, da

gleichzeitig O und Co angeboten werden und nicht, wie bisher beschrieben, die Oxidation durch ein nachträgliches O-Angebot erzielt wird. Es wird angenommen, daß Co schon im Verdampferstrahl oxidiert oder sofort nach dem Auftreffen auf der Cu-Oberfläche. Im Unterschied zur Nachoxidation wächst das Oxid nicht mehr von der Co-Oberfläche in die Co-Schicht, sondern die gewachsene Schicht besteht bereits aus Co-Oxid. Folgende Ergebnisse wurden gefunden: bei einem Angebot von 1 ML Co und einer Belegungsrate bis zu 10 L/ML, bildet sich eine $c(2 \times 2)$ O-Überstruktur aus, die auf eine geordnete Chemisorption von O schließen läßt. Im Bereich von 100 L/ML bis 200 L/ML (1 ML Co; Substrat 150°C) entsteht CoO(111). Werden 5 ML Co angeboten, ist die Chemisorption schon bei 8 L/ML abgeschlossen, wie man aus dem Verschwinden der $c(2 \times 2)$ O-Überstruktur schließen kann. Bei 80 L/ML wird nur CoO(100) beobachtet, bei 100 L/ML (5 ML Co; Substrat 150°C) noch zusätzlich CoO(111). Bei 800 L/ML ist nur noch CoO(111) vorhanden. CoO(111) bildet zwei um 30° gegeneinander verdrehte Domänen aus. Da die LEED-Reflexe der CoO(111)-schärfer als die der CoO(100)-Struktur sind, wird auf ein defektärmeres Wachstum von CoO(111) geschlossen. Allerdings wird bei der CoO(111)-Struktur eine Abweichung der Gitterkonstanten zum Volumenwert mit 15.3% und bei der CoO(100)-Struktur mit 5.6% angegeben. Das läßt die berechnete Frage aufkommen, ob diese CoO-Schichten noch in der Steinsalzstruktur kristallisieren.

Von Peacor et al. wurde ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von CoO-Schichten vorgeschlagen [Pea94]. Co wird in einer NO₂-Atmosphäre auf einem MgO(100)-Substrat aufgedampft. In einem Bereich von 200°C bis 450°C (Substrattemperatur) wird ein Lage-für-Lage Wachstum von CoO gefunden. Unterhalb von 200°C ist die Oberfläche nicht gut geordnet. Bei höheren Bedeckungen (größeres Co-Angebot) wird die Bildung von Co₃O₄ beobachtet.

Die Oxidation einer **Co-Schicht (4 nm) auf einer Au(111)-Schicht** (20 nm; Substrat GaAs(111)) wurde schon von Raquet et al. untersucht [Raq98]. AFM-Aufnahmen der Au(111) Oberfläche zeigen regelmäßig angeordnete atomare Stufen entlang der [110]-Richtung. Damit kommt es zu Störungen beim Wachstum von Co auf Au(111). Die Schicht wurde bei RT aufgebracht. Zur Herstellung des Co-Oxids wurde die Ultra-Violett-Oxidationsmethode (UVOX) eingesetzt [Bed93]. Zum Vergleich wurden Co-Schichten einfach Luft ausgesetzt. Mit der UVOX-Methode wurden geschlossene, glattere und gut geordnete CoO-Schichten hergestellt. Von den 4 nm Co sind nach der Oxidation die oberen 1.7 nm durchoxidiert. Als Oxid wurde nur CoO, nicht aber Co₃O₄ nachgewiesen. Nur an der Grenzfläche Co/CoO liegt das Oxid in stöchiometrischer Form vor. Bei der Luftoxidation von Co-Schichten wurde ein dickenabhängiges Oxidationsverhalten festgestellt. Sind die Co-Schichten größer als 5 nm, dann erfolgt eine relativ schnelle Oxidation, bei der nur CoO-Bereiche entstehen. Für Dicken unterhalb von 5 nm wird die Oxidationsrate bedeutend langsamer.

Ausführlichere Untersuchungen zur Oxidation von Co-Schichten an Luft wurden von Smardz et al. durchgeführt [Sma92]. Dabei wurden unterschiedlich dicke **Co-Schichten auf SiO₂(101)** aufgebracht und bei RT der Luft ausgesetzt. Die an sich polykristallinen Co-Schichten enthalten bei geringen Dicken hcp(0001)-Bereiche und bei höheren Bedeckungen fcc(111)-Bereiche. Auch hier wird ein schichtdickenabhängiges Oxidations-

verhalten gefunden. Für Co-Bedeckungen größer als 4.85 nm erfolgt die Oxidation sehr rasch. Schon nach wenigen Tagen ist die Oxidation mit der Ausbildung einer 2.5 nm dicken Oxidschicht faktisch abgeschlossen, die im wesentlichen CoO enthält (kein Co_3O_4). Bei Schichten, die dünner als 4.85 nm sind, dauert der Oxidationsprozeß Wochen und sogar Monate. Die Zeitkonstante für die Oxidation nimmt ungefähr linear mit abnehmender Schichtdicke zu, und erreicht einen extrapolierten Wert von $\tau = 190$ d für eine hypothetische Schichtdicke von 0 nm. Ist die Schichtdicke kleiner als 2.5 nm, dann verbleibt kein metallisches Co mehr, da die gesamte Schicht durchoxidiert wird. Aus diesen Betrachtungen wird geschlossen, daß die Co-Schichten bis zu einer Dicke von 4.85 nm sehr homogen und nahezu perfekt auf dem $\text{SiO}_2(101)$ -Substrat aufwachsen. Damit läßt sich die sehr langsame Oxidation erklären. Ab 4.85 nm Dicke weist die Co-Schicht zahlreiche Defekte auf, so daß der O sehr leicht in den Film diffundieren kann und so eine relativ schnelle Oxidation einsetzt.

Als eine Methode zur Herstellung von qualitativ hochwertigen epitaktischen Schichten hat sich die **reaktive Sputterdeposition** etabliert [Mat75]. Mit dieser Technik wurden auch Co-Oxidschichten erzeugt. Dazu wurde auf ein $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat, das 20 Minuten vor der Deposition einem O-Plasma ausgesetzt war, Co durch Sputtern eines Co-Targets mit einem Ar-Partialdruck von 4 mTorr in einer O_2 -Atmosphäre von 0.25 mTorr aufgebracht [Car91]. Unterhalb von 373 K wurde Co_3O_4 gebildet, oberhalb dieser Temperatur ausschließlich CoO. Die CoO-Schicht besitzt eine Steinsalzstruktur und wächst in (111)-Orientierung auf. Die Gitterkonstante der 70 nm dicken CoO(111)-Schicht entspricht mit 4.254 Å fast dem Volumenwert (4.260 Å), obwohl die Gitterfehlpassung zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ und CoO(111) 9.5% beträgt. Wird auf dieses System zusätzlich eine Co-Schicht (10 nm) aufgebracht, so bildet sich eine Grenzschicht (Co/CoO) von etwa 1 nm aus, die auf die Rauigkeit von CoO(111) bzw. auf eine Diffusion von Co zurückgeführt wird [Bor98].

Erwähnt werden soll auch die Möglichkeit, Co-Oxidschichten durch eine Abscheidung aus der Gasphase zu gewinnen (**CVD** - chemical vapor deposition). Durch Erhitzen von Co(II)-actetylacetonat auf 130°C überführt man diese Substanz in die Gasphase. Dieser Gasstrahl wurde auf eine mit Sn_2F beschichtete Glaselektrode gerichtet [Mar96]. Beim Auftreffen des Co(II)-acetylacetonat auf das 250°C warme Substrat wurde die Bildung einer polykristallinen Co_3O_4 -Schicht beobachtet.

3.2 Spektrometer

Das verwendete Spektrometer wurde von Lunau, Binder und Wieschermann [Wie93] an der Universität Bochum aufgebaut. Marre [Mar95], Braunmandel [Bra95] und Werner [Wer95] nahmen die Anlage in Betrieb und führten die ersten Messungen durch. Nach dem Transfer des Systems nach Halle wurden noch bauliche Veränderungen vorgenommen (siehe 3.2.2).

3.2.1 UHV-Apparatur

Die Ultrahochvakuum(UHV)-Anlage besteht im wesentlichen aus zwei Kammern, der Präparationskammer und der Analysekkammer, die durch einen UHV-Schieber voneinander separierbar sind. So wird gewährleistet, daß der Druck in der Analysekkammer während der Präparation mindestens auf 1×10^{-10} hPa gehalten wird. Die Analysekkammer wird durch eine zweiflutige Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 520) mit einer zweistufigen Vorvakuumstufe (Öldiffusionspumpe, Drehschieberpumpe) gepumpt. Des weiteren ist eine Ti-Sublimationspumpe (TSP) vorhanden. Der Pumpstand der Präparationskammer ist identisch zur Analysekkammer aufgebaut. Allerdings ist hier eine TPU mit geringerer Saugleistung (Balzers TPU 320) eingesetzt. Die UV-Lampe hat eine direkte Verbindung zur Analysekkammer. Da je nach Gassorte ein Entladungsdruck zwischen 10 Pa und 1000 Pa benötigt wird, muß die UV-Lampe über eine Differenzdruckpumpstufe gepumpt werden. So wird sichergestellt, daß der Druck in der Analysekkammer während des Betriebs der UV-Lampe 5×10^{-10} hPa nicht übersteigt. Die Dosierung der Gase erfolgt über Feindosierventile. Ionisationsvakuummeter messen die Drücke in den Kammern. Das ganze System wird durch eine Vakuumkontrolleinheit überwacht, die bei Wasser- oder Stromausfall sowie bei undefinierten Zuständen die elektropneumatisch betriebenen Ventile schließt, damit das Vakuum erhalten bleibt. Zur Abschirmung von magnetischen Feldern ist die gesamte Analysekkammer zweifach mit Mu-Metall ausgekleidet.

In Abb. 3.3 ist eine schematische Zeichnung der Anlage gezeigt. Die Präparationskammer verfügt über eine Sputterkanone, ein Quadrupolmassenspektrometer, eine wassergekühlte Effusionszelle mit austauschbaren Tigeln (Al_2O_3 oder BN_3) sowie einen Schwingquarz zur Bestimmung der Aufdampftrate. Ein LEED-System, das in einer 'back view' Optik ausgeführt ist, ermöglicht die Kontrolle und Analyse der Probenoberflächen. Dieses System kann mittels einer Mechanik in die Kammer gefahren werden, wodurch der Platzbedarf minimiert wird.

In der Analysekkammer befindet sich das Spektrometer (siehe 3.2.2). Die UV-Lampe (Firma Focus, HIS 13) ist so an die Analysekkammer angebracht, daß die emittierten Photonen unter einem Winkel von 35° zur Probennormalen auftreffen. Zur Gasentladung stehen He (HeI 21.22 eV), Ne (NeI 16.85 eV) und Ar (ArI 11.83 eV) zur Verfügung. Die Glaskapillare hat ein Durchmesser von 1.2 mm und eine Abstand von 30 mm zur Probe. Mittels eines Leuchtschirms, der in die Meßebeine des Analysators einschwenkbar ist, kann der Leuchtfleck in die Meßebeine genau einjustiert werden. Die beleuchtete Fläche kann mit 1 mm^2 abgeschätzt werden. Die Elektronenkanone ist so montiert, daß die Elektronen

unter 55° bezüglich der Normalen auf die Probe treffen. Die Justierung des Brennflecks geschieht analog zur UV-Lampe. Der Brennfleck kann mit 0.5 mm^2 abgeschätzt werden. Der Transport der Probe erfolgt über einen Transfermanipulator (Firma VG, RD2-S).

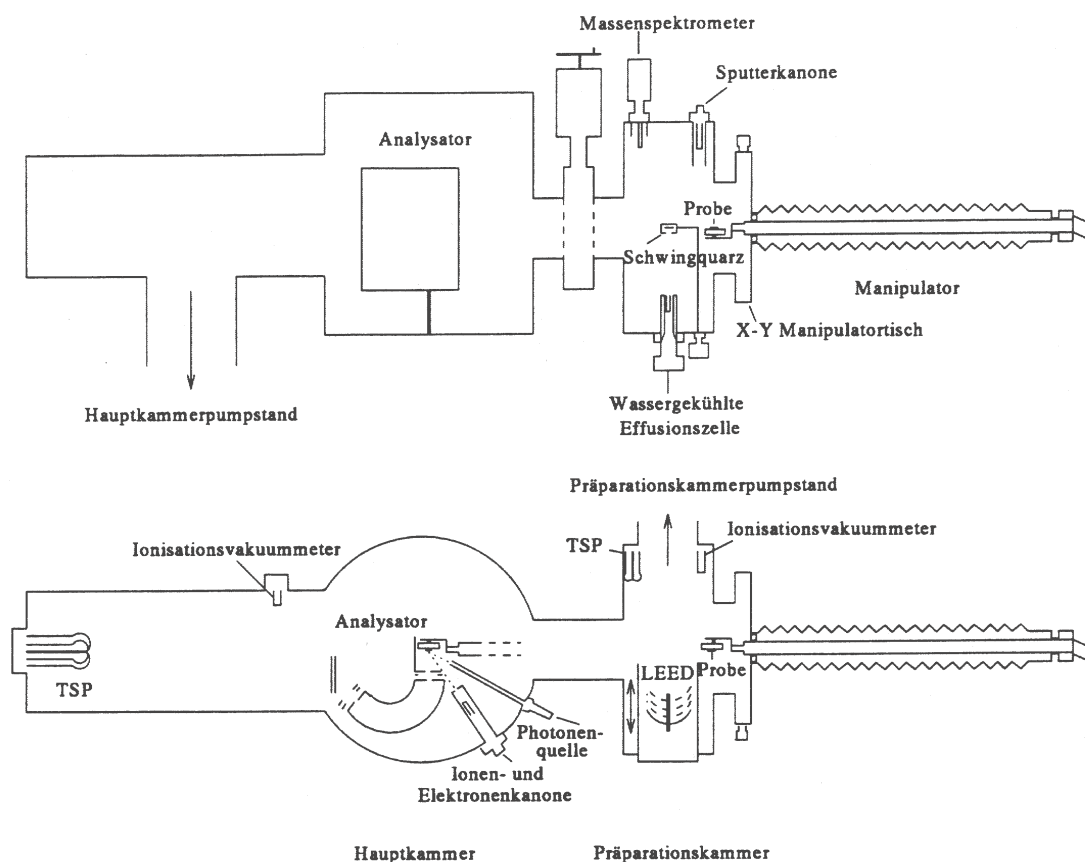


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Apparatur [Mar95].

Mittels XY-Tisch kann die Probe in der Höhe und Tiefe variiert werden. Azimutal ist eine Drehung um ca. 180° und polar um ca. 270° möglich. Der motorgetriebene Azimutalantrieb ist über den Meßrechner steuerbar. Auf dem Manipulatorkopf wurde eine Heizung installiert. Dazu wurde ein 0.2 mm dicker Ta-Draht meanderförmig auf einer Fläche von $15 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ angeordnet. Die Isolierung erfolgt durch Keramikröhrchen, in die der Draht eingefädelt ist. Die Heizung ist gegenüber der Probe isoliert, damit bei temperaturabhängigen Messungen ein Potential angelegt werden kann. Über der Heizung befindet sich ein 0.5 mm starke Probenplättchen, das die Probe mittels Ta-Klammer fixiert. Das Plättchen ist herausziehbar, so daß eine Vormontage der Proben schon außerhalb stattfinden kann. Mit einem Thermoelement ($\text{W-Rh}_3/\text{W-Rh}_{25}$) kann die Temperatur am Probenplättchen kontrolliert werden.

3.2.2 Analysator und Detektor

Für die Messungen wurde ein Analysator eingesetzt, der in einer toroidalen Bauweise ausgeführt ist. Die Geometrie für diese Analysatorart geht auf Engelhardt und Menzel zurück [Eng81] und wurde von Leckey und Riley 1985 realisiert [Lec85]. In Abb. 3.4 ist ein Schnitt durch den Analysator zu sehen. Zur besseren räumlichen Veranschaulichung sollte man sich vorstellen, daß die Torusschalen rotationssymmetrisch 90° aus der Papierebene heraus-, bzw. 90° in die Papierebene hineinragen. Das Funktionsprinzip soll im folgenden anhand der Abbildung kurz beschrieben werden, eine ausführliche Erklärung findet man in [Mar95].

Die Probe emittiert geladene Teilchen in den gesamten Halbraum über der Probe. Durch die Eingangsblende wird ein kompletter Polarwinkelbereich bei einem bestimmten Azimut ausgewählt (Winkelakzeptanz ca. 2°). Die Eingangslinse fokussiert die Teilchen in die Eingangsherzogblende. Nur die Teilchen, deren kinetische Energie genau der Durchlaßenergie entspricht, können den Torus passieren. Die Durchlaßenergie kann durch eine Veränderung der Spannungen, die an den Torusschalen angelegt sind, variiert werden. Diese Teilchen treten dann durch den Spalt der Ausgangsherzogblende und werden durch die Ausgangslinsenelemente² 2 und 3 auf das Channelplate beschleunigt. Die von der Probe emittierten Teilchen werden auf einen ringförmigen Bereich abgebildet, bei dem nun die Orte auf diesem Ring den Polarwinkeln entsprechen. Dabei bleibt die Winkelinformation erhalten, es erfolgt lediglich eine Transformation in den Ortsraum. Durch das Channelplate erfolgt eine Verstärkung der Ladung um das 10^7 -fache. Der Nachweis der Ladungswolke erfolgt durch einen kreisförmigen Widerstandstreifen (Sektorwinkel 215°), der sich hinter dem Channelplate befindet [Wie93]. Nach dem Auftreffen der Ladungswolke teilt sich diese, so daß je eine Hälfte zum einem, bzw. zum anderen Ende des Widerstandstreifens abfließt, um dann über sehr kurze, niederkapazitive Kabel zu ladungsempfindlichen Vorverstärkern zu gelangen und so je einen Triggerimpuls für Start und Stop am TDC (time-to-digital-converter) auslösen. Aus der Zeitdifferenz kann der Auftreffort der Ladungswolke bestimmt werden und somit der polare Winkel, unter dem das Teilchen von der Probenoberfläche emittiert wurde. Es wird also immer nur ein Teilchen durch die Detektorelektronik nachgewiesen. Meßtechnisch sind zwei verschiedene Betriebsarten des Analysators möglich. Zu einem kann man die Energieselektion über variierende Durchlaßenergien der Torusschalen vornehmen (Variation der Spannungen an den Torusschalen). Dabei bleibt das Energie-Auflösungsvermögen des Analysators konstant und beträgt ca. 1.3% der Durchlaßenergie. Zum anderen kann bei konstanter Durchlaßenergie der Torusschalen gemessen werden. Dazu müssen Teilchen mit einer niedrigeren Energie als die Durchlaßenergie beschleunigt und Teilchen mit einer höheren Energie als die Durchlaßenergie abgebremst werden. Dazu wird die Eingangsherzogblende auf Massepotential und

²Nach dem Transfer des Systems nach Halle wurden diese beiden Linsenelemente baulich verändert. Wie in [Mar95] vorgeschlagen, wurden zur besseren Fokussierung der Teilchen im Ausgangsbereich neue Linsenelemente mit Stegen angefertigt. Auch die Eingangslinse wurde mit einem Steg versehen. Nach diesen Umbauten konnte als hauptsächlicher Effekt die Abschirmplatte vor dem Channelplate eliminiert werden.

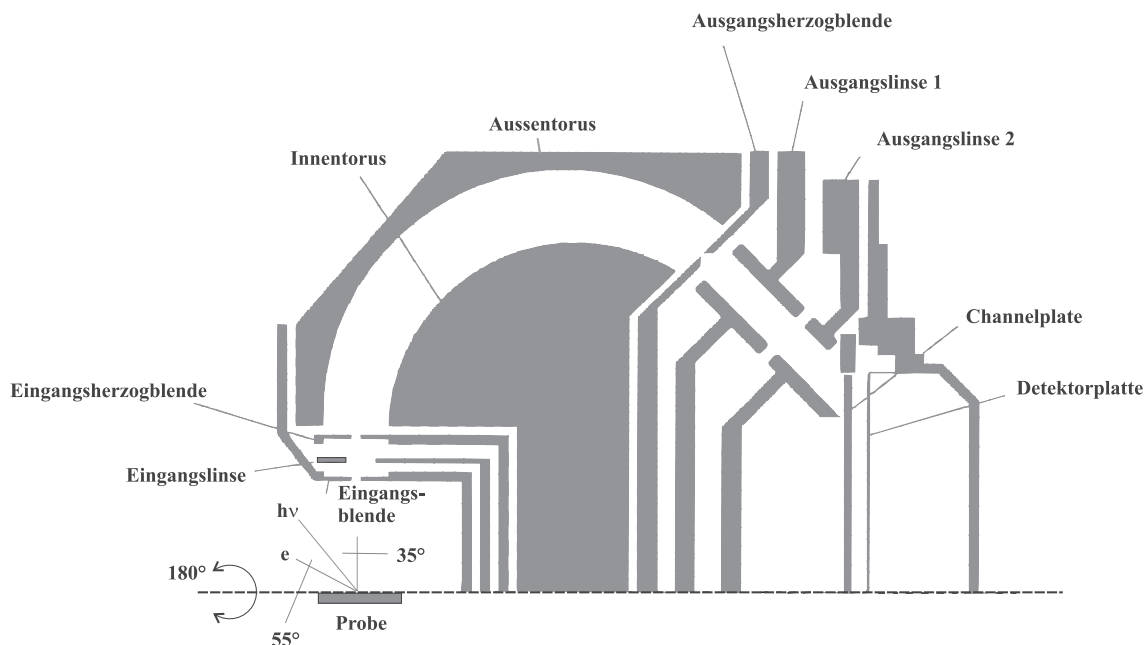


Abb. 3.4: Schnitt durch den toroidalen Analysator [Mar95].

die Probe und Eingangsblende auf $-U_b$ gelegt, das wie folgt definiert ist:

$$eU_b = E_D - E_{kin}. \quad (3.1)$$

Dabei ist E_D die Durchlaßenergie und E_{kin} die kinetische Energie der Teilchen. Bei einer Durchlaßenergie von 5 eV liegt die Energieauflösung bei etwa 1%.

Ein unschlagbarer Vorteil dieser Analysatorkonstruktion ist die Registrierung eines kompletten Polarwinkelspektrums für eine bestimmte Energie und in einem ausgewählten Azimut. Das bedeutet eine immense Zeiteinsparung im Vergleich zu Messungen mit Einkanalanalysatoren. Gerade bei Untersuchungen an Proben, die stark mit dem Restgas reagieren können, ergeben sich klare Vorteile. Außerdem können die gemessenen PE-Spektren auf die Intensität bei normaler Emission normiert werden.

Allerdings müssen Leuchtfleck und Probe sehr genau in die Meßgeometrie einjustiert werden. Ansonsten kommt es zu Abbildungsfehlern bei den Winkeln. Dazu kommen noch spezielle Schwächen, die durch den experimentellen Aufbau des eingesetzten Analysators hervorgerufen werden. So ist aufgrund von Störfeldern, die von der den Analysator tragenden Grundplatte ausgehen, nur ein Polarwinkelbereich von $+70^\circ$ bis -70° auswertbar. Außerdem weist der Detektor bezüglich der Polarwinkel Unterschiede in der Empfindlichkeit auf, was auf Inhomogenitäten des Widerstandstreifens zurückgeführt werden kann. Eine ausführliche Diskussion findet man in [Wie93].

3.2.3 Datenaufnahme

In Abb. 3.5 ist die Steuerungselektronik des Experiments schematisch dargestellt. Das **CAMAC-Crate** mit seinem **Controller** stellt die Schnittstelle zwischen dem Steuerrech-

ner (UNIX Workstation HP 330 CH / Serie 9000) und den Steuerkarten dar. Durch den **Timer** wird die Meßzeit für einen Energiepunkt eingestellt. Während der Meßzeit wertet der **TDC** die Zeiten zwischen den Start- und Stoppsignalen aus (siehe Abschnitt 3.2.2). Anschließend werden die Differenzzeiten digitalisiert und im **Histogrammspeicher** unter den entsprechenden Kanalnummern abgelegt. Dabei sind für den kompletten Polarwin-

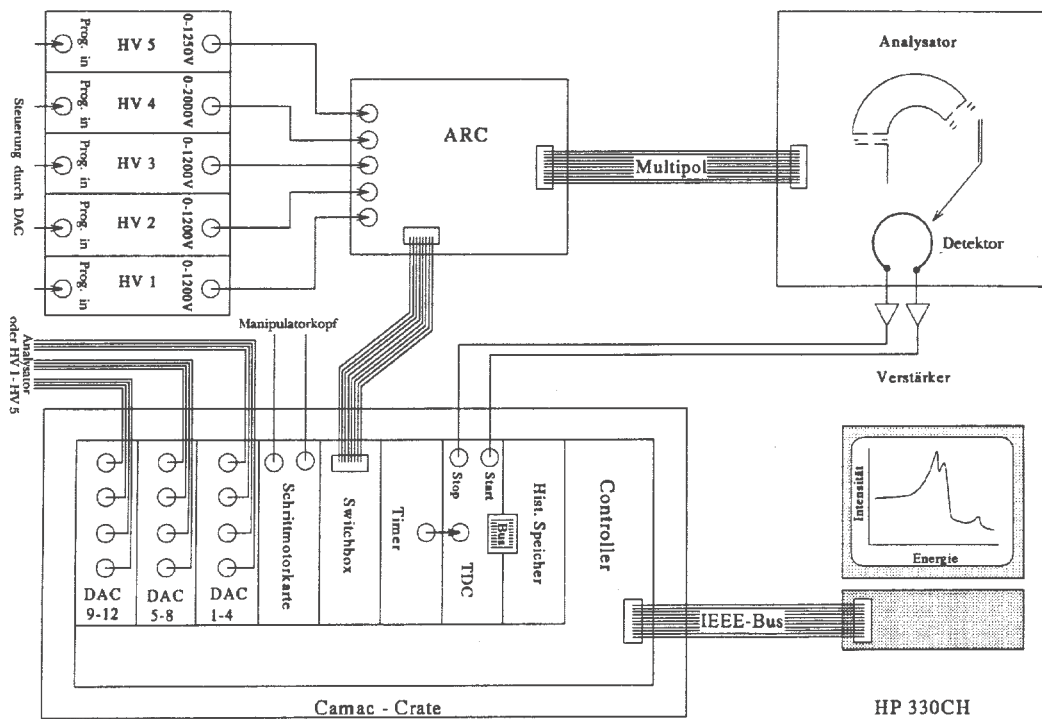


Abb. 3.5: Prinzipzeichnung der Steuerung [Mar95].

kelbereich von -90° bis $+90^\circ$ insgesamt 250 Kanäle vorgesehen. Nach Ablauf der Meßzeit wird der TDC durch den Timer geschlossen, und es erfolgt ein Auslesen der Daten aus dem Histogrammspeicher. Danach gibt der Rechner laut Meßprogrammvorgabe die neuen Spannungswerte an die **DAC** aus, um den nächsten Energiepunkt einzustellen. Da die DAC eine Spannungsbreite von -40 V bis $+40\text{ V}$ besitzen, können zum Nachweis von Teilchen mit einer kinetischen Energie kleiner als etwa 50 eV diese Potentiale direkt zum Analysator geleitet werden. Für den Energiebereich ab 50 eV kinetischer Energie der nachzuweisenden Teilchen geben die DACs die Steuerspannungen für Spannungsquellen **HV1-HV5** ab. Sämtliche Potentiale, die am Analysator gebraucht werden, gelangen über Koaxialkabel zu den elektrischen UHV-Durchführungen. Diese elektrischen Durchführungen sind mit Tiefpassfiltern ausgestattet, damit die Potentiale störungsarm zum Analysator gelangen.

Nach der wiederholten Messung für sämtliche Energiepunkte, entsprechend der Vorgabe, tritt die **Schrittmotorkarte** in Aktion, falls eine Messung von mehreren Azimuten

eingestellt wurde. Diese steuert einen Zweiphasen-Schrittmotor an, der mittels Feingetriebe für eine volle Umdrehung 2000 Schritte benötigt. Somit kann ein präzises Anfahren der Azimute erfolgen. Das Meßprogramm ermöglicht einen vollautomatischen Meßablauf, so daß der Experimentator nicht ständig anwesend sein muß. Die **Switchbox** ermöglicht ein Wechsel der Polarität der Spannungen an der **Analysatorsteuereinheit (ARC)**, um so negativ als auch positiv geladene Teilchen nachweisen zu können.

Für jede Messung wird eine Datei angelegt, die mit *tdf.xx* bezeichnet wird (*xx* - fortlaufende Numerierung der Messung). In dieser Datei werden in binärer Form Informationen über die Messung (Header mit 184 Bytes), wie Startenergie, Endenergie, Schrittweite und ähnliches sowie die für jeden Energiepunkt vom Histogrammspeicher ausgelesenen 250 Datenwerte (je 4 Bytes pro Wert) geschrieben, wobei der 0. Datenwert einem Polarwinkel von -90° und der 249. Datenwert einem Polarwinkel von 90° entspricht.

Zur graphischen Darstellung der Energie- und Winkelverteilungskurven (EDC und ADC) auf dem Meßrechner wurde ein von Lunau entwickeltes Programm eingesetzt. Neben der Kontrolle der korrekten Datenaufnahme konnte auch sehr schnell anhand von AE-Spektren die Kontaminationsfreiheit der Substrate nach der Präparation geprüft werden. Am Arbeitsplatz wurde die Darstellung und Auswertung der EDC und ADC mit dem leistungsstarken Programm IGOR (Firma Wavematrix) vorgenommen. Sämtliche in Kapitel 4 abgebildeten Kurven wurden mit diesem Programm erstellt. Die abgebildeten 2π -Bilder wurden mit dem Programm XFTUM von Marre [Mar95] erstellt, das eigens dafür unter UNIX mittels C++ und TCL/TK entwickelt wurde.

Der Abbildungsfehler in der Winkelverteilung

Wie bereits im Abschnitt 3.2.2 erwähnt, weist der Detektor bei der Wiedergabe der Intensitäten in der Winkelverteilung einen Fehler auf, der auf Inhomogenitäten des Widerstandsstreifens zurückgeführt werden kann. Um dies anschaulich zu diskutieren, ist in Abb. 3.6 die Winkelverteilungskurve (ADC) von Elektronen mit einer kinetischen Energie von 920 eV dargestellt (gepunktete Kurve), die nach dem Beschuß eines metallischen Glases³ mit Elektronen einer Primärenergie von 3 keV emittiert wurden. Metallisches Glas wurde verwandt, da dieses Material leitfähig ist. Somit konnten störende Aufladungseffekte während der Messung ausgeschlossen werden. Außerdem ist dieses Material amorph, besitzt also weder Fern- noch Nahordnung. Folglich sollte die Emissioncharakteristik der Elektronen isotrop sein und die ADC einer \cos^2 -Verteilung entsprechen, dargestellt mittels der durchgezogenen Linie in Abb. 3.6. Der Verlauf der Intensitätsverteilung für die negativen Polarwinkel scheint der erwarteten Verteilung zu entsprechen. In der positiven Winkelhälfte treten erhebliche Abweichungen von der \cos^2 -Verteilung auf. Bei 0° (normale Emission) sollte normalerweise die höchste Intensität anzutreffen sein, da hier die senkrechte Komponente des Wellenzahlvektors (k_\perp) sein Maximum besitzt. In der ADC beobachtet man jedoch das Maximum der Intensität bei etwa -10° . Der Intensitätsver-

³Dieses Material in Form einer Folie wurde von der Firma Vakuumschmelze bezogen. Dabei handelt es sich um ein metallisches Glas, daß durch Aufspritzen einer FeBCo-Legierung auf eine schnell rotierende Cu-Trommel hergestellt wird. Durch die sehr rasche Abkühlung erfolgt eine nichtkristalline Erstarrung.

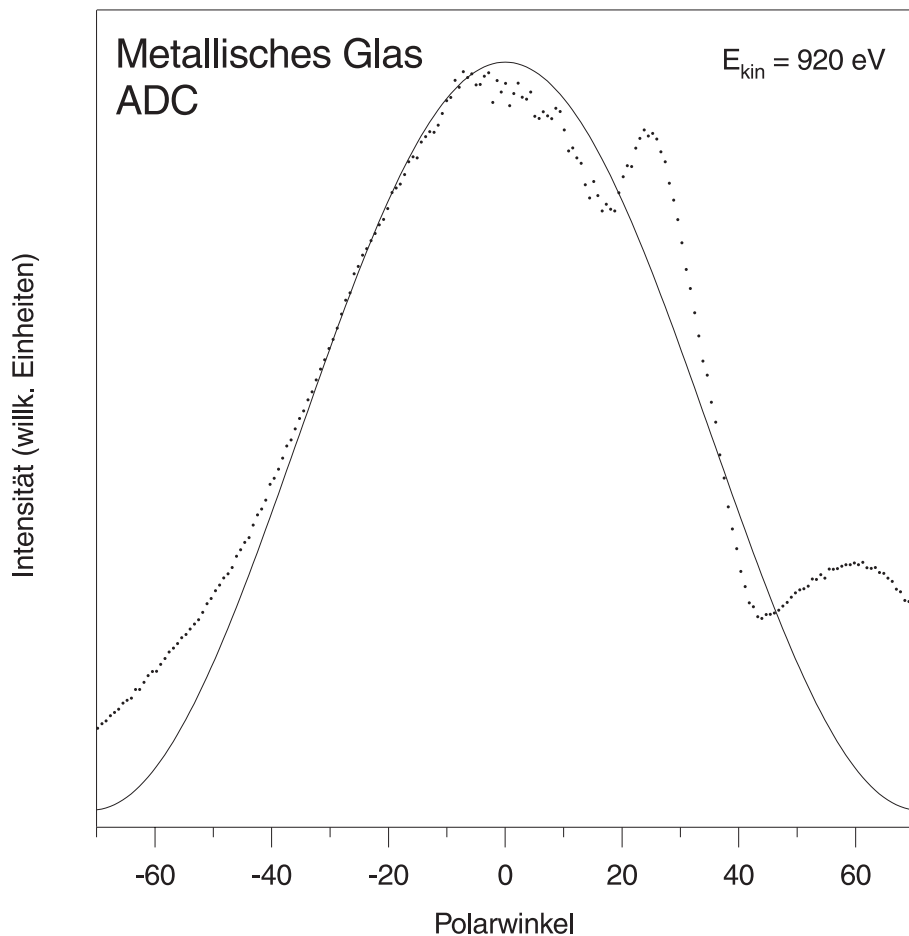


Abb. 3.6: Polarwinkelverteilung von Elektronen (kinetischen Energie = 920 eV) eines metallischen Glases (gepunktete Kurve). Die theoretisch erwartete Verteilung ist als durchgezogene Linie dargestellt (Erläuterung im Text).

lust bei 0° geht mit dem Intensitätseinbruch bei etwa 20° einher. Darauf folgend ist eine Intensitätserhöhung bei etwa 30° zu sehen. Genau die gleiche Abfolge von Einbruch und Überhöhung der Intensität ist nochmals bei etwa 40° und etwa 60° vorhanden. Diese Intensitätsschwankungen werden vermutlich durch eine lokal unterschiedliche Verstärkung der Ladung durch das Channelplate und durch Inhomogenitäten der Widerstandspaste des Widerstandsstreifen verursacht [Wie93]. Da durch die Inhomogenitäten des Widerstands sich entsprechend auch die Laufzeiten der Ladungspakete auf dem Streifen ändern, kann es zu einer Verzerrung der Winkelabbildung kommen.

