

3d-Übergangsmetalloxide:
Ultradünne Schichten und Grenzflächen
von MnO und NiO

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2009

vorgelegt von

Mathias Nagel

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2009

Dekan: Prof. Dr. L. Wesemann
1. Berichterstatter: Prof. Dr. T. Chassé
2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Christen

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Symbolverzeichnis	xi
Chemische Formeln	xiii
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theorie und Literaturüberblick	4
2.1. Photoelektronenspektroskopie	4
2.2. Photoelektronenbeugung	8
2.3. Elektronenbeugung – LEED	10
2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie	14
2.5. Röntgenemissionsspektroskopie	17
2.6. Theoretische Grundlagen des Filmwachstums	19
2.6.1. Makroskopisches Modell	19
2.6.2. Mikroskopisches Modell	21
2.6.3. Betrachtungen zur MnO-Präparation	22
2.7. Übergangsmetalloxide	22
2.7.1. Chemische Eigenschaften von Manganoxiden	22
2.7.2. Kristallografische, mechanische und thermische Eigenschaften	24
2.7.3. Elektronische Struktur von MnO	25
2.7.4. Magnetische Eigenschaften von MnO	28
2.7.5. Eigenschaften von NiO	28
3. Experimentelles	30
3.1. Geräte	30
3.1.1. XPS/XPD-Apparatur	30
3.1.2. Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY	35
3.1.3. Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA	36
3.2. Proben	39
3.2.1. Substratpräparation: Ag(001)	39
3.2.2. Substratpräparation: NiO(001)	42

3.2.3. Substratpräparation: MnO(001)	46
3.2.4. Präparation ultradünner Schichten: MnO auf Ag(001)	48
3.2.5. Ni/MnO(001) und Mn/NiO(001), Fe/MnO	49
3.3. Simulation und Datenauswertung	51
3.3.1. Simulation der XA-Spektren	51
3.3.2. Datenauswertung XPS und XAS	53
3.3.3. Datenauswertung und Darstellung der XPD-Messungen	54
4. Ergebnisse und Diskussion	61
4.1. Photoelektronenbeugung an den Einkristallen Ag(001) und MnO(001)	61
4.1.1. Ag(001) Einkristall	61
4.1.2. MnO(001) Einkristall	66
4.2. Photoelektronenbeugung an ultradünnen MnO-Schichten	78
4.3. Ultradünne Manganoxidschichten auf Ag(001)	85
4.4. Tieftemperatur-XMLD an MnO(001)	94
4.5. Grenzflächen Oxid-Übergangsmetall	98
4.5.1. Komplementäre Grenzflächen Mn/NiO und Ni/MnO	99
4.5.2. Die Grenzfläche Fe/MnO	105
5. Zusammenfassung und Ausblick	107
A. Tabellen	110
B. Dokumentation der Schrittmotorsteuerung	114
B.1. Motorparameter für den Betrieb über die Handsteuerung	114
B.2. Handsteuerung und Stromversorgung der Motoren	116
B.3. Motorparameter für den Betrieb mit Croissant	118
Literaturverzeichnis	120
Danksagung	134

Abbildungsverzeichnis

2.1. Inelastische freie Weglänge von Elektronen und Photonen in Festkörpern . . .	6
2.2. Dreistufenmodell nach Berglund und Spicer	7
2.3. Prinzip der Photoelektronenbeugung	9
2.4. Energieabhängige Streuamplituden - am Beispiel: Nickel	11
2.5. Polarwinkelscans im NaCl-Gitter	12
2.6. Schematischer Aufbau: 4-Gitter LEED-System	13
2.7. Folgeprozesse der Röntgenabsorption und XAS-Detektionsprinzipien	16
2.8. Fluoreszenz- und Auger-Elektronen-Ausbeute	18
2.9. XES im Vergleich zu XPS	19
2.10. Makroskopisches Wachstumsmodell	20
2.11. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Mn-O	23
2.12. XPS-Messungen an MnO: Mn 2p und VB	26
2.13. Magnetische Ordnung in MnO	28
3.1. XPD-Versuchsordnung	32
3.2. Arten von PED-Experimenten	32
3.3. Anbringung der Schrittmotoren	33
3.4. Winkelabweichungen im XPD-Experiment	34
3.5. Schematische Darstellung des XES 300 Spektrometers	36
3.6. WERA Strahlrohr am ANKA	37
3.7. XAS-Versuchsordnung	38
3.8. REM Aufnahme Ag(001)-Substrat, 5000fach	40
3.9. REM Aufnahme Ag(001)-Substrat, 30000fach	41
3.10. REM Aufnahme Ag(001)-Substrat, 30000fach, Rückstreuelektronen	42
3.11. AFM-Messung einer Ag(001)-Oberfläche	43
3.12. LEED Aufnahmen Ag(001)-Substrat, 58 eV und 145 eV	43
3.13. REM Aufnahme Ag(001)-Substrat präpariert, 3000fach	44
3.14. XPS - Ni 2p, NiO-Einkristall mit Ionenbeschuss gereinigt und reoxidiert	45
3.15. REM Aufnahmen NiO(001)-Substrat, 1000- u. 5000-fach	46
3.16. REM Aufnahme MnO(001)-Substrat, 3000fach	47
3.17. REM Aufnahme MnO(001)-Substrat, 10000fach	48
3.18. Verdampferzellen für Metalle	50
3.19. Simulation winkelabhängiger Absorptionsspektren	53
3.20. Sättigungskorrektur für TEY-XAS Spektren von MnO(001)	55
3.21. XPD-Messungen: Channeltron-Dispersion	57
3.22. Einfluss der Probenaufbringung auf XPD-Experimente	58

3.23. I_0 ermitteln: polykristalline Probe	59
3.24. Kristallachsen im XPD-Experiment	60
4.1. Ag(001) - Ag 3d 2π -XPD in Parallelprojektionsdarstellung	63
4.2. Ag(001) - Ag 3d 2π -XPD in mittabstandstreuer Azimutaldarstellung	64
4.3. Ag(001) - Ag 3d Polarscan entlang der $\{100\}$ -Richtung	65
4.4. Ag(001) - Ag 3d Polarscan entlang der $\{110\}$ -Richtung	66
4.5. Ag(001) - Ag 3d Azimutalscan bei $\theta = 45^\circ$	67
4.6. Ag(001) - Ag 3d-Polarscans: Theorie vs. Experiment	68
4.7. Ag(001) - Ag 3d-Polarscan entlang $\{100\}$; Variation der Clustergröße	69
4.8. MnO(001) - theoretische Mn 2p- und O 1s-Polarscans	70
4.9. MnO(001) - Mn 2p 2π -XPD in mittabstandstreuer Azimutaldarstellung	71
4.10. MnO(001) - O 1s 2π -XPD in mittabstandstreuer Azimutaldarstellung	72
4.11. MnO(001) - Mn 2p und O 1s Polarscan entlang der $\{100\}$ -Richtung	73
4.12. MnO(001) - Mn 2p und O 1s Polarscan entlang der $\{110\}$ -Richtung	74
4.13. MnO(001) - Mn 2p und O 1s Azimutalscan bei $\theta = 45^\circ$	75
4.14. MnO(001) - Mn 2p- und O 1s-Polarscans: MSC-Modell vs. Experiment	76
4.15. MnO(001) - Mn 2p- und O 1s-Polarscans für verschiedene Clustergrößen	77
4.16. XPD-Schichtserie: MnO auf Ag(001)	79
4.17. Polarscans: Ag 3d - 4 ML MnO auf Ag(001)	81
4.18. Polarscans: Mn 2p - Schichtdickenserie MnO auf Ag(001)	82
4.19. Polarscans: O 1s - Schichtdickenserie MnO auf Ag(001)	83
4.20. Vorwärtsstreuomodell: dünne vs. dicke Schichten	83
4.21. MnO-Schicht auf Ag(001): 18ML, volumenartig	84
4.22. Mn 3s-Detailspektrum einer dünnen MnO-Schicht auf Ag(001)	86
4.23. PEEM-Aufnahme einer MnO-Schicht auf Ag(001)	87
4.24. Mn L_3 -Kante polarisationsabhängig: 0,28 nm und 3,9 nm MnO-Schicht	88
4.25. Lineardichroismus der Mn L-Kante epitaktischer MnO-Schichten	89
4.26. Kristallfeldaufspaltung epitaktischer MnO-Filme	91
4.27. MnO-Schichtserie auf Ag(001): Umverteilung der Schicht zu MnO-Inseln	92
4.28. MnO-Schichtserie auf Ag(001): VB-XPS	93
4.29. XA-Spektren von MnO(001) bei tiefen Temperaturen: Aufladung	96
4.30. XA-Spektrum von MnO im PFY-Modus	97
4.31. XA-Spektren von MnO(001) bei tiefen Temperaturen: L_2 -Kante	98
4.32. Grenzflächen: Mn auf NiO - Mn 2p	100
4.33. Grenzflächen: Mn auf NiO - Ni 2p	101
4.34. Grenzflächen: Ni auf MnO - Ni 2p winkelabhängig	102
4.35. Grenzflächen: Ni auf MnO - Ni 2p	103
4.36. Grenzflächen: Ni auf MnO - Mn 2p	104
4.37. Grenzflächenmodelle: Mn/NiO und Ni/MnO	105
4.38. Grenzfläche Fe/MnO mit Sauerstoffüberschuss: XPS und XAS	106

B.1. Schrittmotor für polare Drehung	115
B.2. Handsteuerung Schrittmotoren	116
B.3. Stromversorgung und Ansteuerung Schrittmotoren	117
B.4. Schaltpläne: Stromversorgung und Ansteuerung Schrittmotoren	117

Tabellenverzeichnis

2.1. Elastische Konstanten von MnO	24
2.2. Parameter der TPP-2M Berechnung für Manganmonoxid	27
2.3. Photoionisationsquerschnitte: MnO	27
2.4. Parameter der TPP-2M Berechnung für Nickeloxid	29
2.5. Photoionisationsquerschnitte: NiO	29
2.6. Kristallografische Daten von NiO-Einkristallen	29
3.1. Winkelauflösung des EA 125 Analysators	31
3.2. Aufdampfratenbestimmung mit Schwingquarz: Parameter	51
A.1. Parameter der TPP-2M Berechnung für Silber	110
A.2. Photoionisationsquerschnitte: Silber	111
A.3. Austrittsarbeiten von Silberoberflächen	111
A.4. Kristallografische Daten von Silbereinkristallen	111
A.5. Elastische Konstanten von Silbereinkristallen	111
A.6. Thermodynamische Daten: Verbindungen	112
A.7. Thermodynamische Daten: Reaktionen	113
B.1. Motorparameter: Handsteuerung	114
B.2. Motorparameter: Bewegung über NanoPro-Software	115

Abkürzungsverzeichnis

ADC	Angular Distribution Curve (→ PED)
AED	Auger Electron Diffraction
AES	Auger Electron Spectroscopy
AEY	Auger Electron Yield
AFM	Atomic Force Microscopy
AlK _α	Aluminium-Röntgenemissionslinie (<i>IUPAC</i> : K-L _{2,3})
ANKA	Angstroemquelle Karlsruhe
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung
BIS	Bremsstrahlen Isochromatic Spectroscopy
CAE	Constant Analyzer Energy
CCD	Charge-Coupled Device
CCIR	ein Videostandard des Comité Consultatif International des Radiocommunication
Ch1..CH5	Kurzbezeichnung für die Kanäle des MCD
CI	Configuration Interaction
CT	Charge Transfer
DA	Digital-Analog
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DOS	Density Of States
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (→ XPS)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
<i>fcc</i>	face centered cubic
FM	Frank van der Merwe (Wachstumsmodus)
FWHM	Full Width at Half Maximum
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
GMR	Giant Magneto Resistance
HMA	Hemispherical Mirror Analyser
HREELS	High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy
IFP	Institut für Festkörperphysik
IMFP	Inelastic Mean Free Path
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Linearer Dichroismus
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LPDOS	Local Partial Density of States
MBE	Molecular Beam Epitaxy

MCD	Multi-Channel Detector
MCP	Multi-Channel Plate
Mg K _α	Magnesium-Röntgenemissionslinie (<i>IUPAC</i> : K-L _{2,3})
ML	Monolage
MSC	Multiple Scattering Cluster
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
PBE+U	ein erweiterter Formalismus nach Perdew, Burke und Ernzerhof für DFT-Berechnungen
pBN	pyrolytisches Bornitrid
PED	Photoelectron Diffraction (→ XPD)
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
PES	Photoemission Spectroscopy (→ XPS)
PEY	Partial Electron Yield
PFY	Partial Fluorescence Yield
PGM	Plane Grating Mirror
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIXS	Resonant Inelastic X-ray Scattering (→ XES)
RMS	Root Mean Square
ROSA	Rotatable Spectrometer Apparatus
SK	Stranski-Krastanov (Wachstumsmodus)
STM	Scanning Tunnel Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEY	Total Electron Yield
TMR	Tunnel Magneto Resistance
TPP-2M	Tanuma, Powell und Penn
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolett Photoemission Spectroscopy (→ PES)
VB	Valenzband
VW	Volmer-Weber (Wachstumsmodus)
WERA	Weichröntgenanalytik
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy (→ EXAFS, → NEXAFS, → XANES)
XES	X-ray Emission Spectroscopy
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XMLD	X-ray Magnetic Linear Dichroism
XPD	X-ray Photoelectron Diffraction (→ PED)
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy (→ PES)
ZSA	Zaanen-Sawatzky-Allen

Symbolverzeichnis

a	Gitterkonstante
\AA	Ångström, $1 \text{\AA} = 10^{-10} m$
\vec{e}	Richtung der Elektronenemission
E_B	Bindungsenergie
E_{ee}	Elektronenanregungsenergie
E_f	Endzustandsenergie
E_i	Anfangszustandsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
E_{NN}	Madelung-Potenzial
$E_{Plasmon}$	Plasmonenergie
E_R	Relaxationsenergie
E_{SO}	Spin-Bahn Wechselwirkungsenergie
E_{SS}	Spin-Spin Wechselwirkungsenergie
eV	Elektronvolt, $1 \text{ eV} = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
E_{vib}	Schwingungsenergie
h	Plancksches Wirkungsquantum: $6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
I_0	Intensität, initiale
I(V)	Intensität als Funktion der Elektronenenergie (\rightarrow LEED)
J	Gesamtdrehimpuls
\vec{k}_0	Wellenvektor, Primärwelle
\vec{k}'	Wellenvektor, Streuwelle
L	Gesamtbahndrehimpuls
L	Ligand
\underline{L}	Ligand nach Abgabe eines Elektrons
Mbarn	Megabarn, $1 \text{ Mbarn} = 1 \cdot 10^{-22} m^2$
m_j	magnetische Orientierungsquantenzahl
N	Valenzelektronenzahl
\vec{n}	Probennormale
p	Impuls
\vec{r}	azimutaler Drehvektor
S	Gesamtspin
T_N	Néel-Temperatur
U	Hubbard Wechselwirkungsterm, d-d Coulomb Abstoßung
V_0	inneres Potenzial
Z	akkustische Impedanz

Z	Ordnungszahl
α_1	Winkel, Fehljustierung
α_2	Winkel, Fehljustierung
$\alpha_{h\nu-e}$	Winkel zwischen einfallender Strahlung und emittierten Elektronen
β_1	Winkel, Fehljustierung
β_2	Winkel, Fehljustierung
γ_1	Winkel, Fehljustierung
γ_2	Winkel, Fehljustierung
ΔE_{chem}	chemische Verschiebung
Δ	Charge-Transfer Energie
θ	Polarwinkel
Θ	Bedeckungsgrad
$\theta_{h\nu}$	Polarwinkel, einfallende Strahlung
θ_{Probe}	Polarwinkel, Probenorientierung
λ	Wellenlänge
λ_{IMFP}	inelastische freie Weglänge
$\mu(h\nu)$	linearer Absorptionskoeffizient
ν	Frequenz
ρ	Dichte
σ	Photoionisationsquerschnitt
σ	Röntgenabsorptionskoeffizient
Φ	Austrittsarbeit
ϕ	Azimuthwinkel
$\phi_{h\nu}$	Azimuthwinkel, einfallende Strahlung
ϕ_{Probe}	Azimuthwinkel, Probenorientierung
Ψ	Wellenfunktion

Chemische Formeln

Al_2O_3	Aluminiumoxid
CaO	Calciumoxid
CoO	Kobaltmonoxid
EuO	Europiummonoxid
FeO	Eisenmonoxid, Wüstit
ITO	<i>engl.</i> Indium-Tin-Oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$
MgO	Magnesiumoxid
MnO	Manganmonoxid, Manganosit
MnO_2	Mangandioxid, Pyrolusit, Braunstein
Mn_2O_3	Manganesquioxid, Bixbyit
Mn_3O_4	Trimangantetroxid, Hausmannit
ℓN_2	Flüssigstickstoff
NaCl	Natriumchlorid
NiO	Nickeloxid
SiO_2	Siliziumdioxid

1. Einleitung und Motivation

Metalloxide sind seit Jahrzehnten von wissenschaftlichem und technologischem Interesse. Die Metalloxydoberfläche stellt in den meisten Fällen die natürliche Grenzfläche zwischen metallischen Objekten und der natürlichen Atmosphäre dar. Dies kann im Falle des Phänomens „Rosten“ eine unerwünschte, in anderen Fällen, z. B. Eloxidschichten, eine erwünschte Erscheinung darstellen. Die gezielte Anwendung oder Modifikation von Metalloxydschichten findet in vielen Teilbereichen der Chemie und Physik statt: heterogene Katalyse, chemische Sensorik, Einsatz als elektrische oder chemische Barrierschichten, Hochtemperatur-Supraleiter, magnetische Datenspeicherung (*Exchange bias* [1,2,3,4], Giant Magneto Resistance – GMR [5,6], Tunnel Magneto Resistance – TMR [7]) und in Tunnelschichten im neuen Gebiet der Spintronik [8]. Neben den für Anwendungen wichtigen Vertretern aus den Hauptgruppen – SiO_2 , Al_2O_3 , MgO – sind es hauptsächlich Übergangsmetalloxide, die interessante elektronische und magnetische Eigenschaften aufweisen. Die binären Übergangsmetalloxide MnO , FeO , CoO und NiO sind gerade wegen ihrer einfachen Zusammensetzung und Kristallstruktur wichtige Modellverbindungen und Stellvertreter für das Verständnis komplexerer Verbindungen (z. B. Perovskit-Manganate) und deren elektrischen und magnetischen Eigenschaften. Einen aktuellen Überblick über die Oberflächeneigenschaften von Metalloxiden bietet Ref. [9].