Durch winkelaufgelöste UPS-Messungen an einem Au(111)- und einem Ag(100)-Kristall wurden die Abbildungseigenschaften des Analysators überprüft. Dazu wurden die gemessenen UP-Spektren (EDC - Energieverteilungskurven) mit hochaufgelösten Au(111)- bzw. Ag(100)-Spektren von Neddermeyer verglichen [Ned96]. Dabei ergab sich ein sehr erstaunliches Resultat. In der positiven Winkelhälfte traten trotz der Intensitätsschwankungen keine Winkelverzerrungen im Bereich von 0° bis 70° auf: In den EDC wurden die Photoemissionslinien richtig wiedergegeben. Lediglich um 0° ist die Polarwinkelachse leicht

gedehnt. In der negativen Winkelhälfte dagegen wurden die Strukturen in den EDC falsch abgebildet. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die Daten der negativen Winkelhälfte verworfen, also nicht zur Auswertung benutzt.

Durch die Intensitätsschwankungen in der positiven Winkelhälfte ergab sich ein Problem bei der Auswertung der Polarwinkelverteilungen bei der Augerelektronenbeugung (AED): durch die Vorwärtsfokussierung der Augerelektronen entlang von interatomaren Achsen im Kristall erwartet man eine Modulation der Winkelverteilung des Augerübergangs. So treten Intensitätsmaxima auf, deren Position bezüglich des Polarwinkels zu bestimmen sind. Nun werden aber durch den Detektor selbst schon Modulationen in der Winkelverteilung erzeugt (Abb. 3.6). Diese Tatsache muß unbedingt bei der Auswertung der ADC für die AED berücksichtigt werden. Ein Verfahren dazu wird in Kapitel 4 an entsprechender Stelle erläutert.

3.3 Messungen Synchrotronstrahlung

Am Berliner Elektronensynchrotron (BESSY) konnte am Meßplatz TGM-4 eine Woche Strahlzeit genutzt werden. Für die Messungen stand ein Spektrometer mit einem Analysator in toroidaler Geometrie zur Verfügung (Arbeitsgruppe Ley der Universität Erlangen-Nürnberg). Die UHV-Anlage bestand ebenfalls aus einer Präparations- und einer Analysekammer. Die Präparationskammer war mit der erforderlichen Ausrüstung für die Probenpräparation und für die Herstellung von Schichten ausgestattet. Eine wassergekühlte Effusionszelle wurde aus dem Labor mitgebracht und eingebaut. Die Probe wurde mittels Elektronenstoß geheizt und ihre Temperatur mit einem Pyrometer überwacht. Das Ag(100)-Substrat wurde auf ein entsprechendes Probenplättchen vormontiert.

Lichtquelle und Spektrometer

Werden Elektronen radial beschleunigt, so wird tangential zur Bewegungsrichtung elektromagnetische Strahlung emittiert, die als Synchrotronstrahlung bezeichnet wird. Diese ist nicht monochromatisch und umfaßt einen Bereich von Infrarot- bis zur Röntgenstrahlung. Die Synchrotronstrahlung ist in der Ebene des Speicherrings linear polarisiert. Außerhalb dieser Ebene ist sie zirkular polarisiert. Bei einer Photonenenergie von 30 eV beträgt am TGM-4 der lineare Polarisationsgrad etwa 85% [Bra84]. Um bei bestimmten Photonenenergien messen zu können, wird das weiße Synchrotronlicht am TGM-4 mittels eines Toroid-Gittermonochromators (TGM) monochromatisiert. Der Krümmungsradius des Gitters ist 2.1 m. Der Winkel zwischen einfallendem und auslaufendem Strahl hat ein Wert von 146° . Es stehen zwei Beugungsgitter mit 250 Linien pro mm und 950 Linien pro mm zur Verfügung, die einen Bereich von 8 eV bis 30 eV, bzw. 30 eV bis 120 eV abdecken [Bra83]. Monochromatoren diesen Typs lassen außer der ersten Beugungsordnung der eingestellten Wellenlänge λ auch noch höhere Beugungsordnungen ($\lambda/2$, $\lambda/3$, ...) durch, deren Intensitäten weniger als 10% der ersten Beugungsordnung beträgt (siehe Abb. 3.7b). Der Photonenfluß ist abhängig von der Photonenenergie, wie in der Abb. 3.7a zu sehen ist. Um die zeitliche Änderung des Photonenflusses während der Messung auf-

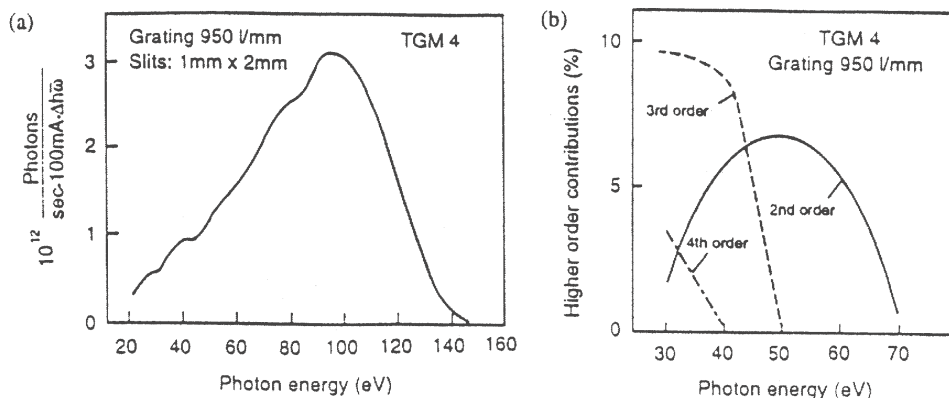


Abb. 3.7: (a) Photonenfluß und (b) relative Intensitäten der höheren Ordnungen am Strichgittermonochromator TGM-4 am Berliner Elektronensynchrotron [Bra84].

nehmen zu können, wird der Photoemissionsstrom des letzten fokussierenden Spiegels im Strahlrohr gemessen, der dazu mit Aluminium bedampft ist. Mittels dieses Spiegelstroms erfolgt eine Normierung der Spektren. Durch Variation der Eintritts- und Austrittsspalte kann man am Monochromator unterschiedliche Auflösungen einstellen. Dabei nimmt mit zunehmender Auflösung die Intensität ab. Bei einer Photonenenergie von 50 eV und eingestellten Breiten von $100 \mu\text{m}$ beziehungsweise $50 \mu\text{m}$ erhält man eine Auflösung von 70 meV [The91].

Der für die Messungen eingesetzte Analysator ist ebenfalls in der toroidalen Geometrie nach Leckey und Riley [Lec85] aufgebaut. Das Funktionsprinzip ist im Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Allerdings kann mit diesem Analysator ein Winkelbereich von 270° nachgewiesen werden, da die Torussegmente entsprechend größer sind. Die Probe war so justiert, daß ihre Normale in der Nachweisebene des Analysators lag. Die monochromatische und linear polarisierte Synchrotronstrahlung fiel unter einem Winkel von 45° bezüglich der Probenormalen ein. Die Polarisationsrichtung lag in der Nachweisebene des Analysators, so daß mit p-polarisierendem Licht gemessen wurde. Die Durchlaßenergie zwischen den Torusschalen wurde konstant gehalten. Bei einer eingestellten Passenergie von 20 eV hat der Analysator eine Energieauflösung von 150 meV. Der Detektor wies eine Kanalbreite von 1° auf.

Unschärfe und Fehlerabschätzung

Bedingt durch die endliche Austrittstiefe der Photoelektronen ergibt sich eine Unschärfe für den Wellenzahlvektor bezüglich seiner senkrechten Komponente k_\perp . Nach der Unschärferelation $\Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2$ folgt bei einer Austrittstiefe von 5 \AA ein $\delta(k_\perp)$ von 0.1 \AA^{-1} . Auch für die Komponente parallel zur Oberfläche k_\parallel ergibt sich aufgrund der Auflösung des Spektrometers mit $\delta(\theta) = 1^\circ$ eine Ungenauigkeit, die nach Fanl mit $\delta(k_\parallel) = 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ bei einer kinetischen Energie von 90 eV abgeschätzt werden kann [Fan94]. Da die Strukturen im Valenzband von CoO eine sehr große spektrale Breite aufweisen,

war es ausreichend, sämtliche Spektren mit einer Schrittweite von 0.1 eV aufzunehmen. In den Energieverteilungskurven (EDC) wurden erst nach Abzug eines parabelförmigen Untergrunds die energetischen Positionen der Strukturen bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung wird mit 0.2 eV abgeschätzt.

3.4 Präparation der Proben

Als Substrat wurde ein Au(111)- und ein Ag(100)-Einkristall eingesetzt. Die Kristalle wurden mittels Röntgenbeugung (Laue-Aufnahme) orientiert und nachfolgend chemisch und mechanisch poliert. Der Ag-Kristall wurde in einer 10 - 20 % HNO₃-Lösung gereinigt. Die mechanische Politur erfolgte zunächst mit einer SiC-Paste (Körnung 5 μ). Anschließend wurde eine Al₂O₃-Paste (Körnung 1 μ) verwendet. Die Politur wurde so lange fortgesetzt, bis eine - für das bloße Auge - spiegelnde Oberfläche erzeugt wurde. Der Au-Kristall wurde in Königswasser (Gemisch aus HCl und HNO₃) gereinigt. Die mechanischen Polituren waren identisch mit denen des Ag-Kristalls. Die Fehlorientierung der Kristalle war kleiner als 0.5°.

Beide Kristalle wurden von Marre übernommen [Mar95]. Da sie schon sehr gut gereinigt waren, konnte bereits nach einmaligem Sputtern ($U = 0.5$ keV, $p_{Ar} = 5 \times 10^{-5}$ hPa) und anschließendem Heizen (800 K für Ag(100), 900 K für Au(111)) die typischen Beugungsmuster im LEED beobachtet werden. In den AE-Spektren ließ sich keine Verunreinigung nachweisen. Die Ausrichtung der Hauptazimute in der vom Analysator vorgegebenen Meßgeometrie wurde mittels LEED durchgeführt. Für das Entfernen der aufgetragenen Co- und CoO-Schichten wurde mit den oben angegebenen Parametern eine Sputter- und Ausheilzeit von je 1h vorgenommen. Im allgemeinen waren diese Zeiten zur Säuberung der Substrate ausreichend.

Das zum Aufdampfen vorgesehene stabförmige Co hatte eine Reinheit von 99.999% und wurde mittels einer Zange in kleine Stückchen zerlegt. Um mögliche Verunreinigungen auszuschließen, die durch die Zerkleinerungsmethode entstehen könnten, wurden die Stückchen durch mehrmaliges Ätzen in einer Lösung aus CH₃OH (Methanol) und HNO₃ und anschließender Spülung in C₃H₇OH (Isopropanol) gereinigt. Das so gesäuberte Co wurde in ein Al₂O₃-Tiegel eingelegt, der in eine wassergekühlte Effusionszelle (Firma Meca, SEJ 015/35) eingebaut wurde. Mittels einer Lochblende konnte der Dampfstrahl gezielt auf die Probe fokussiert werden. Mit einer Blende ließ sich der Tiegel schließen. Nach dem Ausgasen unter UHV-Bedingungen konnten durch das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) keine gasförmigen Verunreinigungen im Dampfstrahl nachgewiesen werden. Beim Verdampfen des Co, das bei einer Temperatur von 1300°C erfolgte, stieg der Druck in der Präparationskammer auf 2×10^{-9} hPa an. Nach eingehender Analyse mittels QMS wurde der Druckanstieg auf die Emission von H₂ aus dem Tiegel zurückgeführt. Während des Aufdampfens wurde eine Erwärmung der Probe um etwa 20 K beobachtet. Der zur Präparation eingesetzte O₂ hatte eine Reinheit von 99.998%. Zur Schichtherstellung wurden zwei Verfahren angewandt: die Deponierung von Co in einer O₂-Atmosphäre und die Nachoxidation von Co-Schichten. Bei dem Nachoxidationsverfahren wurde den Co-Schichten O₂ angeboten und anschließend geheizt.

Die Bestimmung der Aufdampftrate wurde mit einem 10 MHz-Schwingquarz vorgenommen. Nach Sauerbrey hängt die Frequenzänderung Δf wie folgt von der Massenbelegung $\Delta m/F$ ab [Sau59] :

$$\Delta f = C\Delta m/F. \quad (3.2)$$

C ist eine quarzspezifische Konstante. Unter der Voraussetzung, daß der Haftkoeffizient für die Bedampfung des Substrats mit Co mit der von Quarz übereinstimmt, gilt:

$$\Delta m/F = \Omega n m_{Co}, \quad (3.3)$$

mit m_{Co} als Masse eines Co-Atoms, n der Atomanzahl pro Flächeneinheit und Ω der Bedeckung in Monolagen (ML). Somit ergibt sich:

$$\Delta f/\Omega = C n m_{Co}. \quad (3.4)$$

Bei einer fcc(111)-Fläche ist $n = 4/(a^2\sqrt{3})$ und bei einer fcc(100)-Fläche ist $n = 1/a^2$, mit a als Gitterkonstante. Geometriefehler bei der Bestimmung der Aufdampftrate konnten ausgeschlossen werden, da sich der Quarz genau in der Position befand, welche die Probe während des Aufdampfens hatte. Unter der Berücksichtigung der Schwankungen der Temperatur im Tiegel während des Verdampfens und der näherungsweise Annahme, daß der Haftkoeffizient eins ist, läßt sich der Fehler bei der Schichtdickenbestimmung mit etwa 15% abschätzen.

3.5 Probengeometrie

In Abb. 3.8 ist links die Geometrie der (111)-orientierten Probe und rechts der (001)-orientierten Probe dargestellt. Wie in Kapitel 3 beschrieben, nimmt der Analysator für einen Azimutwinkel ϕ gleichzeitig den kompletten Polarwinkelbereich von $\theta - 90^\circ$ bis $+90^\circ$ auf (gestrichelter Halbkreis). Die Photonen treffen unter einem Winkel von 35° zur Probenormalen auf die Oberfläche.

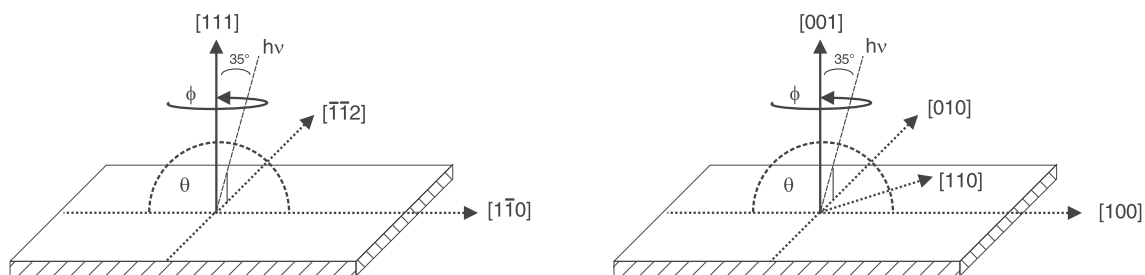


Abb. 3.8: Geometrie einer [111]- (links) und einer [001]-orientierten Probe (rechts).

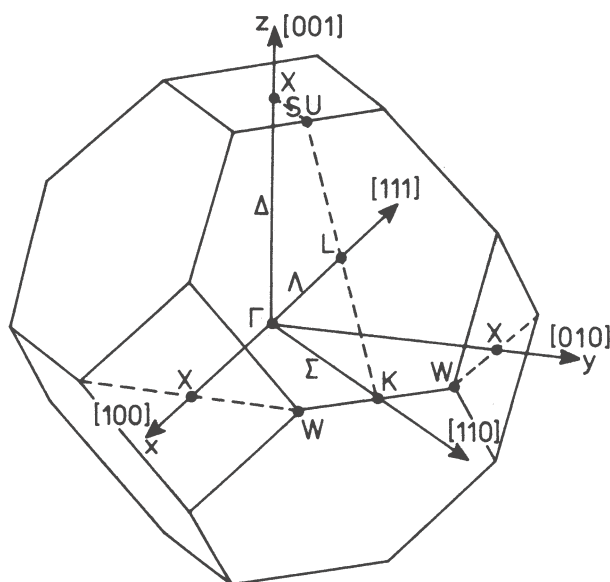


Abb. 3.9: Brillouinzone eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls.

Die ARUPS-Messungen erfolgten in den Hauptazimuten der Probenoberflächen. In Abb. 3.9 ist die Brillouinzone für einen kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristall dargestellt. Bei der (111)-orientierten Oberfläche werden bei $\phi = 60^\circ$ die Elektronen in die $(1\bar{1}0)$ -Ebene emittiert (Abb. 3.10). Dabei erfolgt die Emission für positive Polarwinkel θ in Richtung auf die [110]-Achse. Diese Ebene wird mit ΓLK bezeichnet. Für negative Polarwinkel θ erfolgt die Emission in Richtung auf die [001]-Achse; die Ebene wird mit ΓLUX bezeichnet.

Da der Analysator den kompletten Polarwinkelbereich simultan für ein Azimut aufnehmen kann, werden auch gleichzeitig die zwei Hauptazimute ΓLK und ΓLUX gemessen. Da es aber Probleme mit der Winkelabbildung im negativen Polarwinkelbereich gibt, wurde zur Messung des ΓLUX -Azimuts die Probe azimuthal um 60° gedreht.

Bei der (001) -orientierten Oberfläche werden bei $\phi = 0^\circ$ die Elektronen in die (010) -Ebene emittiert, in Richtung auf die $[101]$ -Achse ($\theta = 90^\circ \equiv [100]$). Diese Ebene wird mit ΓXWK bezeichnet. Nach einer azimuthalen Verdrehung um 45° erfolgt die Emission der Elektronen in die $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebene in Richtung auf die $[111]$ -Achse ($\theta = 90^\circ \equiv [110]$). Diese Ebene wird mit ΓXUL bezeichnet.

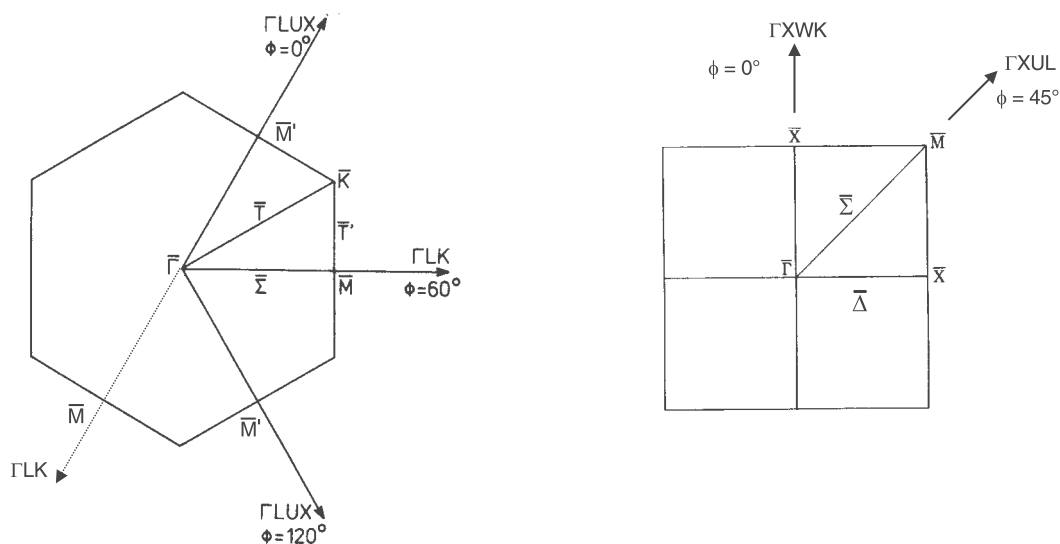


Abb. 3.10: Oberflächenbrillouinzone der (111) - (links) und der (100) -Oberfläche (rechts) eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Das Wachstum von CoO wurde auf zwei unterschiedlich orientierten Substraten mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS), Augerelektronenspektroskopie (AES), Augerelektronenbeugung (AED) und Beugung langsamer Elektronen (LEED) untersucht. Dazu wurde Co in einer O₂-Atmosphäre (10^{-8} hPa bis 10^{-5} hPa) bei verschiedenen Temperaturen (300 K bis 600 K) mit einer Aufdampftrate von etwa 0.01 ML/s auf die Substrate aufgedampft. Die Messungen erfolgten ausschließlich bei Raumtemperatur (RT).

Um ein defektarmes Schichtwachstum von CoO zu ermöglichen, wurde als Substrat die Au(111)-Fläche gewählt, da die Gitterfehlانpassung zum CoO-Gitter mit 4.5% relativ gering ist. Außerdem ist Au weitgehend inert in Hinblick auf Reaktionen mit O und Co. Bis zu einer Temperatur von 400 °C bildet Au keine Legierung mit Co [Han85]. Mit der Ag(100)-Fläche wurde ebenfalls ein inertes Substrat mit einer geringen Gitterfehlانpassung zum CoO-Gitter gewählt (4.2%). Co zeigt keine Löslichkeit in Ag [Han85].

4.1 CoO auf Au(111)

Nach der Präparation des Au(111)-Substrats (siehe Abschnitt 3.4) ließen sich mittels AES keine Verunreinigungen nachweisen. STM und SPA-LEED-Untersuchungen an der Probe [Seb97] wiesen die wohlbekanntere $(22 \times \sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion nach. Durch diese Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche erhöht sich die Gitterfehlانpassung zum CoO-Gitter in bestimmte Richtungen auf 9%.

4.1.1 Photoelektronenspektroskopie

In Abb. 4.1 (unten) ist das PE-Spektrum der Au(111)-Probe zu sehen. Die mit den Zahlen 2 bis 6 bezeichneten Strukturen werden durch Übergänge aus den entsprechenden Au-Volumenbändern hervorgerufen [Cou86]. Die Struktur SS ist einem Übergang aus einem Oberflächenzustand (surface state) zugeordnet, der sich in der Bandlücke zwischen den sp-Bändern 6 und 7 befindet [Hei77]. Die Strukturen D₁, D₂ und S werden als Oberflächenresonanzen identifiziert, die durch eine Rekonstruktion der obersten Atomlage entstehen. Sie treten nur im Zusammenhang mit der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion auf

[Zim86].

Als vorbereitende Untersuchung wurde zunächst Co auf die Au(111)-Fläche aufgedampft. Das System Co/Au(111) wurde schon von Mamy et al. mittels PES untersucht [Mam93]. Dabei stellte sich heraus, daß ein homogenes Lagenwachstum von Co bei einer Substrattemperatur von etwa 600 K stattfindet. Daraufhin wurde eine entspre-

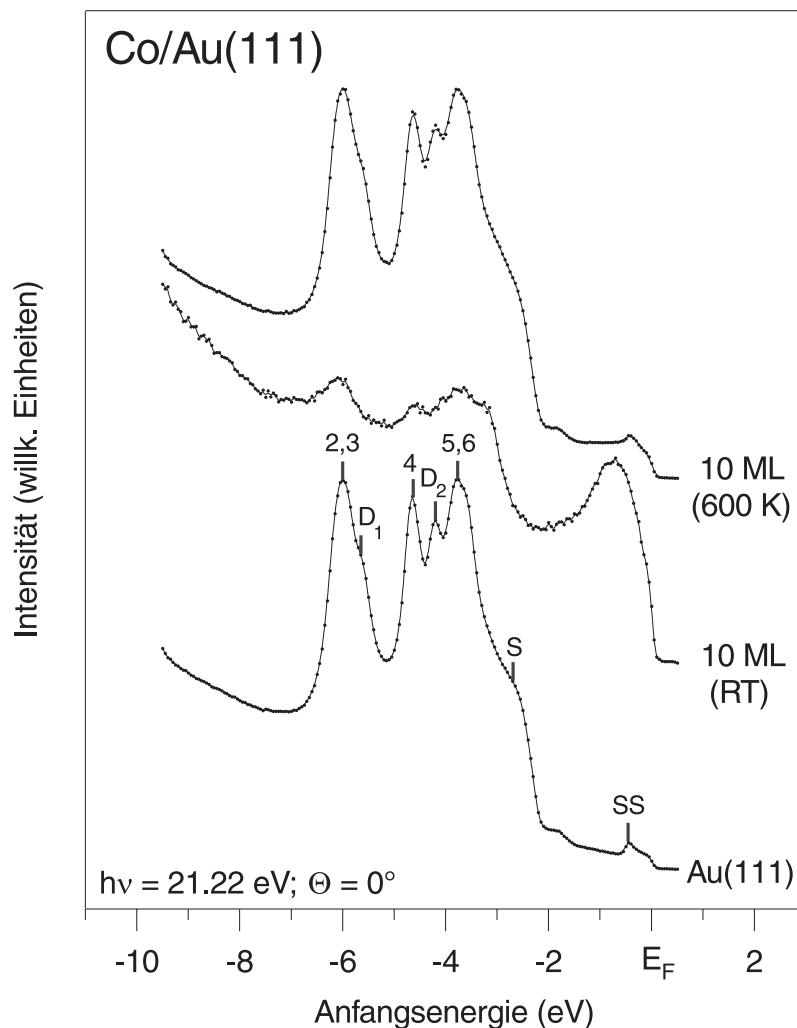


Abb. 4.1: PE-Spektren (normale Emission) von 10 ML Co/Au(111), aufgebracht bei einer Substrattemperatur von 600 K (oben) bzw. bei RT (Mitte). Zum Vergleich ist PE-Spektrum von Au(111) dargestellt (unten).

chende Co-Menge, die bei einem lagenförmigen Wachstum einer Schichtdicke von 10 ML entspricht, bei einer Substrattemperatur von 600 K aufgedampft. Die in [Mam93] dargelegten Beobachtungen konnten nicht bestätigt werden. In Abb. 4.1 sind die PE-Spektren von Co-Schichten auf Au(111) gezeigt, die bei 600 K (oben) und bei RT (Mitte) aufgebracht wurden. Deutlich ist die starke Ähnlichkeit des oberen PE-Spektrums mit dem PE-Spektrum von Au(111) zu erkennen. Sogar die Strukturen D₁ und D₂ sind präsent, d.h. man kann annehmen, daß die Au(111)-Oberfläche ($22 \times \sqrt{3}$) rekonstruiert ist. Ob bei diesem Vorgang Au an die Oberfläche segregiert ist oder Co in das Au-Volumen diffundiert

ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Aus [Han85] ist bekannt, daß Co bei 600 K eine Löslichkeit von 2.3 % in Au hat. Die bei RT aufgebrachte Co-Schicht zeigt gegenüber der bei 600 K präparierten Schicht im PE-Spektrum große Unterschiede. Die Struktur an der Fermikante rührt von Übergängen aus dem (metallischen) Co 3d-Band her. Allerdings sind in diesem Spektrum auch noch Übergänge aus den Au-Volumenbändern nachweisbar. Das deutet auf 3-dimensionales Wachstum von Co auf Au(111) bei RT hin, da bei einem lagenförmigen Wachstum von 10 ML Co eine ca. 30 Å dicke Schicht entstehen würde. Die maximale Austrittstiefe der nachgewiesenen Elektronen beträgt aber nur ca. 15 Å.

Zur genaueren Analyse wurde eine Bedeckungsserie von Co auf Au(111) bei RT durchgeführt. In Abb. 4.2 sind die PE-Spektren dieser Serie zu sehen. Unten ist zum Vergleich das Au(111)-Spektrum abgebildet. Der Oberflächenzustand SS von Au(111) ist ab einer Bedeckung von 1 ML Co nicht mehr auflösbar, da dieser durch eine Struktur an der Fermikante überlagert wird (Übergang aus Co 3d-Band). Bis zu einer Bedeckung von 2 ML Co sind die beiden Strukturen D_1 und D_2 von Au(111) nachweisbar, d.h. die Rekonstruktion von Au(111) wird nicht zerstört. Das wurde auch durch STM-Untersuchungen bestätigt [Seb98]. So wurde beobachtet, daß sich bei einer Bedeckung von 1 ML zweilagige Co-Inseln auf Au(111) bilden, die bevorzugt in den Ellenbogen der $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zu finden sind. Das konnte auch mittels Heliumatomstreuung bestätigt werden [Tol97]. Zwischen den Inseln weist die Au(111)-Oberfläche weiterhin die $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion auf. Die Moirémuster auf den Co-Inseln im STM-Bild lassen den Schluß zu, daß unter den Inseln die Au(111)-Rekonstruktion aufgehoben ist.

Weiterhin ist der Abb. 4.2 zu entnehmen, daß ab einer Bedeckung von 2 ML Co, bei -2.9 eV eine neue Struktur (ES) nachweisbar wird. Diese wird auch in [Mam93] beschrieben, allerdings nur bei Schichten, die bei 600 K hergestellt wurden. Schichten, die bei RT präpariert wurden, wiesen diese Struktur im Spektrum nicht auf. In dieser Arbeit wurde genau das Gegenteil festgestellt: nur bei den Schichten, die bei RT auf Au(111) aufgebracht wurden, konnte ES nachgewiesen werden. Diese Struktur wird in der Literatur als ein CoAu-Legierungszustand diskutiert, alternativ auch als eine Austauschspaltung des Co 3d-Bands [Eas80]. Da hier ES nur bei RT-Präparation beobachtet wird, aber eine Bildung einer CoAu-Legierung bei RT nicht auftritt, ist es unwahrscheinlich, daß diese Struktur durch ein CoAu-Legierungszustand hervorgerufen wird. Natürlich muß in Betracht gezogen werden, daß sich eine Oberflächen-Legierung durch die Einlagerung von Co in die 1. Lage von Au(111) bilden kann. Ob dies der Fall war, konnte durch die Messungen nicht geklärt werden.

Wie schon oben erwähnt, sind noch bei einer Bedeckung von 10 ML die Au-Zustände im PE-Spektrum zu erkennen, was auf ein 3-dimensionales Wachstum von Co auf Au(111) hinweist. Das LEED-Bild zeigt für diese Bedeckung eine (1×1) -Struktur mit diffusen Spots auf einem hellen Hintergrund. Auch die Austrittsarbeit wurde für jede Bedeckung gemessen. Die aus dem UP-Spektrum ermittelte Austrittsarbeit für Au(111) stimmt mit $5.31 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ sehr genau mit dem Literaturwert überein [Hol79]. Der Literaturwert für Co liegt bei 5.0 eV. Mit zunehmender Co-Bedeckung fällt die Austrittsarbeit ab und erreicht bei einer Bedeckung von 10 ML den Wert $4.55 \text{ eV} \pm 0.1$. Damit liegt die gemessene Austrittsarbeit deutlich unterhalb des Werts für Co. Dieses Verhalten könnte auf starke

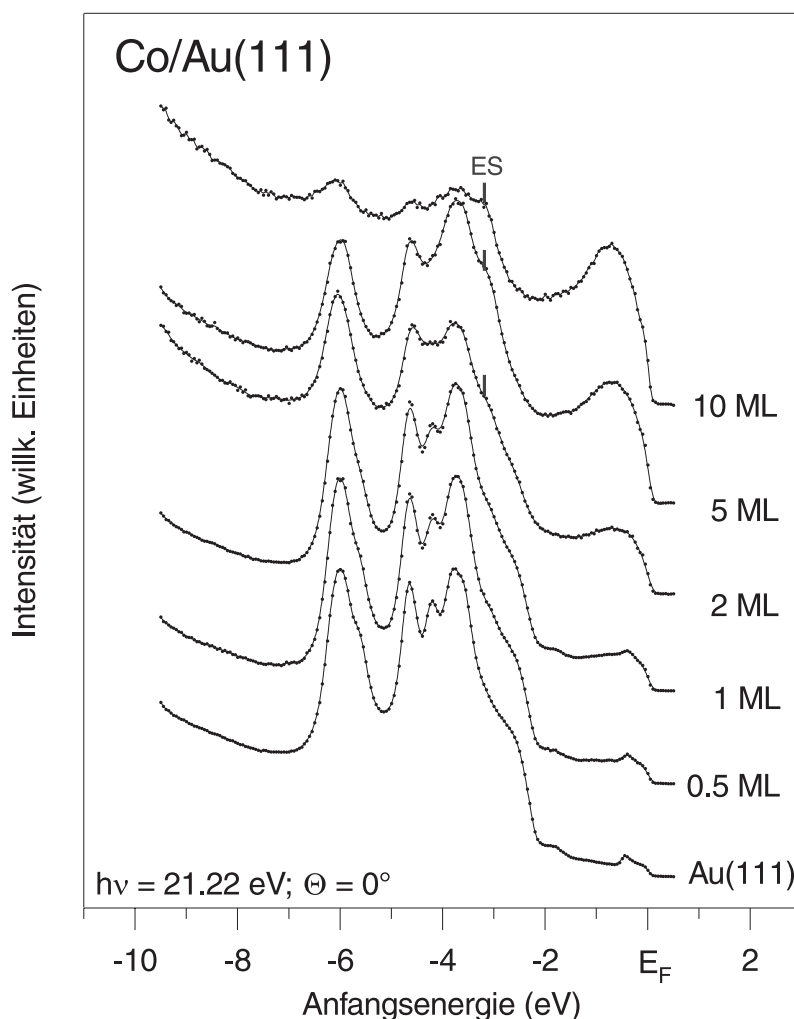


Abb. 4.2: PE-Spektren (normale Emission) von der Bedeckungsserie Co/Au(111). Das Co wurde bei RT aufgedampft.