Für die experimentelle Untersuchung der elektronischen Struktur von Elementen und Verbindungen ist die Photoelektronenspektroskopie ein wichtiges Werkzeug. Bei der Untersuchung von Metalloxiden, die oftmals Isolatoren mit großer elektrischer Bandlücke sind, stellt die (inhomogene) Aufladung der Proben ein Problem dar. Neben Methoden der Aufladungskompensation, z. B. durch sogenannte *e-flood-guns*, fand die gezielte Herstellung dünner Oxidschichten auf metallischen Substraten zunehmend Interesse. Die Oxidschichten müssen dementsprechend genügend dünn sein, um eine Kompensation der photoemittierten Elektronen durch einen Tunnelprozess aus dem leitfähigen Substrat zu gewährleisten. Oder im Falle von Untersuchungsmethoden wie EELS müssen Überschusselektronen abfließen können. Darüber hinaus sollten die Oxidschichten aber auch dick genug sein, um in ihren Eigenschaften ein Volumenmaterial imitieren zu können.

Grundlegende Fragestellungen sind also, wie sich definierte Metalloxydoberflächen erzeugen lassen und in welchen Längenskalen sich bei dünnen Metalloxydschichten Volumeneigenschaften ausbilden. Damit ergeben sich Konsequenzen für den Einsatz von Metalloxydschichten in zunehmend miniaturisierten Applikationen. Die Änderung von Materialeigenschaften bei abnehmenden Dimensionen kann ein erwünschter Effekt sein oder aber eine weitere Miniaturisierung verhindern.

Zusätzliches Interesse gewann das Gebiet ultradünner Übergangsmetalloxydschichten durch eben die Tatsache, dass ultradünne Schichten neue Eigenschaften im Vergleich zu Volumenmaterialien erwarten lassen. Zusammen mit der Möglichkeit, diese Eigenschaften schichtdi-

ckenabhängig gezielt zu beeinflussen, ergeben sich spannende Fragestellungen für Grundlagenforschung und Anwendung gleichermaßen.

Die Präparation von dünnen Materialschichten im Ultrahochvakuum (UHV) ist ganz allgemein als Methode zu betrachten, bei der eine spezielle Oberfläche ohne Kontaminationen untersucht werden kann. Die Deposition reiner Schichten steht somit alternativ neben dem Spalten von Einkristallen oder dem Säubern durch Ionenbeschuss (*Sputtern*). Nicht alle Kristalloberflächen lassen sich dabei problemlos durch Spalten erzeugen. So sind z. B. MnO(001)- und EuO(001)-Oberflächen durch Spalten von Einkristallen durch die Ausbildung von (111)-Facetten nur von mäßiger Qualität. Die bereits erwähnte Problematik der Aufladung ist hier zu beachten. Das Reinigen durch Sputtern bringt gerade bei oxidischen Einkristallen die zusätzliche Problematik des präferenziellen Sputterns, d. h. die bevorzugte Abtragung einer Atomsorte. In der Regel besteht bei Oxiden dabei die Tendenz, dass die Oberfläche durch das Sputtern reduziert wird [10]. Die untersuchte Oberfläche hat somit nicht mehr die Zusammensetzung des Volumens. Bei der Herstellung von Oxidschichten kommen als metallisches Substrat prinzipiell drei Möglichkeiten in Betracht. Das gewünschte Oxid kann entweder durch Oxidation der reinen Metalloberfläche oder einer Metalllegierung präpariert werden. Nachteilig daran ist die evtl. schwierige Einstellung einer gewünschten Oxidschichtdicke (Diffusionsbegrenzung). In vielen Fällen haben Oxid und Metall aber auch stark differierende Gitterkonstanten (z. B. $a_{Ni} = 3,52387 \text{ \AA}$, $a_{NiO} = 4,172 \text{ \AA}$), die die Herstellung einkristalliner Schichten verhindern. So wurden inzwischen viele Präparationen entwickelt, die auf der Abscheidung des Oxides auf gitterangepassten, idealerweise auch unreaktiven Metallsubstraten beruhen.

Da bei den wenigsten Deckschicht/Substrat-Kombinationen eine exakte Gitteranpassung vorliegt, stellen sich Grenzflächenspannungen und als Folge Gitterverzerrungen an der Grenzfläche ein. Es ist daher wichtig hier die Längenskalen zu untersuchen, in denen sich Grenzflächenspannungen fortpflanzen und schließlich relaxierte Schichten zu finden sind. Andererseits bieten solche schichtdickenabhängigen Verzerrungen eine weitere Möglichkeit, bestimmte Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Als Beispiel sei hier die Veränderung der Néel-Temperatur T_N des antiferromagnetischen Phasenübergangs in dünnen NiO-Schichten genannt [11].

Oft werden in Anwendungen nicht nur einzelne Materialschichten eingesetzt, sondern Mehrschichtsysteme präpariert. Gerade im Bereich magnetischer Anwendungen – Exchange bias, GMR, TMR und Spintronik – sind Schichtabfolgen von Metall/Metalloxid von Interesse. Nur in wenigen Fällen kann eine solche Grenzfläche als abrupt und scharf definiert angesehen werden. Die Längenskalen von Grenzflächenreaktionen und der Verlauf von Eigenschaften in solchen Grenzflächen haben oft entscheidenden Einfluss auf die Anwendung.

In der vorliegenden Arbeit werden die genannten Aspekte mit verschiedenen Methoden der Oberflächenanalytik untersucht. Im Fokus stehen Manganmonoxidschichten auf Silbereinkristallsubstraten und die Grenzflächen Ni/MnO, Fe/MnO, Mn/NiO. Als experimentelle Methoden wurden im Labor PES (*engl.* Photoelectron Spectroscopy – synonym verwendet zu XPS), PED (*engl.* Photoelectron Diffraction – synonym verwendet zu XPD), LEED (*engl.* Low Energy Electron Diffraction) und die synchrotronbasierten Techniken XAS (*engl.* X-ray Absorption Spectroscopy), XES (*engl.* X-ray Emission Spectroscopy) eingesetzt. In Kombi-

nation ergeben sich so Aussagen zur elektronischen Struktur, Grenzflächenreaktionen und strukturellen Parametern der untersuchten Systeme.

In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der eingesetzten experimentellen Techniken besprochen. Die Zusammenfassung der chemischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der untersuchten Materialien und eine Einordnung in bereits erfolgte Untersuchungen an dünnen Schichten schließen dieses Kapitel ab. Die experimentellen Details, die Präparationsmethoden und die Methoden der Datenauswertung und Spektrensimulation sind in Kapitel 3 aufgeführt. Kapitel 3.1.1 dokumentiert die Erweiterung einer bestehenden UHV-Anlage, um automatisierte PED-Messungen zu ermöglichen. Grundlegende Erwägungen für einen solchen Messaufbau werden diskutiert. In Kapitel 4 erfolgt eine ausführliche Diskussion der Messergebnisse. Kapitel 5 gibt eine kurze Zusammenfassung der erarbeiteten Erkenntnisse und einen Ausblick über mögliche weitere Untersuchungen und offene Fragestellungen auf diesem Forschungsgebiet.

2. Theorie und Literaturüberblick

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zu den eingesetzten experimentellen Techniken beschrieben. Charakteristische Eigenschaften der untersuchten Übergangsmetalloxide – vor allem Eigenschaften des Volumenmaterials – werden besprochen. Darüber hinaus wird die Untersuchung von ultradünnen Manganoxidschichten und Übergangsmetalloxid-Grenzflächen im Hinblick auf bereits veröffentlichte Ergebnisse dargestellt.

2.1. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist neben der Augerelektronenspektroskopie (AES) eine der wichtigsten Spektroskopiearten zur Untersuchung von Oberflächen. Beide Methoden werden weit verbreitet in Industrie- und Forschungslaboren eingesetzt. Die PES beruht auf dem äußeren Photoelektrischen Effekt, der 1887 von Hertz experimentell entdeckt und später von Einstein theoretisch gedeutet wurde [12, 13]. Den Zusammenhang zwischen Energie der anregenden Strahlung und der kinetischen Energie der photoemittierten Elektronen aus Festkörpern beschreibt Gleichung 2.1. Als Strahlungsquelle werden dabei entweder Röntgenröhren, Gasentladungslampen oder Synchrotrons eingesetzt.

$$E_{kin} = h \cdot \nu - \Phi - E_B \quad (2.1)$$

Somit kann die Bindungsenergie E_B der Elektronen aus der Messung der kinetischen Energie E_{kin} und Kenntnis der Photonenenergie $h \cdot \nu$ sowie der Austrittsarbeit Φ ermittelt werden. In der Praxis wird die Nullpunktlage der Bindungsenergieachse durch die Austrittsarbeit des Spektrometers vorgegeben. Die Austrittsarbeit der Probe muss dabei nicht bekannt sein. Die Energieachse des Spektrometers wird mit Messungen definierter Proben wie zum Beispiel gereinigter Silber- oder Goldfolie kalibriert [14].

Den entscheidenden Durchbruch der Methode erfolgte durch die Arbeiten von Siegbahn. Seine Gruppe entdeckte den Einfluss der chemischen Umgebung auf die Rumpfelektronenbindungsenergien eines spektroskopierten Elementes und prägte den Begriff ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [15, 16]. Die Bedeutung als oberflächensensitive Methode hob später Seah in seinen Arbeiten hervor [17].

Die aus der Messung erhaltene Bindungsenergie E_B entspricht nur näherungsweise einer negativen Orbitalenergie (*Koopmansche Bindungsenergie*). Sie ergibt sich vielmehr aus der Differenz der Grundzustands- und Endzustandsenergie. Der Grundzustand ist dabei das ungestörte Atom in seiner chemischen Umgebung – ein System mit N Elektronen. Der Endzustand ist ein System mit $N-1$ Elektronen. In Gleichung 2.2 sind die verschiedenen Einflüsse zusammengefasst, die bei PES-Experimenten für die ermittelte Bindungsenergie eine Rolle

spielen; für eine detaillierte Betrachtung sei auf [18, 19, 20] verwiesen.

$$\begin{aligned}
 E_B &= E_f^{N-1} - E_i^N \\
 &= (E_f^0 + \Delta E_R + \Delta E_{SO} + \Delta E_{SS} + \Delta E_{Plasmon} + \Delta E_{ee} + \Delta E_{vib}) \\
 &\quad - (E_i^0 + \Delta E_{chem} + \Delta E_{NN})
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

In der Energie E_i^N des N-Elektronen-Grundzustandes sind Einflüsse der chemischen Umgebung des Atoms enthalten. Änderungen der Elektronendichte durch unterschiedlich elektronegative Nachbarn ΔE_{chem} und in Festkörpern das Madelung-Potenzial ΔE_{NN} sind dabei zu beachten. Die Energie E_f^{N-1} des ionisierten Endzustands enthält Beiträge der Relaxation ΔE_R (intern, extern, lokal, delokalisiert) und zusätzlich mögliche Änderungen durch Kopplungen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkungen des Photo Lochs ΔE_{SO} sowie Spin-Spin-Kopplungen mit partiell-gefüllten Valenzschalen ΔE_{SS} führen besonders bei Übergangsmetallverbindungen zu linienreichen Multiplettstrukturen. Weitere Satelliten durch Plasmonenanregungen $\Delta E_{Plasmon}$, Elektronenanregungen ΔE_{ee} (*shake-off*, *shake-up*) und bei hoher Energieauflösung durch die Schwingungsstruktur ΔE_{vib} werden sichtbar.

Die typische Informationstiefe von PES liegt im Bereich von 5 bis 50 Å, abhängig von der Energie der anregenden Röntgenstrahlung und damit von der resultierenden kinetischen Energie der Photoelektronen. Diese Abhängigkeit der inelastischen mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Photoelektronen ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Zum Vergleich ist die mittlere freie Weglänge von Photonen in Manganoxid gezeigt. Diese ist im Energiebereich der typischen Laborröntgenquellen um mehr als zwei Dekaden größer als die der Photoelektronen.

Dieser aus experimentellen Daten gewonnenen empirischen Formel nach Seah und Dench [21] folgten später modellbasierte Gleichungen für die inelastische freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern. Im Wesentlichen werden Verluste durch inelastische Elektron-Elektron-Streuungen beschrieben. Die bekanntest Gleichung ist die so genannte TPP-2M Formel [25]. Die inelastische freie Weglänge von Elektronen macht die PES zu einer oberflächenempfindlichen Methode. Sie hat aber auch zur Folge, dass man für Untersuchungen sehr gute UHV-Bedingungen mit Drücken in der Größenordnung von 10^{-10} mbar benötigt. Zudem müssen die Proben entsprechend gereinigt oder *in-situ* präpariert werden.

Die bei der PES auftretenden Phänomene können theoretisch durch zwei grundlegende Modelle beschrieben werden: das Einstufenmodell und das Dreistufenmodell nach Berglund und Spicer [26, 27]. Für den Großteil der durchgeführten quantitativen Auswertungen in der vorliegenden Arbeit wird eine Beschreibung nach dem Dreistufenmodell zugrunde gelegt (siehe Abbildung 2.2).

Beim Dreistufenmodell wird der Photoemissionsprozess in die Anregung des Elektrons, den Transport durch den Festkörper und den Durchtritt durch die Oberfläche unterteilt. Mit jedem dieser drei Prozesse ist ein entsprechender Modellparameter verknüpft. Die Anregung des Elektrons durch die einfallende Strahlung wird durch den Photoionisationsquerschnitt σ beschrieben. Der Photoionisationsquerschnitt σ stellt die Wahrscheinlichkeit dar,

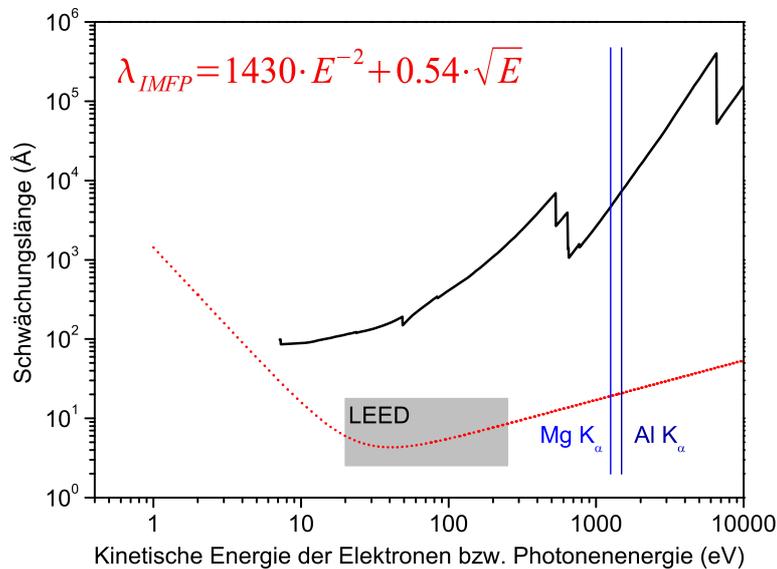


Abbildung 2.1.: Inelastische freie Weglänge λ_{IMFP} von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie (*rot, Punkte*) bzw. von Photonen in MnO abhängig von ihrer Energie (*schwarz*). Dargestellt ist die universelle IMFP-Kurve (*engl.* Inelastic Mean Free Path) für anorganische Materialien nach Seah und Dench [21] und für Photonen eine Berechnung für MnO [22, 23, 24]. Zusätzlich eingezeichnet sind die maximalen kinetischen Energien bei Anregung mit den Standardlaborröntgenquellen Mg K_{α} und Al K_{α} sowie der typische Energiebereich für LEED.

mit der ein Photon ein Elektron vom Atom lösen kann. Dieser Parameter ist im Allgemeinen energieabhängig und ist oft relativ zum C 1s-Niveau tabelliert. Zwei umfassende theoretische Berechnungen von Photoionisationsquerschnitten existieren: Yeh und Lindau bieten eine atomare, nicht-relativistische Berechnung [28] – das bedeutet integrale Werte für die Spin-Bahn-Dubletts. Von Scofield existiert eine Zusammenstellung von Wirkungsquerschnitten, die die Spin-Bahn-Wechselwirkung (= relativistische Rechnung) einbezieht und somit separate Werte für Spin-Bahn-Dublettpeaks bietet [29]. Beiden gemeinsam ist die rein atomare Betrachtung, d. h. evtl. Abweichungen, die durch Bindungsverhältnisse im Festkörper verursacht werden, bleiben unberücksichtigt. Daneben gibt es noch die sogenannten Sensitivitätsfaktoren nach Wagner [30], die speziell für die standardmäßig im Labor verwendete Mg/Al-Doppelanode σ und λ_{IMFP} zusammenfasst. λ_{IMFP} , die schon erwähnte inelastische freie Weglänge, beschreibt die beim Transport durch den Festkörper auftretende Schwächung

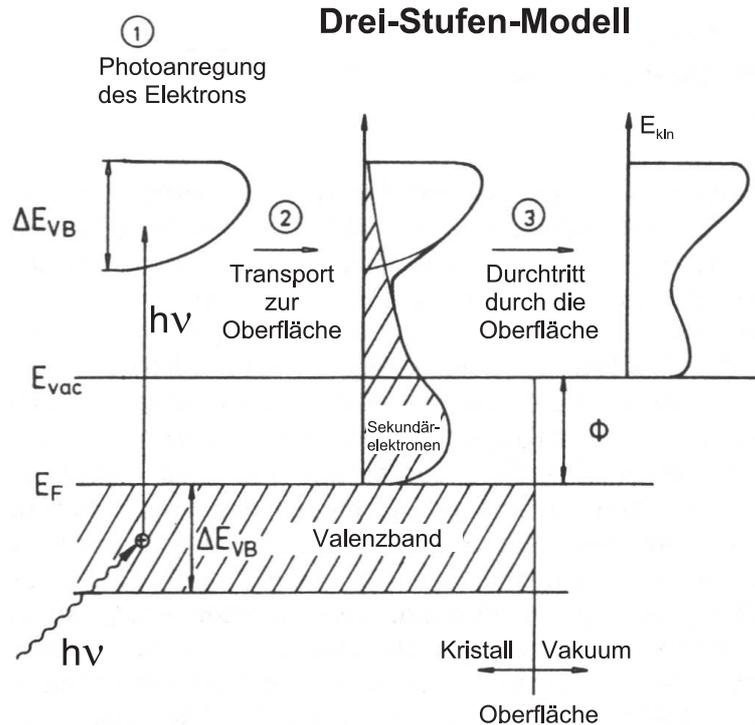


Abbildung 2.2.: Darstellung des Dreistufenmodells nach Berglund und Spicer aus [18].

- 1) Anregung des Elektrons mit der Photonenenergie $h \cdot \nu$
- 2) Transport zur Oberfläche unter inelastischen Verlusten und Erzeugung einer Sekundärelektronen-Kaskade
- 3) Durchtritt durch die Oberflächenbarriere.

des Photoemissionsstroms. Der dritte Schritt, die Überwindung der Oberflächenbarriere, wird über die Austrittsarbeit der Probe Φ beschrieben. Bei geringen kinetischen Energien werden dabei Beugungseffekte an der Oberfläche wichtig (siehe dazu Kapitel 2.2).

Einen weiteren Einfluss auf die quantitative Auswertung von PE-Spektren hat die Transmissionsfunktion des Elektronenanalysators. Diese ist abhängig vom Spektrometertyp. Häufig eingesetzt wird der HMA (*engl.* Hemispherical Mirror Analyser)¹ mit einer Elektronenoptik, die zwei grundlegende Scanarten ermöglicht [31]. Für die Messung im so genannten CAE-Modus (*engl.* Constant Analyzer Energy) ergibt sich eine Proportionalität der detektierten Photoelektronenzahl zur kinetischen Energie der Elektronen mit ca. E_{kin}^{-1} [32], wie sie auch für den in dieser Arbeit eingesetzten Analysator bestimmt wurde.

Photoelektronenspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen bietet gegenüber Labor-

¹alternativ sind die Synonyme CHA (*engl.* Concentric Hemispherical Analyser), HSA (*engl.* HemiSpherical Analyser), SMA (*engl.* Spherical Mirror Analyser) und SCA (*engl.* Spherical Capacitor Analyser) in der Literatur gebräuchlich

untersuchungen einige Vorteile.

- hohe Brillanz (hohe Intensität und stark fokussiert)
- hohe Energieauflösung (strahlrohrbedingt)
- durchstimmbare Anregungsenergie
- einstellbare Polarisationszustände (linear, zirkular)

Bestimmte Experimente lassen sich ausschließlich am Synchrotron verwirklichen. In Abschnitt 2.7.3 (siehe Abbildung 2.12) wird besonders die Möglichkeiten der hohen Energieauflösung am Beispiel der elektronischen Struktur von Manganoxid deutlich gemacht. Ein Großteil der methodischen Entwicklung der PES zielte auf die Verbesserung der Energieauflösung. So ist es möglich, die Schwingungsstruktur von Molekülen mit PES zu messen [20]. Aktuelle methodische Entwicklungen der Photoelektronenspektroskopie werden in verschiedenen Teilbereichen durchgeführt. PES mit hohen Anregungsenergien (typischerweise >5 keV) ermöglicht die Untersuchung der Bandstruktur im Volumen von Materialien mit großen kristallographischen Elementarzellen. Gerade bei solchen Materialien, zu denen z. B. einige Hochtemperatur-Supraleiter zählen, ist die Oberflächenempfindlichkeit der üblichen XPS unerwünscht [33, 34].

In der Katalyse ist der Einsatz der PES unter Einsatzbedingungen gefragt. Dazu ist es notwendig, PES-Untersuchungen weitab von UHV-Bedingungen zu ermöglichen. Spezielle, differentiell gepumpte Analysatoren mit hoher Transmission stehen hier im Fokus der Entwicklung. Weitere Entwicklungen erfolgen im Bereich verbesserter Ortsauflösung oder zeitlicher Auflösung von PES-Experimenten.

2.2. Photoelektronenbeugung

Werden Photoemissionsexperimente mit guter Winkelauflösung bei variablen Winkeln oder mit variabler Anregungsenergie durchgeführt, so kann das Phänomen der Photoelektronenbeugung beobachtet werden. Unter dem Begriff *electron channeling* oder *Kikuchi bands* war das Phänomen der Intensitätsmodulation von Peaks bei winkelabhängiger XPS-Untersuchung an Einkristallen schon länger bekannt [35, 36, 37]. Besonders entlang der Hauptsymmetrieachsen eines Einkristalles treten Intensitätsmaxima auf. Durch nachfolgende Arbeiten wurde das Phänomen mittels Einfachstreuung interpretiert [38]. Neuere Arbeiten belegen die nicht zu vernachlässigende Bedeutung von Mehrfachstreuung bei der Interpretation der Messungen [39].

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die physikalische Modellvorstellung. Gleichung 2.3 beschreibt die aus diesem Modell abgeleitete Photoelektronenintensität $I(k')$, die am Detektor

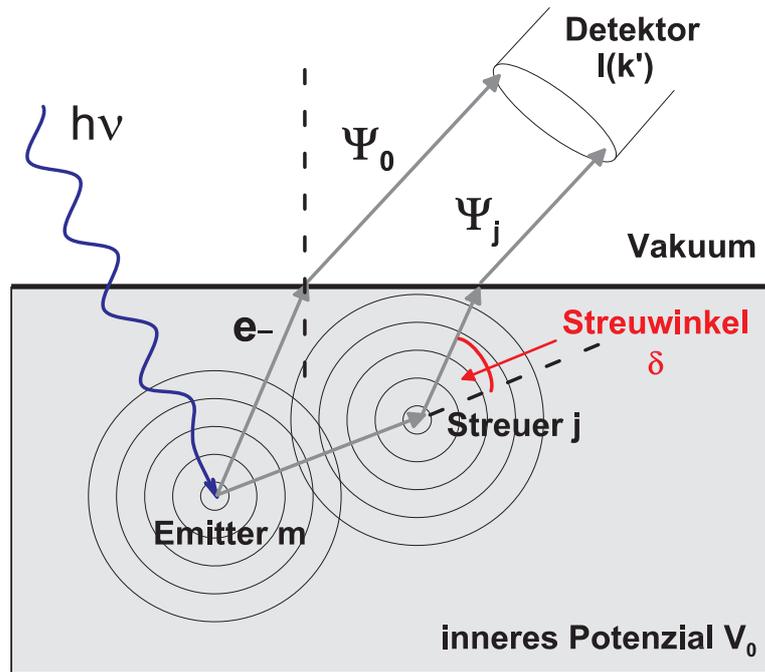


Abbildung 2.3.: Modell der Photoelektronenbeugung: Die Kugelwelle der primären Emission Ψ_0 und die Streuwelle Ψ_j überlagern kohärent. Die Potenzialdifferenz an der Oberfläche führt zu einer zusätzlichen Beugung.

gemessen werden kann.

$$I(k') = \sum_m |\Psi|^2 = \sum_m \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \sum_m \left| \Psi_0 + \sum_{j>0} \Psi_j \right|^2 \quad (2.3)$$

Die Photoelektronenintensität für eine bestimmte Energie (repräsentiert durch k') ergibt sich dabei aus der Summe aller Emissionsprozesse m über das Quadrat deren Wellenfunktion Ψ . Diese Wellenfunktion Ψ kann in eine Reihe mit i Gliedern entwickelt werden. Das erste Glied Ψ_0 stellt die primär emittierte Welle dar. Die weiteren Glieder Ψ_j sind Streueignisse 1. Ordnung. Das Modell kann um Streuungen höherer Ordnung (Mehrfachstreuung) erweitert werden.

Die im Analysator ankommende Intensität der Photoelektronen wird theoretisch als Interferenz der primär emittierten Elektronen mit sekundär durch Streuung an Nachbaratomen angeregten Elektronenwellen behandelt. Dabei treten sowohl kohärente Beiträge – ein Photoemissionsprozess und dessen Sekundärwellen interferieren konstruktiv oder destruktiv – als auch inkohärente Beiträge – verschiedene Emittoren tragen additiv zur Intensität bei – auf. Die photoemittierten Elektronen werden als sphärische oder ebene Wellen in den Berechnun-

gen behandelt. Abbildung 2.4 zeigt für verschiedene Elektronenenergien die winkelabhängige atomare Streuamplitude für Nickel. Da die Rückstreubeiträge bei hohen kinetischen Energien nahezu verschwinden [40], kann die gemessene Intensitätsmodulation in erster Näherung anhand des Vorwärtsstreu-Modells interpretiert werden. Bei geringer kinetischer Energie der Photoelektronen gewinnt ein weiterer Beitrag an Bedeutung – das Elektron wird beim Durchtritt durch die Oberflächenpotenzialbarriere gebeugt.

Abbildung 2.5 zeigt für ein NaCl-Gitter die nach dem Modell der Vorwärtsstreuung erwarteten Winkel mit Intensitätsmaxima. Die Darstellung zeigt die für diese Kristallsymmetrie üblichen Polarwinkelskans entlang der [100]-Richtung in der (010)-Ebene und entlang der [110]-Richtung in der ($\bar{1}10$)-Ebene. Die erwarteten Winkel werden für eine Emittersorte getrennt nach der Anzahl der Atomlagen dargestellt.

Eine Strukturbestimmung mit XPD bietet im Vergleich zu LEED Vorzüge. XPD ist elementspezifisch über die Auswahl von Rumpfelektronen-Energien. So kann zum Beispiel in einer binären Verbindung wie Manganoxid gezielt die lokale Umgebung von Mangan getrennt von Sauerstoff untersucht werden. Bei der Untersuchung von Grenzflächenreaktionen können erweiterte Aussagen zur Verteilung von Spezies in der Schicht gemacht werden [41]. Ist die chemische Verschiebung von Spezies innerhalb eines Elementes groß genug, um mit der experimentellen Auflösung getrennt betrachtet zu werden, kann darüber hinaus XPD auch chemisch selektiv betrieben werden. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle in Kombination mit Spektrenauswertung durch Kurvenanpassung wurde so zum Beispiel die Verteilung von Suboxiden in einer SiO₂-Schicht auf Si(111) bestimmt [42]. Weitere Bedeutung erlangte die PED bei der Ermittlung von Adsorbatgeometrien und bei spinpolarisierter Detektion zur Aufklärung von Spinordnung/magnetischer Phänomene [43, 44, 45, 46, 47, 48].

2.3. Elektronenbeugung – LEED

LEED (*engl.* Low Energy Electron Diffraction) ist eine Methode zur Bestimmung der Struktur von Festkörperoberflächen und von Adsorbatgeometrien. Sie nutzt den von de Broglie 1924 postulierten Wellencharakter der Elektronen nach Gleichung 2.4.

$$\lambda = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E}} \quad (2.4)$$

Dabei sind: λ = Wellenlänge des Elektrons h = Plancksches Wirkungsquantum, p_e = Impuls des Elektrons, der sich aus seiner Masse m_e und seiner Geschwindigkeit v ergibt, oder über seine kinetische Energie E ermittelt werden kann. Für die typischen Elektronenenergien um 150 eV ergeben sich Wellenlängen von 1 Å. Damit ist die Voraussetzung gegeben, Beugungseffekte an Gittern mit atomaren Abständen zu beobachten. Experimentell gelang dies zum ersten Mal Davisson und Germer [49]. Eine weitere Voraussetzung, um mit LEED die Struktur von Festkörperoberflächen zu bestimmen, ist die in Kapitel 2.1 schon erwähnte freie Weglänge von Elektronen, die bei ca. 50 eV ein Minimum aufweist. LEED ist mit einer Informationstiefe von wenigen Monolagen eine ausgesprochen oberflächensensitive Methode.

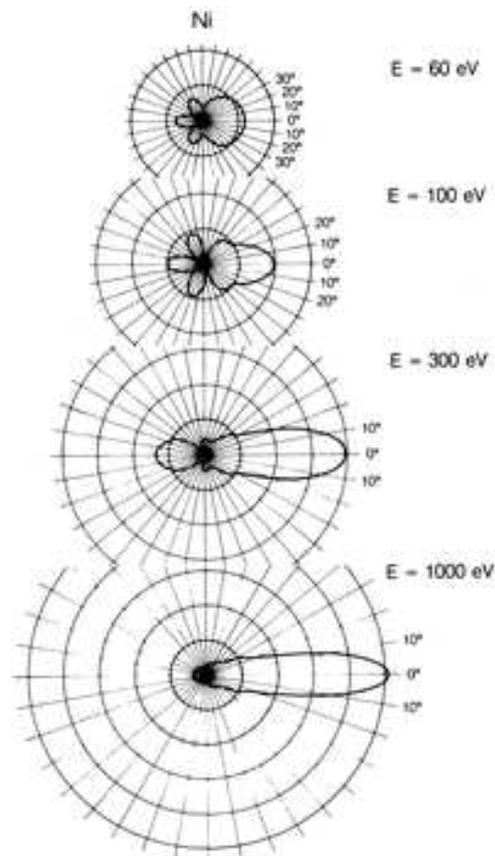


Abbildung 2.4.: Atomare, winkelabhängige Streuamplituden für Nickel aufgetragen für vier verschiedene kinetischen Energien (aus [18]). Die Vorwärtsrichtung ist definitionsgemäß $\Theta = 0^\circ$. Mit zunehmender Elektronenenergie nimmt der Anteil der Vorwärtsstreuung deutlich zu. Bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 60 eV ist zwar die atomare Streuamplitude für 0° am größten, es existieren aber auch für die Rückwärtsstreuung ($\Theta = 180^\circ$) sowie für Winkel um 120° nennenswerte Streuamplituden. Die Vorwärtsstreuung ist wenig fokussiert. Bereits bei einer Elektronenenergie von 300 eV existieren praktisch nur noch Rückwärts- und Vorwärtstreuebeiträge in einem begrenzten Winkelbereich. Mit 1000 eV kinetischer Energie begrenzen sich signifikante Streuamplituden auf die Vorwärtsrichtung in einem Winkelbereich von $\pm 10^\circ$.

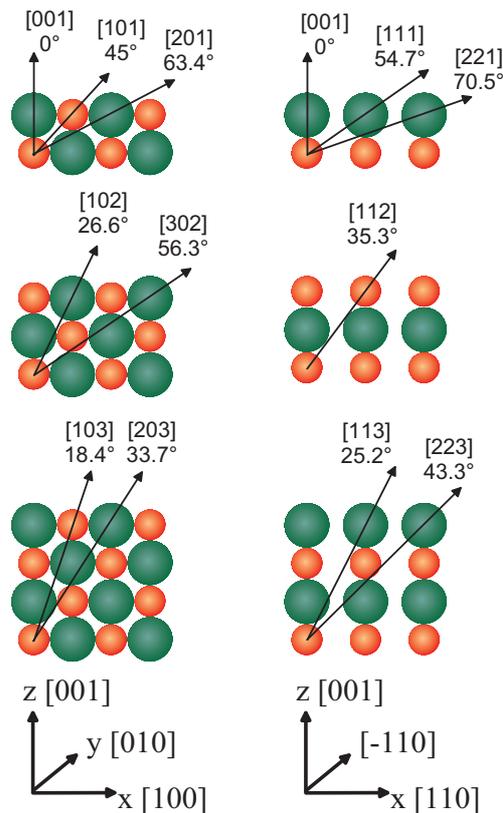


Abbildung 2.5.: Vorwärtsstreumodell in einem NaCl-Gitter (Na^+ rot, Cl^- grün). Gezeigt sind die Hauptsymmetrierichtungen $[100]$ und $[110]$. Die erwarteten Vorwärtsstreuwinkel sind getrennt nach Beiträgen aus der 2., 3. und 4. Schicht dargestellt. Auf die Wiederholung bereits gezeigter Winkel wurde verzichtet.

Den entscheidenden Durchbruch als eine der wichtigsten Methoden zur Strukturbestimmung von Festkörperoberflächen erfuhr LEED erst 50 Jahre später durch die Weiterentwicklung der theoretischen Methoden. Denn im Gegensatz zur Strukturbestimmung mit Beugung hochenergetischer Elektronen und Röntgenbeugung, ist für LEED eine einfache kinematische Theorie nicht ausreichend. In der theoretischen Beschreibung sind Mehrfachstreuungen zu beachten. Für einen detaillierten historischen Abriss der Methode sei an dieser Stelle auf die umfangreiche Monografie von van Hove verwiesen [50].

Ein typischer experimenteller LEED-Aufbau ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Wesentliche Bestandteile der Apparatur sind die Elektronenkanone und ein Fluoreszenzschirm (typisches Leuchtmittel: Indium-Zinn-Oxid, *kurz engl.* ITO).

Im einfachen Modell sind für die Entstehung des Beugungsbildes einer periodischen Oberflächenstruktur zwei Laue-Bedingungen zu erfüllen. Die Laue-Bedingungen sind gerade dann erfüllt, wenn der Impulsübertrag \vec{K}_{\parallel} einem Vektor des so genannten reziproken Gitters \vec{G}_{\parallel}

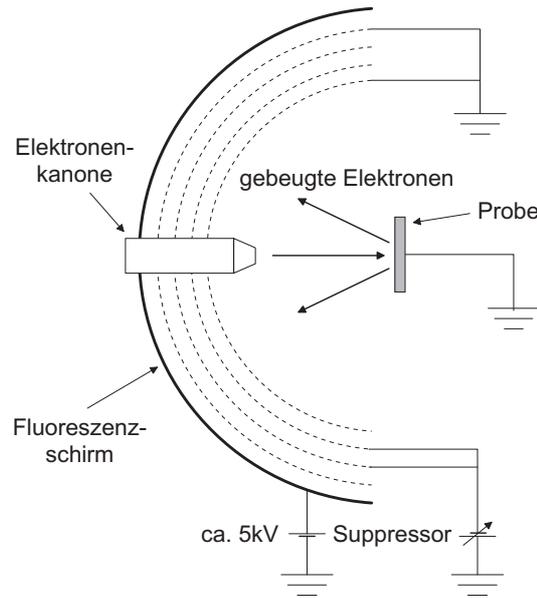


Abbildung 2.6.: Schematischer Aufbau eines üblichen 4-Gitter LEED-Systems in Rückstreu-geometrie. Die Elektronenkanone liefert einen fokussierten Strahl mit variabler Energie E_0 von wenigen eV bis zu 3 keV. Die von der Probe elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen passieren feldfrei den Raum zum 1. Gitter. Mit der anpassbaren Suppressorspannung zwischen Gitter 2 und 3 wird der inelastische Untergrund reduziert. Ein typischer Wert der Supressorspannung ist E_0-5 eV. Die Spannung von 5 keV dient der Nachbeschleunigung auf den Fluoreszenzschirm, auf dem das Beugungsbild entsteht.

entspricht – siehe Formel 2.5. Dabei werden die Wellenvektoren der einfallenden Welle \vec{k}_0 und der Streuwelle \vec{k}' berücksichtigt. Das reziproke Gitter ist dabei ein Formalismus, der jedem realen Gittervektor \vec{a}_j eine Entsprechung im reziproken Raum (\vec{a}_i^*) zuordnet (gemäß Formel 2.6). Die Ewald-Konstruktion stellt die Laue-Bedingungen grafisch dar. Im einfachen Modell wird ausschließlich die periodische Struktur parallel zur Oberfläche betrachtet. Werden die Beiträge weiterer oberflächennaher Schichten betrachtet, ergeben sich zusätzliche Intensitätsmodulationen in den Beugungsreflexen.