Rauhigkeit der Oberfläche zurückgeführt werden.

Um eine geeignete Methode zur Herstellung von CoO-Schichten zu finden, wurden zwei Verfahren erprobt. Zum einen wurden 5 ML Co in einer O_2 -Atmosphäre (Druck: 10^{-8} hPa bis 10^{-6} hPa) auf Au(111) bei RT aufgedampft. Mit dieser Methode wurden bereits homogene NiO-Schichten hergestellt [Mar95]. Zum anderen wurde das Nachoxidationsverfahren angewandt, indem zunächst 5 ML Co bei RT auf Au(111) aufgebracht wurden. Anschließend wurde der Probe 600 L O_2 angeboten und dann 20 Minuten bei 400 K geheizt. Dieses O_2 -Angebot entspricht in etwa dem, welches beim Aufdampfen von 5 ML Co in einer O_2 -Atmosphäre von 10^{-6} hPa vorliegt. Das PE-Spektrum dieser Schicht ist als oberstes in Abb. 4.3 dargestellt. Darunter folgen dann die Spektren für die Schichten, die bei O_2 -Drücken von 10^{-6} hPa bis 10^{-8} hPa hergestellt wurden. Zum Vergleich ist das Spektrum von Au(111) mit eingefügt.

Um auszuschließen, daß die Veränderungen in den PE-Spektren nicht durch die Wechselwirkung von O_2 mit Au(111) hervorgerufen werden, wurde das reine Au(111)-Substrat bei

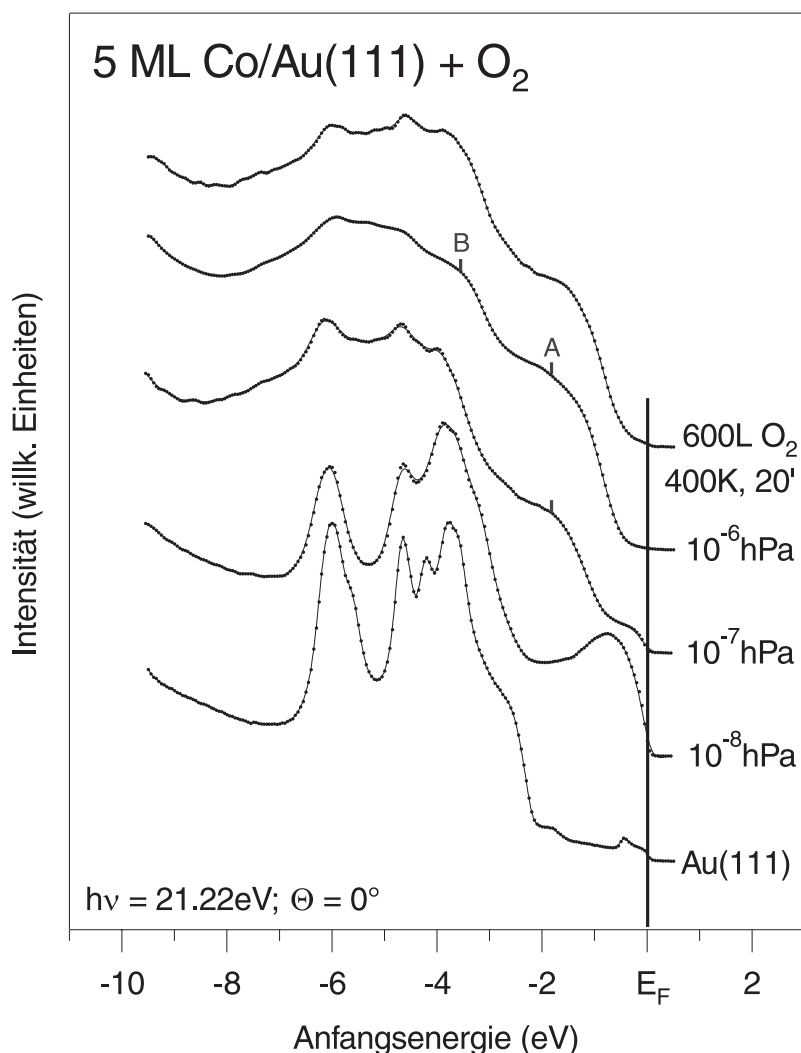


Abb. 4.3: PE-Spektren (normale Emission) von Au(111) (unten), durch Aufdampfen von 5 ML Co in einer O₂-Atmosphäre hergestellte Schichten (die mittleren drei) und einer nachträglich oxidierten Co-Schicht (oben). Die Strukturen A und B stehen im Zusammenhang mit der Bildung von CoO (Erläuterung siehe Text).

verschiedenen Temperaturen O₂ ausgesetzt. In Abb. 4.4 sind die PE-Spektren zu sehen, die nach dem Angebot von 200 L O₂ bei 350 K (oben) und bei RT (Mitte) aufgenommen wurden. Zum Vergleich ist wieder das Au(111)-Spektrum mitdargestellt (0 L). Wie zu sehen ist, ändert sich das Au(111)-Spektrum nicht wesentlich durch das Angebot von O₂. Nur bei RT sind die Intensitäten der Strukturen 4 und 5,6 (Au-Volumenbandübergänge) relativ zu der Intensität der Struktur D₂ (Oberflächenresonanz) verändert. Auch der Oberflächenzustand SS ist in der Intensität abgeschwächt. Das gilt auch für die Präparation bei 350 K. Allerdings ist hier wieder das Intensitätsverhältnis von 4 und 5,6 zu D₁ gleich dem im Au(111)-Spektrum. Wie erwartet, kommt es zu keiner Wechselwirkung von O₂ mit der Au(111)-Oberfläche. Aus der Literatur ist bekannt, daß die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche extrem stabil und resistent gegen Kontamination ist [Hua95]. Erst bei

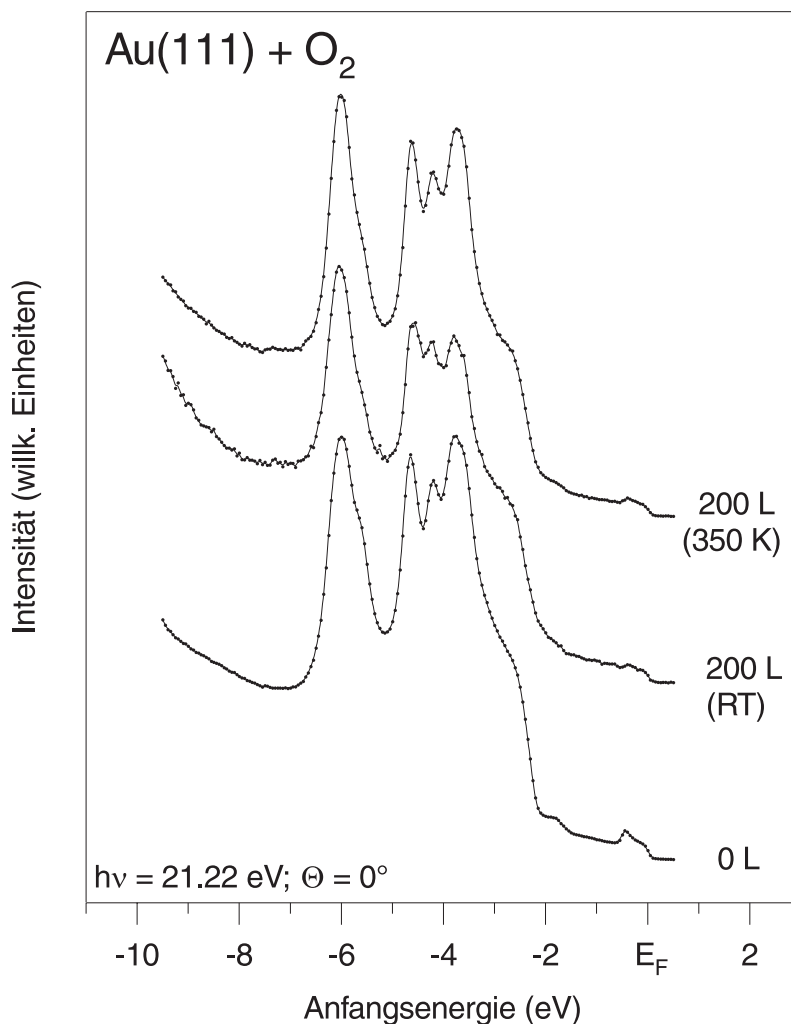


Abb. 4.4: PE-Spektren (normale Emission) von Au(111) nach der Begasung mit O₂ bei RT (Mitte) und bei 350 K (oben).

sehr hohen Drücken (1000 hPa) und Temperaturen um 1000 K wird von einer Umordnung der Au(111)-Oberfläche berichtet [Hua96].

Das PE-Spektrum der Schicht, die durch Aufdampfen von 5 ML Co auf Au(111) bei einem O₂-Druck von 10⁻⁸ hPa hergestellt wurde (Abb. 4.3), ist identisch mit dem PE-Spektrum von 5 ML Co/Au(111) (Abb. 4.2). Demnach scheint bei diesem O₂-Druck das O₂-Angebot nicht auszureichen, um mit Co ein Oxid zu bilden. Erst bei einem O₂-Druck von 10⁻⁷ hPa verändert sich das Spektrum deutlich. Zwischen den Strukturen bei -6 eV bis -4 eV (Au-Volumenbänder) und der Struktur an der Fermikante (metallisches Co) ist eine neue Struktur, die mit A bezeichnet ist (-1.5 eV), nachweisbar. Diese Struktur wird einem Ladungstransferzustand zugeordnet und ist mit der Bildung von CoO verbunden. Im Abschnitt 4.2.1 wird die Herkunft dieses Zustands diskutiert. Da in diesem PE-Spektrum neben der Struktur A auch noch die Struktur an der Fermikante nachweisbar ist, kann man davon ausgehen, daß bei dieser Probe CoO und metallisches Co koexistent auf der Au(111)-Oberfläche vorliegen. Um eine vollständige Oxidation zu erreichen, wurde der

O_2 -Druck auf 10^{-6} hPa erhöht. An der Fermikante ist jetzt keine Struktur mehr nachweisbar, was auf die vollständige Ausbildung einer CoO-Schicht (CoO ist ein Isolator) hinweist. Neben der Struktur A ist eine weitere Struktur zu erkennen, die mit B bezeichnet ist (-3.6 eV). B wird auf eine Aufspaltung des Ladungstransferzustands (A) durch das oktaedrische Ligandenfeld in CoO (Steinsalzgitter) zurückgeführt. Im Spektrum sind des weiteren noch Strukturen im Bereich von -6 eV bis -4 eV zu sehen. Diese können auf gedämpfte Intensitäten von Au-Übergängen zurückgeführt werden. Eine Entstehung von Co_3O_4 kann ausgeschlossen werden, da sich das PE-Spektrum von Co_3O_4 durch eine stärkere Strukturierung im Vergleich zum PE-Spektrum von CoO deutlich unterscheidet [Cle92] [Kli93].

Durch den Vergleich der beiden oberen Spektren in Abb. 4.3 ist klar zu erkennen, daß das Nachoxidationsverfahren zu qualitativ rauheren CoO-Schichten führt als die Kodeposition von Co und O (10^{-6} hPa). Eindeutig sind im oberen Spektrum Strukturen bei -6 eV und -4 eV nachweisbar, die von Übergängen aus den Au-Volumenbändern herrühren. Bei der Nachoxidation der Co-Schichten scheint also kein gleichmäßiges Oxidwachstum vorzuliegen. Das ist auch verständlich, da bei diesem Verfahren O zunächst in die Co-Schicht diffundieren muß, um dort das Oxid zu bilden. Da nun, wie eingangs diskutiert, die Co-Schichten auf Au(111) 3-dimensional wachsen, ist eine gleichmäßige Diffusion von O in die Co-Schicht behindert. Dadurch kann sich sehr wahrscheinlich keine homogene CoO-Schicht bilden. Bei der Kodeposition dagegen besteht die Möglichkeit, daß Co schon im Dampfstrahl bzw. kurz nach dem Auftreffen auf die Probe oxidiert wird und sich dann als CoO auf der Oberfläche anlagert. Damit ist durch die Kodeposition von Co und O im Vergleich zur nachträglichen Oxidation von Co-Schichten ein homogeneres Oxid-Wachstum zu erwarten. Alle weiteren Präparationen wurden deshalb mit dem Kodepositions-Verfahren durchgeführt.

Als nächstes wurde der Einfluß der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum untersucht. Dazu wurden 7 ML bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa bei verschiedenen Substrattemperaturen auf Au(111) aufgedampft. Vor Meßbeginn wurde die Probe auf RT abgekühlt. Die entsprechenden PE-Spektren sind in Abb. 4.5 dargestellt. Während im Spektrum der bei RT aufgebrachten Schicht (unten) noch eine Struktur bei -6 eV wahrnehmbar ist (Au-Volumenband), ist dies im Spektrum der bei 350 K präparierten Schicht nicht der Fall. Die Struktur bei -4.6 eV, mit C bezeichnet, wird dem Übergang aus dem O 2p-Band zugeordnet [Uhl94]. Die Strukturen A und B sind wieder ein Indiz für die Bildung von CoO. Im Spektrum der bei 500 K präparierten Schicht werden wieder die Au-Volumenbandübergänge nachweisbar. Auch an der Fermikante ist eine Struktur zu erkennen, die möglicherweise auf metallisches Co hinweist. Das Spektrum der bei 600 K aufgebrachten Schicht unterscheidet sich drastisch von allen anderen Spektren. Es ähnelt stark dem PE-Spektrum einer rekonstruierten ($23 \times \sqrt{3}$) Au(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 4.1). Die beiden Strukturen D_1 und D_2 , die nur im Zusammenhang mit der ($23 \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion auftreten, sind deutlich zu erkennen. An der Fermikante scheint der Au(111)-Oberflächenzustand (SS) vom Co 3d-Bandübergang überlagert zu sein. Auch ist die bereits beim Wachstum von Co-Schichten auf Au(111) nachgewiesene Struktur ES im Spektrum zu erkennen (siehe Abb. 4.2). Diese Beobachtungen könnte man darauf

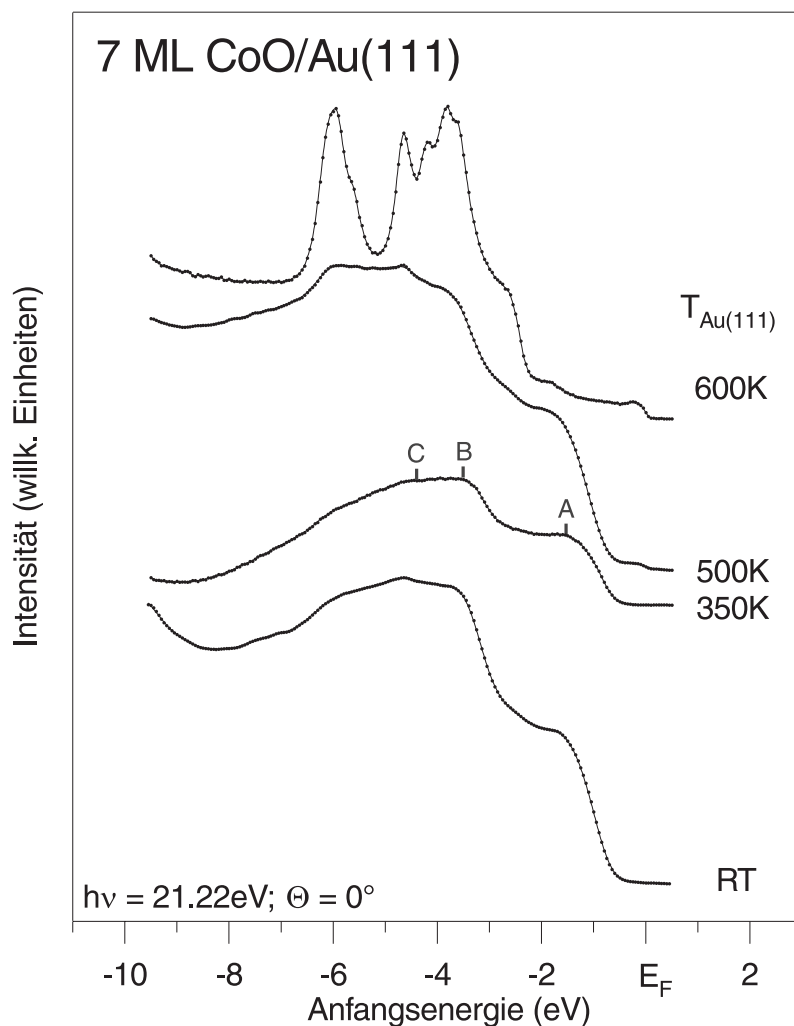


Abb. 4.5: PE-Spektren (normale Emission) von 7 ML CoO/Au(111), aufgebracht bei verschiedenen Substrattemperaturen bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa.

zurückführen, daß bei einer Substrattemperatur von 600 K der größte Anteil des Co ins Au-Volumen diffundiert und so nicht mehr zur Oxidbildung zu Verfügung steht. Nur ein sehr geringer Anteil befindet sich auf der $(23 \times \sqrt{3})$ rekonstruierten Au(111)-Oberfläche.

Schließlich wurde eine Bedeckungsserie von CoO/Au(111) mit denjenigen Parametern durchgeführt, die aus den vorhergehenden Untersuchungen das beste Lagenwachstum erwarten ließen. Diese entsprachen einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa und einer Substrattemperatur von 350 K. Die entsprechenden PE-Spektren sind in Abb. 4.6 dargestellt. Zum Verständnis der Schichtdicken-Angabe in Abb. 4.6 soll hier auf die Nomenklatur eingegangen werden. Bei einem geordneten Wachstum von CoO auf einer (111)-Fläche wechseln sich die Ionensorten lagenweise ab (siehe Abschnitt 2.3.1). So führt ein Co-Angebot von 7 ML zu einer 7 ML CoO(111)-Schicht, die aus 7 Doppellagen (Co^{2+} und O^{2-}) aufgebaut ist.

Im PE-Spektrum der Schicht, die durch ein Angebot von 1 ML Co hergestellt wurde, treten Strukturen auf, die durch Au-Volumenbandübergänge hervorgerufen werden.

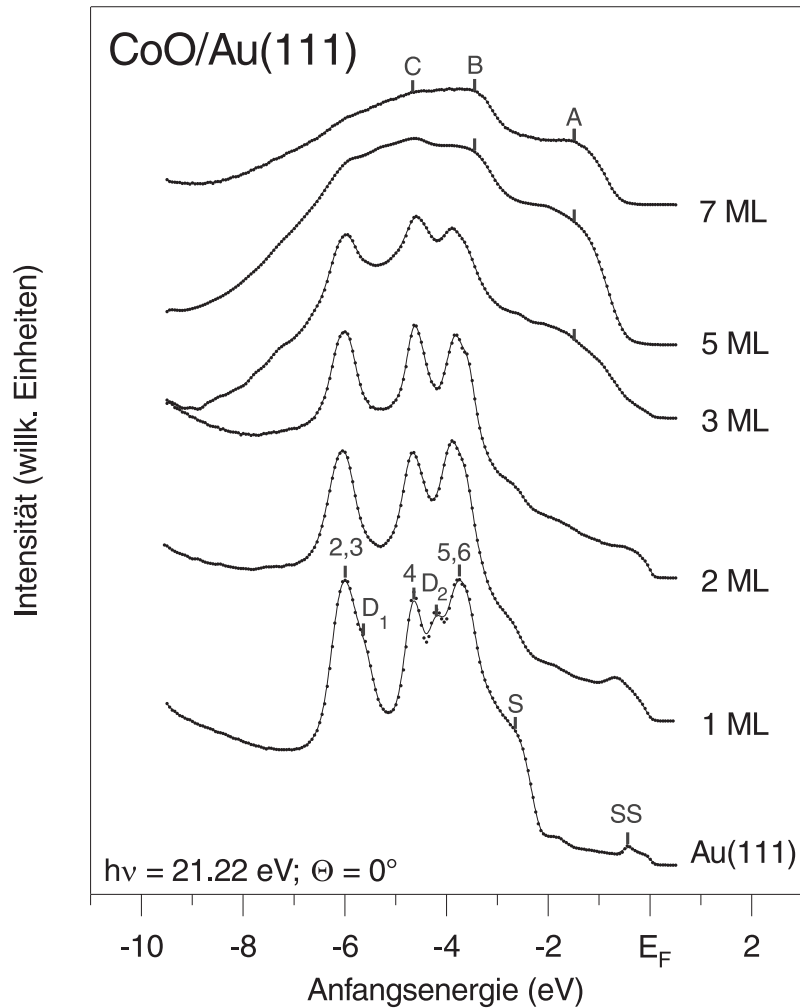


Abb. 4.6: PE-Spektren (normale Emission) der Bedeckungsserie CoO/Au(111). Co wurde bei einer Substrattemperatur von 350 K bei einem O₂-Druck von 10⁻⁶ hPa aufgedampft.

Die Oberflächenresonanzstrukturen D₁ und D₂ der (22×√3) rekonstruierten Au(111)-Oberfläche sind dagegen nicht mehr zu erkennen. An der Fermikante ist der Au(111)-Oberflächenzustand durch den Übergang aus dem metallischen Co 3d-Band überlagert. Eine Struktur, die auf CoO hinweist, ist nicht erkennbar. Demnach ist bei dieser Bedeckung nur metallisches Co auf der Oberfläche. STM-Untersuchungen an einer gleichartig präparierten Probe (Abb. 4.7) [Seb98] zeigten, daß sich in der ersten Lage nur Co befindet und 3-dimensionale Inseln gebildet werden. Zwischen diesen Inseln ist das (22×√3)-rekonstruierte Au(111) zu sehen. Co wächst pseudomorph. Die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist unter diesen Inseln nicht aufgehoben. Diese Beobachtung kann mit den UPS-Messungen nicht bestätigt werden, da beide Strukturen D₁ und D₂ nicht nachweisbar sind. In der zweiten Lage wird aufgrund des beobachtbaren Moirémusters auf diesen Inseln eine CoO-Struktur vermutet, die entweder im Vergleich zum Volumen-CoO ein verzerrtes Gitter aufweist oder aus nichtstöchiometrischem Oxid (CoO_x) besteht. Alternativ dazu wird die Bildung einer O-Co-Adsorbatstruktur diskutiert. AES-Messungen,

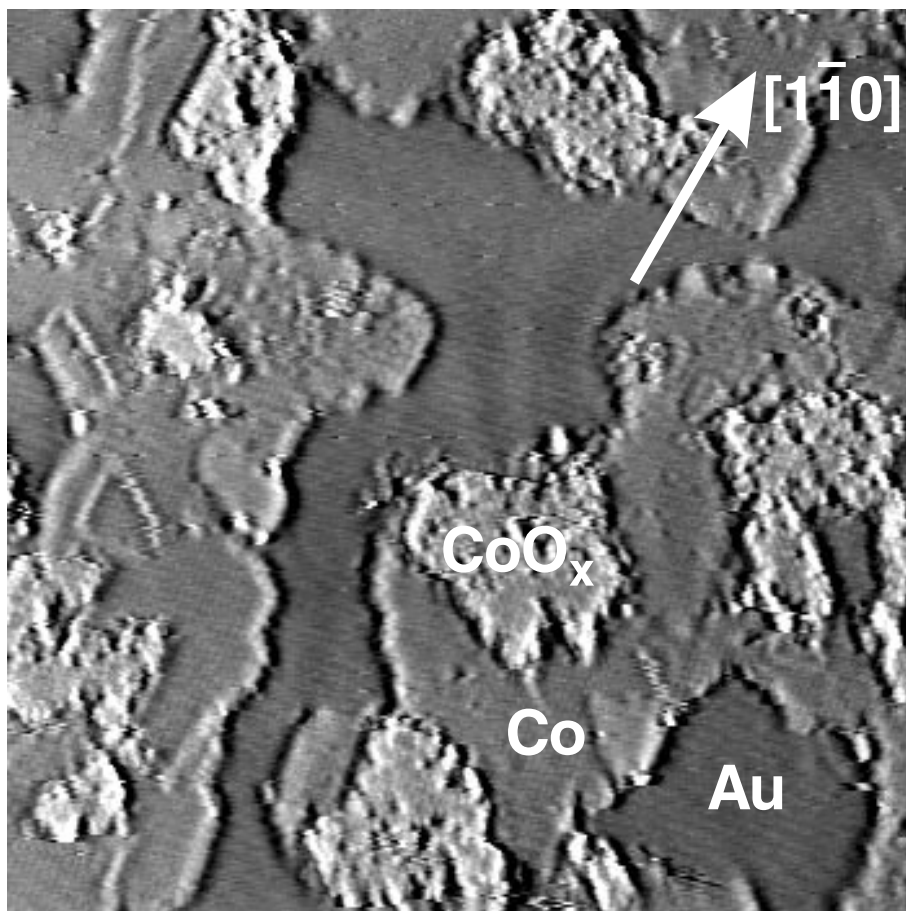


Abb. 4.7: Differenziertes Rastertunnelbild einer Schicht, die durch ein Co-Angebot von 1 ML bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa auf Au(111) hergestellt wurde ($350 \text{ \AA} \times 350 \text{ \AA}$, 0.5 nA , -1.0 V)[Seb98].

die weiter unten vorgestellt werden, weisen allerdings auf die Bildung eines nichtstöchiometrischen Oxids (CoO_x) hin. Im LEED ist für diese Schicht kein Beugungsbild zu erkennen.

Obwohl in der ersten Lage kein O eingebaut ist, spielt er eine entscheidene Rolle beim Schichtwachstum. Vergleicht man das Wachstum von Co auf Au(111) bei einem Angebot von 1 ML ohne O, mit dem Wachstum in einer O_2 -Atmosphäre, so stellt man gravierende Unterschiede fest. Während in O-Abwesenheit Co mit seiner eigenen Gitterkonstante auf Au(111) wächst und die $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion aufhebt, wächst Co in einer O_2 -Atmosphäre pseudomorph auf Au(111) auf und hebt dabei die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche nicht auf. Vermutlich induziert der O pseudomorphes Wachstum.

Ab einem Angebot von 3 ML Co wird in den Spektren eine sehr breite Struktur bei etwa -1.5 eV erkennbar. Diese Struktur verstärkt sich mit zunehmendem Co-Angebot und führt zur Struktur A. Ab einem Angebot von 5 ML Co ist die Struktur B (Aufspaltung von A durch das Ligandenfeld) und bei einem Angebot von 7 ML, die Struktur C (O 2p-Bandübergang) in den Spektren zu erkennen. In den oberen beiden Spektren ist keine Struktur an der Fermikante nachweisbar. Damit ist ein Hinweis auf die Ausbildung einer CoO-Schicht gegeben, da CoO ein Isolator ist. In LEED zeigt sich für die Schicht,

die durch ein Co-Angebot von 7 ML hergestellt wurde, ein (1×1) -Beugungsbild, d.h. die CoO-Schicht besitzt eine (111)-Oberfläche (Abb. 4.13). Da die CoO(111)-Flächen polar sind, also in der obersten Lage entweder nur O^{2-} -Ionen oder Co^{2+} -Ionen zu finden sind, stellt sich die Frage nach der Stabilisierung und nach der Terminierung. Von Hassel [Has95] und Cappus et al. [Cap95] wurden Untersuchungen mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) an einer CoO(111)-Schicht durchgeführt, die durch Oxidation von Co(0001) hergestellt wurde. In dem ELL-Spektrum wurde bei 455 meV (Verlustenergie) eine Struktur gefunden, die typischerweise im Bereich der OH-Streckschwingungen liegt.

Da LEED eine (1×1) -Struktur zeigt, kann eine Stabilisierung durch Rekonstruktion der Oberfläche ausgeschlossen werden. In Anbetracht der Zusammensetzung des Restgases in der UHV-Kammer ist es wahrscheinlich, daß durch Anlagerung von OH die CoO(111)-Oberfläche stabilisiert wird. In PE-Spektrum von 7 ML CoO(111) wurden entsprechende Übergänge nachgewiesen (s. unten).

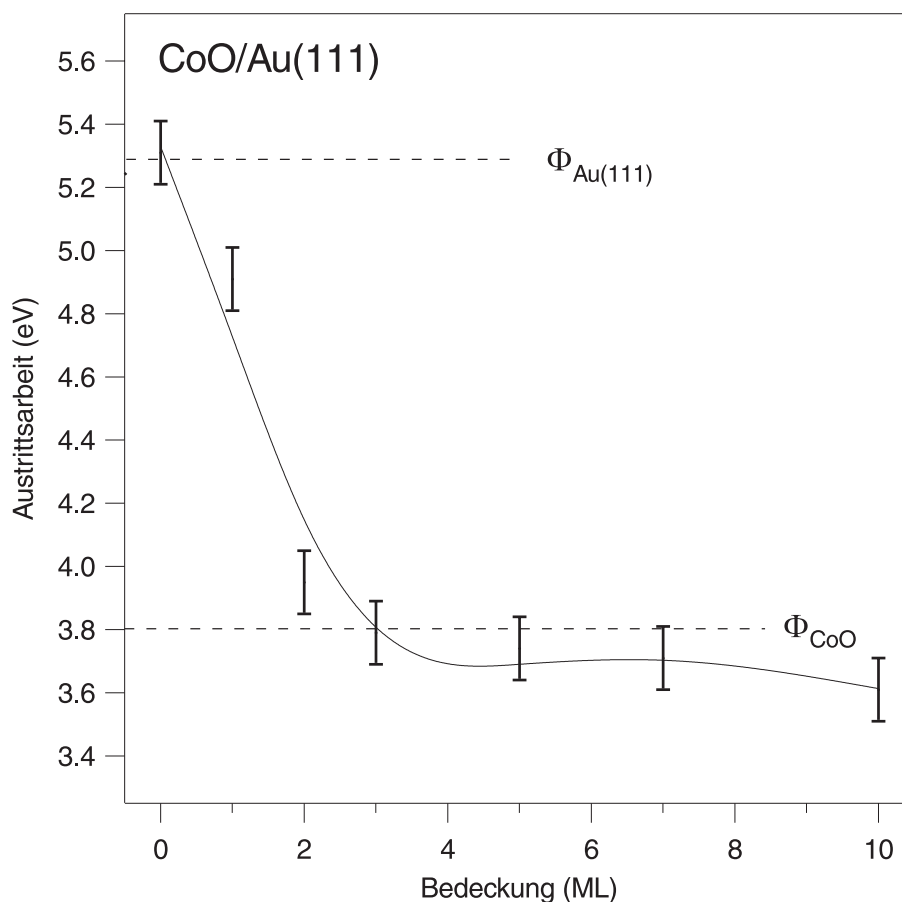


Abb. 4.8: Durch Photoemission ermittelte Austrittsarbeiten als Funktion der Bedeckungen von CoO/Au(111) (350 K , 10^{-6} hPa).

Die aus den PE-Spektren ermittelten Austrittsarbeiten der CoO/Au(111)-Bedeckungsserie sind in Abb. 4.8 dargestellt. Der experimentell bestimmte Wert für die Austrittsarbeit von Au(111) stimmt sehr gut mit dem Literaturwert (5.31 eV)

[Hol79] überein. In [Kli97] wurde bei der Oxidation von Co (zu CoO) eine Abnahme der Austrittsarbeit um 1.2 eV beschrieben. Da metallisches Co eine Austrittsarbeit von 5.0 eV besitzt [Hol79], wurde hier der Austrittsarbeitwert für CoO bei 3.8 eV eingezeichnet. Ab einem Co-Angebot von etwa 3 ML bleibt die Austrittsarbeit annähernd konstant (ca. 3.7 eV). Dieses Verhalten der Austrittsarbeit deutet auf ein gleichmäßiges

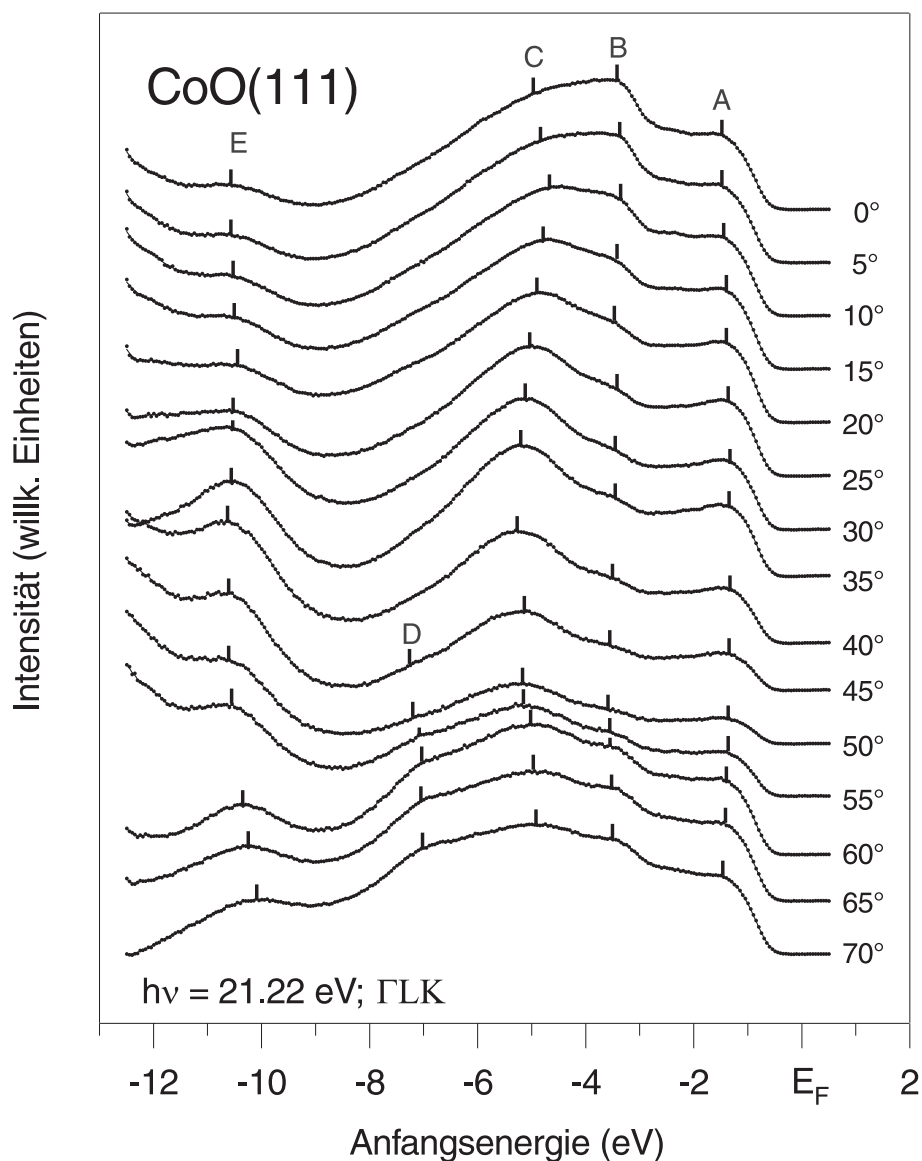


Abb. 4.9: Winkelaufgelöste PE-Spektren (GLK-Ebene) einer CoO(111)-Schicht.

Lagenwachstum der CoO-Schichten hin, bei dem sich möglicherweise geschlossene Lagen bilden. Interessanterweise stimmt der Austrittsarbeitwert der Schicht, die durch ein Angebot von 1 ML Co hergestellt wurde (ca. 4.9 eV), fast mit dem Austrittsarbeitwert von metallischem Co (5.0 eV) überein. So ist ein weiterer Hinweis gegeben, daß sich in der 1. Lage und damit an der Grenzschicht zu Au(111) metallisches Co befindet.

In Abb. 4.9 sind die winkelaufgelösten PE-Spektren (Anregungsenergie 21.22 eV; GLK-

Ebene) von 10 ML CoO(111) (350 K, 10^{-6} hPa) dargestellt. Die Schicht sollte dick genug sein, damit sich die Volumenbandstruktur von CoO ausbilden kann. Zu sehen sind fünf Strukturen, die mit A bis E gekennzeichnet sind. Abb. 4.10 zeigt die Dispersion der Strukturen in Abhängigkeit von der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors (k_{\parallel}) für zwei unterschiedliche Anregungsenergien. Der Fehler bei der Bestimmung der Positionen der Strukturen in den EDC wird mit ± 0.2 eV abgeschätzt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Fehlerbalken weggelassen worden. Nachfolgend soll kurz die Dispersion der Strukturen beschrieben werden. Die ausführliche Diskussion der Herkunft von A, B, C und E im Zusammenhang mit dem Ladungstransfermodell wird im Abschnitt 4.2.1 vorgenommen. An dieser Stelle erfolgt nur die Interpretation der Struktur D. Die Struktur C (O

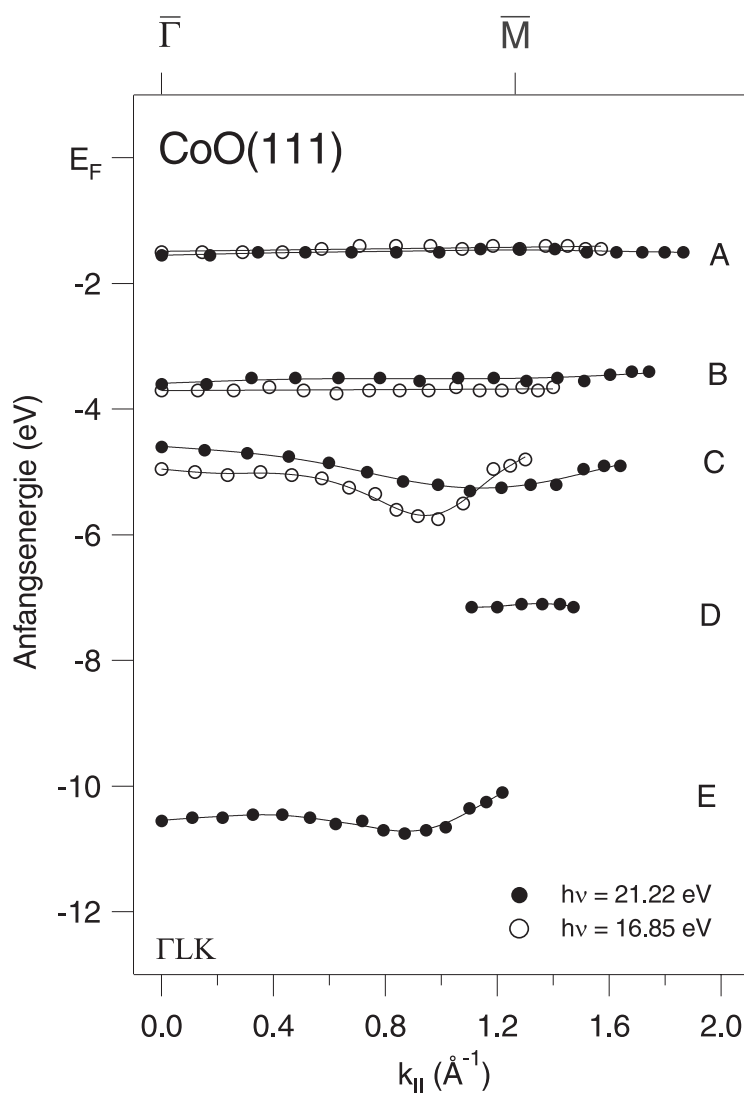


Abb. 4.10: Dispersion der Strukturen A - E einer CoO(111)-Schicht bezüglich der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors k_{\parallel} .

2p-Bandübergang) zeigt bei beiden Anregungsenergien eine deutliche Dispersion, deren Verläufe unterschiedlich sind. Die Extrempunkte fallen nicht zusammen. Die Struktur

E liegt bei so niedrigen Anfangsenergien, daß sie mit einer Anregungsenergie von 16.85 eV nicht nachgewiesen werden kann. Bei einer Anregungsenergie von 21.22 eV weist E eine Dispersionsbreite von $\Delta E = 0.65$ eV auf. Die Struktur A (Ladungstransferzustand) zeigt innerhalb des Auflösungsvermögens keine Dispersion. Auch bleibt bei unterschiedlichen Anregungsenergien die energetische Position gleich. Die Struktur B (Ligandenfeldaufspaltung von A) zeigt den gleichen Dispersionsverlauf wie A.

Die Struktur D ist nur unter großen Polarwinkeln nachweisbar. Bei dieser Struktur ist nach Literaturangaben nicht sicher, ob sie durch O 2p-Bandübergänge oder durch OH-Gruppen, die auf der (111)-Oberfläche adsorbiert sind, hervorgerufen wird. Prinzipiell liegen die Photoelektronenübergänge von OH-Gruppen 7 eV bis 11 eV unterhalb der Fermienergie [Cap93]. Da die CoO(111)-Oberfläche polar ist, besteht die Notwendigkeit einer Stabilisierung. Das LEED-Bild dieser Schicht zeigte eine (1×1) -Struktur, so daß eine Stabilisierung durch eine Rekonstruktion der Oberfläche ausgeschlossen werden kann. Wie bereits erwähnt, wurden durch EELS-Messungen OH-Gruppen an der Oberfläche von CoO(111) nachgewiesen [Cap95] [Has95]. Somit kann man sehr wahrscheinlich annehmen, daß D durch Photoelektronenübergänge von OH hervorgerufen wird. OH^- ist an der CoO(111)-Oberfläche adsorbiert und stabilisiert somit diese. Aufgrund der geringen Dispersion von D kann davon ausgegangen werden, daß sich keine wohlgeordnete Struktur von OH-Gruppen auf der CoO(111)-Oberfläche gebildet hat. In den PE-Spektren von der CoO(100)-Oberfläche kann eine entsprechende Struktur nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur CoO(111)-Fläche ist die CoO(100)-Fläche nicht polar und muß daher nicht stabilisiert werden.

4.1.2 Augerelektronenspektroskopie

AES wurde zur chemischen Analyse der präparierten Schichten eingesetzt. Durch die Auswertung der Intensitäten von Augerübergängen kann man auf die Stöchiometrie in der Schicht schließen.

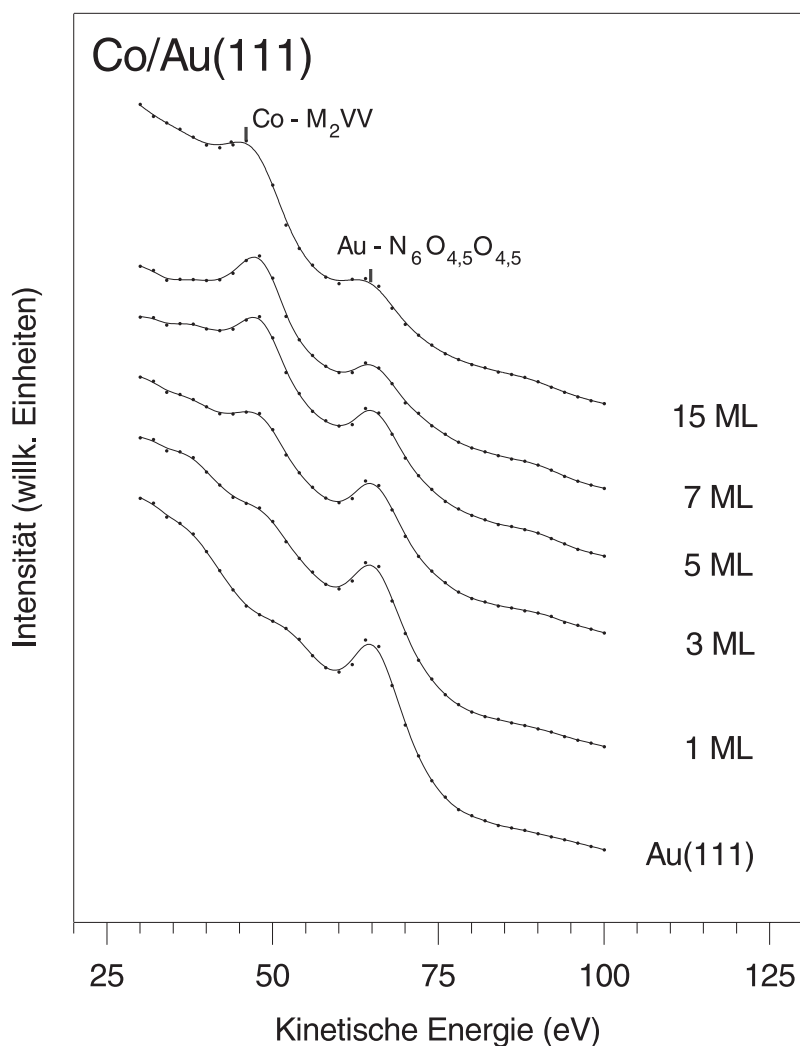


Abb. 4.11: Bedeckungsserie von $\text{Co}/\text{Au}(111)$. Das Co wurde bei RT aufgedampft.

Parallel zu der Untersuchung der Bedeckungsserie $\text{Co}/\text{Au}(111)$ mittels ARUPS wurden auch die AE-Spektren der Co-Schichten gemessen. In Abb. 4.11 ist diese Serie von AE-Spektren dargestellt. Auffallend sind zwei dominante Strukturen bei 47 eV und 65 eV kinetischer Energie. Die Struktur bei 65 eV wird dem $\text{Au-N}_6\text{O}_{4,5}\text{O}_{4,5}$ -Augerübergang zugeordnet. Durch die außerordentlich hohe Oberflächensensitivität der AES ist bereits ab einer Bedeckung von 1 ML der Co-Übergang bei 47 eV nachweisbar ($\text{Co-M}_2\text{VV}$). Während die Intensität dieses Übergangs mit zunehmender Bedeckung anwächst, wird die Intensität des $\text{Au-N}_6\text{O}_{4,5}\text{O}_{4,5}$ -Augerübergangs abgeschwächt. Der Au-Übergang ist jedoch bis zur maximalen Bedeckung (15 ML) nachweisbar. Da die nachgewiesenen Elektronen nur aus den obersten 2-3 ML stammen, weist diese Beobachtung möglicherweise auf ein 3-

dimensionales Wachstum von Co auf Au(111) bei RT hin. Dies würde im Einklang mit den Beobachtungen bei den PE-Messungen stehen.

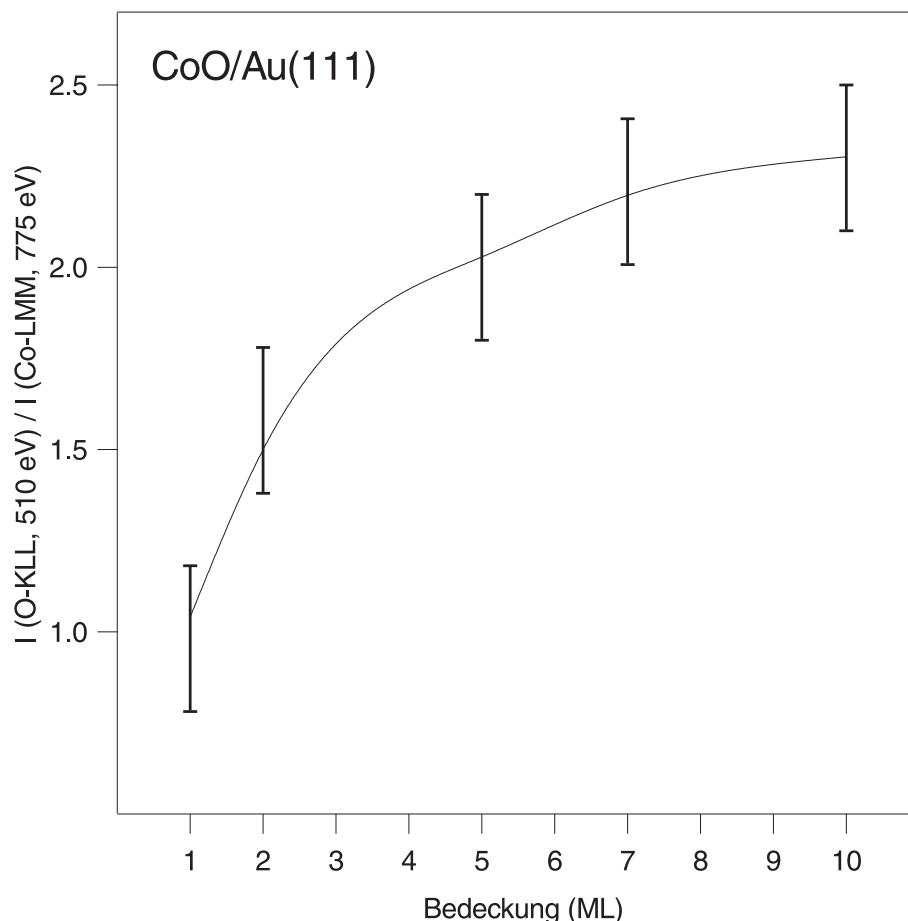


Abb. 4.12: Peak-to-peak Verhältnis von CoO-Schichten auf Au(111) als Funktion des Co-Angebots (10^{-6} hPa, 350 K).

Auch die Bedeckungsserie CoO/Au(111) wurde mittels AES untersucht. Zur Auswertung wurden die AE-Spektren differenziert und anschließend der sogenannte peak-to-peak Wert (Abstand zwischen Maximum und Minimum) bestimmter Augerübergänge ermittelt. In Abb. 4.12 ist das Verhältnis der peak-to-peak Werte vom O-KL_{2,3}L_{2,3}-Augerübergang bei 510 eV und vom Co-L₃M_{4,5}M_{4,5}-Augerübergang bei 775 eV als Funktion des Co-Angebots aufgetragen. Für stöchiometrisch gebildetes CoO (Co:O = 1:1) wird ein Wert von etwa 2 erwartet, da bei einer Primärstrahlenergie von 3 keV das Verhältnis des relativen Empfindlichkeitsfaktors von O im KLL-Übergang bei 510 eV zu dem von Co im LMM-Übergang bei 775 eV ca. 2 beträgt (homogene Verteilung vorausgesetzt) [Pal72]. Diese Aussage gilt natürlich nur für den Bereich der Schicht, welche der Austrittstiefe der Elektronen entspricht. In diesem Fall kommen die Elektronen etwa aus den oberen 5 ML des CoO(111). Für die Schicht, die durch ein Co-Angebot von 7 ML (10 ML) hergestellt wurde, ergab sich ein Verhältnis von 2.1 (2.2). Demnach sollte sich bei diesen Proben tatsächlich stöchiometrisches CoO, zumindest in den oberen Lagen, gebildet haben. Das

peak-to-peak Verhältnis von der Schicht, die mittels eines Angebots von 1 ML Co präpariert wurde, ist ungefähr 1. Dieser Wert deutet auf ein nichtstöchiometrisches Oxid hin. Somit kann die Annahme aus den STM-Untersuchungen, daß sich ein stöchiometrisches CoO bei dieser Bedeckung bildet, ausgeschlossen werden. Daß die peak-to-peak-Verhältnisse für geringere Bedeckungen kleiner als der entsprechende Wert für stöchiometrisches CoO ist, könnte man durch einen O-Mangel in diesen Schichten erklären. Aus [Mac89] ist bekannt, daß O-Leerstellen die hauptsächliche Defektart in CoO ist.

4.1.3 Augerelektronenbeugung

Die geometrische Struktur der CoO(111)-Schicht wurde mittels Augerelektronenbeugung (Abschnitt 2.2) untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für eine CoO(111)-Schicht (7 ML, $p_{O_2} = 10^{-6}$ hPa, $T_{Au(111)} = 350$ K) 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. Meßtechnisch wurde das so realisiert, daß die polaren Winkelverteilungen der Intensitäten in einem azimuthalen Bereich vom 0° bis 120° in 2.5° -Schritten aufgenommen wurden. Die Annahme einer 3-zähligen Symmetrie war berechtigt, was anhand der in Abb. 4.13 (b,c) gezeigten LEED-Aufnahmen von 7 ML CoO/Au(111) belegt werden kann (auf die LEED-Bilder soll hier nicht weiter eingegangen werden).

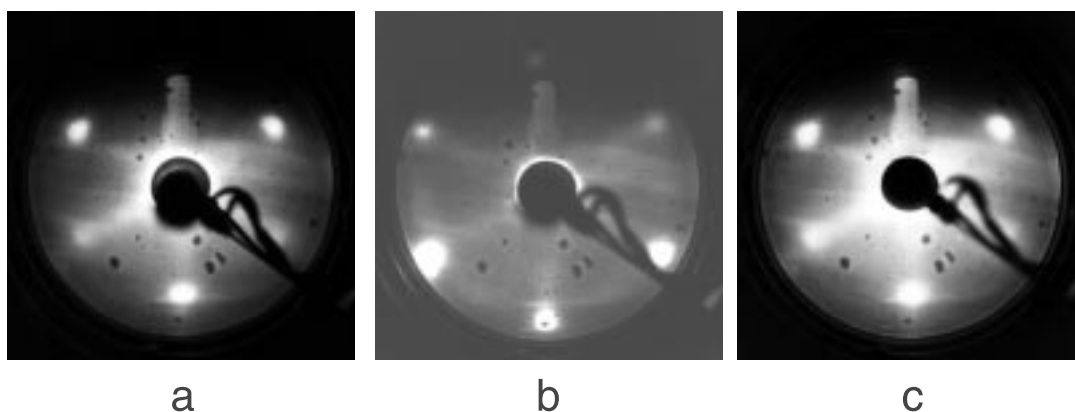


Abb. 4.13: LEED-Bild einer sauberen Au(111)-Oberfläche bei 70 eV (a) und von 7 ML CoO/Au(111) bei 50 eV (b) und 80 eV (c).

Bei der Auswertung der Polarwinkelverteilungen kommt folgendes Problem zustande: Die Ergebnisfunktion $E(\phi, \theta)$, die bei einem festen Azimutwinkel ϕ in Abhängigkeit vom Polarwinkel θ gemessen wird, ist das Ergebnis der Multiplikation aus der Analysatorfunktion $A(\theta)$ mit einer Funktion, welche die Emissionscharakteristik der Probe in Abhängigkeit von ϕ beschreibt. Diese Funktion setzt sich aus $O(\phi, \theta)$ (Intensität der vorwärtsgestreute Augerelektronen) und $U(\phi, \theta)$ (Untergrund) zusammen. Der Untergrund, der ebenfalls polare und azimuthale Intensitätsvariationen aufweisen kann, wird durch inelastisch gestreute Elektronen im Augerspektrum hervorgerufen.

$$E(\phi, \theta) = A(\phi, \theta) \cdot (O(\phi, \theta) - U(\phi, \theta)) \quad (4.1)$$

Nun sind weder $A(\theta)$ noch $U(\phi, \theta)$ bekannt, so daß aus der Ergebnisfunktion $E(\phi, \theta)$ das $O(\phi, \theta)$ nicht unmittelbar bestimmt werden kann. Von Braunmandl [Bra95] wurde ein Normierungsverfahren entwickelt, das es erlaubt, aus den gemessenen Winkelverteilungen auf das $O(\phi, \theta)$ zu schließen. Dazu muß eine gemessene Untergrundfunktion $U(\phi, \theta)$ erzeugt werden. Dies erfolgte durch eine Aufnahme der Winkelverteilung neben dem Augerübergang, einige eV zu höherer kinetischer Energie verschoben. Das Meßprogramm wurde so eingestellt, daß zunächst die Verteilung im Maximum des Augerübergangs aufgenommen wurde und dann, zeitlich versetzt, die Verteilung des Untergrunds. Danach

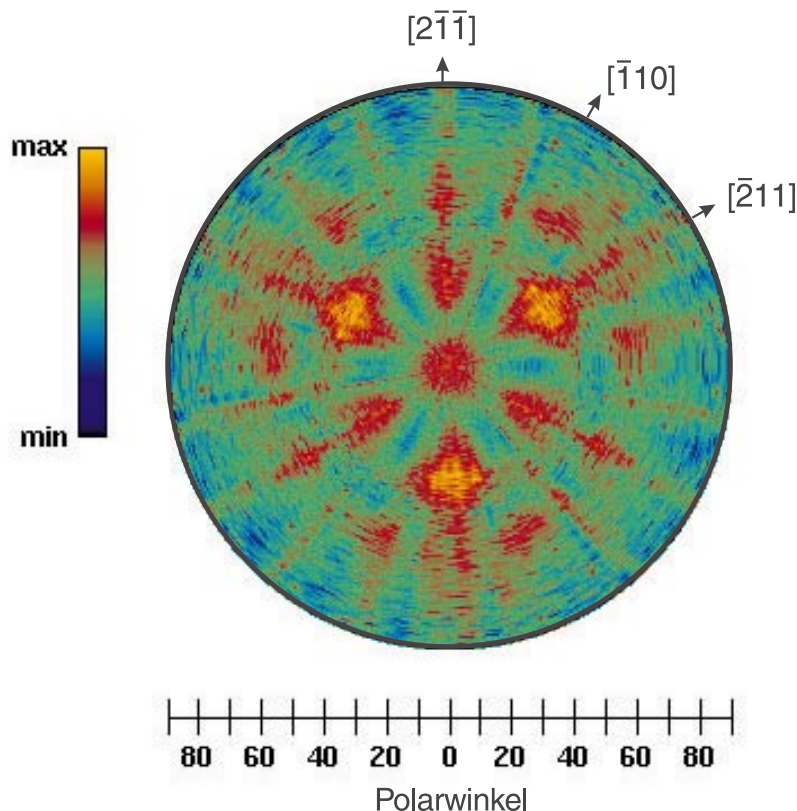


Abb. 4.14: Intensitätsverteilung von O-KLL-Augerelektronen (510 eV) einer CoO(111)-Oberfläche.

wurde durch den Schrittmotor der nächste Azimut eingestellt und wieder die Verteilungen gemessen u.s.w. Die typische Aufnahmezeit für alle Verteilungen in 49 Azimuten (120° in 2.5° -Schritten) betrug etwa 16 h.

Um den Untergrund von der Messung abziehen zu können, müssen beide so normiert werden, daß sie vergleichbar sind. Bei diesem ersten Schritt des Normierungsverfahrens werden alle Intensitäten der Messung aufsummiert und durch die Summe aller Intensitäten des Untergrunds dividiert. Man erhält so einen Faktor α , mit dem der Untergrund $U(\phi, \theta)$ multipliziert wird. Im nächsten Schritt werden alle Polarwinkelverteilungen der Messung auf gleiche normale Emission normiert (Mittelwert). Das gleiche wird auch für die Verteilungen des Untergrundes durchgeführt, wobei hier auf den Mittelwert (normale Emission) aller Untergrundverteilungen normiert wird. Durch diese Prozedur werden zeitliche Intensitätsschwankungen der Elektronenkanone eliminiert. Somit werden alle Polarwinkelverteilungen direkt miteinander vergleichbar. Man erhält so:

$$I(\phi, \theta) = E(\phi, \theta) - \alpha U(\phi, \theta). \quad (4.2)$$

Die Funktion $I(\phi, \theta)$ enthält neben der Intensitätsverteilung der Augerelektronen noch die

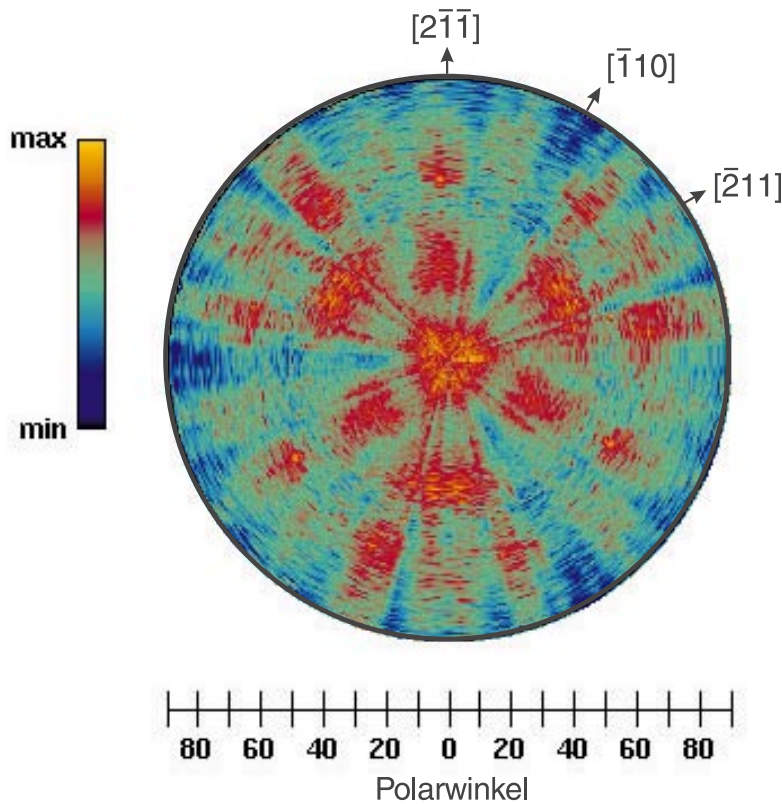


Abb. 4.15: Intensitätsverteilung von Co-LMM-Augerelektronen (775 eV) einer CoO(111)-Oberfläche.

Modulationen, die durch den Analysator hervorgerufen werden (Abschnitt 3.2.3). Um die letzteren zu eliminieren, wird im dritten Schritt die Funktion $I(\phi, \theta)$ durch den arithmetischen Mittelwert von oberer Einhüllender $U^{max}(\theta)$ und unterer Einhüllender $U^{min}(\theta)$ des gemessenen Untergrunds dividiert. Der Mittelwert der Einhüllenden sollte zum größten Teil nur die vom Analysator erzeugten Modulationen enthalten, was durch vorhergehende AED-Untersuchungen an Ag(100) [Bra95] und NiO [Mar95] bestätigt werden konnte. Die Darstellungsfunktion $D(\phi, \theta)$ ergibt sich dann wie folgt:

$$D(\phi, \theta) = 2 \frac{I(\phi, \theta)}{U^{max}(\theta) + U^{min}(\theta)}. \quad (4.3)$$

$D(\phi, \theta)$ enthält so zum größten Teil die Informationen über die Intensitätsverteilung der Augerelektronen.

Eine geeignete Form der grafischen Darstellung der (normierten) Intensitätsverteilungen der Augerelektronen erfolgt in sogenannten 2π -Bildern, wie in Abb. 4.14 dargestellt. In diesem 2π -Bild wurde das gemessene 120° -Segment durch identische Kopien zu 360° ergänzt. Da azimuthal nur alle 2.5° Meßwerte vorliegen, wurden die Zwischenwerte interpoliert. Die normale Emission in den 2π -Bildern entspricht dem Mittelpunkt. Radial sind

die Polarwinkel aufgetragen.

Beim Betrachten der 2π -Bilder für den O-Übergang und für den Co-Übergang der CoO(111)-Schicht (Abb. 4.14 und Abb. 4.15) fällt auf, daß zwischen den 120° -Segmenten keine Diskontinuitäten auftreten. Somit ist die 3-zählige Symmetrie der Probe nachgewiesen.

Im 2π -Bild vom O-Übergang sind die drei Hauptstrukturen klarer zu erkennen als in dem 2π -Bild vom Co-Übergang. Das liegt an der kleineren Streuamplitude von O im Vergleich zu Co. Aufgrund der nur 128 Stufen umfassenden Farbskala werden in den 2π -Bildern lediglich die Strukturen herausgehoben, die den Hauptstreurichtungen entsprechen. Um weitergehende Aussagen zur Struktur des Systems zu machen, müssen die Polarwinkelverteilungen betrachtet werden. In Abb. 4.16 sind die (normierten) Polarwinkelverteilungen

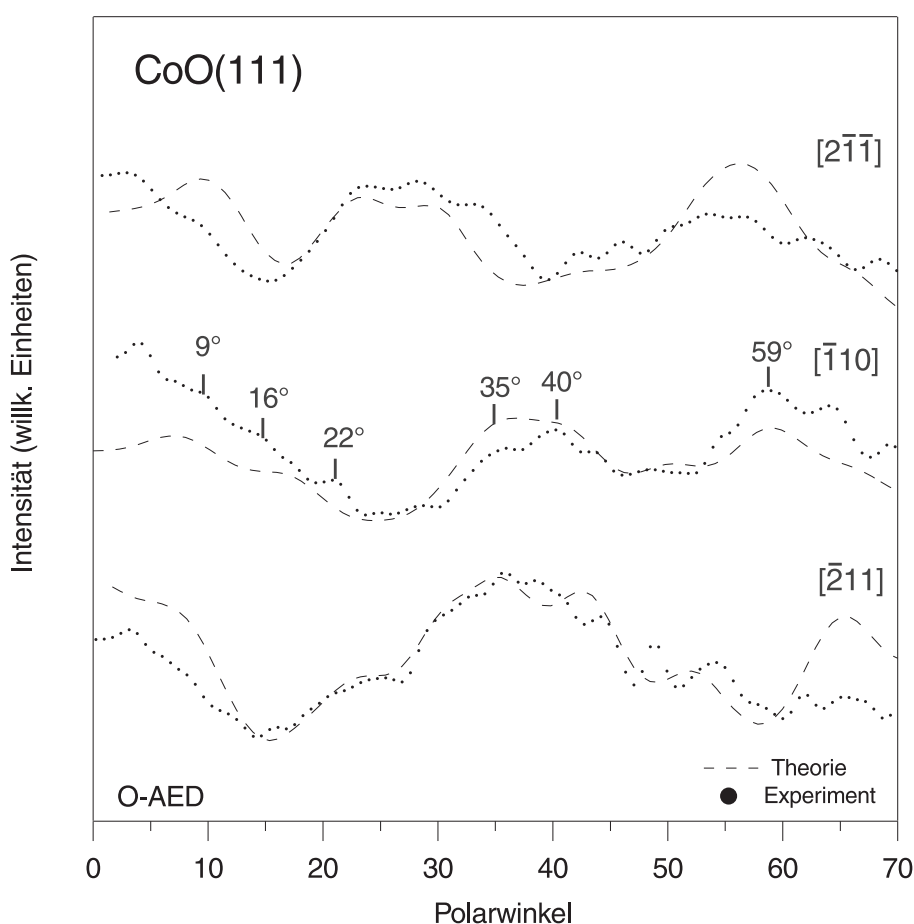


Abb. 4.16: Gemessene (gepunktete Kurve) und gerechnete (gestrichelte Kurve) Polarwinkelverteilungen der O-KLL-Augerlektronen (510 eV) von einer CoO(111)-Schicht entlang der angegebenen Hauptstreurichtungen.

der Intensitäten der O-Augerlektronen entlang der $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$ und $[\bar{2}11]$ -Richtung dargestellt (gepunktete Kurve). Weiterhin sind zum Vergleich gerechnete Polarwinkelverteilungen (gestrichelte Kurve) eingezeichnet (Chassé [Cha99]). Die Rechnungen wurden auf der Basis des in Abschnitt 2.2 vorgestellten Mehrfachstreu-Clustermodells durchgeführt. Dazu wurde ein Cluster mit 600 Atomen in Steinsalzstruktur angenommen. Streuanteile

bis zur 6. Ordnung wurden berücksichtigt. Die maximale Austrittstiefe wurde entsprechend der mittleren freien Weglänge von Elektronen bei dieser kinetischen Energien mit 12 \AA festgesetzt. Generell ergibt sich eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen

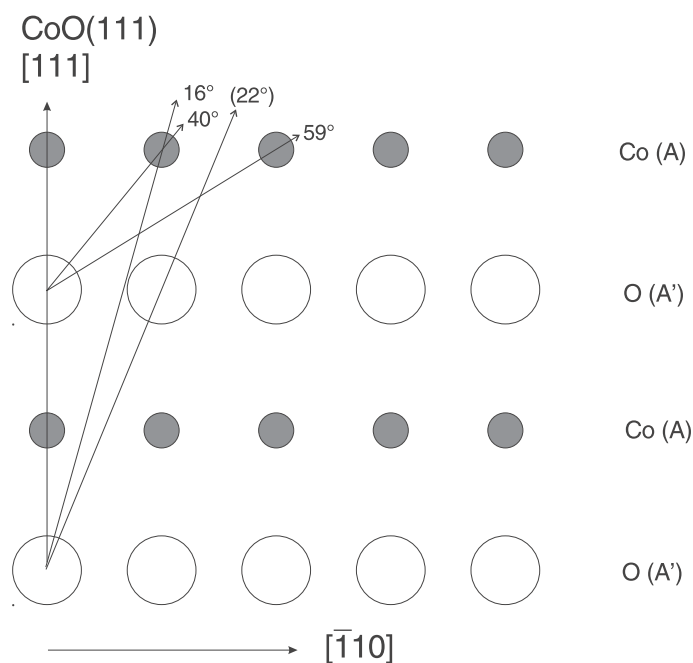


Abb. 4.17: Kugelmodell einer $\text{CoO}(111)$ -Schicht, aufgeschnitten entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung zur Veranschaulichung der möglichen Streurichtungen von Elektronen aus dem O-KLL-Augerübergang. Die großen offenen Kreise stellen die O-Ionen dar, die kleinen grau unterlegten die Co-Ionen.