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G}_{\parallel} \quad (2.5)$$

$$\vec{a}_i^* \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.6)$$

Für den Experimentator können für bereits bekannte Oberflächenstrukturen wie die Ag(001) Einkristalloberfläche folgende Informationen aus LEED-Experimenten gewonnen werden:

- Die azimutale Ausrichtung des Einkristalles kann anhand der vier symmetrieäquivalenten 10-Spots ermittelt werden.
- Die polare Orientierung wird anhand der Lage des 00-Spots oder alternativ über die Intensität zweier symmetrieäquivalenter Spots, die idealerweise die gleiche Intensität aufweisen sollten, kontrolliert.
- Die Güte der Oberflächenkristallinität und damit der Erfolg der Präparationsmethode kann beurteilt werden. Dazu werden die Spotgrößen und die Intensität des Untergrundes betrachtet. Eine erfolgreiche Oberflächenpräparation ergibt scharf begrenzte, intensive Spots und eine geringe Untergrundintensität. Eine ideal-einkristalline und kontaminationsfreie Oberfläche gibt die durch Geräteauflösung und Messtemperatur begrenzte minimale Spotgröße vor. Wobei die Ausdehnung der einkristallinen Bereiche relativ zur Kohärenzlänge der Methode zu sehen sind. Für LEED liegt diese bei einigen 100 Å.
- Laterale Gitterkonstanten können bei bekannter Messgeometrie bestimmt werden.

Die Strukturaufklärung erfordert die Aufnahme sogenannter I(V)-Kurven. Dabei werden in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie die Intensitäten der gebeugten Elektronen aufgezeichnet. Durch Vergleich dieser Intensitätsmodulationen mit simulierten Kurven aus Berechnungen erhält man die gesuchten Atomabstände mit einer Genauigkeit von wenigen Pikometern. Referenz [51] bietet eine umfassende Zusammenstellung von Oberflächenstrukturen, die mit LEED aufgeklärt wurden.

Prinzipiell führen folgende Phänomene zu einem Abweichen der Oberflächenstruktur von der idealisiert terminierten Volumenstruktur:

- Relaxation: die Atomlagen haben senkrecht zur Oberfläche verlängerte oder komprimierte Abstände. Üblicherweise wird nach 4-5 Atomlagen der Volumenwert erreicht.
- Rumpling: die Atomsorten einer Verbindung relaxieren unterschiedlich an der Oberfläche
- Rekonstruktion: Überstrukturbildung durch atomare Umordnung/Bindungsbildung
- Facettierung: gleichzeitiges Auftreten verschiedener Oberflächenterminierungen
- geordnete Defektstrukturen in verschiedener Dimensionalität (Stufen, Terrassen)
- Domänen unterschiedlicher Kristallitorientierung

2.4. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl.* X-ray Absorption Spectroscopy – XAS) kann man in zwei experimentelle Methoden einteilen, die beide an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt werden. Die als NEXAFS (*engl.* Near Edge X-ray Absorption Fine Structure,

alternativ X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES) bekannte Methode untersucht den Bereich von ca. 100 eV unmittelbar um die Absorptionskante. Mit EXAFS (*engl.* Extended X-ray Absorption Fine Structure) wird der Bereich von einigen hundert eV nach der Absorptionskante betrachtet. Letztere Methode wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet und wird daher nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Der Röntgenabsorptionskoeffizient σ ist definiert als Anzahl der pro Zeiteinheit angeregten Elektronen dividiert durch die Anzahl einfallender Photonen pro Zeit- und Fläche. Der Wirkungsquerschnitt kann nach *Fermis Goldener Regel* aus der Übergangswahrscheinlichkeit von einem Grundzustand in einen Endzustand – ausgelöst durch eine zeitabhängige harmonische Störung – berechnet werden. Im Nahkantenbereich erfolgt die Anregung von Elektronen in unbesetzte Zustände oder in freie Kontinuumszustände. Die unbesetzten Zustände ergeben sich für Atome und Moleküle als Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Unbesetzte Molekülorbitale (MO) erhält man mit der Methode der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO – *engl.* linear combination of atomic orbitals). Bei Atomen korrespondieren die unbesetzten Zustände mit den Rydberg-Orbitalen.

$$I_d = I_0 \cdot e^{-\mu(h\nu) \cdot d} \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 beschreibt allgemein ein Absorptionsexperiment bei Transmissionsgeometrie. $\mu(h\nu)$ ist der sogenannte lineare Röntgenabsorptionskoeffizient, der über die Absorberdichte direkt proportional zum Absorptionsquerschnitt ist. Da im typischen Weichröntgenbereich (100-1500 eV) Transmissionsexperimente aufgrund der geringen freien Weglängen der Photonen im Festkörper schwer realisierbar sind, werden zur Ermittlung der Röntgenabsorptionsquerschnitte sekundäre Prozesse ausgewertet. Zu diesen zählen der Photostrom (TEY-Signal), mit einem Channeltron detektierten emittierten Elektronen (TEY-Signal bzw. PEY-Signal bei angelegter Gegenspannung), Detektion der Röntgenfluoreszenz (PFY-Signal) und die gezielte Detektion bestimmter Auger-Elektronen (AEY-Signal). In Abbildung 2.7 sind die möglichen Folgeprozesse nach Anregung eines Rumpfelektrons dargestellt.

Der Bestimmung von I_0 kommt in der NEXAFS-Spektroskopie eine zusätzliche Bedeutung zu. Das an Synchrotronstrahlungsquellen verfügbare Spektrum unterliegt üblicherweise zeitlichen Schwankungen. Typisch ist ein annähernd exponentieller Abfall der Intensität zwischen zwei so genannten Injektionen, bei denen der Elektronenstrom des Speicherrings wieder erhöht wird. Dazu kommt die Strahlrohrcharakteristik, d. h. die Beiträge aller optischen Komponenten im Strahlengang. Üblicherweise führen kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Kontaminationen der optischen Elemente gerade im Energiebereich von 285 eV und 530 eV zu Intensitätsverlusten von I_0 . In anderen Energiebereichen dagegen ist I_0 meist monoton abfallend mit zunehmender Energie und ohne ausgeprägte Modulationen. Zwei grundsätzliche Methoden eignen sich für die Bestimmung der primären Intensität I_0 . Zum einen kann der Probenstrom eines Goldnetzes (typische Transmission 85 %) im Strahlengang vor der Probe als I_0 -Signal aufgezeichnet werden. Zum anderen kann speziell bei der Untersuchung von dünnen Schichten ein Spektrum des reinen Substrates als Referenz dienen. Die erste Methode bietet den Vorteil, dass I_0 und Probenspektrum zeitgleich ermittelt werden und somit

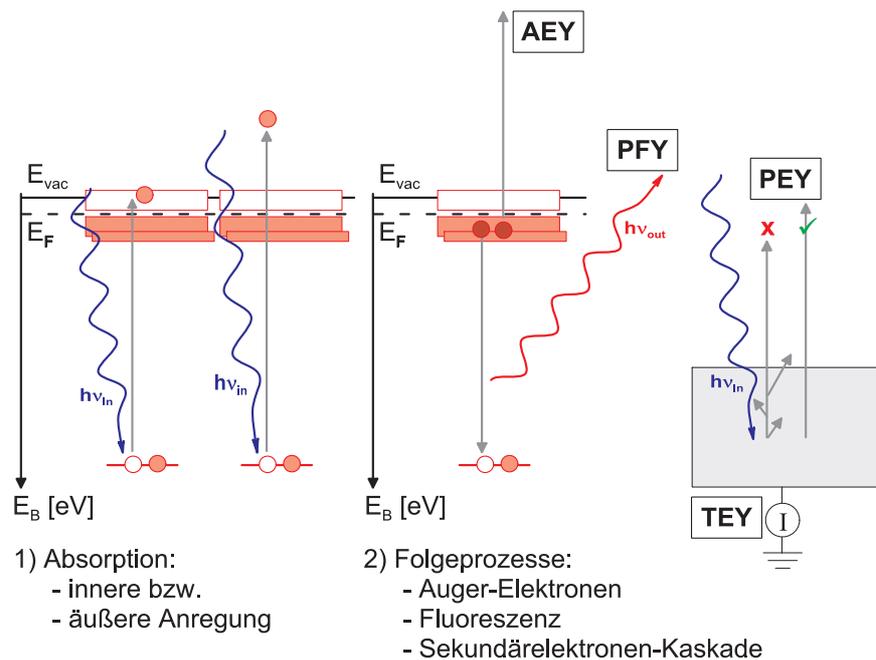


Abbildung 2.7.: 1) primärer Absorptionsprozess durch Anregung eines Elektrons in gebundene oder freie Zustände
 2) Folgeprozesse der Lochbildung: die konkurrierende Emission eines Röntgenquants oder eines Auger-Elektrons (siehe auch Kapitel 2.5). Jedes Elektron, das den Festkörper ins Vakuum verlässt, trägt zum Probenstrom I bei (TEY). Im PEY-Modus werden Signalbeiträge von langsamen Sekundärelektronen und Auger-Elektronen aus niederenergetischen Übergängen, d. h. evtl. auch Beiträge anderer Elemente, unterdrückt. Dazu wird eine Gegenspannung angelegt, die verhindert dass Elektronen mit einer kinetischen Energie unterhalb dieser Schwelle den Detektor erreichen.

Strahlschwankungen usw. kompensiert werden können. Eine Normierung auf den Ringstrom (zeitlich abfallend) und Integrationszeiten sind nicht zu beachten. Außerdem ist die Energieachse für die Messung von I_0 und des Probenspektrums identisch. Bei einer zeitlich versetzten Messung von I_0 und der Probe, können Schwankungen der Strahlage und Abweichungen bei der Einstellung der optischen Elemente zu einem Unterschied in der nominellen Energieachse führen. Für weitere Betrachtungen dazu sei auf die umfangreiche Monografie [52] verwiesen.

Die theoretische Berechnung der Absorptionsspektren kann mit verschiedenen Modellen erfolgen. Die Beschreibung der Spektren mittels Eielektronen-Bandrechnungen ist für Übergangsmetalle aufgrund der starken Korrelationen der Elektronen unzureichend. Eine stark lokalisierte Modellbetrachtung über atomare Multipletts in Kombination mit Kristallfeldaufspaltungen und Charge-Transfer-Beiträgen (CT) dagegen liefert eine gute Beschreibung der

experimentellen Spektren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spektrensimulationen der Mn L-Kanten vorgenommen und dafür das *TT-Multiplet*-Programmpaket eingesetzt [53, 54, 55]. Weitere Details dazu sind in Kapitel 3.3.1 wiedergegeben.

2.5. Röntgenemissionsspektroskopie

Die Röntgenemissionsspektroskopie ist eine *photon in – photon out* Methode. Im vereinfachten Zwei-Schritt-Modell erzeugt das einfallende Photon ein Rumpfloch im betreffenden Festkörperatom. Dieses wird von einem Elektron aus höheren Schalen unter Emission eines Röntgenquants aufgefüllt. Dieser Prozess steht in direkter Konkurrenz zur Emission eines Auger-Elektrons. Die Fluoreszenzausbeute ist abhängig von der Schale des Rumpfloches und der Ordnungszahl des angeregten Atoms. Abbildung 2.8 stellt beide Ausbeuten gegenüber. Im Weichröntgenbereich (100-1500 eV) sind in Übergangsmetallen der 4. Periode Anregungen der Rumpfelektronen aus L-Schalen möglich. Die Anregung von Sauerstoff oberhalb der K-Kante ist in diesem Energiebereich ebenfalls möglich. Die Emission erfolgt in der elektrischen Dipolnäherung nach verschiedenen Auswahlregeln (bei reiner LS-Kopplung) [56]:

- Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl $\Delta L = \pm 1$
- Änderung der Spinquantenzahl $\Delta S = 0$
- Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl $\Delta J = \pm 1, 0$; außer $J = 0 \rightarrow J = 0$
- Änderung der magnetischen Quantenzahl $\Delta m_J = \pm 1, 0$; außer $m_J = 0 \rightarrow m_J = 0$ wenn $\Delta J = 0$

Der Endzustand der XES entspricht dem Endzustand bei direkter Photoemission aus dem Valenzband. Dies ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

Insgesamt erhält man mit der Methode Informationen über lokale partielle Zustandsdichten (LPDOS), wobei der Begriff „lokal“ zusätzlich um „elementspezifisch“ erweitert werden kann. „Lokal“ wird die Methode durch die Tatsache, dass nur Elektronen aus dem Valenzband am Emissionsprozess teilnehmen, die einen merklichen Orbitalüberlapp mit dem Rumpflochzustand aufweisen. „Elementspezifisch“ bedeutet zusätzlich, dass mit Variation der Anregungsenergie gezielt nur Rumpflochzustände eines Elementes erzeugt werden können. „Partiell“ erklärt sich über die oben genannten Auswahlregeln der Dipolnäherung. Wobei bei Röntgenquanten bereits Quadrupolbeiträge eine Rolle spielen können, die diese strikten Auswahlregeln erweitern [58]. Ein interessanter Aspekt bei der Betrachtung von XE-Spektren ist das Auftreten von spektralen Merkmalen, die durch chemische Bindungen/Hybridisierungen entstehen können [59, 60]. Dies ermöglicht z. B. die Untersuchung von Grenzflächenreaktionen. Je nach Ausmaß der Bindungsbildung treten in den Emissionsspektren zusätzliche Peaks auf, die Valenzorbitalen der benachbarten Elemente zugeordnet werden können.

Die Energieauflösung ist im Vergleich zur PES-Untersuchung von Valenzbändern geringer. Dies ist weniger durch die Energieauflösung der Anregung oder des XES-Spektrometers als

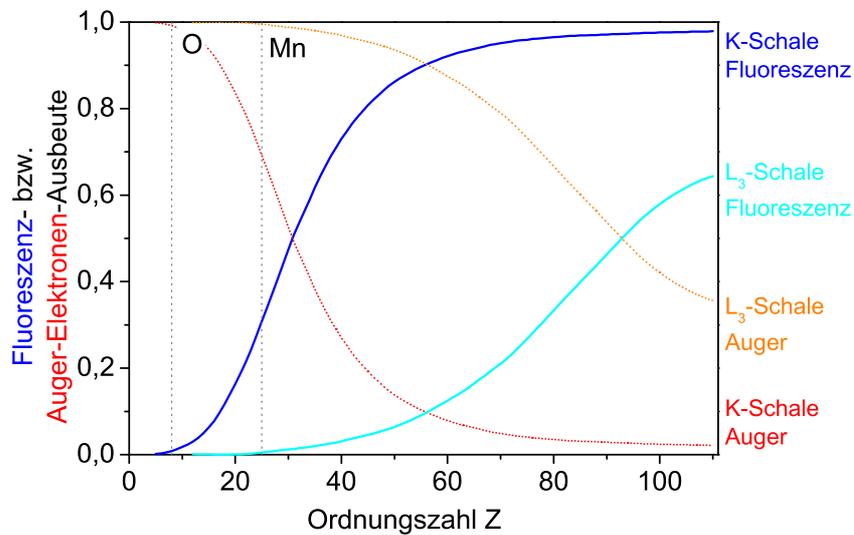


Abbildung 2.8.: Die Fluoreszenzausbeute (*blaue* Linie) und die Wahrscheinlichkeit des konkurrierenden Auger-Prozesses (*rote*, punktierte Linie) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z für die K-Schale und L_3 -Unterschale [57]. Die eingezeichneten Linien für Sauerstoff und Mangan machen deutlich, dass intensive Anregungsquellen und empfindliche Spektrometer nötig sind, um im Weichröntgenbereich XES an Proben mit leichten Elementen betreiben zu können.

durch die natürliche Linienbreite begrenzt. Die Linienbreiten der Emissionslinien reichen von z. B. 0,24 eV der K_α -Linie in Neon bis zu mehreren eV [61]. Die Informationstiefe der Methode ist dabei im Vergleich zu PES größer (vergl. dazu Abbildung 2.1) und stark aufladende Proben können ebenfalls problemlos untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sogenannte *nicht-resonante* XES-Messungen durchgeführt. Dabei ist die Anregungsenergie deutlich über der Absorptionskante eines Elementes zu wählen. Die Zwei-Schritt-Näherung ist hier gültig. Demgegenüber werden bei der resonanten Anregung Photonenenergien im Absorptionskantenbereich gewählt. Die Methode wird dann als resonante inelastische Röntgenstreuung (*engl.* RIXS) bezeichnet. Eine Einführung in diese spezielle Methode bieten folgende Literaturstellen: [62, 63, 64].

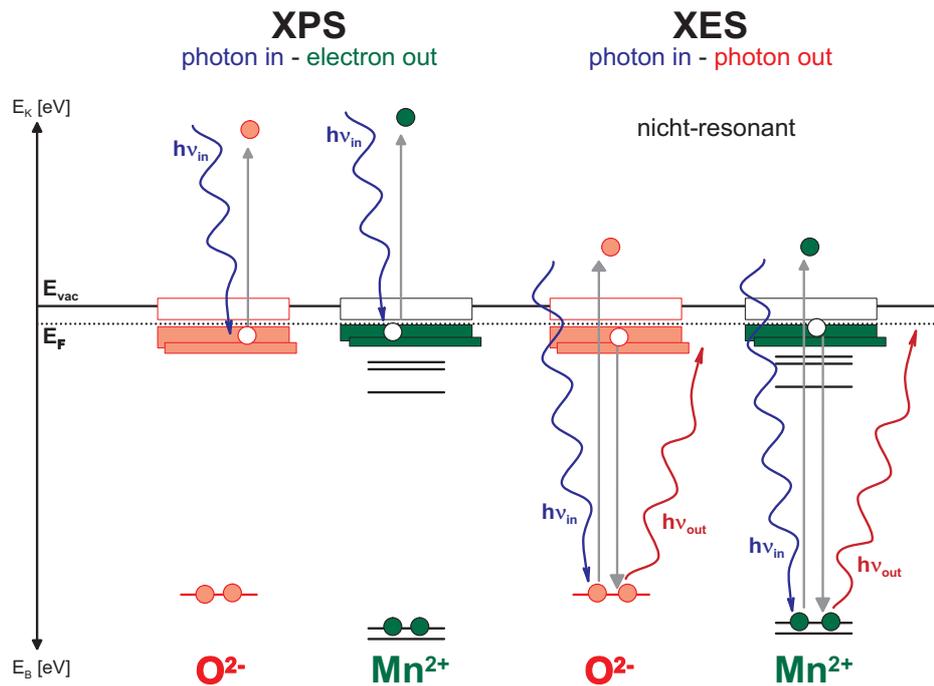


Abbildung 2.9.: Der Vergleich der Energieniveauschemata für XPS im Bereich der Valenz-Emission und XES zeigt, dass die Endzustände für beide Spektroskopiearten die gleichen sind. Mit XPS erhält man ein Abbild der DOS, mit XES der LPDOS.

2.6. Theoretische Grundlagen des Filmwachstums

2.6.1. Makroskopisches Modell

Eine spezielle Art des Filmwachstums ist die Epitaxie. Unter Epitaxie versteht man das orientierte Wachstum eines Filmes auf einem einkristallinen Substrat. Epitaxie ist gleichzeitig ein Sammelbegriff für verschiedene Verfahren der Vakuumtechnologie, um kristalline, strukturierte Schichten abzuscheiden [65]. Für das Verständnis des Filmwachstums wurden verschiedene Modelle entwickelt. Im Rahmen einer makroskopischen, auf thermodynamischen Überlegungen basierenden Modellvorstellung existieren drei verschiedene Wachstumsmodi [66]. Nach der Energiebilanz (Gleichung 2.8) bestimmt das Verhältnis der freien Oberflächenenergie des Adsorbates σ_{ad} , des Substrates σ_{sub} und der Grenzflächenenergie σ_{inter} das Auftreten eines bestimmten Wachstumsverhaltens. Makroskopisch anschaulich wird das Wechselspiel der Grenzflächen- und Oberflächenenergien beim Benetzungsverhalten von Flüssigkeitstropfen auf Oberflächen durch die Ausbildung eines bestimmten Kontaktwinkels (*siehe* Young'sche

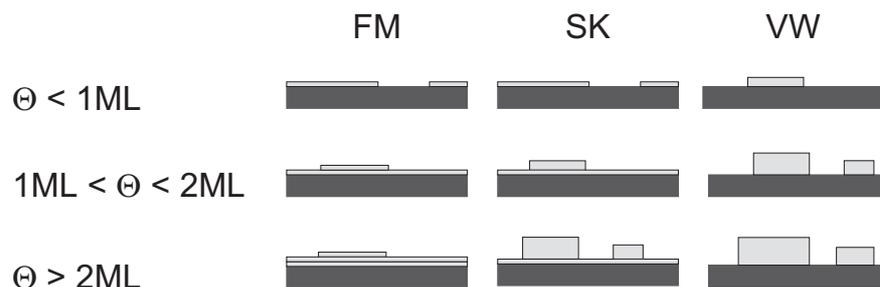


Abbildung 2.10.: Darstellung der verschiedenen Wachstumsmodi bei zunehmendem Bedeckungsgrad Θ . *Links*: Frank van der Merwe (FM) oder Lagenwachstum. Nur in sehr idealisierten Systemen werden alle Lagen vor Ausbildung einer neuen Lage vollständig geschlossen. *Mitte*: Beim Stranski-Krastanov-Verhalten (SK) wird zunächst die Oberfläche geschlossen bedeckt, gefolgt von einem Inselwachstum. *Rechts*: Volmer-Weber (VW) oder Inselwachstum. Nach einer gewissen Aufdampfzeit koaleszieren die wachsenden Inseln, so dass die Oberfläche ebenfalls vollständig bedeckt wird.

Gleichung).

$$\Delta = \sigma_{ad} + \sigma_{inter} - \sigma_{sub} \quad (2.8)$$

Ein positiver Energieterm Δ bewirkt ein Inselwachstum (*syn.* Volmer-Weber, *kurz* VW). Ist der Energieterm null oder negativ, ergibt sich ein Lage-für-Lage-Wachstum (*syn.* Frank van der Merwe, *kurz* FM) oder so genanntes Stranski-Krastanov-Verhalten (*kurz* SK). Das SK-Wachstum zeichnet sich durch ein Lage-für-Lage-Wachstum in den ersten Monolagen gefolgt von Inselwachstum für höhere Bedeckungsgrade aus. Beim Inselwachstum tritt ab einem bestimmten Bedeckungsgrad Koaleszenz auf, d. h. ein Zusammenwachsen der grösser werden Inseln, so dass sich geschlossene Schichten ausbilden können. Prinzipiell bedarf der Begriff „Bedeckungsgrad“ und damit verbunden die Definition einer Monolage (*kurz* ML) einer Festlegung. Ausgehend vom Substrat kann eine Monolage über die Zahl der Oberflächenatome definiert werden. Entsprechend ergibt sich die Definition einer Monolage über das Adsorbat als Zahl der Atome bzw. Moleküle einer geschlossenen Adsorbatschicht. Zweckmäßiger kann eine Betrachtung über die Zahl der möglichen Adsorbatplätze auf einer Oberfläche sein. Die Wahl der Definition hängt vom jeweiligen System ab und muss entsprechend erwähnt werden. Abbildung 2.10 zeigt die drei möglichen Wachstumsmodi in Abhängigkeit verschiedener Bedeckungsgrade.

Um den Wachstumsmodus experimentell zu bestimmen, sind schichtdickenabhängige Experimente nötig. Dabei werden für verschiedene nominelle Bedeckungsgrade Θ die Schichtmorphologien bestimmt. Dies kann sowohl über abbildende Verfahren wie AFM, STM oder TEM, aber auch über spektroskopische Verfahren erfolgen – z. B. über Intensitätsmessungen von Adsorbat- und Substratintensitäten mit XPS oder AES.

Bei kristallinen Festkörpern kann eine Anisotropie der Oberflächenenergie auftreten. Dies führt dazu, dass ausgezeichnete Orientierungen stabiler gegenüber anderen sind. Bei fehlender kinetischer Barriere kann das Erzeugen einer bestimmten Oberflächenorientierung erschwert oder verhindert sein. Dann treten Facettierungen mit den stabileren Orientierungen auf. Für die *fcc*-Strukturen der Metalle Kupfer, Silber und Gold ist zum Beispiel die (111)-Orientierung thermodynamisch am stabilsten. In diesen Fällen ist es aber möglich, gut definierte (001)-orientierte Oberflächen zu erzeugen. Für binäre Verbindungen wie NaCl werden z. B. bevorzugt unpolare (001)-Oberflächen erzeugt. Die Anisotropie der freien Oberflächenenergie lässt sich über die so genannte Wulff-Konstruktion aus dem Anteil bestimmter Oberflächen an Kristalliten bestimmen. Die Anisotropie ist temperaturabhängig.

Im Rahmen des makroskopischen Modells gibt es zwei grundlegende Betrachtungen, um ein Verständnis für die auftretenden Wachstumsphänomene zu erhalten. Die Grenzflächenenergie wird demnach durch chemische und mechanische Wechselwirkungen bestimmt. Ein Hauptkriterium ist der so genannte Gitterfehlpas (*engl.* misfit), d. h. der Unterschied in den Gitterkonstanten von Substrat und Adsorbatschicht (siehe Gleichung 2.9).

$$\text{Fehlanpassung} = \frac{a_{\text{Deckschicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.9)$$

Als Folge unterschiedlicher Gitterkonstanten kommt es zu einer Verspannung des aufwachsenden Films, die mit zunehmender Schichtdicke steigt. Die Verspannungsenergie kann als Beitrag zur Grenzflächenenergie betrachtet werden und beeinflusst so direkt den Wachstumsmodus. Dass ein aufwachsender Film die Gitterkonstante des Substrates bis zu einer kritischen Schichtdicke annimmt wird als *Pseudomorphie* bezeichnet. Pseudomorphe Schichten können dabei sowohl kompressiv (Schicht steht lateral unter Druckspannung) als auch tensil (Schicht steht lateral unter Zugspannung) verspannt sein.

2.6.2. Mikroskopisches Modell

Schichtwachstum erfolgt weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Selbst bei *homoepitaktischen* Systemen wie z. B. Cu/Cu(111) kann temperaturabhängig Insel- oder Lagenwachstum auftreten [67]. Folgende Phänomene fließen daher in die mikroskopische Modellvorstellung ein, um Schichtwachstum zu verstehen:

- laterale Oberflächendiffusion
- Interdiffusion
- chemische Reaktionen

Die Quantifizierung der Prozesse erfolgt mit Hilfe von Ratengleichungen. Diese kinetischen Modelle berücksichtigen verschiedene Diffusionsmöglichkeiten und Energiebarrieren an der Oberfläche im Verhältnis zur Stofftransport aus der Gasphase auf die Oberfläche. Großen Einfluss auf das mikroskopische Modell der Ratengleichungen hatte Venables [68].

2.6.3. Betrachtungen zur MnO-Präparation

Für die Präparation von MnO-Schichten auf Ag(001)-Oberflächen wurde thermische Verdampfung von metallischem Mangan in einer reaktiven Sauerstoffatmosphäre eingesetzt. Mit thermischer Verdampfung aus einer resistiv geheizten Knudsenzelle können besonders reproduzierbare, niedrige Aufdampfraten erreicht werden. Nach der mikroskopischen Modellvorstellung (siehe Abschnitt 2.6.2) ist für niedrige Aufdampfraten die Oberflächendiffusion gegenüber der Bildung neuer Keime begünstigt. Niedrige Sauerstoffpartialdrücke sind nötig, um die Bildung höherer Manganoxide Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO_2 zu verhindern. Daher wurden die Experimente bei Sauerstoffpartialdrücken um $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und Aufdampfraten von $1,0 \text{ \AA}/\text{min}$ durchgeführt.

Bei dieser nominellen Aufdampfrate erreicht ein Fluss von ca. $9,8 \cdot 10^{16}$ Teilchen $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ die Oberfläche. Demgegenüber erreicht bei Raumtemperatur und den Drücken während der Präparation nach Gleichung 2.10 ein Fluss von ca. $5,4 \cdot 10^{17}$ Teilchen $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ Sauerstoffmolekülen die Oberfläche.

$$Z_{\text{Surface}} = 1/4 \cdot N_v \cdot \bar{v} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.10)$$

Die Kollision von Reaktanden in der Gasphase kann wegen der grossen mittleren freien Weglänge im Hochvakuum nahezu ausgeschlossen werden. Die mittlere freie Weglänge von Atomen und Molekülen in der Gasphase bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und 298 K liegt im Bereich von einigen hundert Metern. Der kurze Abstand von Knudsenzelle zur Substratoberfläche wird ungehindert passiert. Nach diesen Überlegungen erreichen demnach elfmal mehr Sauerstoffatome die Oberfläche als Manganatome. Der Haftkoeffizient von Sauerstoffmolekülen auf Silberoberflächen ist aber deutlich geringer als eins. Nicht jede Kollision eines Sauerstoffmoleküls mit einem bereits adsorbierten Manganatom muss zwangsläufig zu einer Reaktion führen. Nur ein Bruchteil der Moleküle wird die nötige Aktivierungsenergie für die Reaktion aufbringen können. Die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes um eine Zehnerpotenz bei gleichen Manganflüssen führt bereits zu der Ausbildung höherer Oxide. Eine Erniedrigung um eine Zehnerpotenz führt zu Anteilen metallischen Mangans in den Schichten.

2.7. Übergangsmetalloxide

2.7.1. Chemische Eigenschaften von Manganoxiden

Mangan bildet im Vergleich zu seinen Nachbarn im Periodensystem die meisten stabilen binären Oxide aus. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur bilden sich MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 oder MnO_2 [69, 70]. Abbildung 2.11 zeigt einen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Mn-O.

Unabhängig von der thermodynamischen Stabilität ist es möglich z. B. MnO als Festkörper metastabil zu erhalten, der nur oberflächliche Reaktionen mit Luftsauerstoff und Feuchte eingeht. Mit XPS-Messungen untersuchte Di Castro [71] die voranschreitende Oxidation von

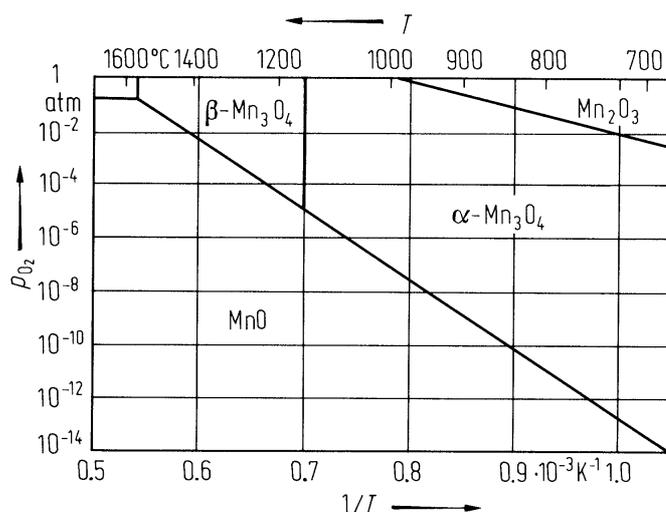


Abbildung 2.11.: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Mn–O [70]. In Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck ergibt sich thermodynamisch die stabile Verbindung MnO, Mn_3O_4 oder Mn_2O_3 . Mn_3O_4 bildet zusätzlich verschiedene Modifikationen im gezeigten Bereich.

Mangan mit Sauerstoff über MnO zu Mn_2O_3 bei Raumtemperatur und 673 K. Während die Reaktion bei Raumtemperatur zu MnO führte, wurde bei 673 K Mn_2O_3 gebildet, ohne als Zwischenstufe Mn_3O_4 zu durchlaufen. Bei Raumtemperatur läuft diese Oxidation zu Mn_2O_3 sehr langsam und zumindest bei Einkristallen nicht vollständig sondern nur oberflächlich ab. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt Langell [72] mit HREELS (High Resolution Energy Electron Loss Spectroscopy). Bei diesen Untersuchungen wird Mn_3O_4 erst durch Heizen bei höheren Temperaturen erzeugt.

Im Unterschied zu Nickel/Nickeloxid (Unterschied der Gitterkonstanten: 16 %) sind die strukturellen Änderungen bei der Oxidation des Mangans zu MnO nicht drastisch. Die strukturellen Relationen – d. h. Mn–O-Abstände – der verschiedenen Oxide sind zudem sehr ähnlich. Eine dichte Sauerstoffionenpackung wird durch die unterschiedliche Besetzung von Tetraeder- und Oktaederlücken durch Manganionen verändert.

Die Untersuchung des chemischen Zustands des Mangans mittels XPS-Messungen muss allerdings als schwierig eingestuft werden, besonders wenn Mischungen von Spezies vorliegen können. Die reiche Multiplett-Struktur der Mn-Spektren (siehe Kapitel 2.7.3) und die dazu im Vergleich geringen chemischen Shifts der Oxide erschweren eindeutige Aussagen anhand der Mn 2p-Spektren. Signifikante Unterschiede am O 1s-Peak werden ebenfalls nicht beobachtet [73]. Eine Stöchiometriebestimmung alleine aus dem Mn 2p:O 1s Verhältnis ist daher nicht aussagekräftig. Das durch Spin-Spin-Wechselwirkungen erzeugte Mn 3s Dublett bietet

c_{11}	226,4 GPa
c_{12}	114,9 GPa
$c_{44/2}$	79,0 GPa

Tabelle 2.1.: Elastische Konstanten von MnO. Die experimentell ermittelte Debye-Temperatur beträgt 376 K [77, 78, 79].

dagegen eine bessere Möglichkeit, zumindest MnO von den anderen Oxiden durch den Unterschied in der Aufspaltung zu separieren. Gut dagegen lässt sich die Abwesenheit höherer Manganoxide an der O-K Absorptionskante feststellen [74]. Alle höheren Manganoxide weisen in der O-K Kante spektrale Beiträge unterhalb von 530 eV auf. Bei reinem MnO setzt die Absorptionskante erst oberhalb dieser Energie ein.

Kendelewicz untersuchte die Reaktion der MnO(001)-Oberfläche mit Wasser [75]. Er fand eine kontinuierliche Ausbildung von Hydroxylkomponenten bis hin zu einigen Monolagen, die durch Tempern bei 200 °C wieder desorbiert werden können. Die Hydroxylbildung ist in O 1s XP-Spektren durch einen zusätzlichen Peak mit einem chemischen Shift von 1,8–2,1 eV detektierbar.