Messung und Simulation. Die größten Unterschiede treten bei den relativen Intensitäten der Strukturen zueinander auf. Beispielhaft wird die Polarverteilung der Elektronen aus dem O-Augerübergang entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung diskutiert. In der experimentellen Kurve sind zwei dominante Strukturen auszumachen, deren Maximum bei einem Polarwinkel von ca. 40° bzw. ca. 60° liegt. Aus dem entsprechenden Hartkugelmodell (Abb. 4.17), einer Steinsalzstruktur in (111)-Orientierung kann man die Herkunft der Maxima in erster Näherung angeben. Demnach kommen die Strukturen bei 40° und 59° durch eine Streuung des O-KLL-Augerelektrons aus der 2. Lage an Co-Ionen aus der obersten Lage zustande. Auch in der gerechneten Kurve sind die beiden Strukturen enthalten. In der experimentellen Verteilung ist des weiteren bei 35° eine Struktur nachweisbar, die auch durch die Rechnung wiedergegeben wird. Die Grenzen des Hartkugelmodells werden daran deutlich, daß diese Struktur damit nicht erklärbar ist. Durch Mehrfachstreuung und Interferenzen zwischen den gestreuten Wellen bzw. mit der Primärwelle kann es zu einer Ablenkung aus der Vorwärtsstreurichtung und damit zur Verschiebung von Strukturen in der Polarwinkelverteilung kommen. Durch destruktive Interferenzen ist es sogar möglich, Intensitäten auszulöschen. Damit ist verständlich, warum in der gemessenen und gerechneten Verteilung eine Struktur bei ungefähr 9° auftritt, die nach dem Hartkugelmodell gar nicht zu erwarten ist. Die Entstehung der Strukturen bei 16° und 22° dagegen sind mit dem Hartkugelmodell zu verstehen. So wird die Struktur bei 22° bzw. 16° durch eine

Streuung des O-KLL-Augerelektrons aus der 4. Lage an einem O-Ion aus der 2. Lage bzw. an einem Co-Ion aus der obersten Lage hervorgerufen. In der Rechnung erscheinen diese Streurichtungen als eine breite Struktur in der Polarverteilung. Alle diese Beobachtungen deuteten stark daraufhin, daß die untersuchte CoO-Schicht in [111]-Richtung orientiert ist. Diese Annahme konnte durch den Vergleich der Polarverteilungen für alle Hauptazimute beider Augerübergänge mit den jeweiligen Rechnungen bestätigt werden.

4.2 CoO auf Ag(100)

Nach der Präparation des Ag(100)-Substrats (Abschnitt 3.4) konnte ein LEED-Beugungsmuster mit scharfen Reflexen beobachtet werden (Abb. 4.35a), was auf eine wohlgeordnete Ag(100)-Oberfläche hinwies. In den AE-Spektren konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Eine Lage einer CoO(100)-Fläche besteht je zur Hälfte aus Co^{2+} und O^{2-} . Somit entfällt das Nomenklatur-Problem (Schichtdicke), welches bei der CoO(111)-Fläche auftritt. Im Gegensatz zur CoO(111)-Fläche, bei der 1 ML CoO(111) aus einer Doppellage besteht, ist 1 ML CoO(100) nur aus 1 Atomlage aufgebaut.

4.2.1 Photoelektronenspektroskopie

Das PE-Spektrum der Ag(100)-Probe ist in Abb. 4.18 (unten) dargestellt. Die Strukturen 1 (-6.9 eV), 4 (-5.0 eV) und 5 (-4.5 eV) werden den Ag 4d-Bändern zugeordnet, wobei 1 durch einen Übergang aus dem untersten Band hervorgerufen wird [Rol77]. Die beiden mit Γ_8 und Γ_7 bezeichneten Strukturen werden auf Zustandsdichteübergänge an den entsprechenden Symmetriepunkten zurückgeführt [Cou81]. Oberhalb der Ag 4d-Bandübergänge tritt im Spektrum die Struktur L (-4.1 eV) auf, die von einem Übergang aus dem sp-Band herrührt.

Um CoO-Schichten auf Ag(100) herzustellen, wurden die zwei gleichen Verfahren wie beim System CoO/Au(111) angewandt. Zum einen erfolgte ein Aufdampfen von Co in einer O_2 -Atmosphäre (Kodeposition). Dazu wurden 10 ML Co bei verschiedenen O_2 -Drücken (10^{-8} hPa bis 10^{-6} hPa) auf Ag(100) bei RT aufgebracht. Zum anderen wurde eine Nachoxidation von Co-Schichten durchgeführt. Hierzu wurden zunächst 10 ML Co bei RT auf Ag(100) aufgedampft, dann 1400 L O_2 angeboten und anschließend die Probe bei 500 K 20 Minuten geheizt. Die entsprechenden PE-Spektren sind in Abb. 4.18 dargestellt, wobei das oberste Spektrum von der Schicht aufgenommen wurde, die mittels Nachoxidationsverfahren hergestellt wurde.

Der Einfluß von O_2 auf Ag(100) wurde explizit untersucht. Dazu wurde Ag(100) 600 L O_2 angeboten und 20 Minuten bei 500 K geheizt. Im PE-Spektrum dieser Probe konnte im Vergleich zum PE-Spektrum von der frisch präparierten Ag(100)-Probe kein Unterschied festgestellt werden. Auch das LEED-Beugungsmuster veränderte sich nicht.

Im Spektrum der Schicht, die bei einem O_2 -Druck von 10^{-8} hPa hergestellt wurde (Abb. 4.18), ist am Fermineau eine Struktur zu erkennen, die auf Übergänge aus dem metallischen Co 3d-Band zurückgeführt wird. Demnach scheint dieser O_2 -Druck nicht auszureichen, um Co vollständig zu oxidieren. Deutliche Änderungen im PE-Spektrum treten erst bei der Präparation bei einem O_2 -Druck von 10^{-7} hPa auf. Eine neue Struktur bei -2 eV wird nachweisbar, die mit A bezeichnet ist. A wird, wie bereits angemerkt, auf einen Ladungstransferzustand zurückgeführt und ist mit der Bildung von CoO verbunden. Allerdings ist bei dieser Schicht immer noch die Struktur an der Fermikante nachweisbar (metallisches Co). Es ist zu vermuten, daß Co und CoO sich bei dieser Präparation gleichzeitig auf der Oberfläche befanden. Erst bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa ist keine

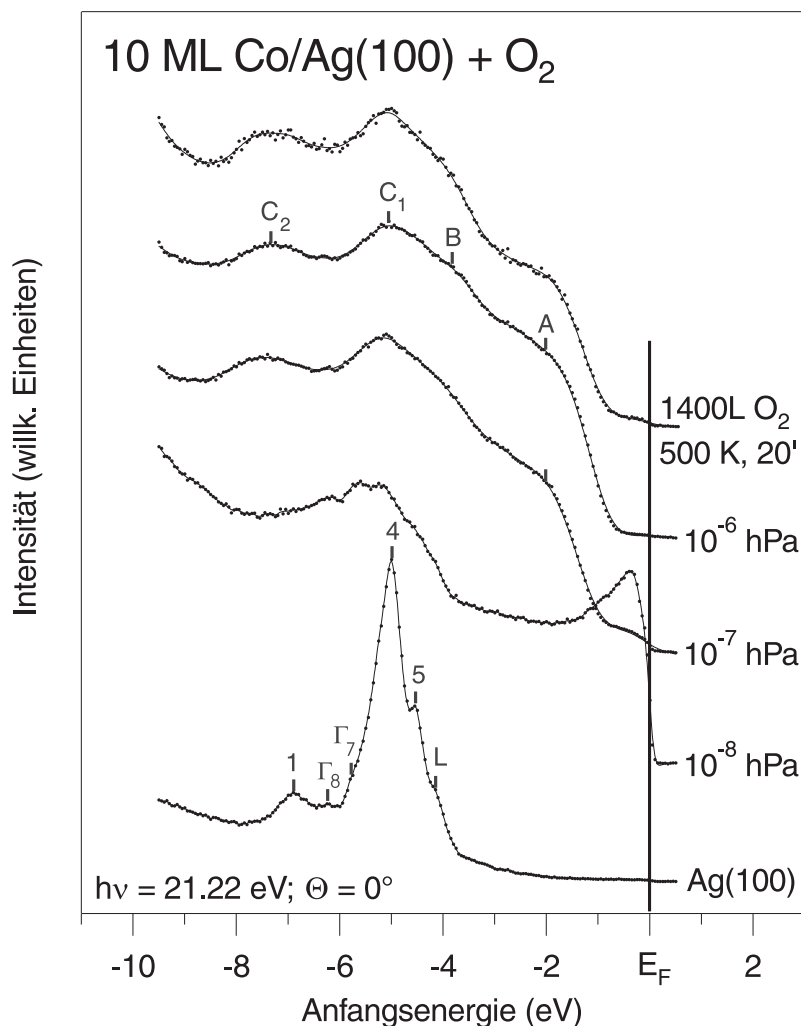


Abb. 4.18: PE-Spektren (normale Emission) von Ag(100) (unten), durch Aufdampfen von 10 ML Co in einer O₂-Atmosphäre hergestellte Schichten (die mittleren drei) und einer nachträglich oxidierten Co-Schicht (oben). Die Strukturen A, B, C₁ und C₂ stehen im Zusammenhang mit der Bildung von CoO(100) (siehe Text).

Struktur mehr an der Fermikante zu beobachten. Im PE-Spektrum sind nun die Strukturen A (-2 eV), B (-4 eV), C₁ (-5 eV) und C₂ (-7.2 eV) zu erkennen. Der Nachweis dieser Strukturen ist ein sicheres Zeichen dafür, daß sich CoO(100) in einer Volumenstruktur gebildet hat. Die ausführliche Interpretation der Strukturen und ihrer Zuordnung zu bestimmten Übergängen erfolgt weiter unten. An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß C₁ und C₂ durch Übergänge aus dem O 2p_{x,y}- bzw. O 2p_z-Band hervorgerufen werden.

In dem PE-Spektrum der Schicht, die durch Nachoxidation hergestellt wurde (Abb. 4.14 oben), sind prinzipiell die vier Strukturen A, B, C₁ und C₂ ebenfalls nachweisbar. Allerdings ist an der Fermikante eine Struktur sichtbar, die sehr wahrscheinlich auf metallisches Co zurückzuführen ist. Gestützt auf diese und denen mittels AES gewonnenen Erkenntnissen (Abschnitt 4.2.2) wurde für alle weiteren Präparationen die Kodepositionstechnik angewandt.

Um den Einfluß der Substrattemperatur auf das Wachstum der CoO-Schichten zu untersuchen, wurden 15 ML Co bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa bei verschiedenen Substrattemperaturen (zwischen 300 K und 600 K) auf Ag(100) aufgedampft. Vor der Aufnahme der PE-Spektren wurde die Probe auf RT abgekühlt.

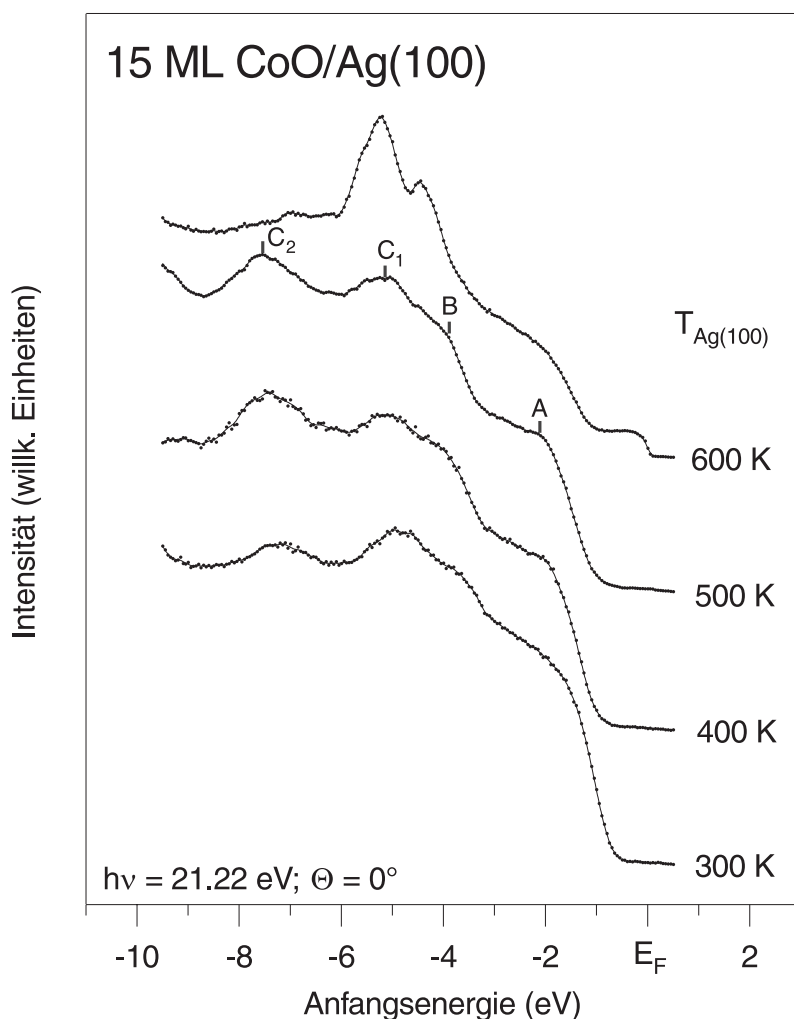


Abb. 4.19: PE-Spektren (normale Emission) von 15 ML CoO/Ag(100), aufgebracht bei verschiedenen Substrattemperaturen ($p_{O_2} = 10^{-6}$ hPa).

In Abb. 4.19 (oben) ist das PE-Spektrum der Schicht zu sehen, die bei einer Substrattemperatur von 600 K hergestellt wurde. Dieses Spektrum ist nahezu identisch mit dem von Ag(100). Lediglich bei -2 eV und an der Fermikante treten zusätzliche Strukturen auf. Die Struktur bei -2 eV ist höchstwahrscheinlich auf den Ladungstransferzustand von CoO zurückzuführen. Die von Ag(100) hervorgerufenen Strukturen dominieren das Spektrum. Dies läßt sich durch eine Inselbildung von CoO erklären. Demnach bedeckt dieses Oxid nur teilweise die Ag(100)-Oberfläche. Diese Annahme steht im Einklang mit Beobachtungen aus entsprechenden AES-Messungen (Abschnitt 4.2.2). Die Struktur an der Fermikante kann vermutlich auf metallisches Co zurückgeführt werden. Aus der entsprechenden AES-Untersuchung ist bekannt, daß sich bei 600 K ein nichtstöchiometrisches Co-Oxid

bildet, das an Co verarmt ist. Dabei wurde vermutet, daß Co aus den Co-Oxidinseln in das Volumen von Ag diffundiert und dort in metallischer Form vorliegt.

Die drei anderen PE-Spektren dieser Präparationsserie (300 K, 400 K und 500 K) in Abb. 4.19 unterscheiden sich kaum voneinander. Die unteren zwei PE-Spektren zeigen lediglich etwas größeres Rauschen im Vergleich zu dem Spektrum der Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500 K hergestellt wurde. In allen PE-Spektren sind die für CoO typischen Strukturen A, B, C₁ und C₂ zu beobachten. Unter Berücksichtigung der AES-Ergebnisse, die nur bei einer Substrattemperatur von 500 K auf eine Bildung von stöchiometrischem CoO hinweisen, wurde für die Herstellung wohlgeordneter CoO-Schichten bei allen weiteren Präparationen eine Substrattemperatur von 500 K gewählt.

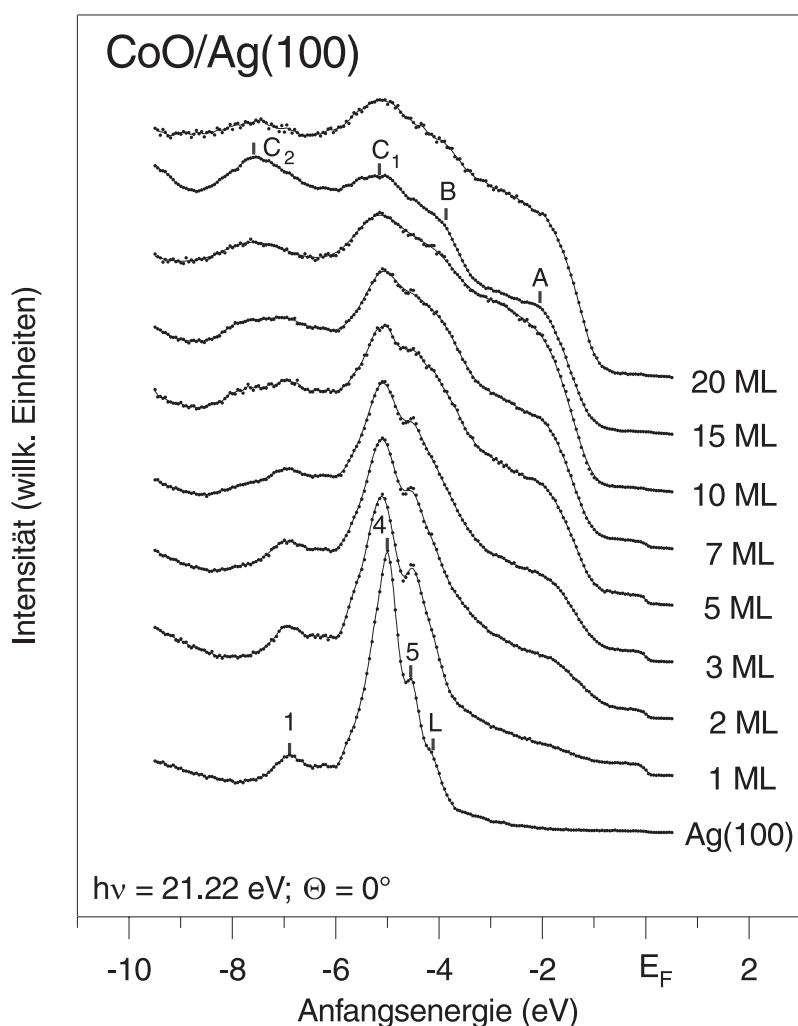


Abb. 4.20: PE-Spektren (normale Emission) der Bedeckungsserie CoO/Ag(100). Co wurde bei einer Substrattemperatur von 500 K bei einem O₂-Druck von 10⁻⁶ hPa aufgedampft.

So wurde eine Bedeckungsserie von CoO/Ag(100) präpariert, bei der verschiedene Mengen Co bei einer Substrattemperatur von 500 K und einem O₂-Druck von 10⁻⁶ hPa auf Ag(100) aufgedampft wurden. Die PE-Spektren dieser Bedeckungsserie sind in Abb. 4.20 dargestellt.

Im PE-Spektrum der Probe mit einer Bedeckung von 1 ML CoO/Ag(100) sind im wesentlichen die Übergänge aus den Ag 4d-Bändern (1, 4 und 5) zu erkennen. Weiterhin ist neben einer Struktur an der Fermikante eine Struktur bei etwa -2 eV schwach auszumachen. Letztere ist vermutlich auf den Ladungstranzferzustand von CoO zurückführbar. Demnach sollte ein Co-Oxid auf der Ag(100)-Oberfläche vorhanden sein. Die Struktur an der Fermikante, die wahrscheinlich von Übergängen aus dem metallischen Co 3d-Band herrührt, ist bis zu einer nominellen Bedeckung von 7 ML noch nachweisbar. Die Abschwächung der Intensität mit zunehmender Bedeckung deutet auf metallisches Co hin, das sich an der Grenzfläche zum Ag(100) befindet. Anders formuliert, trotz O₂-Angebots sind bei dieser Präparation metallisches Co und CoO gemeinsam in der 1. Lage angeordnet (bezüglich des Substrats). Erst in den Lagen darüber nimmt der Anteil des oxidierten Co zu. Bereits ab einer Bedeckung von 2 ML ist die Struktur bei -2 eV eindeutig nachweisbar und entwickelt sich mit zunehmender Schichtdicke deutlich aus (Struktur A). Auf der anderen Seite werden mit zunehmender CoO-Bedeckung die Intensitäten der Ag 4d-Bandenübergänge abgeschwächt. Ab einer Bedeckung von 10 ML sind nur noch die Strukturen A, B, C₁ und C₂ im PE-Spektrum zu erkennen. An der Fermikante ist keine Struktur mehr vorhanden. Diese Beobachtungen deuten stark auf die Bildung von CoO(100) hin. Die entsprechenden AES-Untersuchungen befinden sich im Abschnitt 4.2.2.

In Abb. 4.21 ist eine rastertunnelmikroskopische Aufnahme von 5 ML CoO/Ag(100) dargestellt [Seb99]. Die Probe wurde unter den gleichen Präparationsbedingungen hergestellt, wie sie hier beschrieben sind. In Abb. 4.21 erkennt man ausgedehnte glatte Bereiche, deren Stufenkanten entlang der [100]-Richtung orientiert sind. Diese Ausrichtung legt die Vermutung nahe, daß es sich um CoO-Lagen handelt: die [100]-Stufenkanten von CoO(100)-Inseln sind nicht polar und können so zur Stabilisierung der Inseln beitragen. Die Annahme, daß sich CoO gebildet haben könnte, wird durch die entsprechende ARUPS-Messung gestützt werden (Abb. 4.20). Im PE-Spektrum von 5 ML CoO/Ag(100) sind die für CoO typischen Strukturen A, B, C₁ und C₂ bereits beobachtbar. Allerdings treten zusätzlich noch die Struktur 1, 4 und 5 auf (Ag 4d-Bandübergänge), wobei 4 sich mit C₁ überlagert. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der STM-Untersuchung. So treten bei einer Polaritätsumkehr der Tunnelspannung fast im gesamten Bereich des STM-Bilds deutliche Kontraständerungen auf. Nur die gestrichelten weiß umrandeten Bereiche in Abb. 4.21 sind davon ausgenommen. Diese gleichbleibende Abbildung von Bereichen bei Veränderung der Tunnelspannung deutet darauf hin, daß diese Ag entsprechen. Daß diese Flächen aus metallischem Co bestehen ist eher unwahrscheinlich, da aufgrund des O₂-Drucks (10⁻⁶ hPa) Co an der Oberfläche sofort oxidiert. Die auf metallisches Co verweisende Struktur im PE-Spektrum wird vermutlich durch metallisches Co, das sich an der Grenzfläche zum Ag(100) befindet, hervorgerufen. Daß sich bei einer Bedeckung von 5 ML CoO/Ag(100) noch Ag an der Oberfläche befindet, ist etwas überraschend. Demnach scheint Ag bei 500 K sehr mobil zu sein, so daß ständig noch ein Anteil an die Oberfläche segregiert. Erst bei höheren Bedeckungen wird der Transport von Ag an die Oberfläche unterbunden. Bei genauerer Betrachtung des STM-Bilds fällt ein interessantes Detail auf: es treten zwei unterschiedliche Stufenformen auf, die hier als harte und weiche Stufen bezeichnet werden. Bei den harten Stufen tritt ein deutlicher Höhengsprung beim Übergang

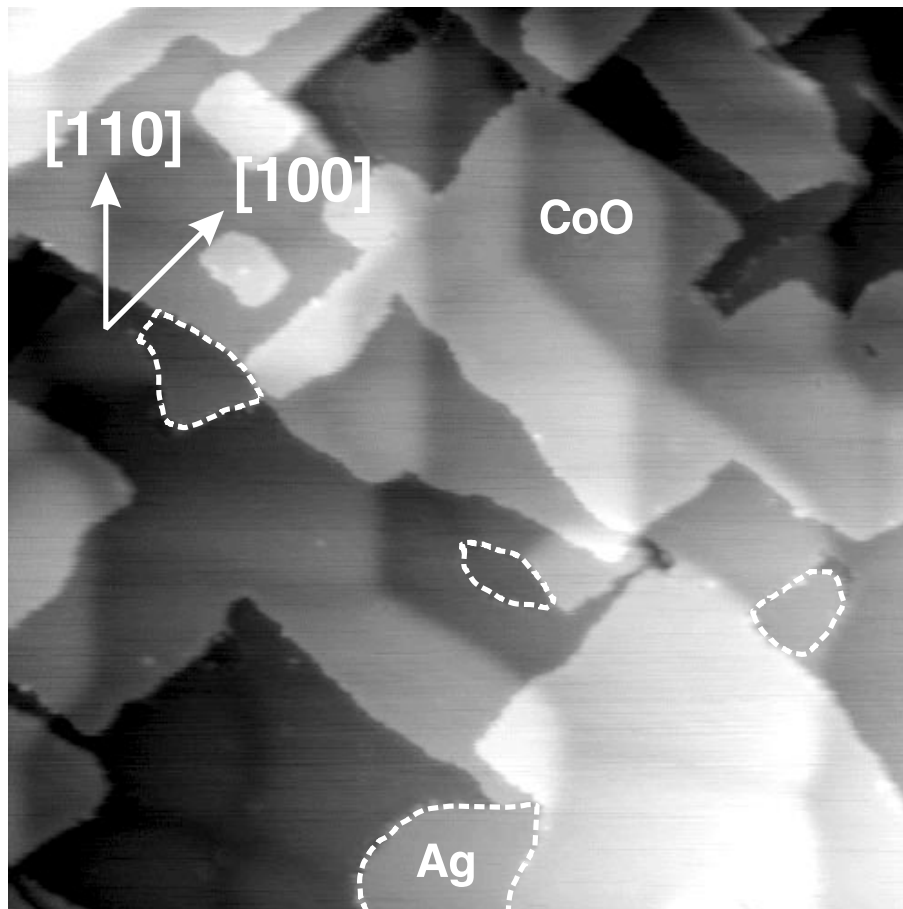


Abb. 4.21: Rastertunnelbild einer CoO-Schicht, die durch ein Co-Angebot von 5 ML bei einem O_2 -Druck von 10^{-6} hPa auf Ag(100) hergestellt wurde ($800 \text{ \AA} \times 800 \text{ \AA}$, 0.46 nA , -2.47 V)[Seb99].

von einer Lage zur nächsten auf. Am besten ist dies nur in einem Höhenprofilschnitt zu sehen. Im Bild kann man sie als harten Kontrastübergang erkennen. Im Gegensatz dazu sind die weichen Stufen als verwischte Kontraste beim Übergang zur nächsten Lage auszumachen. Diese weichen Stufen deuten auf einen besonderen Wachstumsmodus der CoO-Schichten hin, den sogenannten Teppichmode. Dabei legt sich eine CoO-Lage wie ein Teppich über die Ag(100)-Stufen, die immer in [110]-Richtungen orientiert sind.

In Abb. 4.22 und Abb. 4.23 ist die Dispersion der Strukturen A, B, C_1 , C_2 und E bezüglich k_{\parallel} für die zwei Hauptazimute (ΓXUL und ΓXWK) dargestellt. Diese wurden aus den winkelaufgelösten PE-Spektren von 15 ML CoO/Ag(100) ermittelt. Der Fehler bei der Bestimmung der Positionen der Strukturen in den EDC wird mit $\pm 0.2 \text{ eV}$ abgeschätzt. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind keine Fehlerbalken eingezeichnet worden. Die Probe weist eine Bedeckung von 15 ML CoO/Ag(100) auf und sollte somit prinzipiell dick genug sein, um die Ausbildung der Volumenbandstruktur von CoO zu ermöglichen. Nach der Beschreibung der Dispersionsverläufe erfolgt im sich anschließenden Abschnitt eine Diskussion über die Herkunft der Strukturen anhand des Ladungstransfermodells.

C_1 weist bezüglich k_{\parallel} die stärkste Dispersion auf. Außerdem unterscheidet sich der genaue Verlauf der Dispersion von C_1 sowohl in den beiden gemessenen Azimuten als

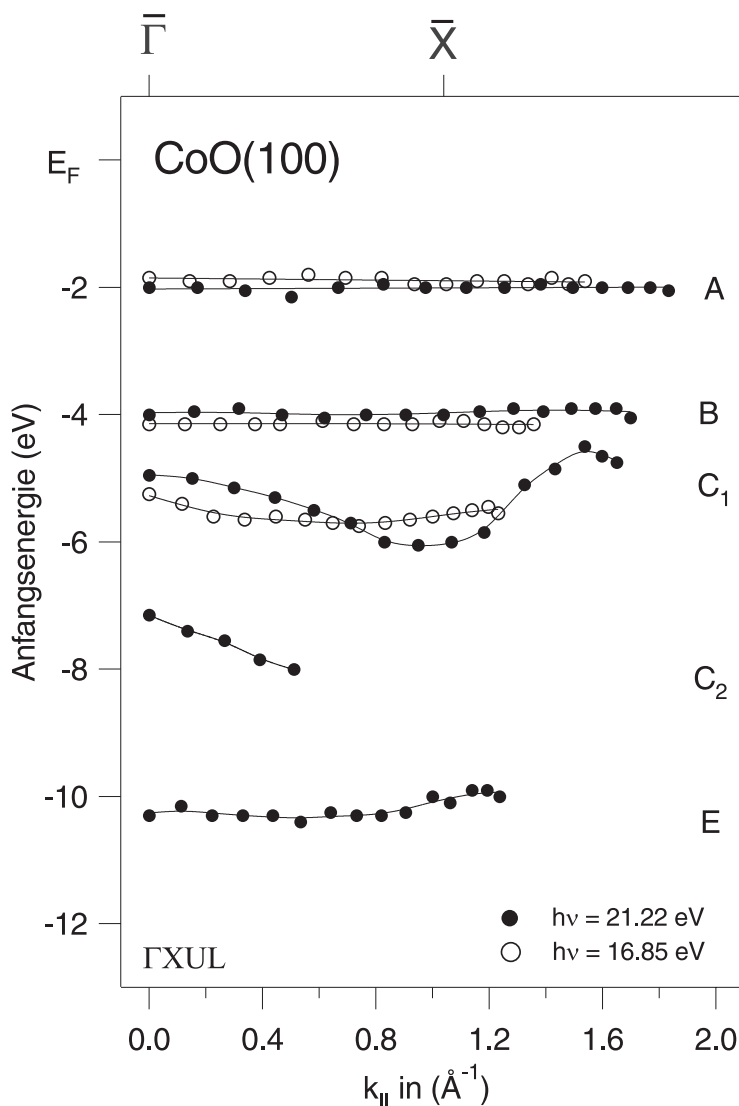


Abb. 4.22: Dispersion der Strukturen A, B, C_1 , C_2 und E einer CoO(100)-Schicht bezüglich der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors k_{\parallel} in der ΓXUL -Ebene für zwei unterschiedliche Anregungsenergien.

auch für beide Anregungsenergien. Während die Struktur C_2 sich in der energetischen Lage und im Verlauf der Dispersion in beiden Azimuten nicht unterscheidet, ist dies bei der Struktur E der Fall. Die Struktur A zeigt wie bei der CoO(111)-Oberfläche im Rahmen der Fehler keine Dispersion bezüglich k_{\parallel} . Sowohl in beiden Azimuten als auch bei beiden Anregungsenergien ist der Verlauf der Dispersion gleich (im Rahmen der Fehler). Der Dispersionsverlauf von B ist auch hier analog zur A.

Messungen mit Synchrotronstrahlung

In Abb. 4.24 sind die normalen PE-Spektren von 15 ML CoO/Ag(100) dargestellt, die mit Photonenenergien im Bereich von 30 eV bis 65 eV angeregt wurden. Diese Messungen wurden an der Berliner Synchrotronstrahlungsquelle BESSY I durchgeführt. Der experi-

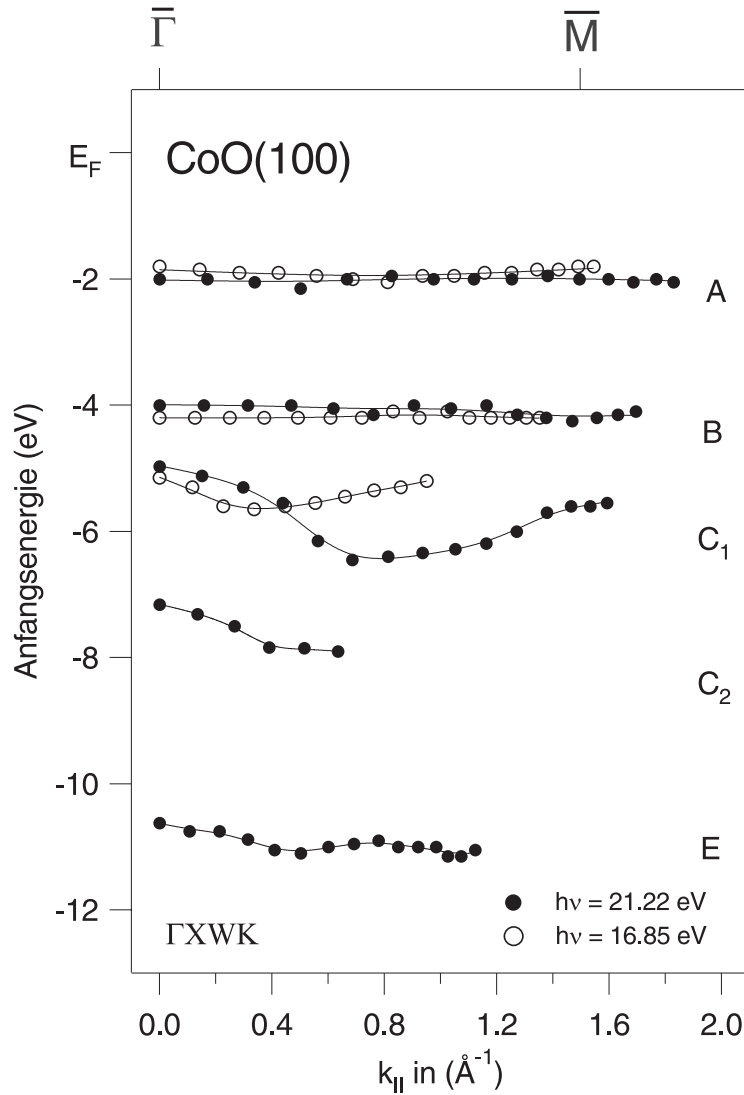


Abb. 4.23: Dispersion der Strukturen A, B, C_1 , C_2 und E einer CoO(100)-Schicht bezüglich der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors $k_{||}$ in der Γ XWK-Ebene für zwei unterschiedliche Anregungsenergien.

mentelle Aufbau und die Meßbedingungen wurden bereits im Abschnitt 3.3 beschrieben. Das Synchrotronlicht fiel unter einem Winkel von 45° bezüglich der Normalen auf die Probe. Die Herstellung der CoO-Schichten erfolgte unter den gleichen Präparationsbedingungen, wie sie hier beschrieben sind (Kodeposition Co und O, 10^{-6} hPa, 500 K). Nach jeder neuen Präparation wurde ein PE-Spektrum (Photonenenergie von 22 eV) aufgenommen und mit dem entsprechenden PE-Spektrum des Laborexperiments verglichen. Anhand des Vergleichs und mit Hilfe von LEED-Messungen, wurde auf die Qualität der hergestellten CoO-Schicht geschlossen.

Bevor die PES-Messungen mit Messungen aus der Literatur verglichen werden, soll zunächst das PE-Spektrum von CoO(100) interpretiert werden. Die Diskussion der Strukturen erfolgt mittels des Ladungstransfermodells (Abschnitt 2.3.2.1).

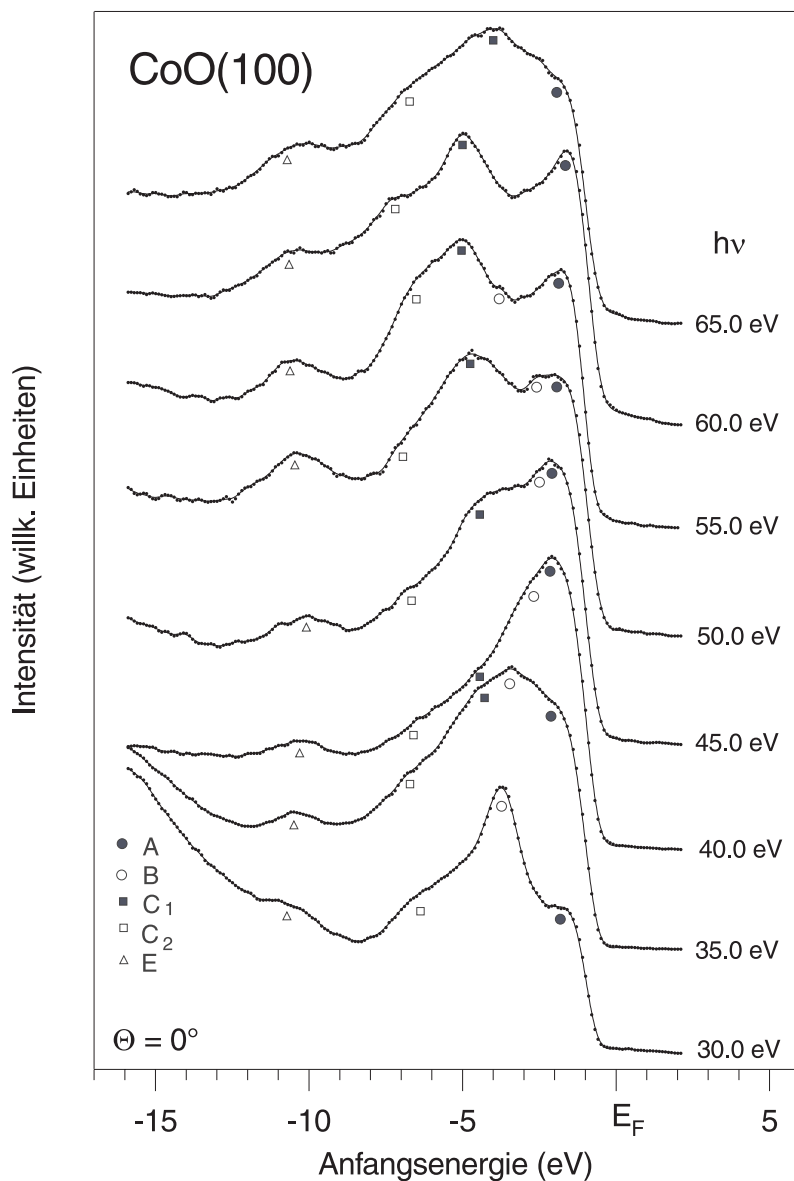


Abb. 4.24: Normale PE-Spektren von 15 ML CoO/Ag(100), angeregt mit Photonenenergien in einem Bereich von 30 eV bis 65 eV.

Dazu ist Abb. 4.25 das PE-Spektrum von 15 ML CoO(100)/Ag(100) dargestellt (Anregungsenergie 55 eV). Zunächst können aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte von p- und d-Zuständen [Yeh85] im UPS- und XPS-Bereich Übergänge aus O 2p-Bändern von Übergängen aus Co 3d-Bändern energetisch separiert werden [Uhl94]. So rühren die Strukturen C₁ (-5.0 eV) und C₂ (-6.5 eV) von Übergängen aus O 2p-Bändern her. Die Strukturen A (-1.8 eV), B (-3.8 eV) und E (-10.7 eV) weisen Co 3d-Charakter auf. Wie bereits schon weiter oben angemerkt, wird B als eine Ligandenfeldaufspaltung (Abschnitt 2.3.2.3) von A interpretiert. Die beiden Strukturen A und E können mit Hilfe des Ladungstransfermodells verstanden werden. Folgende zwei Prozesse werden dazu vorgeschlagen:

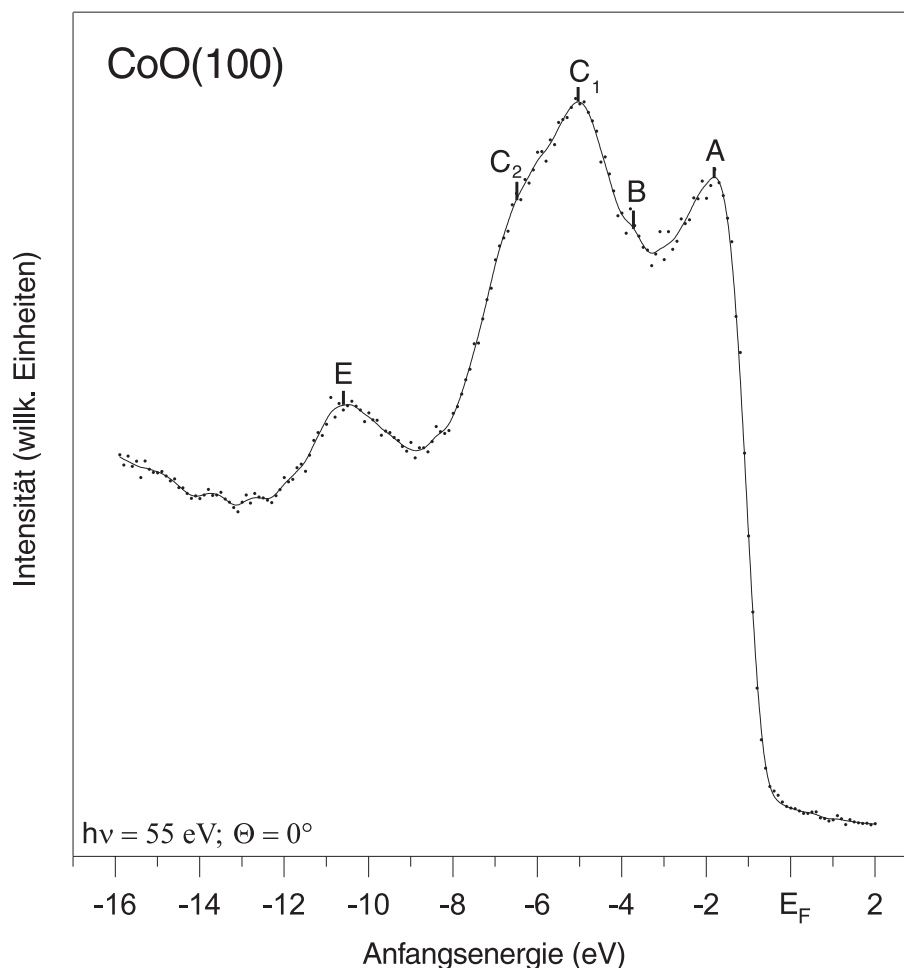


Abb. 4.25: PE-Spektrum (normale Emission) von *CoO(100)*.

1. Ein Photoelektron wird aus dem vollbesetzten Co 3d-Teilband emittiert: $Co d^7 \rightarrow Co d^6 + e^-$. Dieser Prozeß wird als direkter oder ungeschirmter Kanal bezeichnet. Das entstandene Photoloch kann aufgrund der starken Korrelation und der damit verbundenen Lokalisierung der Elektronen nicht abgeschirmt werden.
2. Mittels eines Ladungstransfers vom Liganden (L) zum Metallatom (Co) ist eine Abschirmung des Photolochs möglich: $Co d^6 + L \rightarrow Co d^7 L^{-1}$. Der angeregte Endzustand $d^7 L^{-1}$ wird als Ladungstransferzustand bezeichnet, und man spricht bei diesem Prozeß vom abgeschirmten Kanal.

Da sich die Struktur E mit einer Anfangsenergie von -10.5 eV unterhalb der O 2p-Übergänge C₁ und C₂ befindet, liegt es im Sinne von Abb. 2.6 nahe, E der direkten Emission aus dem Co 3d-Teilband zuzuordnen. Die Struktur A entspricht demnach dem abgeschirmten Emissionskanal, da diese im Vergleich zur Struktur E bei einer höheren kinetischen Energie nachgewiesen wird. Nun haben aber die beiden Endzustände d^6 und $d^7 L^{-1}$ die gleiche Anzahl von Elektronen, so daß quantenmechanisch eine Hybridisierung auftreten kann. Um das zu prüfen, wurde eine resonante Photoemission an der Co 3p-

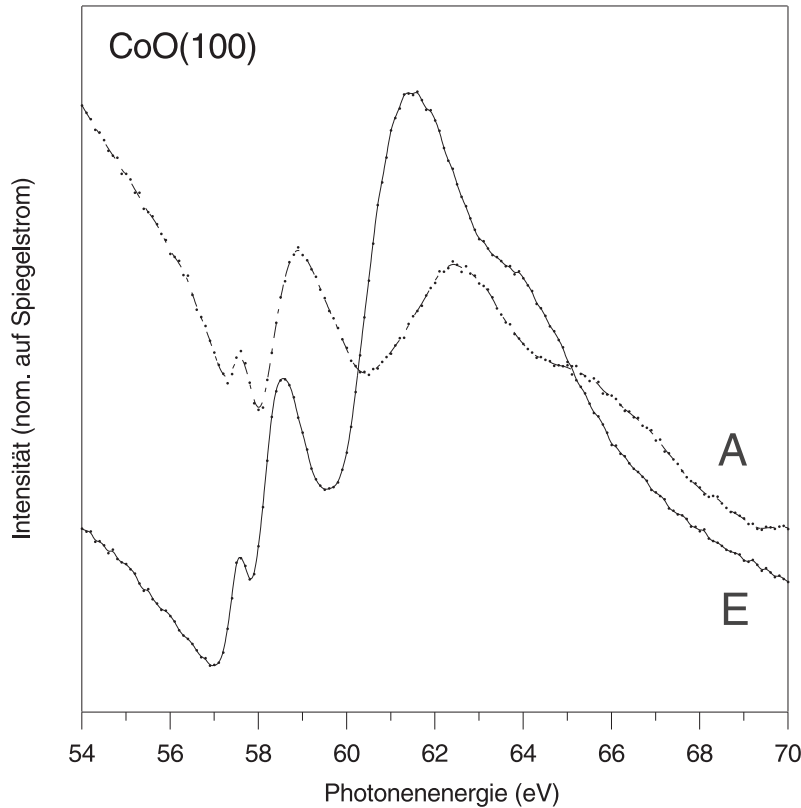
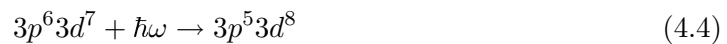


Abb. 4.26: Winkelintegrierte constant-initial-state Spektren von CoO für die Strukturen A und E aus Abb. 4.25.

Ionisierungsschwelle ($h\nu = 61$ eV) durchgeführt. Beim Erreichen der Ionisierungsschwelle kann ein Elektron aus dem $3p$ -Niveau in das $3d$ -Niveau übergehen:



Der Zustand $3p^5 3d^8$ ist metastabil und zerfällt über einen Coster-Kronig-Augerprozeß:



Damit unterstützt der Augerprozeß die direkte Photoemission $d^7 \rightarrow d^6 + e^-$, da die Endzustände aus beiden Prozessen die gleiche Konfiguration haben. Zu einer resonanten Verstärkung der Intensität des direkten Photoemissionskanals kommt es nur genau an der Ionisierungsschwelle, da in diesem Punkt die Elektronen aus dem Augerprozeß und der Photoemission die gleiche kinetische Energie haben. Eine graphische Veranschaulichung erfolgt in sogenannten CIS-Spektren (CIS - *constant initial state*), bei denen für konstante Anfangsenergien die Intensitäten gegen die Anregungsenergie aufgetragen werden. In Abb. 4.26 sind die CIS-Spektren für Anfangsenergien von -1.8 eV und -10.7 eV in einem Photonenenergiebereich von 54 eV bis 70 eV dargestellt. Da die Strukturen A und E dispergieren, wurden die Anfangsenergien so gewählt, daß sie einer mittleren energetischen Position von A und E entsprechen. Die Intensitäten wurden auf den Spiegelstrom normiert, damit sie vergleichbar sind.

Nun ist zu erkennen, daß beide Kurven ein resonantes Verhalten im Bereich der Co 3p-Ionisierungsschwelle aufweisen. Jedoch ist die Resonanz bei der Anfangsenergie von -10.7 eV stärker ausgeprägt, als bei einer Anfangsenergie von -1.8 eV. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die beiden Endzustände d^6 und d^7L^{-1} zu einem gewissen Anteil miteinander hybridisiert sind. Damit ist keine exakte Zuordnung der Strukturen A und E zu bestimmten Endzuständen möglich. Da aber die Resonanz bei $E_A = -10.7$ eV betonter ist, kann man davon ausgehen, daß die Struktur E zum größten Teil von der Emission aus dem Co 3d-Teilband herrührt (direkter Kanal). Die Struktur A wird demnach durch den abgeschirmten Photoemissionskanal hervorgerufen, der zu dem Endzustand d^7L^{-1} mit einem Anteil von d^6 führt.

Das mittels Photoemission gemessene Spektrum spiegelt also nicht die elektronische Struktur von CoO im Grundzustand wider. Erst durch den Übergang eines Elektrons aus dem Co 3d-Teilband und der nachfolgenden Abschirmung des Photolochs wird die Struktur A (B) hervorgerufen.

Vergleich mit Messungen aus der Literatur

Die in Abb. 4.24 dargestellten PE-Spektren stimmen recht gut mit entsprechenden PE-Spektren einer CoO(100)-Spaltoberfläche überein (Abb. 4.27) [Tho90]. Unterschiede gibt es lediglich beim Vergleich der Intensitäten von C_1 und C_2 .

Bei den PES-Messungen an der CoO(100)-Spaltoberfläche wurde der Einfallswinkel des Synchrotronlichts verändert, um die Polarisationsabhängigkeit der Strukturen zu untersuchen. Nach den Auswahlregeln [Huf95] erwartet man bei einer (100)-Oberfläche eine starke Polarisationsabhängigkeit der Übergänge aus den O 2p-Orbitalen. Liegt \vec{E}_{Photon} senkrecht zur Oberfläche, dann sind nur Übergänge aus einer Δ_1 -Symmetrie erlaubt, für \vec{E}_{Photon} parallel zur Oberfläche nur noch Übergänge aus einer Δ_5 -Symmetrie. Durch Veränderung des Einfallswinkels konnten so die Übergänge aus dem O 2p- Δ_1 -Band bzw. O 2p- Δ_5 -Band bestimmt werden. Deutlich ist das in Abb. 4.27 an den zwei oberen PE-Spektren zu sehen. Das Synchrotronlicht fiel unter einem Winkel von 30° und von 70° ein (bezüglich der Normalen). Im oberen Spektrum ist die Struktur bei etwa 6.5 eV kaum ausgeprägt im Vergleich zum Spektrum darunter. Eine Struktur bei etwa 5 eV dominiert das obere Spektrum. Aus diesen Beobachtungen wurde geschlossen, daß die Struktur bei etwa 6.5 eV durch Übergänge aus dem O 2p- Δ_1 -Band hervorgerufen wird. Die Struktur bei etwa 5 eV rührt von O 2p- Δ_5 -Bandübergängen her. Dieses Resultat stützt die bisherige Interpretation der Strukturen C_1 und C_2 (Abb. 4.24) als O 2p-Bandübergänge.

Bei den hier vorgestellten PES-Messungen (Abb. 4.24) fiel das Synchrotronlicht unter einem Winkel von 45° auf die CoO(100)-Schicht. Nimmt man eine Ausbildung der Volumenstruktur an, dann sollte das entsprechende PE-Spektrum der CoO(100)-Schicht (Abb. 4.24, $h\nu = 55$ eV) sich zwischen die beiden oberen PE-Spektren der CoO(100)-Spaltfläche einfügen (Abb. 4.27). Genau das ist der Fall. Sehr gut ist das an der Ausprägung von C_2 zu sehen. Bei einem genaueren Vergleich fällt allerdings auf, daß die Struktur B (PE-Spektren der CoO(100)-Schicht) nicht in den PE-Spektren der CoO(100)-Spaltfläche zu erkennen ist. Diese Tatsache kann möglicherweise auf eine schlechtere Statistik der PES-

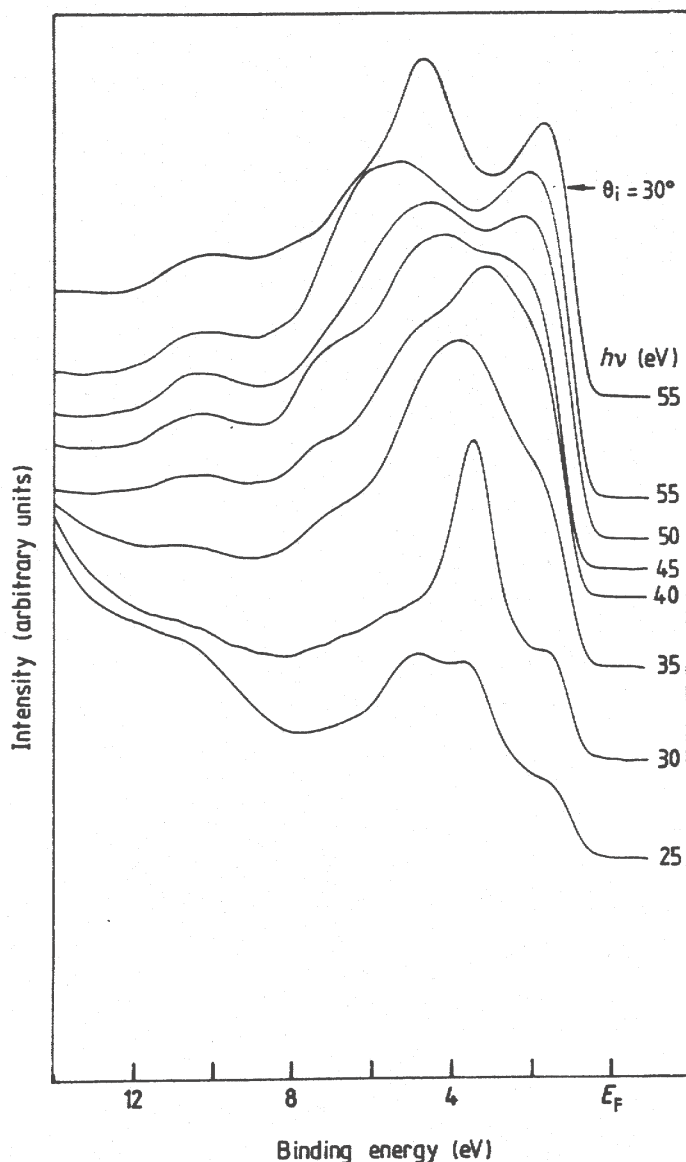


Abb. 4.27: Normale PE-Spektren einer CoO(100)-Spaltoberfläche, angeregt mit Photonenenergien in einem Bereich von 25 eV bis 55 eV [Tho90].

Messungen der CoO(100)-Spaltfläche zurückgeführt werden (in Abb. 4.27 sind nur die Ausgleichlinien eingezeichnet).

Da in Abb. 4.24 (CoO(100)-Schicht) nur die normale Emission ($k_{\parallel} = 0$) aufgetragen ist, spiegeln die PE-Spektren die Übergänge entlang der ΓX -Richtung der Volumenbrillouinzone (Abb. 3.9) wider. Sofern die Strukturen von Übergängen aus Volumenbändern hervorgerufen werden, kann man durch eine Dispersionsanalyse auf die Bandstruktur entlang von ΓX (Δ -Linie) schließen. Unter der Annahme eines freien Elektronenendzustands

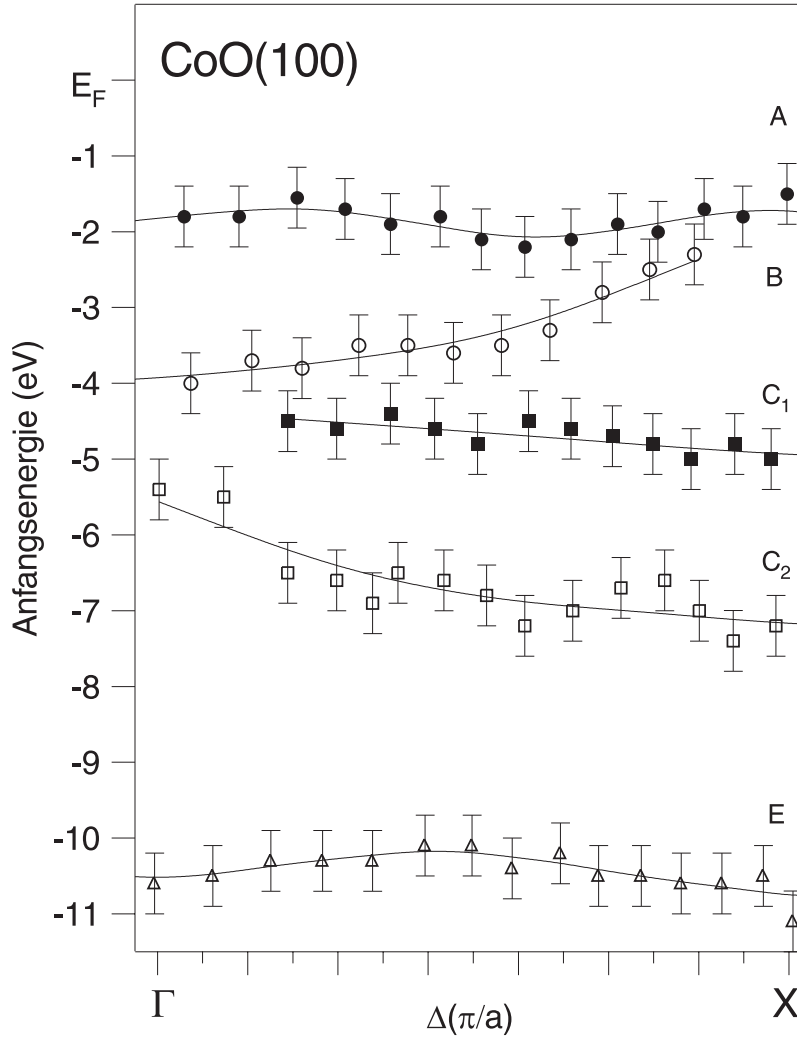


Abb. 4.28: Aus Abb. 4.24 ermittelte Dispersion der Strukturen A, B, C_1 , C_2 und E entlang von ΓX (Δ -Linie). Die eingezeichneten Linien sollen nur die möglichen Dispersionsverläufe verdeutlichen und basieren auf keiner Rechnung.

läßt sich durch die Gleichung [Huf95]:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} - E_0 \quad (4.6)$$

der Wellenzahlvektor k (entlang von ΓX) ermitteln. Die Energie E bezieht sich auf das Fermi-niveau. Als Wert für das innere Potential E_0 wurde 8 eV [Fel79] und für die effektive Masse $m_{eff} = 1.15m$ [Tho90], mit m als freie Elektronenmasse, angenommen. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 4.28 dargestellt.

Die eingezeichneten Linien sind keine gerechneten Kurven. Sie sollen nur die möglichen Dispersionsverläufe veranschaulichen. Auch von Thornton et al. wurde auf der Grundlage der in Abb. 4.27 gezeigten PES-Messungen (CoO(100)-Spaltoberfläche) eine Dispersionsanalyse durchgeführt [Tho90]. Das Ergebnis ist in Abb. 4.29 dargestellt. Die Dispersion der Strukturen A und B stimmen in beiden Abbildungen recht gut überein. Bei C_1 und C_2

treten Abweichungen auf. Da in Gleichung 4.6 die gleichen Parameter eingesetzt wurden, kann diese Diskrepanz auf die Fehlerunsicherheit bei der Bestimmung der energetischen Positionen zurückgeführt werden.

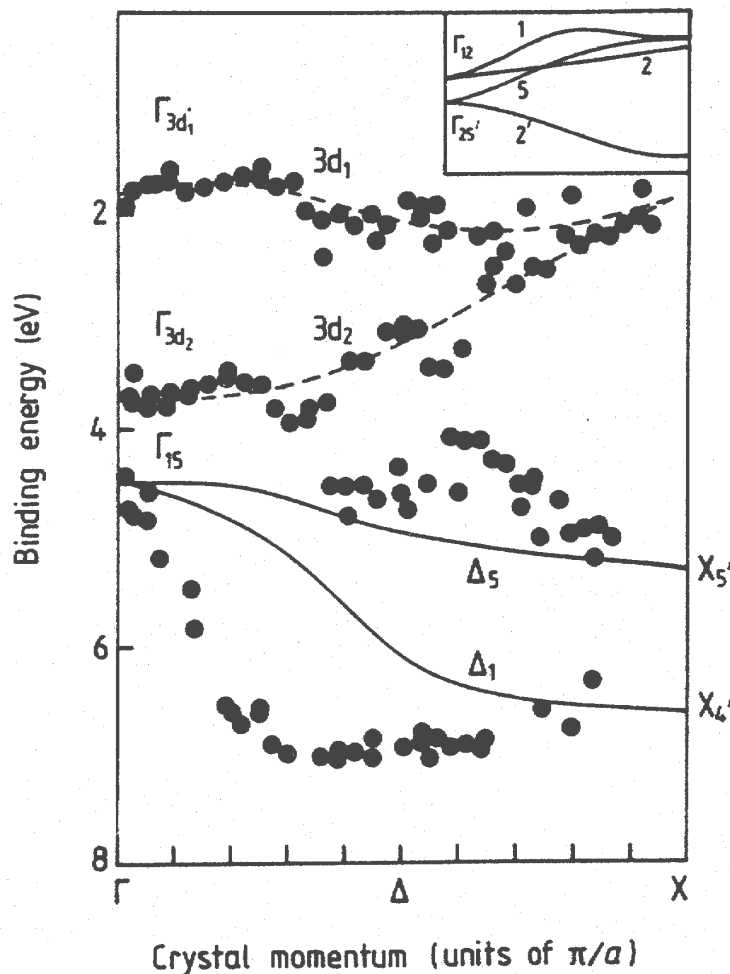


Abb. 4.29: Aus Abb. 4.27 ermittelte Dispersion entlang von ΓX (Δ -Linie) von einer CoO(100)-Spaltoberfläche. Die durchgehenden Linien basieren auf einer LDA-Rechnung und beschreiben die Dispersion des O 2p-Bands (Δ_5 -Band und Δ_1 -Band) und der Co 3d-Bänder (Inset) [Tho90].

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.29 wurden auf der Basis einer 'konventionellen' LDA errechnet und zeigen den Verlauf der Dispersion des O 2p- Δ_5 -Bands und des O 2p- Δ_1 -Bands. Wie ersichtlich, kann keine Übereinstimmung beobachtet werden. Im Inset in Abb. 4.29 sind die gerechneten Dispersionsverläufe für die Co 3d-Bänder dargestellt. Auch hier ergibt sich keine sonderlich gute Übereinstimmung. Bevor diese Beobachtung diskutiert wird, soll zunächst auf eine weitere Untersuchung einer CoO(100)-Spaltfläche eingegangen werden [She90]. Die PE-Spektren wurden mit Photonenenergien im Bereich von 17 eV bis 33 eV angeregt. Somit wurde nicht die komplette Brillouinzone bei der PES-Messung erfaßt. Die Dispersionsanalyse ist in Abb. 4.30 dargestellt. Im gemessenen

nen Bereich der Brillouinzone stimmen die experimentell ermittelten Dispersionsverläufe mit denen aus Abb. 4.29 einigermaßen überein. Die Abweichungen bezüglich der Bindungsenergie kann auf die unterschiedlichen Fehlerunsicherheiten bei der Bestimmung der energetischen Positionen zurückgeführt werden. Das trifft im besonderem Maße auf die

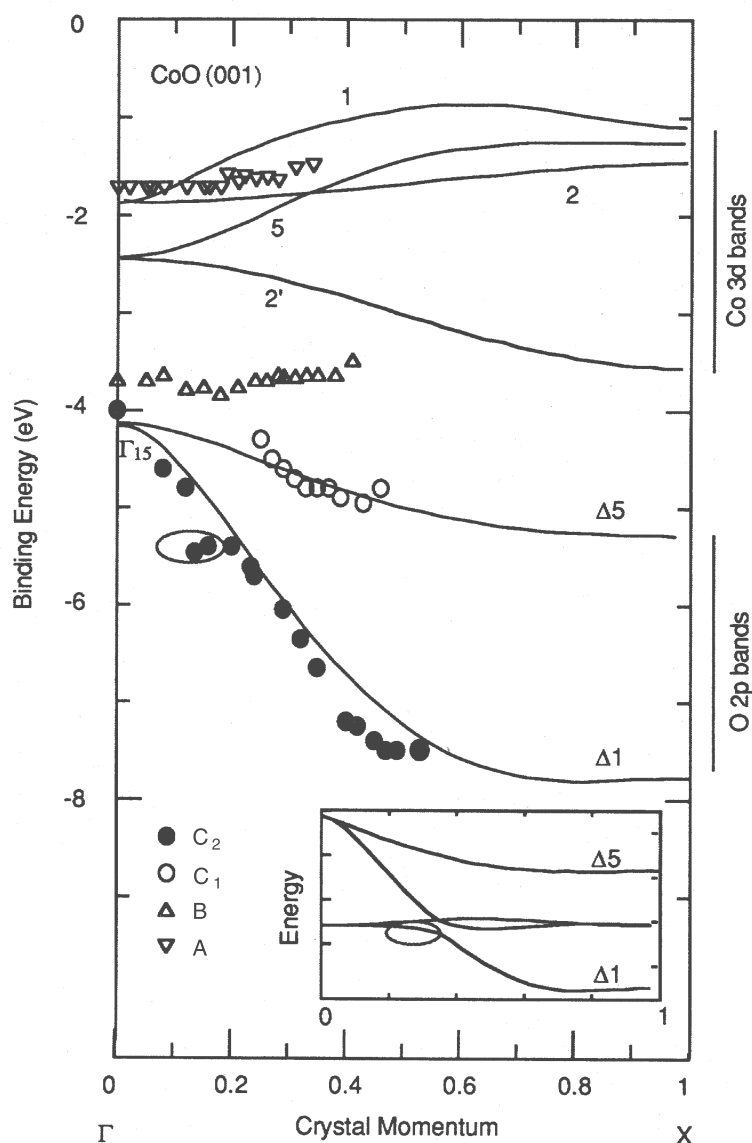


Abb. 4.30: Vergleich von experimentell ermittelten (Symbole) und mittels LDA berechneten (Linien) Dispersion der O 2p-Bänder (Δ_5 -Band und Δ_1 -Band) und der Co 3d-Bänder von CoO(100) entlang von ΓX (Δ -Linie) [She90]. Die Bezeichnungen der Symbole wurde so geändert, daß sie denen in dieser Arbeit entspricht.