2.7.2. Kristallografische, mechanische und thermische Eigenschaften von Manganoxiden

MnO

Oberhalb der Néel-Temperatur (siehe Kapitel 2.7.4) kristallisiert MnO in der NaCl-Struktur (Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m - O_h^5$) mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,4448 \text{ \AA}$ (26 °C). Die NaCl-Struktur kann als zwei ineinander gestellte *fcc*-Untergitter aus Mn^{2+} bzw. O^{2-} beschrieben werden. Mangan und Sauerstoff sind dabei jeweils 6-fach oktaedrisch von Nachbarn umgeben. Die Elementarzelle enthält vier Mn^{2+} - und vier O^{2-} -Ionen. Unterhalb der Néel-Temperatur erfährt MnO eine trigonale Verzerrung aufgrund der magnetischen Ordnung. Die Gitterkonstante von MnO erfährt im Temperaturbereich von 120–300 K eine Änderung von ca. 0,2 % [76]. Eine Abschätzung der durch Gitterfehlpass auftretenden Kräfte erhält man über die elastischen Konstanten des Volumenmaterials, die in Tabelle 2.1 für MnO aufgeführt sind.

Mn₃O₄

Mn₃O₄ kommt bei Normaldruck in zwei Modifikationen vor – in der tetragonalen α -Modifikation (*Hausmannit*) und in der kubischen β -Modifikation – die sich bei 1170 °C ineinander umwandeln [70]. α -Mn₃O₄ besitzt eine tetragonal verzerrte normale Spinell-Struktur mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,75 \text{ \AA}$ und $c_0 = 9,42 \text{ \AA}$ (Raumgruppe 141, $I41/amd - D_4h^{19}$) [80]. Die normale Spinell-Struktur lässt sich dabei zunächst als kubisch dichteste Packung der O^{2-} -Ionen auffassen, deren Tetraederlücken zu einem Achtel von Mn^{2+} -Ionen

und deren Oktaederlücken zur Hälfte von Mn^{3+} -Ionen besetzt sind. Für die d^4 -Konfiguration (*high-spin*) der Mn^{3+} -Ionen tritt im oktaedrischen Ligandenfeld eine Jahn-Teller-Verzerrung auf, die eine tetragonale Verzerrung der kubischen Spinell-Struktur bewirkt. Die Elementarzelle der Spinellstruktur enthält 8 Formeleinheiten AB_2O_4 und somit 8 Mn^{2+} -, 16 Mn^{3+} - und 32 O^{2-} -Ionen.

Mn_2O_3

Mn_2O_3 liegt unter Standardbedingungen in der α -Modifikation vor. Oberhalb von 302 K existiert die unverzerrte, kubische Bixbyit-Struktur (auch C-Typ der Seltenerdmetall-Sesquioxide) mit der Gitterkonstanten $a = 9,414 \text{ \AA}$ (Raumgruppe 206, $Ia\bar{3}-T_h^7$) und unterhalb eine ortho-rhombische Verzerrung dieser Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 9,4137 \text{ \AA}$, $b = 9,4233 \text{ \AA}$, $c = 9,4047 \text{ \AA}$ (Raumgruppe 61, $Pbca - D_{2h}^{15}$) aufweist. Die Modifikation ist metastabil und kann als defekte Spinell-Struktur von Hausmannit aufgefasst werden (großer Mangan-Unterschuss) [80].

MnO_2

MnO_2 tritt unter Standardbedingungen als β - MnO_2 auf – eine tetragonale Rutil-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 4,3983 \text{ \AA}$, $c = 2,8730 \text{ \AA}$ (Raumgruppe 136, $P42/mnm - D_{4h}^{14}$). Daneben existiert metastabiler Ramsdellit, einer Schichtstruktur, die sich bei 573 K in β - MnO_2 umwandelt [80].

2.7.3. Elektronische Struktur von MnO

Die Elektronenkonfiguration von Mn^{2+} kann im einfachen ionischen Bild als $[\text{Ar}]3d^54s^0$ angegeben werden, O^{2-} liegt formal in der Edelgaskonfiguration $[\text{He}]2s^22p^6$ vor. MnO ist ein Isolator mit einer Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 3,6 \text{ eV}$ [9]. Diese experimentelle Tatsache macht allgemein die Übergangsmetalloxide zu interessanten Untersuchungsobjekten. Der Ursprung der isolierenden Eigenschaften bei formal halbbesetzten d-Bändern wurde lange Zeit kontrovers diskutiert. Die ursprüngliche Annahme von Mott war, dass starke Coulomb-Abstoßungen der d-Elektronen für dieses Verhalten verantwortlich sind [81]. Hubbard fand eine mathematische Formulierung dieser Aussage und führte den Wechselwirkungsterm U ein [82]. NiO wurde lange Zeit als Prototyp eines Mott-Hubbard-Isolators gesehen. Experimentelle wie theoretische Untersuchungen lieferten weitere Erklärungsmöglichkeiten. So wurde der Einfluss der Sauerstoff-Liganden auf die elektronische Struktur über Ladungstransfer beschrieben. Ein weiterer Energieterm, die Charge-Transfer Energie Δ , wurde eingeführt. Mit dem Zaanen-Sawatzky-Allen Modell (*kurz* ZSA) erfolgte eine Einteilung in so genannte Mott-Hubbard- bzw. Charge-Transfer-Isolatoren (*kurz* CT) nach der Größe der jeweiligen Energieterme [83]. Dem zufolge wurde NiO schließlich als CT-Isolator eingestuft. MnO wird von van Elp in das Zwischengebiet des ZSA-Diagramms eingeordnet [84].

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (2.11)$$

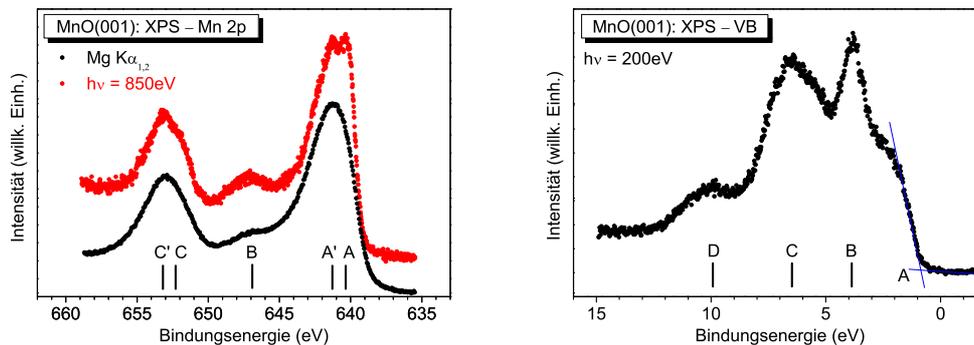


Abbildung 2.12.: *links*: Mn 2p-Messung an MnO mit einer Mg K_{α} -Laborröntgenquelle (schwarze Kurve) und Synchrotronstrahlung der Energie 850 eV (rote Kurve). Die Zuordnung der Multiplett-Merkmale erfolgt nach Ref. [96]. *rechts*: Valenzbandmessungen einer MnO-Probe am Synchrotron mit einer Anregungsenergie von 200 eV.

$$\Delta = E(d^{n-1}) - E(d^n) + E(p^{m+1}) - E(p^m) \quad (2.12)$$

Für MnO existiert eine Vielzahl an konventionellen XPS-Messungen und EELS-Untersuchungen [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 71]. Vor allem bei der Untersuchung von katalytischen Vorgängen wurden Mn 2p- sowie O 1s Spektren gemessen. Die elektronische Struktur ist von grundlegendem Interesse und wird ausgehend von XPS-Messungen im Valenzbandbereich diskutiert. Abbildung 2.12 zeigt die Messungen des Mn 2p-Bereiches vergleichend für eine Anregung mit nicht-monochromatisierter Mg K_{α} -Strahlung im Labor und mit Synchrotronstrahlung. Die höhere Energieauflösung der Synchrotronstrahlung macht die reiche Multiplett-Struktur im Mn 2p-Bereich sichtbar. Für die VB-Messungen ist die hohe Brillianz der Synchrotronstrahlung wichtig, um in vertretbarer Zeit ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erlangen. Die verschiedenen Möglichkeiten Peakpositionen zu bestimmen und anzugeben, die reiche Multiplettstruktur des Mn 2p-Bereiches sowie Aufladungen in isolierenden Proben führen zu einer Streuung von Werten der Peaklagen. Sie reichen von 640,4 eV bis 641,8 eV für die Mn 2p_{3/2} Linie und von 529,4 eV bis 530,0 eV für den O 1s Peak in MnO [92, 93, 71, 73, 94]. Auch der Peakabstand Mn 2p_{3/2}-O 1s variiert bis zu 0,7 eV. Das Valenzbandmaximum liegt mit 0,5 eV nahe an der Fermi-Energie [95].

Ähnlich breit und überschneidend ist der Bereich der Angaben für die höheren Oxide des Mangans, Mn₂O₃ und Mn₃O₄. Der O 1s Peak in MnO₂ liegt im gleichen Bereich der anderen Oxide. Für den Mn 2p_{3/2} Peak in MnO₂ werden Werte größer als 642 eV angegeben. Damit kann ein Auftreten dieses Oxids auch in einer Mischung von Manganoxiden im Mn 2p-Spektrum erkannt werden. Häufig beobachtet in O 1s Spektren von MnO und NiO wird neben

Parameter	Wert
Ordnungszahl	$25 + 8 = 33$
Dichte	$\rho = 5,370 \text{ g/cm}^3$
Molekulargewicht	$M = 70,937 \text{ g/mol}$
Valenzelektronenzahl	$N = 13$
Bandlücke	$3,6 \text{ eV}$ [9] $3,9 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$ (bestimmt mit XPS/BIS [84])
$IMFP_{MgK\alpha}(Mn2p_{3/2})$	$13,0 \text{ \AA}$
$IMFP_{AlK\alpha}(Mn2p_{3/2})$	$16,5 \text{ \AA}$
$IMFP_{MgK\alpha}(Mn3s^7S)$	$21,1 \text{ \AA}$
$IMFP_{AlK\alpha}(Mn3s^7S)$	$24,2 \text{ \AA}$
$IMFP_{MgK\alpha}(O1s)$	$14,7 \text{ \AA}$
$IMFP_{AlK\alpha}(O1s)$	$18,1 \text{ \AA}$

Tabelle 2.2.: Parameter zur Berechnung der inelastischen freien Weglänge von Elektronen in MnO nach der TPP-2M Formel [25]. Die IMFP-Werte für einige ausgewählte Peaks sind angegeben.

dem Hauptpeak eine Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien oder ein Satellitenpeak. Die Ausprägung dieser spektralen Merkmale ist dabei abhängig von den Präparationsbedingungen. Als mögliche Ursache werden O^- -artige Sauerstoffspezies oder Hydroxyl-Komponenten diskutiert [97]. Zusätzlich können Spuren von Wasser molekular adsorbiert sein, was zu einem Peak bei ca. 533,4 eV führt.

Im Folgenden sind einige häufig verwendeten Parameter und spektroskopische Eigenschaften von Manganmonoxid aufgeführt:

	Mg K_{α} 1253,6 eV	Al K_{α} 1486,6 eV
Mn 2p	0,3011	0,1878
Mn 3s	0,01279	0,00915
O 1s	0,06354	0,04005

Tabelle 2.3.: Photoionisationsquerschnitte σ nach Yeh/Lindau [28] für MnO-Peaks.

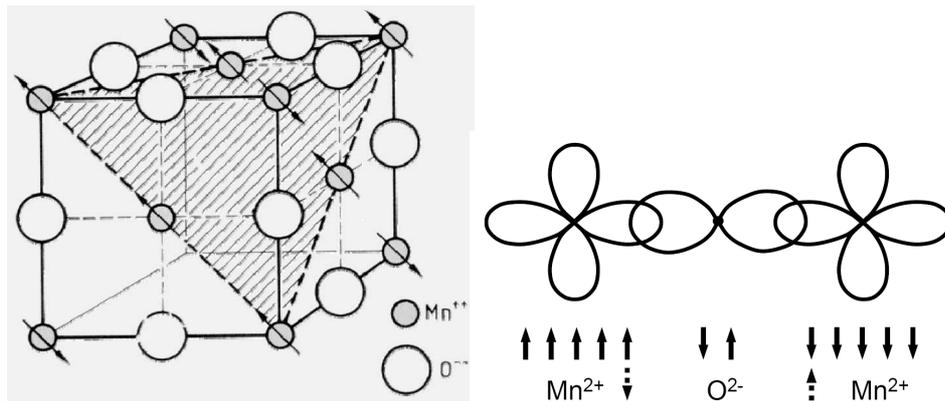


Abbildung 2.13.: Magnetische Ordnung in MnO unterhalb der Néel-Temperatur. Innerhalb der (111)-Ebenen (*schraffiert*) sind die magnetischen Momente parallel angeordnet, wobei die genauen Orientierungswinkel bezüglich der (111)-Ebenen noch nicht bestimmt sind [100, 101]. Zwischen den Ebenen gibt es eine antiparallele Anordnung. Diese Anordnung wird über den Mechanismus des Superaustausches vermittelt. Das Konzept des Superaustausches wurde ursprünglich von Anderson formuliert [98, 99].

2.7.4. Magnetische Eigenschaften von MnO

MnO ist ein sogenannter Typ-II Antiferromagnet mit einer Néel-Temperatur von 118 K. Die magnetische Ordnung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Innerhalb der (111)-Ebenen sind die magnetischen Momente ferromagnetisch ausgerichtet während die Ebenen untereinander antiferromagnetische Ordnung aufweisen, die über den Mechanismus des Superaustausches vermittelt wird [98, 99]. Im Gegensatz zu NiO sind die Orientierungswinkel bezüglich der (111)-Ebenen mit Neutronenbeugung noch nicht eindeutig bestimmt [100, 101]. Die Gitterkonstante der magnetischen Einheitszelle ist doppelt so groß wie die kristallografische.

2.7.5. Eigenschaften von NiO

Nickel bildet als stabiles Oxid im Festkörper hauptsächlich NiO. Wie MnO kristallisiert es in der Kochsalz-Struktur ($a = 4,172 \text{ \AA}$) und ist ein elektrischer Isolator ($E_{gap} = 4,3 \text{ eV}$). NiO ist wie MnO ein Typ-II Antiferromagnet. Es hat jedoch ein Néel-Temperatur oberhalb der Raumtemperatur (525 K).

Im Folgenden sind einige häufig verwendeten Parameter und Eigenschaften von Nickeloxid aufgeführt:

Die Austrittsarbeit von NiO beträgt 4,4 eV [9].

Parameter	Wert
Ordnungszahl	$28 + 8 = 36$
Dichte	$\rho = 6,67 \text{ g/cm}^3$
Molekulargewicht	$M = 74,69 \text{ g/mol}$
Valenzelektronenzahl	$N = 16$
Bandlücke	4,3 eV
$IMFP_{MgK\alpha}(Ni2p_{3/2})$	10,1 Å
$IMFP_{AlK\alpha}(Ni2p_{3/2})$	13,7 Å
$IMFP_{MgK\alpha}(O1s)$	15,1 Å
$IMFP_{AlK\alpha}(O1s)$	18,4 Å

Tabelle 2.4.: Parameter zur Berechnung der inelastischen freien Weglänge von Elektronen in NiO nach der TPP-2M Formel [25]. Die IMFP-Werte für einige ausgewählte Peaks sind angegeben.

	Mg K_{α} 1253,6 eV	Al K_{α} 1486,6 eV
Ni 2p	0,4691	0,2998
O 1s	0,06354	0,04005

Tabelle 2.5.: Photoionisationsquerschnitte σ nach Yeh/Lindau [28] für NiO-Peaks.

Raumgruppe	225 ($Fm\bar{3}m$), NaCl-Typ
Gitterkonstante	$a=4,172 \text{ Å}$ bei 25 °C

Tabelle 2.6.: Kristallografische Daten von NiO-Einkristallen.

3. Experimentelles

Dieses Kapitel beginnt mit einer Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Messaufbauten und Apparaturen. Danach werden die Präparationen der Substrate (Ag(001), NiO(001), MnO(001)) und die Herstellung der Schichtsysteme (MnO/Ag, Ni/MnO, Mn/NiO, Fe/MnO) beschrieben. Abschließend werden die Methoden zur Simulation der XA-Spektren sowie die Datenauswertung der XPS-Messungen dargestellt.

3.1. Geräte

Die experimentellen Arbeiten für die vorliegende Arbeit wurden im Wesentlichen an vier UHV-Apparaturen durchgeführt.

Im Folgenden werden die an den Synchrotronstrahlungsquellen ANKA und BESSY benutzten Endstationen kurz beschrieben. Die Beschreibung der im Labor des Arbeitskreises verwendeten Apparaturen fällt dahingegen länger aus, da im Rahmen der Doktorarbeit speziell für die XPD-Messungen ein bestehender Aufbau adaptiert und weiterentwickelt wurde. Die entsprechend weiterführende Dokumentation von mechanischen und elektrischen Bauelementen findet sich im Anhang B.

3.1.1. XPS/XPD-Apparatur

Die für XPS- und XPD-Messungen verwendete UHV-Apparatur ist mit drei Kammern ausgestattet: einer Probenschleuse, einer Analysenkammer und einer Präparationskammer, die jeweils mit Plattenventilen abtrennbar sind. Die Analysenkammer ist standardmäßig für XPS- und LEED-Messungen ausgestattet.

Das 4-Gitter-LEED System (RVL-900; VG Microtech, England) mit Kameraaufzeichnung kann über eine DA-Wandlerkarte in Kombination mit der Mess- und Auswertesoftware *EE2000* (Dr. Michael F. Opheys) automatisiert betrieben werden. Durch die Umwandlung des CCIR-Videosignals der Kamera (Fujitsu tcz294dim, Objektiv: eneo B1614M3) über die Videokarte (ati RADEON 9000) und Verarbeitung durch die Software werden die Bilder mit einer vertikalen Verzerrung von 1,0784 dargestellt. Diese müssen nachträglich entlang dieser Achse gestaucht werden, wenn laterale Abstände ausgewertet werden sollen. Der Verzerrungsfaktor wurde experimentell über die Aufnahme einer Milimeterskala ermittelt.

Die XPS-Messungen werden durch eine Mg K_{α} / Al K_{α} Doppelanoden-Röntgenquelle (XR-50/XRC 1000; SPECS GmbH, Deutschland) und einem hemisphärischen Elektronenanalysator (EA 125/EAC 2000; vsw Omicron GmbH, Deutschland) ermöglicht. Dieser Analysator verfügt über eine 5fach Channeltron-Detektion. Die Röntgenanoden wurden standardmäßig unterhalb der maximal möglichen Leistung betrieben (Mg K_{α} : 20 mA, 12,5 kV = 250 W;

Linsenmodus	Winkelauflösung	Ortsauflösung
<i>high mag</i>	$\pm 8^\circ$	< 1 mm
<i>medium mag</i>	$\pm 4^\circ$	1,5 mm
<i>low mag</i>	$\pm 1^\circ$	3 mm

Tabelle 3.1.: Parameter des Linsensystems (*Universal lens*) des EA 125 Analysators und die daraus resultierende Winkelauflösung für einen Blendendurchmesser von 3 mm.