Strukturen A und B zu: bei einer Anregungsenergie im Bereich von 17 eV bis 33 eV sind diese Strukturen in den PE-Spektren nicht so gut ausgeprägt wie bei einer Anregung mit Energien zwischen 35 eV und 55 eV.

Die gute Übereinstimmung in Abb. 4.30 zwischen der experimentell ermittelten Di-

spersion der O 2p-Bänder und den mittels LDA berechneten Dispersionsverläufen für das O 2p- Δ_5 -Band und das O 2p- Δ_1 -Band wurde durch eine Anpassung der Gleichung 4.6 mit m_{eff} als Fitparameter erreicht [She90]. Für die beste Übereinstimmung ergab sich abweichend zu [Tho90]: $m_{eff} = 0.98m$. Für die Strukturen A und B konnte mit dieser effektiven Masse keine Übereinstimmung mit den gerechneten Dispersion erzielt werden.

Anhand dieser beiden Beispiele wird deutlich, daß ein direkter Vergleich von experimentell bestimmten Bandstrukturen (mittels Photoemission) mit berechneten (mittels LDA) nicht ohne weiters möglich ist [Huf94]. Das gilt besonders bei Systemen, die starke korrelative Elektron-Elektron-Wechselwirkungen aufweisen (CoO).

Wie bereits angemerkt, erhält man aus einer LDA-Rechnung immer den Grundzustand eines Systems (N Elektronen). Die PE-Spektren spiegeln aber einen Zustand des Systems wider, bei dem durch den Photoemissionsprozeß ein Elektron entfernt wurde (N-1 Elektronen). Durch diesen Eingriff in den Grundzustand des Systems treten Prozesse auf, die neben den Bandübergängen zu neuen Energieniveaus führen. So wurde die Struktur A als ein Ladungstransferzustand identifiziert, der durch Abschirmung des Photolochs im Co 3d-Teilband zustande kommt (die Struktur B wurde als eine Aufspaltung von A im Ligandenfeld interpretiert). A (B) wird demnach nur durch den Meßprozeß hervorgerufen und ist im Grundzustand nicht vorhanden. Damit kann die Interpretation der Strukturen A und B als Übergänge aus dem Co 3d₁-Band bzw. Co 3d₂-Band, so wie es die LDA suggeriert, nicht richtig sein.

Bei der Interpretation des PE-Spektrums von CoO nach dem Ladungstransfermodell (s. oben) wurde herausgestellt, daß es durch die starken korrelativen Wechselwirkungen in CoO zu einer Aufspaltung des Co 3d-Bands kommt, wonach sich das vollbesetzte Co 3d-Teilband unterhalb der O 2p-Bänder befindet. Wie bereits herausgearbeitet, werden C₁ und C₂ durch Übergänge aus dem O 2p- Δ_5 -Band bzw. dem O 2p- Δ_1 -Band hervorgerufen. Folglich wurde E dem Übergang aus dem unteren Co 3d-Teilband (3d⁷ → 3d⁶) zugeordnet. Die sehr geringe Dispersion von E ist mit dieser Deutung konsistent. Die starke korrelative Wechselwirkung in CoO führt zur Lokalisierung der Elektronen und damit zur Abflachung des Bands.

Die Aufspaltung des Co 3d-Bands durch die starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen kann mittels einer 'konventionellen' LDA-Rechnung nicht wiedergegeben werden. Zwar können die im Abschnitt 2.3.2.2 besprochenen Ansätze auf LDA-Basis (LSDA-SIC und LDA+U) die Co 3d-Bandaufspaltung reproduzieren und so die Struktur E erklären, jedoch bleibt das Problem, daß nur der Grundzustand berechnet wird. Somit kann man auch von einer korrigierten LDA-Rechnung keine Erklärung für die im PE-Spektrum beobachteten Strukturen A und B erwarten.

4.2.2 Augerelektronenspektroskopie

Das Wachstum von CoO/Ag(100) wurde bereits im Abschnitt 4.2.1 mittels ARUPS-Messungen charakterisiert. Bei jeder Präparation wurden im Anschluß an die PES-Messungen auch AES-Messungen durchgeführt. Anhand dieser AES-Messungen wurde ebenfalls das Wachstum der CoO-Schichten charakterisiert. Nachfolgend sollen diese beschrieben werden.

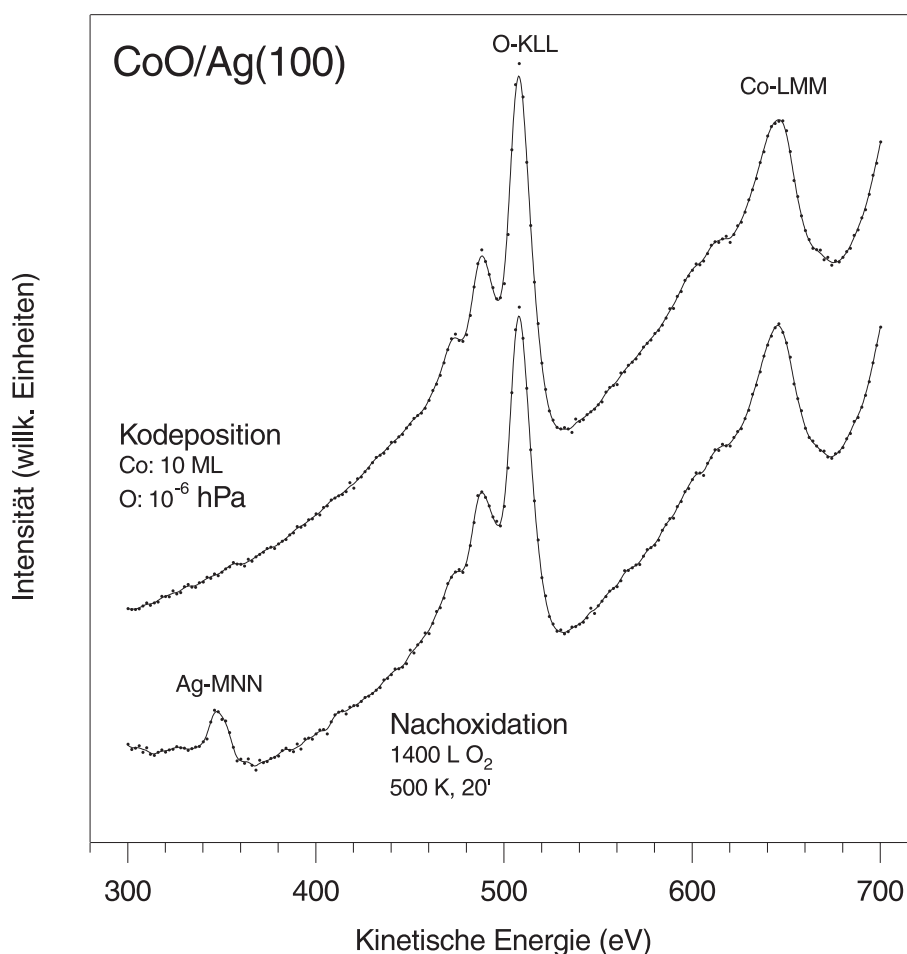


Abb. 4.31: AE-Spektren von CoO-Schichten auf Ag(100). Oben: mittels Kodeposition von Co und O hergestellte Schicht. Unten: nachträgliche Oxidation einer Co-Schicht auf Ag(100).

Das obere AE-Spektrum in Abb. 4.31 wurde von einer Schicht aufgenommen, die mittels Kodeposition von Co (10 ML) und O (10^{-6} hPa) auf Ag (RT) präpariert wurde. Das untere AE-Spektrum stammt von einer nachträglich oxidierten Co-Schicht. Beim Nachoxidationsverfahren wurden zunächst 10 ML Co bei RT auf Ag(100) aufgedampft, dann 1400 L O₂ angeboten und anschließend bei 500 K 20 Minuten geheizt.

Während im AE-Spektrum der nachoxidierten Probe der Ag-MNN-Augerübergang bei 348 eV deutlich zu erkennen ist, ist dieser bei der mittels Kodeposition hergestellten Schicht nicht zu erkennen. Da bei dieser kinetischen Energie die Elektronen nur aus den obersten 5 ML stammen, kann durch den Nachweis des Ag-Augerübergangs davon

ausgegangen werden, daß sich zumindest in der oberen 5 ML keine geschlossenen CoO-Lagen gebildet haben. Entweder ist Ag an die Oberfläche segregiert oder es haben sich 3-dimensionale CoO-Inseln auf der Ag(100)-Oberfläche gebildet. STM-Untersuchungen an einer gleichartig präparierten Schicht konnten eine Inselbildung von CoO bestätigen [Seb99]. Die Morphologie dieser CoO-Schichten wird vermutlich durch den Wachstumsmodus von Co auf Ag(100) vorgegeben (Co bildet 3-dimensionale Inseln auf Ag(100) bei RT). Aus diesen Messungen ging weiterhin hervor, daß bei einer nachträglich oxidierten Co-Schicht auch bei einer Erwärmung dieser, es nicht zu einer Umordnung in geschlossene CoO-Schichten kommt.

Ganz anders verhält es sich beim gleichzeitigen Angebot von Co und O (Kodeposition). Wie schon beschrieben, besteht bei diesem Verfahren die Möglichkeit, daß schon Co im Verdampferstrahl bzw. kurz nach dem Auftreffen auf der Ag(100)-Oberfläche oxidiert wird und dann als CoO angelagert wird. Damit kann ein lagenmäßiges Wachstum der CoO-Schichten erreicht werden. Die Beobachtungen aus AES bestätigen das. Da kein Signal von Ag nachweisbar ist, müssen sich mindestens 5 geschlossene ML CoO gebildet haben.

Um den Einfluß der Substrattemperatur auf das Wachstum der CoO-Schichten zu untersuchen, wurden 15 ML Co bei einem O₂-Druck von 10⁻⁶ hPa bei verschiedenen Temperaturen (300 K bis 600 K) auf Ag(100) aufgedampft. Vor der Aufnahme der AE-Spektren wurde die Proben auf RT abgekühlt.

Aus den AE-Spektren wurden, nach deren Differenzierung, die peak-to-peak Werte des O-KLL-Augerübergangs bei 510 eV und des Co-LMM-Augerübergangs bei 656 eV ermittelt und anschließend das Verhältnis aus beiden gebildet. Die Abhängigkeit dieses Intensitätsverhältnisses von der Substrattemperatur ist in Abb. 4.32 aufgetragen. Da bei einer Primärenergie des Elektronenstrahls von 3 keV das Verhältnis des relativen Empfindlichkeitsfaktors von O im KLL-Übergang bei 510 eV zu dem von Co im LMM-Übergang bei 656 eV etwa 7.5 beträgt [Pal72], erwartet man für stöchiometrisches CoO (Co:O = 1:1) ein peak-to-peak-Verhältnis von etwa 7.5. Die Austrittstiefe der Elektronen beträgt ungefähr 5 ML.

Aus Abb. 4.32 ist zu entnehmen, daß bei einer Substrattemperatur von 300 K die Stöchiometrie von CoO noch nicht erreicht ist (peak-to-peak Verhältnis etwa 6). Diese Aussage gilt nur für den Bereich der oberen 5 ML. Eine Erhöhung des peak-to-peak-Verhältnisses auf 6.4 und damit eine Annäherung an die Stöchiometrie, wird bei einer Schichtpräparation bei 400 K beobachtet. Hat das Ag(100)-Substrat eine Temperatur von 500 K, dann ist mit einem peak-to-peak Verhältnis von 7.4 davon auszugehen, daß sich stöchiometrisches CoO (in den oberen 5 ML) gebildet hat. Bei einer Erhöhung der Substrattemperatur auf 600 K ergibt sich ein Wert für das peak-to-peak-Verhältnis von 10.5. Dieser Wert liegt deutlich über dem Wert von stöchiometrischem CoO und ist vermutlich auf eine Co-Verarmung in der Schicht zurückzuführen. So wäre es vorstellbar, daß Co bei einer Temperatur von 600 K in das Ag-Volumen diffundiert. Im AE-Spektrum der bei 600 K präparierten Schicht war, im Gegensatz zu den anderen AE-Spektren aus Abb. 4.32, der Ag-MNN-Augerübergang nachweisbar. Außerdem war in diesem AE-Spektrum die Intensität des O-KLL-Übergangs und des Co-LMM-Übergangs im Vergleich zu den

anderen AE-Spektren deutlich geringer. Diese Beobachtungen deuten auf die Ausbildung von nichtstöchiometrischen 3-dimensionalen CoO-Inseln auf der Ag(100)-Oberfläche hin.

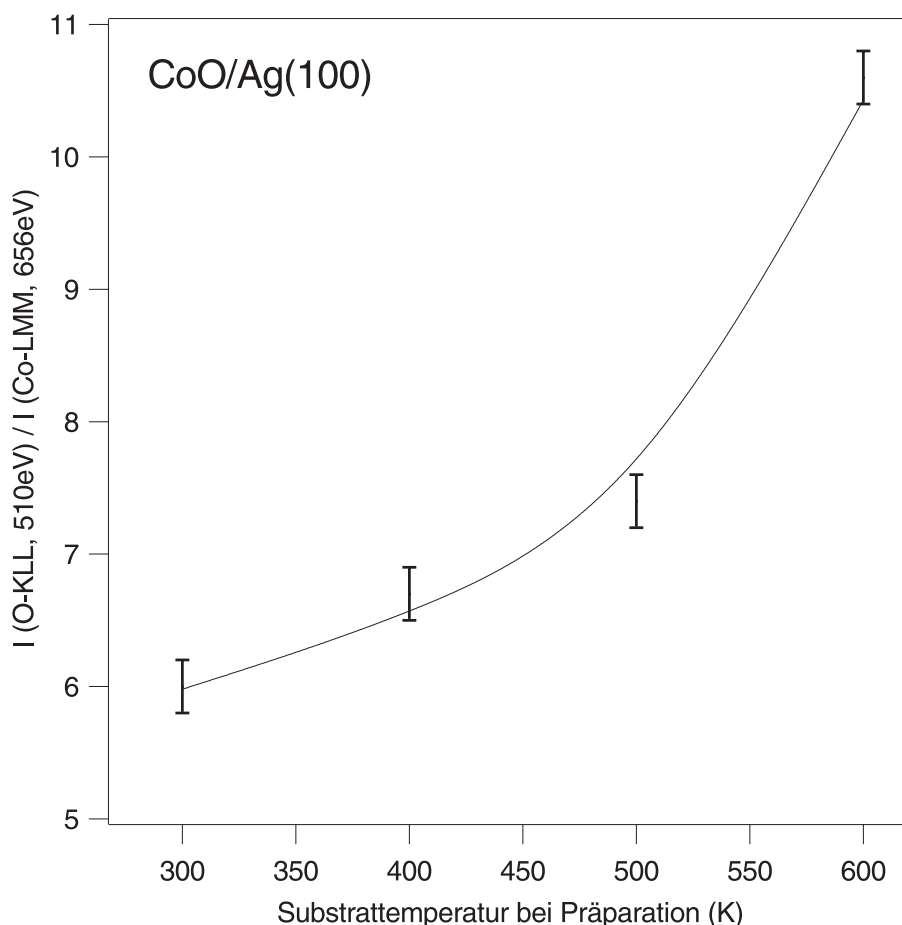


Abb. 4.32: Peak-to-peak-Verhältnisse für CoO-Schichten auf Ag(100), die bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgebracht wurden.

Von der Bedeckungsserie CoO/Ag(100) (O_2 -Druck 10^{-6} hPa, Ag(100), 500 K) wurden ebenfalls AE-Spektren aufgenommen. Aus den differenzierten AE-Spektren wurden wieder die peak-to-peak Werte von O-KLL (510 eV) und von Co-LMM (656 eV) ermittelt. Das Verhältnis dieser Werte in Abhängigkeit von der Bedeckung ist in Abb. 4.33 dargestellt. Wie schon oben erwähnt, erwartet man für stöchiometrisches CoO einen Wert von etwa 7.5.

Bei einer Bedeckung von 5 ML CoO/Ag(100) ergibt sich ein peak-to-peak-Verhältnis von etwa 5.7. Dieser Wert deutet auf die Ausbildung eines nichtstöchiometrischen CoO hin. Nun entspricht aber die Dicke dieser Schicht ungefähr der maximalen Austrittstiefe der Augerelektronen. Damit enthält das Augersignal eine Information, die über die gesamte Schicht gemittelt ist. Befindet sich nun metallisches Co an der Grenzfläche zum Ag(100), wie bereits anhand der ARUPS-Messungen vermutet wurde, kommt es durch die Mittelung zu einer Erhöhung der Intensität des Co-Übergangs bezüglich der Intensität des O-Übergangs. Folglich ergibt sich ein kleineres peak-to-peak-Verhältnis im Vergleich zu

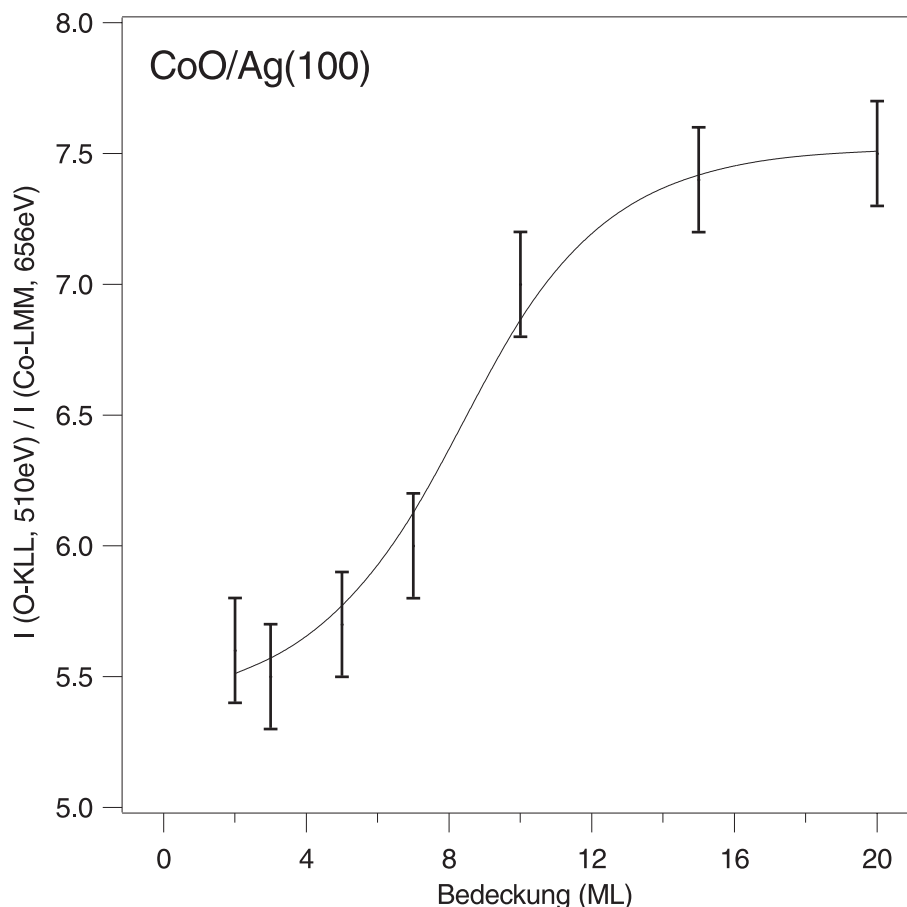


Abb. 4.33: Peak-to-peak-Verhältnis von CoO-Schichten in Abhängigkeit von der Bedeckung (10^{-6} hPa, 500 K).

stöchiometrischem CoO. Es ist also durchaus möglich, daß bei einer Bedeckung von 5 ML sich stöchiometrisches CoO in den obersten Lagen gebildet hat. Erst bei einer Bedeckung von 15 ML bzw. 20 ML kann man aufgrund des peak-to-peak-Verhältnisses von 7.5 davon ausgehen, daß die obersten 5 ML aus stöchiometrischem CoO bestehen. Allerdings ist das LEED-Beugungsbild von 20 ML CoO/Ag(100) nicht so scharf wie das von 15 ML CoO/Ag(100). Die Reflexe sind diffuser und der Hintergrund aufgehellt. Diese Beobachtung weist auf eine schlechter geordnete Oberfläche hin. Eine mögliche Erklärung wäre eine Rißbildung in der Oxidschicht, aufgrund von wachstumsbedingten Verspannungen, die bei sehr großen Bedeckungen auftreten können. Diese Annahme müßte man durch mikroskopischen Untersuchungsmethoden überprüfen.

Durch Wang et al. wurden bei der Oxidation von Co die Entstehung neuer Strukturen im AE-Spektrum beobachtet [Wan83]. Auch bei den CoO-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit präpariert wurden, konnten diese Strukturen in den AE-Spektren beobachtet werden. Als Beispiel ist das differenzierte AE-Spektrum von nominellen 15 ML CoO/Ag(100) für einen Energiebereich von 20 eV bis 60 eV in Abb. 4.34 dargestellt. Zum Vergleich ist das differenzierte AE-Spektrum von 20 ML CoO/Ag(100) eingefügt. Bei 52 eV ist erwartungsgemäß eine Struktur zu erkennen, die dem Co- M_2VV -Augerübergang zugeord-

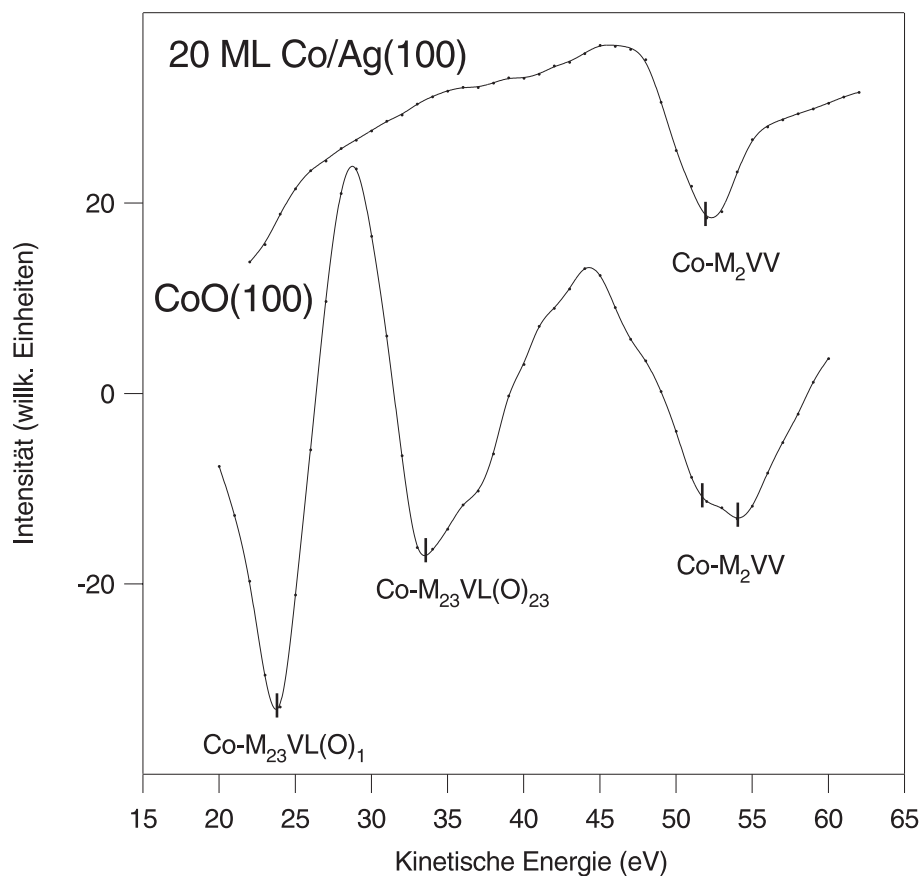


Abb. 4.34: Differenzierte AE-Spektren von 20 ML Co/Ag(100) (oben) und 15 ML CoO/Ag(100) (unten) in einem Energiebereich von 20 eV bis 60 eV.

net wird [Pal72]. Die Verbreiterung dieses Übergangs (Struktur bei 54 eV) wird durch die Entstehung des Oxids hervorgerufen [Cas82]. Weiterhin sind noch zwei weitere bei 34 eV und 24 eV liegende Strukturen zu erkennen. Diese Strukturen werden als Transübergänge bezeichnet, da am Augerprozeß sowohl Co als auch O beteiligt sind. Der Nachweis dieser Übergänge ($\text{Co-M}_{23}\text{VL}(\text{O})_{23}$ und $\text{Co-M}_{23}\text{VL}(\text{O})_1$) wird auf die Bildung einer chemischen Bindung zwischen Co und dem O zurückgeführt [Wei81].

4.2.3 Augerelektronenbeugung

Die geometrische Struktur der CoO(100)-Schicht (nominell 15 ML, $p_{O_2} = 10^{-6}$ hPa, $T_{Ag(100)} = 500$ K) wurde mittels AED untersucht. Die LEED-Aufnahme von CoO(100) (Abb. 4.35 b), die nicht weiter erläutert werden soll, belegt die 4-zählige Symmetrie der Probe.

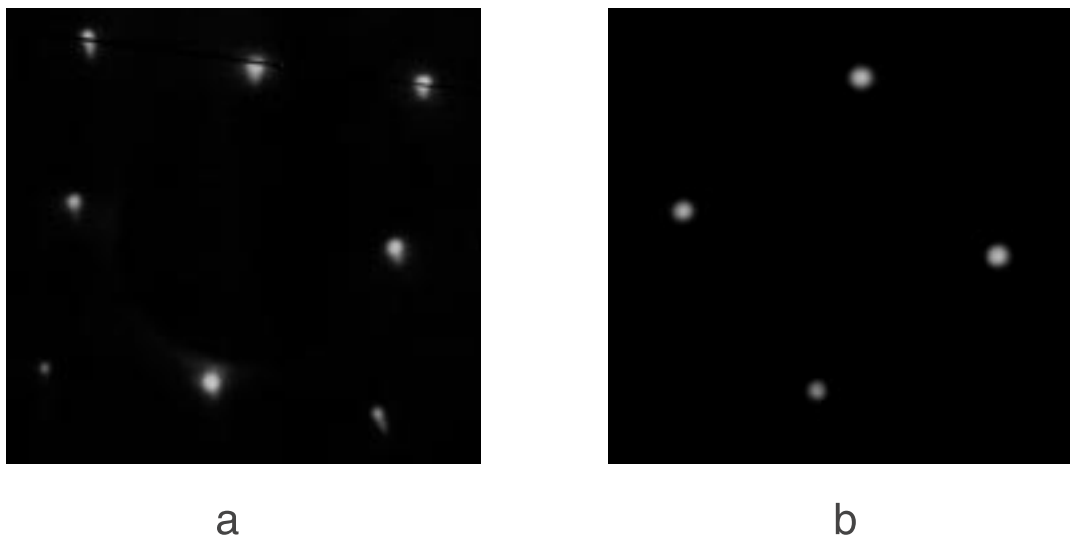


Abb. 4.35: LEED-Bild (bei $E = 60$ eV) einer sauberen Ag(100)-Oberfläche (a) und von 15 ML CoO/Ag(100) (b). Durch den Aufbau des Probenhalters bedingt war die Probe bei der Aufnahme des LEED-Bilds 8° horizontal verkippt.

Aufgrund dieser Beobachtung wurden die Polarwinkelverteilungen der Augerelektronen von 15 ML CoO/Ag(100) im O-KLL-Übergang bei 510 eV und im Co-LMM-Übergang bei 775 eV in einem azimutalen Bereich von 0° bis 180° in 2.5° -Schritten aufgenommen. Um die in Abschnitt 4.1.3 vorgestellte Normierung (Gleichung 4.3) durchführen zu können, wurde ebenfalls die Verteilung des Untergrunds etwa 20 eV neben den Augerlinien gemessen. Die grafische Darstellung erfolgte wieder in 2π -Bildern, wobei nun das gemessene 180° -Segment durch Fortsetzung zu 360° ergänzt wurde.

In Abb. 4.36 ist die Verteilung der Augerelektronen aus dem O-KLL-Übergang und in Abb. 4.37 die Verteilung der Augerelektronen aus dem Co-LMM-Übergang dargestellt. Innerhalb des gemessenen Bereiches (0° bis 180°) und aufgrund der fehlenden Diskontinuitäten zwischen den Segmenten ist die 4-Zähligkeit der Symmetrie nachgewiesen.

Da die Streuamplitude von O im Vergleich zur Streuamplitude von Co bei beiden gemessenen Energien (510 eV und 775 eV) kleiner ist, erfolgt so die Streuung der Augerelektronen vorrangig an Co-Ionen. Die Hauptintensitäten in Abb. 4.37 werden somit durch die Streuung der Elektronen aus dem Co-LMM-Übergang am Co-fcc-Untergitter im CoO hervorgerufen. Die gleichen Strukturen würde man auch bei einer AED-Untersuchung an einem (hypothetischen) Co-fcc(100) Einkristall erhalten, der die Gitterkonstante von CoO hätte. Damit wäre keine Unterscheidung zwischen einem Co-fcc und einem CoO-Kristall

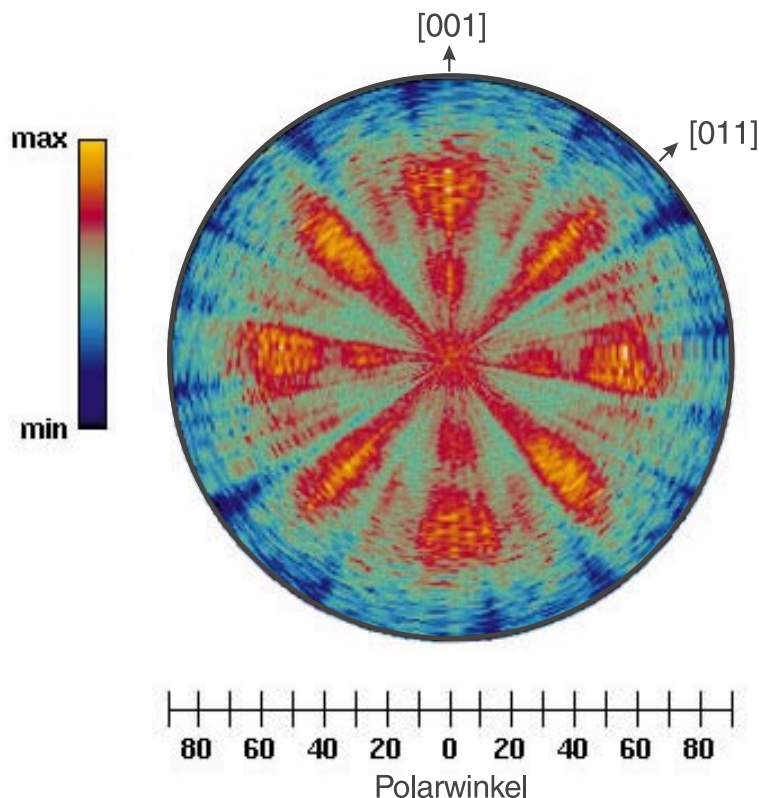


Abb. 4.36: Intensitätsverteilung von O-KLL-Augerelektronen (510 eV) einer CoO(100)-Oberfläche.

möglich. Erst durch die Betrachtung der Streuung von Elektronen aus dem O-KLL-Übergang erhält man weitere Informationen über die Schicht. Da die Elektronen aus dem O-KLL-Übergang auch vorrangig an den Co-Ionen gestreut werden, aber in diesem Fall der Elektronenemitter nicht im Co-fcc-Untergitter, sondern genau zwischen zwei Co-Ionen sitzt, sollten die Strukturen in den Abb. 4.36 und 4.37 komplementär zueinander sein, wenn eine Steinsalzstruktur vorliegt. Genau diese Komplementarität kann man in den beiden 2π -Bildern erkennen. Während zwei deutliche Maxima (bei 27° und 53°) in der Verteilung der O-KLL-Augerelektronen entlang der [001]-Richtung zu sehen sind (Abb. 4.36), ist das bei der Verteilung der Co-LMM-Augerelektronen entlang der [011]-Richtung der Fall (35° und 55° in Abb. 4.37).

Um genauere Aussagen zu machen, muß man selbstverständlich einzelne Polarwinkelverteilungen mit berechneten Kurven vergleichen. Wie schon für das System CoO/Au(111), wurden auch für dieses System Rechnungen (Chassé [Cha99]) auf der Grundlage des im Abschnitt 2.2 beschriebenen Mehrfachstreu-Clustermodells durchgeführt. Dabei bleiben, bis auf die Orientierung des Clusters (hier Oberfläche in [100]-Richtung), die im Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Parameter die gleichen. Stellvertretend sollen nur die Polarwinkel-

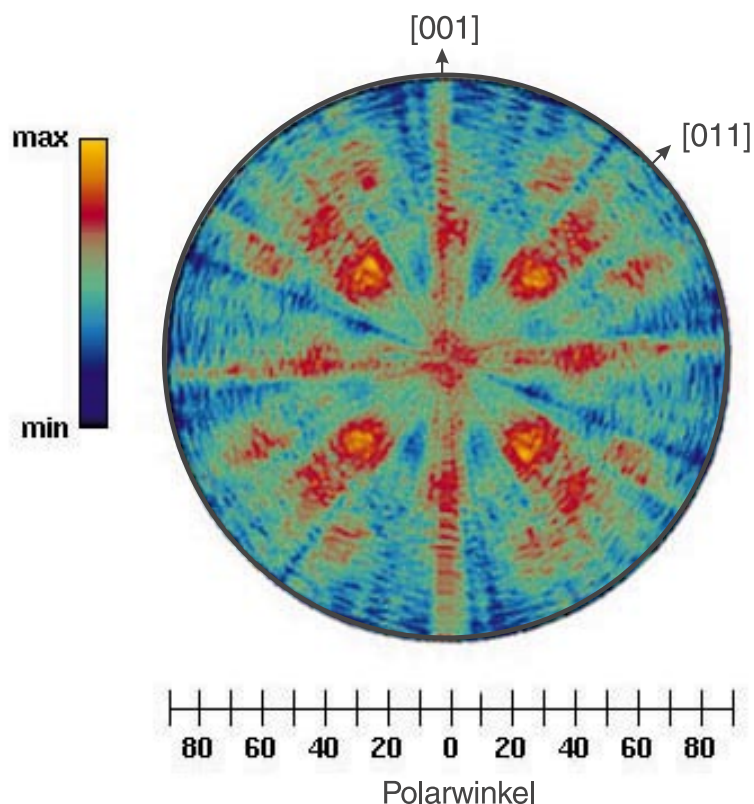


Abb. 4.37: Intensitätsverteilung von Co-LMM-Augerelektronen (775 eV) einer CoO(100)-Oberfläche.

verteilungen der O-KLL-Elektronen in den beiden Hauptazimuten mit den berechneten Kurven verglichen und anhand des Hartkugelmodells diskutiert werden. In Abb. 4.38 sind dazu die gemessenen (gepunktete Kurven) und die berechneten (gestrichelte Kurven) Winkelverteilungen für die beiden Hauptazimute [001] und [011] dargestellt. Die entsprechenden Hartkugelmodelle sind in Abb. 4.39 und Abb. 4.40 zu sehen.

Auch bei dieser CoO-Schicht stimmen Rechnung und Messung befriedigend überein. Nur die Intensitäten der Strukturen relativ zueinander weisen Abweichung auf. Wie bereits angemerkt, sind entlang der [001]-Richtung die bei 27° und 53° liegenden Strukturen markant. Mittels Hartkugelmodell kann man diese Streurichtungen qualitativ verstehen. So kommt die Struktur bei 27° durch eine Streuung des O-KLL-Elektrons aus der 4. Lage an einem Co-Ion aus der 2. Lage und die Struktur bei 53° durch eine Streuung an einem Co-Ion aus der 1. Lage zustande. Bei genauerer Betrachtung der Struktur bei 27° stellt man fest, daß diese durch eine Struktur bei 34° verbreitert ist, die ebenfalls durch eine Streuung des O-KLL-Elektrons aus der 4. Lage an einem Co-Ion aus der 1. Lage hervorgerufen wird. Die Struktur bei 45° kann auf die Streuung an O-Ionen zurückgeführt werden. Diese Streurichtung kommt durch eine Kette von O-Ionen zustande, die nächste

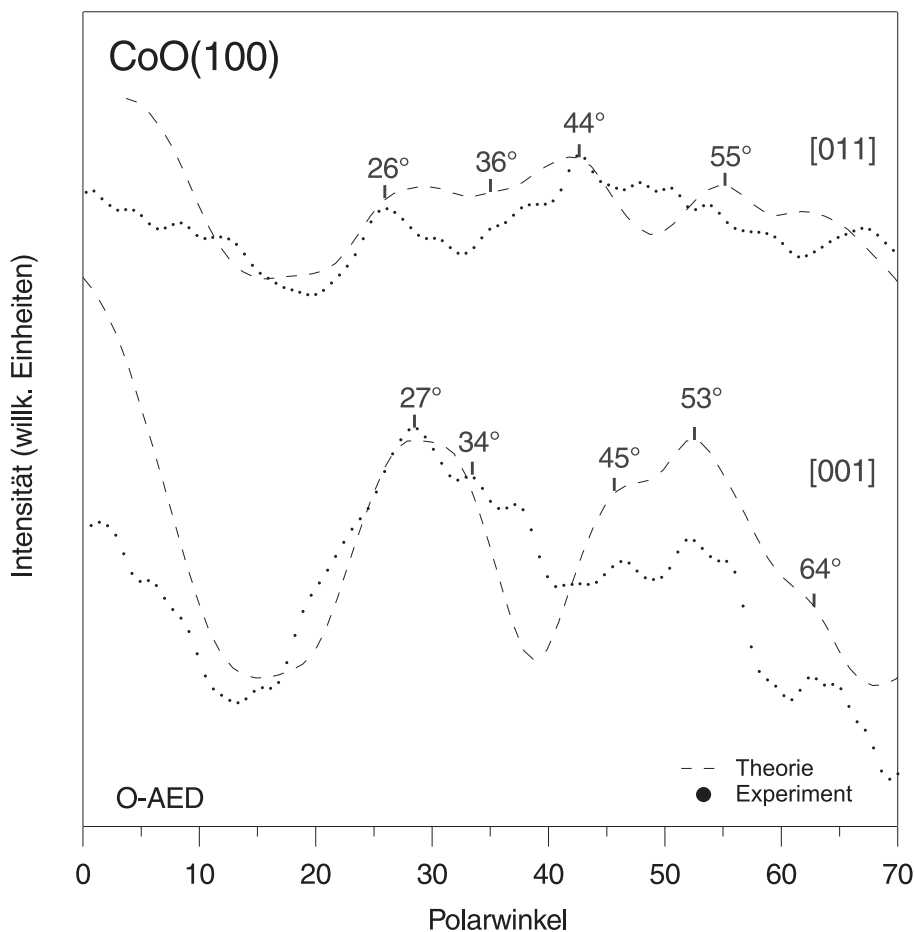


Abb. 4.38: Gemessene (gepunktete Kurve) und berechnete (gestrichelte Kurve) Polarwinkelverteilungen der O-KLL-Augerlektronen (510 eV) von einer CoO(100)-Schicht entlang der beiden Hauptstreurichtungen [001] und [011].

Nachbarn sind. Nur deshalb ist diese Struktur in der Verteilung deutlich sichtbar. Die Struktur bei 64° kann man mit der Streuung eines O-KLL-Elektrons aus der 2. Lage an einem Co-Ion aus der 1. Lage erklären.

Auch die Strukturen in der Winkelverteilung entlang der [011]-Richtung sind mittels Hartkugelmodell erklärbar. So stammen die Strukturen bei 26°, 36° und 44° von einer Streuung eines O-KLL-Elektrons aus der 4. Lage an Co-Ionen aus der 1. Lage bzw. an einem O-Ion aus der 2. Lage. Die Struktur bei 55° rührt von der Streuung des O-KLL-Elektrons aus der 2. Lage an einem Co-Ion aus der 1. Lage her.

Alle diese Strukturen werden durch die Rechnung wiedergegeben. Entsprechende Vergleiche wurden auch für die Polarwinkelverteilungen der Co-LMM-Augerelektronen vorgenommen. Aus diesen Vergleichen konnte geschlußfolgert werden, daß die untersuchte Co-Oxidschicht eine Steinsalzstruktur aufwies, die in (100)-Richtung orientiert war.

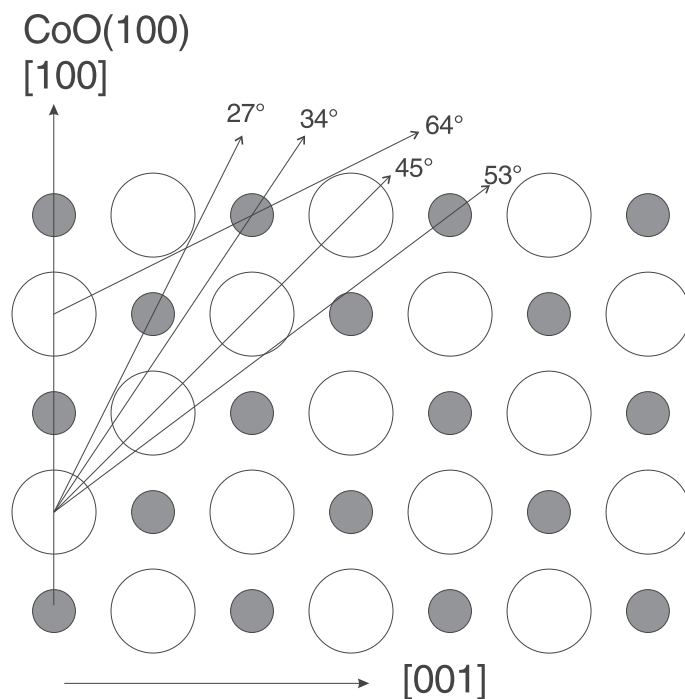


Abb. 4.39: Kugelmodell einer CoO(100)-Schicht, aufgeschnitten entlang der [001]-Richtung zur Veranschaulichung der möglichen Streurichtungen von Elektronen aus dem O-KLL-Augerübergang. Die großen offenen Kreise stellen die O-Ionen dar, die kleinen grau unterlegten die Co-Ionen.

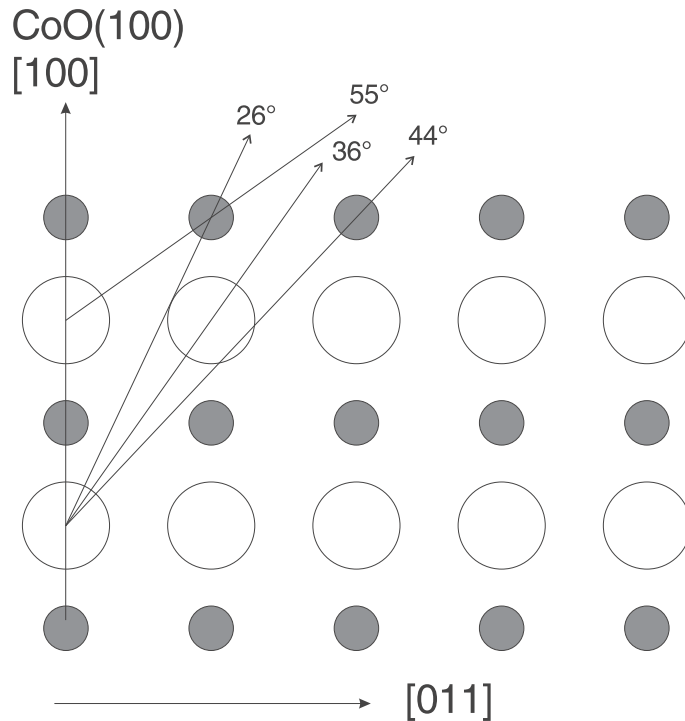


Abb. 4.40: Kugelmodell einer CoO(100)-Schicht, aufgeschnitten entlang der [011]-Richtung zur Veranschaulichung der möglichen Streurichtungen von Elektronen aus dem O-KLL-Augerübergang. Die großen offenen Kreise stellen die O-Ionen dar, die kleinen grau unterlegten die Co-Ionen.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Wachstums von CoO-Schichten auf Au(111) und Ag(100). Die Charakterisierung der elektronischen und geometrischen Struktur der Schichten erfolgte mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) und Augerelektronenbeugung (AED). Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) analysiert. Zur Herstellung der CoO-Schichten wurden zwei Präparationsverfahren getestet. Einerseits wurde Co in O₂-Atmosphäre auf das Substrat aufgedampft. Andererseits wurde zunächst eine Co-Schicht auf das Substrat aufgebracht, dann O₂ angeboten und anschließend geheizt. Es zeigte sich, daß durch das gleichzeitige Angebot von Co und O gut geordnete und geschlossene CoO-Schichten hergestellt werden können. Die nachträgliche Oxidation von Co-Schichten führte dagegen zu sehr rauen Strukturen.

Auf dem Au(111)-Substrat konnte durch ein Co-Angebot von 7 ML in einer O₂-Atmosphäre von 10⁻⁶ hPa bei einer Substrattemperatur von etwa 350 K eine CoO-Schicht hergestellt werden, deren elektronische und geometrische Struktur massivem CoO entsprach. Die Schicht war in [111]-Richtung orientiert, d.h. der Film war aus Lagen aufgebaut, die jeweils nur aus einer Ionensorte (O²⁻ oder Co²⁺) bestanden (Steinsalzstruktur). Die polare Oberfläche wurde sehr wahrscheinlich durch angelagerte OH⁻-Gruppen stabilisiert. Eine Überstruktur konnte nicht beobachtet werden.

Beim Wachstum von CoO-Schichten auf Au(111), die durch gleichzeitiges Angebot von Co und O hergestellt wurde, bildete sich an der Grenzfläche zum Substrat eine metallische Co-Lage, die pseudomorph auf das Au(111) aufwuchs. Ob dabei die (22×√3)-Oberflächenrekonstruktion des Au(111)-Substrats aufgehoben wurde, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Auf dieser metallischen Co-Lage bildete sich die CoO-Schicht aus. Bei geringen Bedeckungen entstanden zunächst nichtstöchiometrische CoO-Schichten. Erst ab einem Co-Angebot von etwa 5 ML stellte sich in den obersten Schichten die Stöchiometrie von massivem CoO ein.

Das Wachstum der CoO-Schichten auf Au(111) war stark temperaturabhängig. Eine Substrattemperatur von etwa 350 K stellte hinsichtlich der Ordnung der CoO-Schichten ein Optimum dar. Bei einer Substrattemperatur von 600 K dagegen konnte keine Bildung von geschlossenen CoO-Lagen beobachtet werden. Sowohl in den AE-Spektren als auch

in den PE-Spektren dominierten die von Au(111) hervorgerufenen Strukturen. Vermutlich diffundiert bereits bei dieser Substrattemperatur Co in das Volumen von Au(111) und/oder es bilden sich 3-dimensionale CoO-Inseln, zwischen denen die Oberfläche von Au(111) sichtbar bleibt.

Auf dem Ag(100)-Kristall konnte durch Aufdampfen von 15 ML Co in einer O₂-Atmosphäre von 10⁻⁶ hPa bei einer Substrattemperatur von 500 K eine CoO-Schicht hergestellt werden, die hinsichtlich der geometrischen und elektronischen Struktur der massiven CoO(100) entsprach. Die Oberfläche der CoO-Schicht war in [100]-Richtung, die Stufenkanten entlang der [001]-Richtung orientiert. Eine Überstruktur trat nicht auf.

Auch beim Wachstum von CoO auf Ag(100), bei gleichzeitigem Angebot von O und Co, bildete sich zuerst eine metallische Co-Lage an der Grenzfläche zum Ag(100)-Substrat, bevor CoO-Schichten entstanden. Ebenso wurde erst bei höheren Bedeckungen die Stöchiometrie von massivem CoO erreicht. Als optimale Substrattemperatur für die Bildung von gut geordneten CoO-Schichten auf Ag(100) ergab sich ein Wert von 500 K. Wie bei dem Au(111)-Substrat erfolgte eine drastische Änderung des Wachstumsverhaltens von CoO bei einer Ag(100)-Substrattemperatur von 600 K. Auch hier waren in den AE- und PE-Spektren die von Ag(100) herrührenden Strukturen bestimmend.

Es konnte gezeigt werden, daß man durch Verdampfen von Co in einer O₂-Atmosphäre (10⁻⁶ hPa) sehr dünne, gut geordnete CoO-Schichten herstellen kann, die Volumeneigenschaften aufweisen. In Hinblick auf die Magnetoelektronik könnte man daher versuchen, auf diese CoO-Schichten ferromagnetische Metalle aufwachsen zu lassen, um z.B. bei der Herstellung von TMR-Elementen (siehe Einleitung) die Wechselwirkungen an der Grenzschicht Elektrode/Zwischenschicht zu studieren. Abgesehen davon stellt das System Metall/Übergangsmetalloxid einen Modellkatalysator dar, an dem wichtige Fragestellungen aus der heterogenen Katalyse untersucht werden können.

Aus apparativer Sicht sollte zur Verbesserung des Experiments ein Wechsel des Detektorstreifens vorgenommen werden, um die Artefakte in den Winkelverteilungen (ADC) zu eliminieren. Dieses könnte zu einem genaueren Vergleich mit theoretischen Rechnungen in Hinblick auf die Anpassung von Oberflächenstrukturparametern führen. Damit stünde dann durch den Vergleich von AED-Messungen und Theorie (R-Faktor) eine leistungsfähige Methode zur Aufklärung der Struktur von Proben im Oberflächenbereich zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- [Agg61] P. Aggarwal, A. Goswami. J. Phys. Chem. **65**, 2015 (1961).
- [Alt99] S. Altieri, L. Tjeng, F. Voogt, T. Himba, G. Sawatzky. Phys. Rev. B **59**, R2517 (1999).
- [And59] P. Anderson. Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- [Ani97] V. Anisimov, A. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [Ary97] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1997).
- [Atr87] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi. Surf. Sci. **189**, 459 (1987).
- [Bed93] E. Bedel, C. Fontaine, C. Vieu. Mater. Sci. Eng. B **21**, 157 (1993).
- [Bla94] J. Bland, B. Heinrich, editors. *Ultrathin Magnetic Structures*. Springer (1994).
- [Bog83] A. Bogen, J. Küpers. Surf. Sci. **134**, 223 (1983).
- [Bor98] J. Borchers, C. Majkrzak, G. Felcher, K. Takano, A. Berkowitz. J. Appl. Phys. **83**, 7219 (1998).
- [Bra83] W. Braun, G. Jäkisch. Ann. Israel Phys. Soc. **6**, 30 (1983).
- [Bra84] A. Bradshaw. BESSY-Jahresbericht **1**, 43 (1984).
- [Bra95] A. Braunmandel. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Physik (1995).
- [Bri79] M. Bridge, R. Lambert. Surf. Sci. **82**, 413 (1979).
- [Bru76] C. Brundle, T. Chuang, D. Rice. Surf. Sci. **60**, 286 (1976).
- [Cap93] D. Cappus, D. Ehrlich, K. AlShamery, H. Kuhlenbeck, H. Freund. Chem. Phys. **177**, 533 (1993).
- [Cap95] D. Cappus, M. Hassel, M. Heber, F. Rohr, H.J. Freund. Surf. Sci. **337**, 268 (1995).
- [Car91] M. Carey, F. Spada, A. Berkowitz, W. Cao, G. Thomas. J. Mater. Res. **6**, 2680 (1991).
- [Cas82] G. Castro, J. Küppers. Surf. Sci. **123**, 456 (1982).
- [Cha84] A. Chassé. *Das Mehrfachstreu-Clustermodell*. Promotion Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1984).
- [Cha99] A. Chassé, L. Niebergall. Private Mitteilung (1999).
- [Cin78] M. Cini. Phys. Rev. B **17**, 2788 (1978).
- [Cle92] W. Clemens, T. Kachel, C. Carbone, W. Eberhardt. Phys. Rev. B **46**, 4198 (1992).
- [Cou81] R. Courths, V. Bachelier, S. Hufner. Solid State Comm. **38**, 887 (1981).
- [Cou86] R. Courths, H. Zimmer, A. Goldmann, H. Saalfeld. Phys. Rev. B **34**, 3577 (1986).

- [Cox94] S. Cox, editor. *Transition metal oxides*. Oxford University Press (1994).
- [Dau97] J. Daughton. J. Appl. Phys. **81**, 3758 (1997).
- [Duo93] L. Duo, M. Finazzi, F. Ciccacci, L. Braicovich. Phys. Rev. B **47**, 15848 (1993).
- [Eas80] D. Eastman, F. Himpsel, J. Knapp. Phys. Rev. Letters **44**, 95 (1980).
- [Ege84] W. Egelhoff. Phys. Rev. B **30**, 1052 (1984).
- [Ege87] W. Egelhoff. Phys. Rev. Letters **59**, 559 (1987).
- [Ege90] W. Egelhoff. CRC Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci. **16**, 213 (1990).
- [Ein05] A. Einstein. Ann. Phys. **37**, 983 (1905).
- [Eng81] H. Engelhardt, W. Bäck, D. Menzel. Rev. Sci. Instrum. **52**, 835 (1981).
- [Fan94] J. Fanl. *Leitungsbandzustände und Exzitonen in Halbleitermaterialien: Eine Photoemissionsstudie*. Promotion Fachbereich Physik der Universität Erlangen-Nürnberg (1994).
- [Fel79] R. Felton, M. Prutton, S. Tear, S. Welton-Cook. Surf. Sci. **88**, 474 (1979).
- [Fin92] M. Finazzi, L. Duo, G. Bacchin, F. Ciccacci, E. Puppini. Surf. Sci. **287**, 264 (1992).
- [Fri83] J. Friedel, C. Noguera. Int. J. Quantum Chem. **23**, 1209 (1983).
- [Gaz98] G. Gazzadi, A. Borghi, A. Bona, S. Valeri. Surf. Sci. **402**, 632 (1998).
- [Get96] M. Getzlaff, J. Bansmann, G. Schönhense. J. Electr. Spec. Relat. Phenom. **77**, 197 (1996).
- [Gme66] L. Gmelin, editor. *Handbuch der Anorganischen Chemie, Co Teil B*. Springer (1966).
- [Goe93] P. Goertz, B. Dorren, F. Habraken. Surf. Sci. **287**, 255 (1993).
- [Goe94] P. Goertz, B. Dorren, F. Habraken. Surf. Sci. **304**, 246 (1994).
- [Han58] M. Hansen, editor. *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series: Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill Book Company (1958).
- [Han85] M. Hansen, K. Anderko, editors. *Constitution of Binary Alloys*. Genium Publishing Corp. (1985).
- [Has94] M. Hassel. *EELS an CoO(100)*. Promotion Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum (1994).
- [Has95] M. Hassel, H.J. Freund. Surf. Sc. **325**, 163 (1995).
- [Hei77] P. Heimann, H. Neddermeyer, H. Roloff. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, L17 (1977).
- [Hel84] K. Hellwege, O. Madelung, editors. *Landolt-Bornstein New Series III Vol.17g*. Springer (1984).
- [Hen91] M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B.G.Teubner - Studienbücherei Physik (1991).
- [Her87] H. Hertz. Wied. Ann. **31**, 983 (1887).
- [Hoh64] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [Hol74] P. Holloway, J. Hudson. Surf. Sci. **43**, 123 (1974).
- [Hol79] J. Holzl, K. Schulte, editors. *Work function of Metals*. Springer (1979).

- [Hua95] L. Huang, J. Chevrier, P. Zappenfeld, G. Comsa. Phys. Rev. Letters **66**, 935 (1995).
- [Hua96] L. Huang, P. Zappenfeld, J. Chevrier, G. Comsa. Surf. Sci. **352**, 285 (1996).
- [Hub63] J. Hubbard. Proc. R. Soc. London Sect. A **276**, 238 (1963).
- [Huf94] S. Hufner. Advances in Physics **43**, 183 (1994).
- [Huf95] S. Hufner, editor. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer (1995).
- [Joh89] B. Johnson, C. Bartholomew. Surf. Sci. **217**, 13 (1989).
- [Jon89] R. Jones, O. Gunnarson. Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [Jul75] M. Jullière. Phys. Letters **54A**, 225 (1975).
- [Kev92] S. Kevan, editor. *Angle-resolved photoemission*. Elsevier (1992).
- [Kim92] J. Kim, M. Mohamed, L. Kesmodel. Surf. Sci. **260**, 185 (1992).
- [Kim96] S. Kim, C. Petersen, F. Jona, P. Marus. Phys. Rev. B **54**, 2184 (1996).
- [Kli93] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wendler. Surf. Sci. **296**, 374 (1993).
- [Kli97] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, G. Wendler. Surf. Sci. **383**, 13 (1997).
- [Koc93] R. Koch, et al. Phys. Rev. Lett. **71**, 1047 (1993).
- [Koh65] W. Kohn, L. Sham. Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [Kon80] S. Kono, S. Goldberg, N. Hall, C. Fadley. Phys. Rev. B **22**, 6085 (1980).
- [Kuz92] H. Kuzmany, M. Mehring, J. Fink, editors. *Springer serie solid state sciences Vol. 113*. Springer (1992).
- [Lec85] R. Leckey, J. Riley. App. Surf. Sci. **22**, 196 (1985).
- [Lee91] G. Lee, S.J. Oh. Phys. Rev. B **43**, 14674 (1991).
- [Li90] H. Li, B. Tonner. Surf. Sci. **237**, 141 (1990).
- [Mac89] J. Mackay, V. Henrich. Phys. Rev. B **39**, 6156 (1989).
- [Maj92] J. Majewski, P. Vogl. Phys. Rev. B **46**, 12219 (1992).
- [Mam93] R. Mamy, B. Carricaburu. J. Phys. Condens. Matter **5**, 6537 (1993).
- [Mar95] K. Marre. *Untersuchung des Wachstums und der elektronischen Struktur dünner Ni- und NiO-Schichten auf Au(111) und Ag(100)*. Promotion Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum (1995).
- [Mar96] T. Maruyama, S. Arai. J. Electrochem. Soc. **143**, 1383 (1996).
- [Mat75] J. Matthews, editor. *Epitaxial growth, Part A*. Academic Press, New York (1975).
- [Mat81] T. Matsuyama, A. Ignatiev. Surf. Sci. **102**, 18 (1981).
- [Mat98] R. Matzdorf. Surf. Sci. Reports **30**, 155 (1998).
- [Mot49] N. Mott. Proc. R. Soc. London Sect. A **62**, 416 (1949).
- [Ned96] H. Neddermeyer. Private Mitteilung (1996).
- [Nie99] L. Niebergall. *Theorie der Augerelektronenbeugung*. Promotion Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999).

- [Nog96] C. Noguera, editor. *Physics and chemistry at oxide surfaces*. Cambridge University Press (1996).
- [Oka92] K. Okada, A. Kotani. *J. Electron. Spectrosc.* **58**, 325 (1992).
- [Pal72] W. Palmberg, editor. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Industr. Inc. (1972).
- [Pea94] S. Peacor, T. Himba. *Surf. Sci.* **301**, 11 (1994).
- [Per81] J. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [Pla97] C. Platt. *J. Appl. Phys.* **81**, 5523 (1997).
- [Pri95] G. Prinz, K. Hathaway. *Physics today* **1**, 24 (1995).
- [Rao95] C. Rao, B. Raveau, editors. *Transition metal oxides*. VCH (1995).
- [Raq98] B. Raquet, R. Mamy, J. Ousset, N. Negre, M. Goiran, C. Guerret-Piecourt. *J. Magnet. and Mag. Materials* **184**, 41 (1998).
- [Ren95] P. Rennert, Y. Kucherenko. *J. Electr. Relat. Phenom.* **76**, 157 (1995).
- [Rol77] H. Roloff. *Elektronische Struktur von Ag(100)*. Promotion Ludwig-Maximilians-Universität München (1977).
- [Sau59] G. Sauerbrey. *Zeitschrift für Physik* **155**, 206 (1959).
- [Sch94] E. Schwarz, K. Christmann. *Surf. Sci.* **304**, 244 (1994).
- [Seb97] I. Sebastian. Private Mitteilung (1997).
- [Seb98] I. Sebastian, M. Heiler, K. Meinel, H. Neddermeyer. *Appl. Phys. A* **66**, 525 (1998).
- [Seb99] I. Sebastian. Private Mitteilung (1999).
- [She90] Z. Shen, J. Allen, P. Lindberg, A. Borg, W. Ellis, J. Kang, S. Oh, I. Lindau, W. Spicer. *Phys. Rev. B* **42**, 1817 (1990).
- [Shi95] S. Shi, V. Staemmler. *Phys. Rev. B* **52**, 12345 (1995).
- [Sie70] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, E. Olsen. *Physica Scripta* **1**, 272 (1970).
- [Sma92] L. Smardz, U. Köbler, W. Zinn. *J. Appl. Phys.* **71**, 5199 (1992).
- [Szo93] Z. Szotek, W. Temmerman. *Phys. Rev. B* **47**, 4029 (1993).
- [Tas79] P. Tasker. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4977 (1979).
- [Ter84] K. Terakura, T. Oguchi, A. Williams, J. Kübler. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [The91] W. Theis, W. Braun, K. Horn. *BESSY-Jahresbericht* **1**, 462 (1991).
- [Tho90] G. Thornton, N. Brookes, P. Wincott. *Physica Scripta* **41**, 625 (1990).
- [Tho91] J. Thomas, K. Zamaraev, editors. *Perspectiven in Catalysis*. Blackwell, Oxford (1991).
- [Tol97] C. Tolkes, P. Zappenfeld, R. David, G. Comsa. *Phys. Rev. B* **55**, 13932 (1997).
- [Ton85] S. Tong, H. Poon, D. Snider. *Phys. Rev. B* **32**, 2096 (1985).
- [Uhl94] S. Uhlenbrock. *Untersuchung zur elektronischen Struktur einfacher Übergangsmetalloxide*. Promotion Fachbereich Physik der Universität Osnabrück (1994).
- [Wan83] N. Wang, A. Benninghoven. *Surf. Sci.* **124**, 51 (1983).

-
- [Wei81] R. Weissmann, K. Müller. Surf. Sci. Report **1**, 251 (1981).
- [Wer95] J. Werner. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Physik (1995).
- [Wie93] K. Wieschermann. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Physik (1993).
- [Woz95] W. Wozniak. Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum, Fachbereich Physik (1995).
- [Yeh85] J. Yeh, I. Lindau. At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- [Zaa85] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [Zim86] H. Zimmer, A. Goldmann, R. Courths. Surf. Sci. **176**, 115 (1986).

Abkürzungen

Å	Ångström
ADC	Angle distribution curve (Winkelverteilungskurve)
AED	Auger electron diffraction (Augerelektronenbeugung)
AES	Auger electron spectroscopy (Augerelektronenspektroskopie)
ARUPS	Angle resolved UPS (winkelaufgelöste UPS)
bcc	Body centered cubic (kubisch-raumzentriert)
bct	Body centered tetragonal (tetragonal-raumzentriert)
BESSY	Berliner Elektronenspeicherringsynchrotron
BZ	Brillouinzone
DAC	Digital-to-Analog converter (Digital-Analogwandler)
EDC	Energy distribution curve (Energieverteilungskurve)
EELS	Electron energy loss spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
fcc	face centered cubic (kubisch-flächenzentriert)
hcp	hexagonal close packed (hexagonal dichtgepackt)
K	Kelvin
L	Langmuir
LDA	Local density approximation (Lokale Dichtenäherung)
LEED	Low energy electron diffraction (Beugung langsamer Elektronen)
ML	Monolayer (Monolage)
PES	Photoelectron spectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
RT	Room temperature (Raumtemperatur)
SS	Surface state (Oberflächenzustand)
STM	Scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
TPU	Turbo molecular pump (Turbomolekularpumpe)
TSP	Titan sublimation pump (Titansublimationspumpe)
UHV	Ultra high vacuum (Ultrahochvakuum)
UPS	Ultra-violet photoelectron spectroscopy (UV-Photoelektronenspektroskopie)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Danksagung

Danken möchte ich

Herrn Prof. Dr. H. Neddermeyer, für die interessante Themenstellung sowie für zahlreiche Anregungen und kritische Diskussionen.

Herrn Dr. K. Marre, für die umfassende Einführung in die Meßmethoden und die Hilfe beim Umbau des Analysators.

Frau Dipl.-Phys. I. Sebastian, für die produktive Zusammenarbeit und für die freundliche Genehmigung zur Darstellung von STM-Aufnahmen in dieser Arbeit.

Frau Dr. A. Chassé und Frau Dipl.-Phys. L. Niebergall, für die Durchführungen der theoretischen Rechnungen.

Herrn Prof. Dr. Ley von der Universität Erlangen-Nürnberg, für die Bereitstellung des toroidalen Analysators und der Infrastruktur am BESSY I; Herrn Dipl.-Phys. M. Hollering, für die große Unterstützung bei den Messungen.

Herrn Dr. K.-M. Schindler und Herrn Dr. H. Wolter, für die ständige Diskussionsbereitschaft.

Den Mitarbeitern der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik, für das angenehme Arbeitsklima und für die Hilfsbereitschaft.

Herrn A. Müller, für die Unterstützung bei der Wartung der Meßelektronik.

Herrn H. Benkwitz und seinen Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten, für die unerschöpflichen Ideen zur Verbesserung der UHV-Apparatur und für die schnelle Ausführung der immer eiligen Aufträge.

Frau Menge, aus dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, für die Präparation der verwendeten Einkristalle.

Besonderer Dank gilt

meinen Eltern, die durch ihre großzügige Unterstützung stets alle meine Vorhaben erst ermöglicht haben sowie

Annette für ihr großes Verständnis und ihre Unterstützung.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 8.4.1997, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle(Saale), 29. September 1999

Lebenslauf

Matthias Heiler
Zum Petersberg 4a
19065 Pinnow

geboren am 01.04.1971 in Crivitz
Familienstand: ledig

Ausbildung

1977 - 1987	Polytechnische Oberschule in Wessin
1987 - 1989	Erweiterte Oberschule in Crivitz; Abitur
1989 - 1990	Wehrdienst
Sep.1990	Beginn des Physikstudiums an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Aug.1992	Vordiplom
WS 1993/94	Auslandssemester an der UMIST in Manchester (UK)
Nov.1995	Abschluß des Studiums als Diplomphysiker

Berufsweg

1996 - 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
-------------	--

Halle(Saale), 29. September 1999

Matthias Heiler