Al K_α : 28 mA, 12,5 kV = 350 W). Laut Herstellerangaben ergibt sich bei einem Normabstand von 15 mm der Probe zur Röntgenröhre eine elliptische Ausleuchtungsfläche von 12×15 mm², wobei 85 % der Intensität auf einer Fläche von 6×8 mm² auftreffen. Das Umschalten zwischen Mg- und Al-Anregung bewirkt einen Shift der Ellipsenmitte von ca. 2 mm.

Wichtig für winkelaufgelöste Messungen ist die Wahl des Linsenmodus und die Einstellung der Blende. Die jeweils erzielten Werte zeigt folgende Tabelle für einen Blendendurchmesser von 3 mm.

Für die XPD-Experimente wurde die bestehende UHV-Apparatur erweitert. Ziel war eine automatisierte Aufnahme der winkelabhängigen Photoemissionsmessungen mit einer Schrittweite von 1° oder weniger. Außerdem sollte die Probe nach wie vor unabhängig von einer Positioniersoftware bewegt werden. Der Manipulator in der Analysenkammer (M-2RZ-SP-23, Meca 2000, CreaTec Fischer & Co. GmbH, Deutschland) bot bereits die Möglichkeit, Proben zusätzlich zu x-, y- und z-Bewegungen in zwei Winkelfreiheitsgraden zu verstellen (siehe Abbildung 3.1). Abbildung 3.2 zeigt die durch den Manipulatoraufbau möglichen PED-Experimente.

Durch die spezielle Realisierung des Manipulators ist eine Kopplung der Drehbewegungen gegeben. Während der azimutale Winkel getrennt verändert werden kann, bewirkt eine polare Winkeländerung eine Drehung des Azimut im Verhältnis 2:1. Programmierbare Schrittmotoren vom Typ PD4-I5709S3208 in Kombination mit zweistufigen Planetengetrieben vom Typ GPLE40-2S-9 (Nanotec Electronic GmbH, Deutschland) ermöglichen die gewünschte Winkelauflösung. Die Motoren selbst haben im sogenannten Zehntelschritt-Modus eine Schrittweite von $0,09^\circ$, welche durch die Getriebe auf $0,01^\circ$ untersetzt wird. Da bei der Ansteuerung auf eine externe Kontrolle (Encoder) der Schrittmotoren verzichtet wurde, bleibt selbst bei möglichen Schrittverlusten der Motoren der Winkelfehler vernachlässigbar. Die mechanische Anbringung der Motoren an den Manipulator zeigt Abbildung 3.3.

Gegenüber anderen Schrittmotormodellen bieten die gewählten Motoren den Vorteil, dass die gesamte TTL-Ansteuerung bereits eingebaut ist und der Motor über eine RS-485 Schnittstelle gesteuert wird. Ausserdem verfügen die Motoren über einen Speicher für Fahrprogramme, die durch externe Signale ausgelöst werden können. Dies war auch der Anknüpfungspunkt für die Handsteuerung der Motoren. Eine detaillierte Dokumentation der Motorsteuerung findet sich im Anhang B. Während der Messungen übernimmt die Messsoftware Croissant (kspace, Schweiz) die Ansteuerung der Schrittmotoren und gleicht zudem die Kopplung der Drehbewegungen automatisch aus. Die Software verfährt die Winkel der Probe allerdings nur relativ,

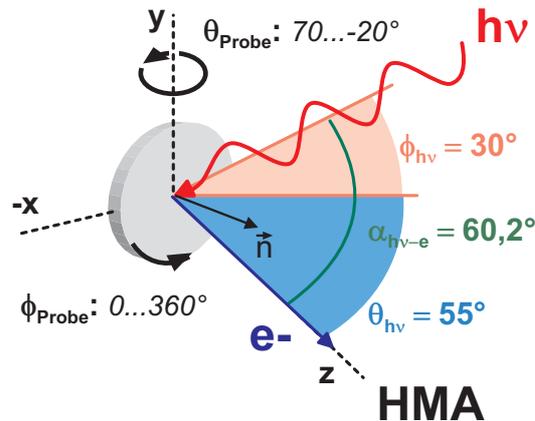


Abbildung 3.1.: Schematische Skizze der XPD-Versuchsanordnung in einem rechtshändigen Koordinatensystem. Die z-Achse entspricht im realen Aufbau der Richtung von Probenposition zu EA125. Die y-Achse ist in Richtung Manipulator, die x-Achse liegt in der Verbindung Schleuse-Präparationskammer. Angegeben sind die für ein XPD-Experiment wichtigen Winkel. α_{hv-e} definiert den Winkel zwischen Röntgenröhre ($h\nu$), Probenposition und Analysator (HMA). Er ergibt sich aus den beiden Winkeln θ_{hv} und ϕ_{hv} . Des Weiteren sind die Möglichkeiten der Probenrotation beschrieben. Die Probe kann azimuthal – sogenannte Azimutalscan (ϕ_{Probe}) – vollständig um 360° gedreht werden. Ein so genannter Polarscan (θ_{Probe}) ist in einem Winkelbereich von 70° bis -20° möglich. Die Probennormale \vec{n} bewegt sich in der x-z-Ebene. Dabei entspricht 0° einer Probennormale entlang der z-Achse. Die Auswirkungen der spezifischen Messgeometrie auf die erhaltenen Spektren wird in Kapitel 4.1 diskutiert.

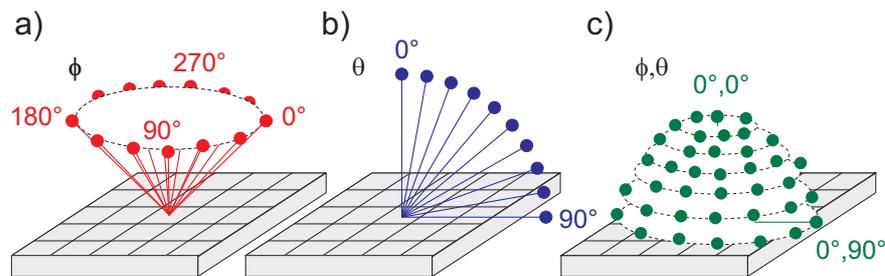


Abbildung 3.2.: a) Azimutalscan bei festem Polarwinkel θ
 b) Polarscan bei festem Azimut ϕ
 c) hemisphärischer 2π -Scan durch sukzessives Abfahren aller ϕ, θ -Winkelkombinationen

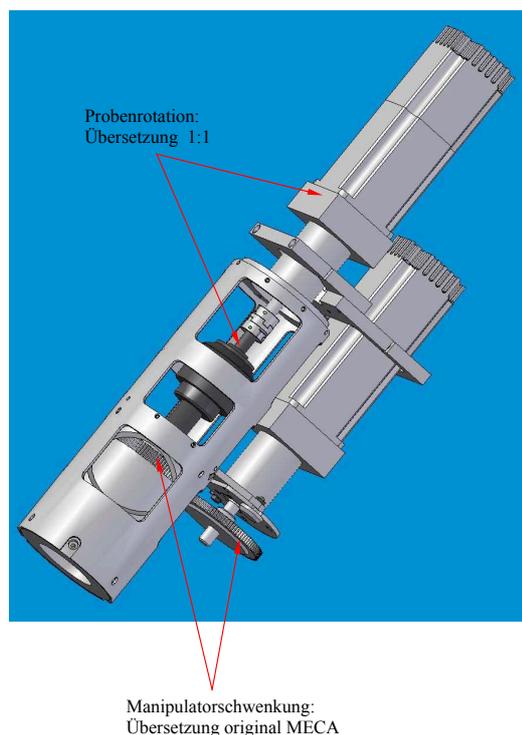


Abbildung 3.3.: Anbringung der Schrittmotoren an den Meca 2000 Manipulator. Beide Übersetzungen sind 1:1.

d.h. die absolute Positionierung der Probe muss vor Messbeginn gewährleistet sein. Um zwischen Messungen über Croissant die Einjustierung der Proben nicht zu verlieren, empfiehlt es sich zur Einstellung der Startwinkel nicht die Handsteuerung sondern die Nanotec-Software zu nutzen.

Bei der initialen Probeneinjustierung kann das LEED-System in der Analysenkammer genutzt werden. Für die azimutale Orientierung konnten somit Genauigkeiten unter 1° erreicht werden. Die polare Justierung erfolgte über die Intensitäten symmetrieäquivalenter Beugungsreflexe, die mit Hilfe eines Linienscans schnell erfasst werden können. Dabei wurde allerdings festgestellt, dass bei der polaren Drehung von 180° von LEED-Messposition zu XPS-Analysator die Einjustierung um ca. 2° abweicht. Dies ist wahrscheinlich auf die Toleranz der Flanschwinkel zurückzuführen. Daher empfiehlt sich eine zeitlich aufwendigere Justierung über XPD-Polarscans.

Die Notwendigkeit der absoluten Positionierung ergibt sich prinzipiell aus folgenden Parametern:

- Fehlorientierung des Substrateinkristalls und Präzession der Auflagefläche
- planare Aufbringung des Kristalls auf dem Probenhalter

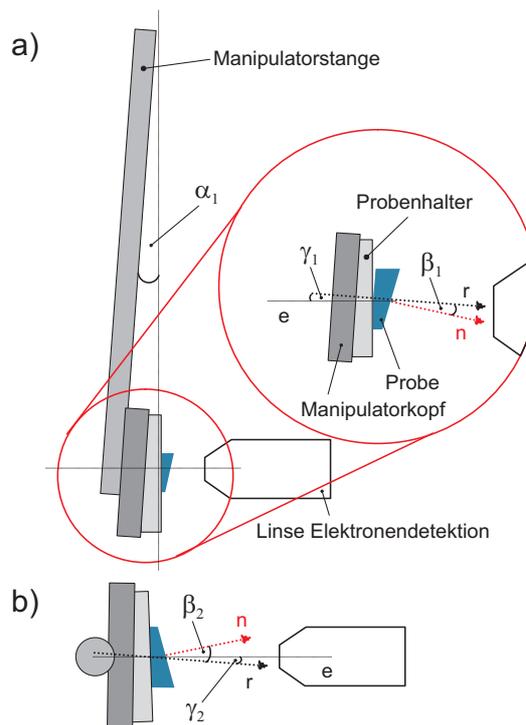


Abbildung 3.4.: Mögliche Winkelabweichungen von der idealen Geometrie a) Seitenansicht b) Draufsicht. Durch die Manipulatorstange können die Abweichungen α_1 und α_2 (nicht gezeigt) hervorgerufen werden. γ_1 und γ_2 stellen Fehlausrichtungen des Rotationsvektors \vec{r} bezüglich der Richtung der Elektronendetektion dar. Die Abweichungen β_1 und β_2 zwischen Probennormale \vec{n} und azimuthalem Drehvektor \vec{r} bewirken eine Nutation der Probe und ergeben sich in Summe aus Kristallgeometrie, Aufbringung und Probenhalteraufnahme.

- Präzision des Probenhalters bezüglich der Aufhängungspunkte und damit der Winkel zum Manipulator
- Winkelgenaue Anbringung des Elektronenanalysators und Symmetrie / Abbildungseigenschaften der Elektronenoptik
- Ausrichtung der Manipulatorstange

Eine schematische Darstellung der möglichen Winkelabweichungen zur nominellen Manipulatorskala zeigt Abbildung 3.4.

Fehlorientierung des Kristalls und Aufbringung, Probenhalterpräzision und Anbringung am Manipulatorkopf bewirken eine Nutation der Probe. Mittels Messung einer Laserreflektion an einem Silbereinkristall wurde an einem Beispiel ein Nutationskegel mit einem Öffnungswinkel von maximal $0,8^\circ$ bestimmt. Die Ausrichtung der Manipulatorstange kann nachträglich

genauso wenig korrigiert werden wie die Probenrotation. Aus einfachen geometrischen Überlegungen lässt sich allerdings zeigen, dass eine Abweichung von 1° erst durch eine 14 mm weite Differenz der Manipulatorstange zum Kammerzentrum erreicht wird. Dieser Einfluss kann also gegenüber den anderen vernachlässigt werden. Abweichungen von der planaren Kristallaufbringung von ca. 0,2 mm bewirken bei üblichen Kristalldurchmessern von 10 mm bereits Nutationskegel mit einem Öffnungswinkel von 2° . Für einen vergleichbaren Fehler bei der Anbringung des Probenhalters (Durchmesser 2") am Manipulator darf die Verkippung nur 1 mm betragen.

Ein unter Umständen nicht zu vernachlässigender Faktor ist der Einfluss des Erdmagnetfeldes auf die Bahnen emittierter Elektronen bei fehlender Abschirmung durch die Kammer. So kann die vertikale Komponente des Magnetfeldes (ca. $45 \mu\text{T}$ vertikal und $20 \mu\text{T}$ horizontal in unseren Breiten) auf eine Distanz von 30 mm (Abstand Probe-Eintrittsöffnung des Analysators) bei Elektronen mit einer kinetischen Energie von 500 eV bereits eine seitliche Abweichung von $0,6^\circ$ von der ursprünglichen Flugbahn bewirken.

Aus der Summe der möglichen Winkelfehler haben sich für die experimentelle Durchführung der XPD-Experimente und anschließende Auswertung zwei Varianten entwickelt. Einfache Polarscans sollten den Winkelbereich von 70° bis -20° ausnutzen. Der über den meist sichtbaren 0° -Vorwärtsstreupeak feststellbare Winkeloffset kann dann korrigiert werden. Für hemisphärische 2π -Messungen müssen der Rotationsvektor \vec{r} und die Achse des Linsensystems \vec{e} möglichst parallel ausgerichtet sein. Der Messbereich der Polarwinkel sollte ebenfalls deutlich über die 0° -Richtung gehen. Der durch Nutation verursachte Winkeloffset kann bei der Datenbearbeitung nachträglich für jeden Azimutwinkel abgezogen werden.

3.1.2. Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY

Am Synchrotron BESSY wurde das Undulator-Strahlrohr U41-PGM genutzt. Der Energiebereich deckt 170-1700 eV ab. Von 7 festen Austrittsspalten wurde üblicherweise die Größe $40 \mu\text{m}$ gewählt. Dies führt zu einer Energieauflösung der Anregung von $E/\Delta E = 2000$ [102]. Die Strahlgröße (FWHM) am Probenort beträgt $40 \mu\text{m}$ horizontal und $20 \mu\text{m}$ vertikal.

Die Röntgenemissionsexperimente wurden in einer speziellen UHV-Kombinationsapparatur (ROSA) durchgeführt. Diese ist mit einem Scienta XES 300 Weichröntgenspektrometer (VG Scienta, Schweden) ausgestattet, der senkrecht zur einfallenden Strahlung und in der Polarisationssebene angebracht ist. Durch die spezielle, rotierbare Konstruktion kann aber auch jeder beliebige Winkel zur Polarisationssebene eingestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Apparatur findet sich in [103]. Die XE-Spektren wurden mit einem Winkel von 65° der Probenormalen zur einfallenden Strahlung gemessen.

Weiterhin verfügt die Apparatur über einen hemisphärischen Elektronenanalysator für XPS-Messungen, ein LEED-System, Gaseinlassventile und Verdampferzellen. Über Probenstrom und ein Channeltron sind Messungen von Röntgenabsorptionsspektren im TEY- und PEY-Modus möglich.

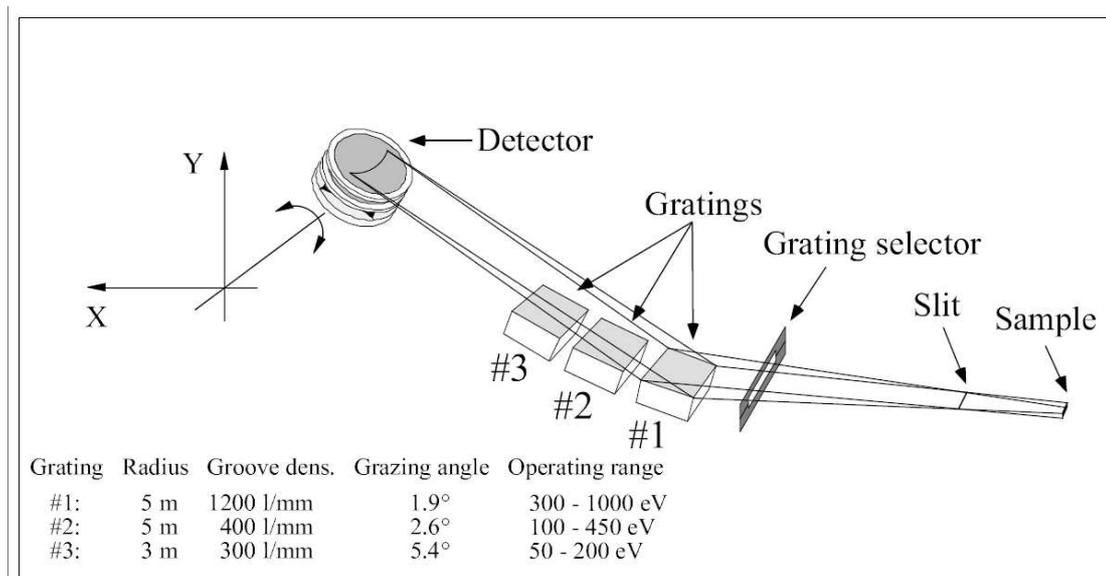


Abbildung 3.5.: Darstellung der Messgeometrie des XES 300 Spektrometers mit drei Gittern und einem beweglichen Detektor (aus [103]).

3.1.3. Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA

Das Weichröntgenstrahlrohr WERA des IFP am Synchrotron ANKA ist speziell für die Untersuchung von elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Festkörpern konzipiert. Materialien, die aufgrund stark korrelierter Elektronensysteme besondere Eigenschaften wie Supraleitung und Magnetismus aufweisen, Dünnschichtsysteme und Nanomaterialien stehen im Anwendungsfokus.

Das Synchrotron wird bei einer Strahlenergie von 2,5 GeV und einem Strahlstrom von ca. 180 mA (nach Injektion) betrieben. Ein Energiebereich der Strahlung von 100 bis 1500 eV mit einer demonstrierten Energieauflösung ($N\ 1s$ Kante von adsorbierten N_2) von $E/\Delta E = 10^4$ steht am Strahlrohr WERA zur Verfügung. Zum Zeitpunkt der Experimente war die Quelle ein 1,5 T Dipolablenkmagnet ($E_C = 6,235$ keV). Die weitere Strahlrohroptik ist in Abbildung 3.6 gezeigt und in [104] beschrieben.

Für die Monochromatisierung kann zwischen 3 sphärische Gittern mit 350, 700 und 1400 Linien/mm jeweils das optimale ausgewählt werden. Für die Optimierung von Energieauflösung und Photonenfluss können zudem Eingangs- und Ausgangsspalte in Grösse und Position variiert werden. Über eine weitere bewegliche Blende wurde zwischen linear- oder zirkularpolarisierter Strahlung gewählt sowie der lineare Polarisationsgrad eingestellt. Ein Erhöhen des linearen Polarisationsgrades führt hierbei zu einer Verringerung der Strahlungsintensität, die zur Messung zur Verfügung steht. Für die polarisationsabhängigen XAS-Untersuchungen wurde mit einem Polarisationsgrad von 97 % gearbeitet. Die PES-

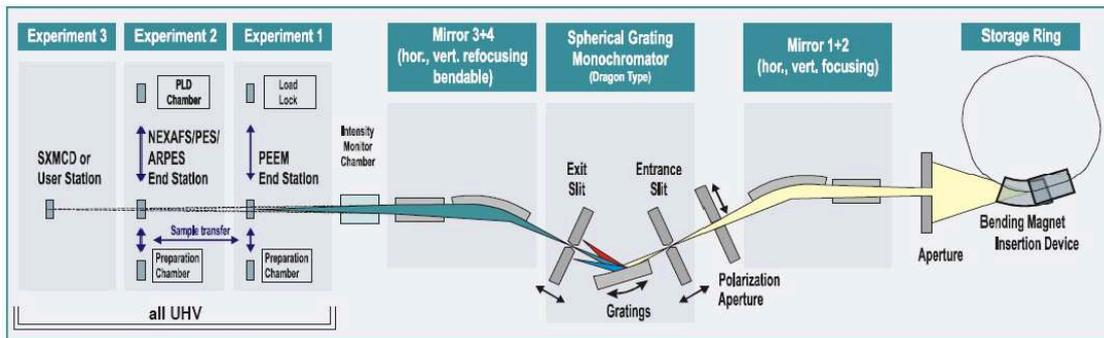


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau des Strahlrohrs WERA an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA aus [104].

Messungen wurden mit 88 % Polarisierung durchgeführt, um so eine höhere Intensität zu erhalten. Die Strahlgröße am Probenort der PEEM-Experimente wurde zu 0,4 mm horizontal und 0,1 mm vertikal bestimmt. Das Strahlrohr verfügt über eine automatisierte, piezogesteuerte Strahllagenkorrektur.

Die Proben können über den Manipulator in drei Raumrichtungen im Zehntelmillimeterbereich positioniert werden. Eine Probenrotation um die y -Achse ist ebenfalls möglich. Wie in Abbildung 3.7 gezeigt, führt eine Probenrotation zu einer veränderten Messgeometrie. Gleichzeitig mit der Einfallsrichtung der Strahlung zur Probenoberfläche ändert sich die Lage des Polarisationsvektors zur Probenoberfläche. So können bei normalem Einfall ($\theta = 0^\circ$) Messungen in so genannter paralleler Polarisierung und bei streifendem Einfall ($\theta = \pm 90^\circ$) in so genannter senkrechter Polarisierung durchgeführt werden.

Für die hauptsächlichsten Photoemissions-, Röntgenabsorptions- und PEEM (Photoemission Electron Microscope)-Experimente wurden 2 Kammern mit Basisdrücken von 10^{-11} mbar genutzt. Ein Scienta SES 2002 (VG Scienta, Schweden) hemisphärischer Elektronenanalysator mit einem MCP/CCD-Kamera-Detektionssystem ist in einem Winkel von 45° zur einfallenden Strahlung und in der Polarisierungsebene angebracht. Dieser Analysator hat eine fest eingestellte Vergrößerung von Faktor 5 für evtl. probenabbildende Messungen. Die höchste Energieauflösung mit der gearbeitet wurde war 60 meV im so genannten Transmissionsmodus des Analysators. Durch das spezielle Detektionssystem entspricht die angezeigte Zählrate nicht der tatsächlichen Zählstatistik. Es wurde für die Messungen ein Überhöhungsfaktor von ca. 30 festgestellt, jedoch keine genaue Kalibrierung vorgenommen.

Röntgenabsorptionsspektren können im TEY-, PEY- und PFY-Modus aufgezeichnet werden. Der Probenstrom wird mit einem empfindlichen Multimeter (Keithley 6514) registriert. Für die PEY-Spektren wurde ein Channeltron nach dem in Ref. [52] auf Seite 130 beschriebenen Prinzip genutzt. Der sogenannte I_0 -Strom wurde parallel zu jeder Messung durch den Probenstrom eines Goldnetzes (85 % Transmission) ebenfalls mit einem Keithley 6514 erfasst. Seit August 2006 steht zusätzlich eine *online*-Messung der Energie zur Verfügung. Dazu wird das TEY-Absorptionsspektrum eines seitlich in den Strahl gefahrenen NiO-Einkristalles ge-

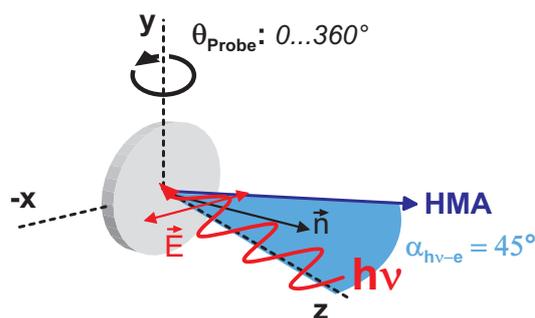


Abbildung 3.7.: Schematische Skizze der Versuchsanordnung in einem rechtshändigen Koordinatensystem. Die z-Achse entspricht im realen Aufbau der Einfallsrichtung der Synchrotronstrahlung. Die y-Achse liegt in Richtung des Manipulators. Um diese Achse ist eine 360°-Probenrotation möglich. Die Probennormale \vec{n} bewegt sich in der x-z-Ebene. Dabei entspricht $\theta = 0^\circ$ einer Probennormale entlang der z-Achse – normaler Einfall. Ein Winkel von $\theta = \pm 90^\circ$ bedeutet streifenden Einfall. Gleichzeitig mit der Änderung der Einfallsrichtung zur Probennormalen variiert die Richtung des Polarisationsvektors zur Probenoberfläche. $\alpha_{h\nu-e}$ definiert den Winkel zwischen einfallender Strahlung ($h\nu$), Probenposition und Analysator für XPS-Messungen (HMA).

messen. In den Messperioden davor wurde die Energiekalibrierung über XPS-Messungen an der Ag 3d_{5/2}-Linie und Fermi-Kante eines gereinigten Silbereinkristalles vorgenommen. Die Austrittsarbeit des Spektrometers wurde über zusätzliche Messungen in zweiter Beugungsordnung des Strahlrohrmonochromators ermittelt (gemäß Gleichungen 3.1 – 3.3). Als Referenzbindungsenergie dient der Wert 368,21 eV nach [14] für den Ag 3d_{5/2}-Peak aufgenommen mit monochromatisierter Al K_α-Strahlung. Das Strahlrohr wurde auf eine Photonenenergie von $h\nu = 550$ eV eingestellt.

$$h\nu = E_B + E_{kin,1} + \phi \quad (3.1)$$

$$2 \cdot h\nu = E_B + E_{kin,2} + \phi \quad (3.2)$$

$$\phi = E_{kin,2} - 2 \cdot E_{kin,1} - E_B \quad (3.3)$$

Die Präparation wurde in einer separaten Kammer durchgeführt. In dieser Kammer wurden zwei thermische Verdampfer für Mangan (WKC3 Knudsen-Zelle; tectra GmbH, Deutschland) und Eisen eingebaut. Über ein Feindosierventil konnte der Sauerstoffpartialdruck reguliert werden. Sauerstoff mit der Reinheit 4.8 (Messer Group GmbH, Deutschland) wurde zusätzlich über eine ℓN_2 -Kühlfalle von Wasser und weiteren Restkontaminationen befreit. Die Substrat- und Referenzkristalle konnten über eine Ar⁺-Sputterkanone gereinigt werden (AS10-C, vsw Scientific Instruments Ltd., England). Diese hat eine feste Ionenenergie von 500 eV. Weiterhin stand ein 4-Gitter-LEED System (SpectraLEED; Omicron NanoTechnology

GmbH, Deutschland) mit Kameraaufzeichnung zur Verfügung. Mit dem Probenmanipulator konnten Temperaturen von 50-800 K eingestellt werden. Die Winkel konnten relativ mit einer minimalen Schrittweite von $0,0075^\circ$ geändert werden.

Das PEEM (Focus GmbH, Deutschland) wurde für Röntgenabsorptionsmikroskopie genutzt. Der Winkel zwischen einfallender Strahlung und Probennormale ist dort auf 65° festgelegt.

3.2. Proben

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Präparationsschritte dokumentiert. Außerdem werden die vorgenommenen Charakterisierungen der verwendeten Einkristallsubstrate präsentiert und häufig verwendete physikalisch-chemische Größen der Substanzen aufgeführt.

3.2.1. Substratpräparation: Ag(001)

Die Silbereinkristallsubstrate mit der Oberflächenorientierung (001) wurden in zwei Varianten verwendet:

- Ag(001) (MaTeck GmbH, Deutschland): Reinheit 5N, Größe $10 \cdot 10 \cdot 1 \text{ mm}^3$, einseitige Politur mit einer Rauhtiefe $< 0,03 \mu\text{m}$ und einer Orientierungsgenauigkeit der (001)-Oberfläche $< 0,1^\circ$
- Ag(001) (TBL Kelpin GmbH, Deutschland): Reinheit 5N, runde Form, Durchmesser=10 mm, Dicke 1 mm, einseitige Politur mit einer Rauhtiefe $< 0,03 \mu\text{m}$ und einer Orientierungsgenauigkeit der (001)-Oberfläche $< 0,4^\circ$, zusätzlich Markierung der [010]-Richtung

Von den Einkristallen wurden REM-Aufnahmen und AFM-Messungen im Auslieferungszustand gemacht (siehe dazu auch PEEM-Messungen in Abschnitt 4.3). Die REM-Bilder wurden soweit nicht abweichend vermerkt im Sekundärelektronenkontrast aufgenommen.

Das sehr weiche Silbersubstrat weist bereits Bereiche mit kraterförmigen Gebilden, Partikel und Riefen auf (Abbildung 3.8). Die Aufnahme 3.9 mit höherer Vergrößerung und das dazugehörige Rückstreuelektronen-Bild 3.10 weisen auf einen alleinigen Topografie-Kontrast hin. Die hellen Partikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 30-60 nm. Die Riefen haben Breiten von bis zu 100 nm. AFM-Messungen über einen Bildausschnitt von $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ergaben Rauheitswerte RMS der Oberfläche von 5-10 nm (siehe Abbildung 3.11). Die Auswertung der Partikelhöhen in einem Bildausschnitt von $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ergab Werte von 30 bis 50 nm. Der Anteil der Partikel an der Gesamtfläche beträgt ca. 0,3 %. In XPS-Messungen waren als einzige Kontaminationen C 1s- und O 1s-Signale zu detektieren. Im Vergleich zu üblichen Halbleitersubstraten kann nicht von einer atomar glatten Oberfläche gesprochen werden.

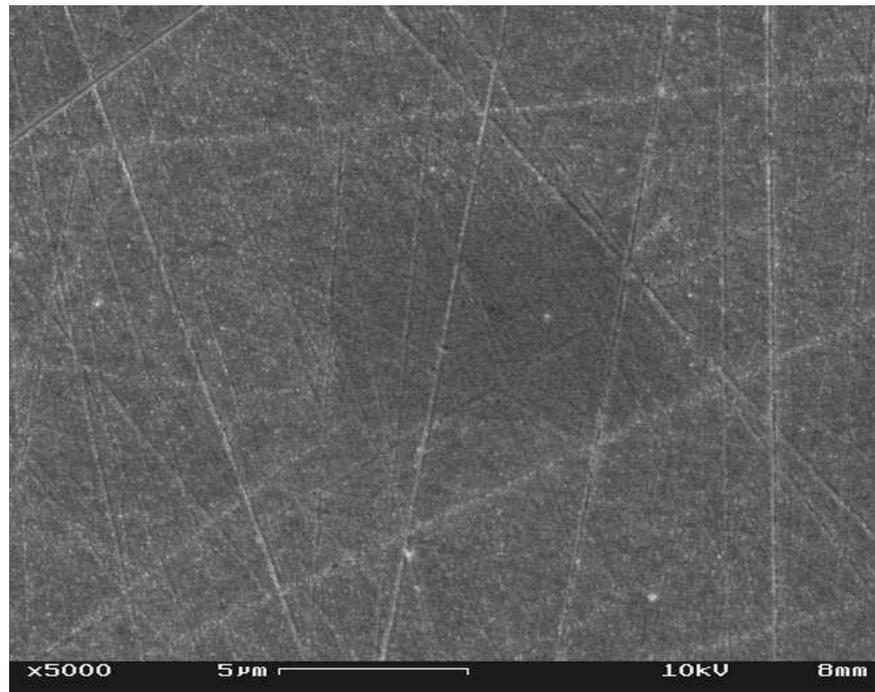


Abbildung 3.8.: Die REM-Aufnahme mit 5000facher Vergrößerung zeigt einen Bildausschnitt von $23,2 \mu\text{m} \times 17,5 \mu\text{m}$ einer $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche. Zu sehen sind starke Riefen, Krater, kleinere Partikel (siehe Detailaufnahme) und Agglomerate dieser kleineren Partikel.

Um die Kristalle für die epitaktische Oxidabscheidung zu präparieren, wurden sie in mehreren Sputter-/Heizzyklen gereinigt. Als Güteparameter gelten ein kontaminationsfreies XPS-Spektrum sowie LEED-Aufnahmen mit scharfen Beugungsreflexen und geringer Untergrundintensität (siehe Abbildung 3.12).

Dies wurde für die Kristalle im Auslieferungszustand erst nach mindestens 10 Zyklen erreicht. Die Zyklen bestanden aus:

1. Sputtern: Ar^+ -Ionen, 1 keV Energie, Winkel zur Probennormalen 50° , 30 min unter kontinuierlicher azimuthaler Rotation
2. Heizen (*Annealing*): 350°C , 30 min

Durch die experimentellen Gegebenheiten hängen die angegebenen Zeiten von Ionenstrom der Sputterquelle und Aufheiz- bzw. Abkühlraten des Manipulators ab (nicht genauer spezifiziert). Die Probenrotation während des Sputterprozesses soll die Ausbildung so genannter *Sputter cones* [10] verhindern. Im Laufe der Arbeit wurde die verwendete Kristallpräparation verändert. Besonders zum Abtragen aufgedampfter Schichten wurde die Sputterenergie der

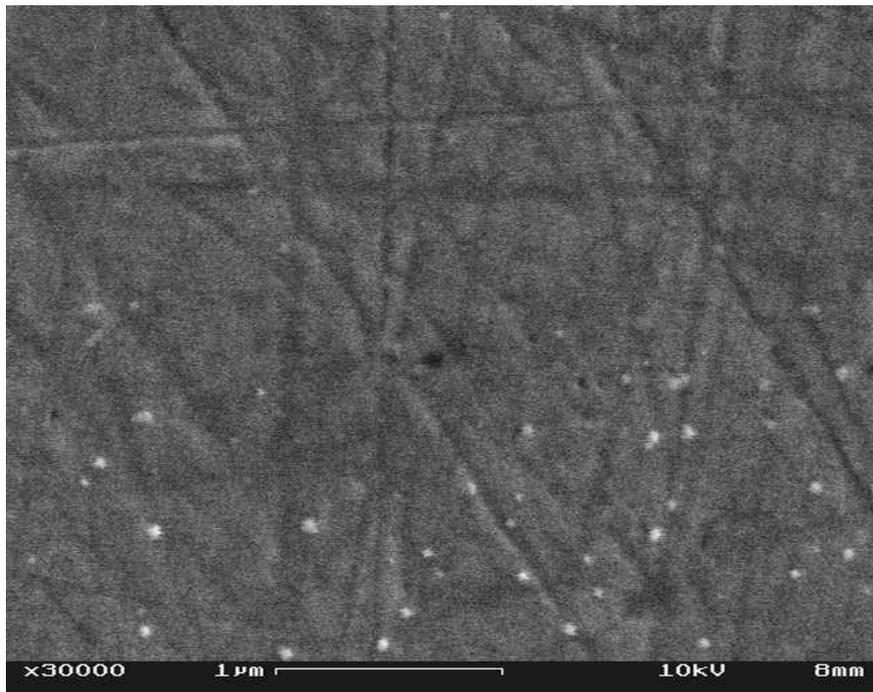


Abbildung 3.9.: Die REM-Aufnahme mit 30000facher Vergrößerung zeigt einen Bildausschnitt von $3,9 \mu\text{m} \times 2,9 \mu\text{m}$ einer Ag(001)-Oberfläche. Zu sehen sind starke Riefen, Krater, kleinere Partikel. Die lateralen Abmessungen sind in Einklang mit AFM-Messungen (siehe Text).

ersten Zyklen auf 5 keV erhöht und für die letzten Zyklen auf 500 eV reduziert. Die Ausheiltemperatur wurde auf $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Insgesamt wurde beobachtet, dass bereits präparierte Kristalle in Folgeexperimenten weniger Zyklen benötigten, um gute kristalline Qualität zu erreichen. Die Präparationszyklen schon beschichteter Ag(001)-Substrate bestanden schliesslich aus folgenden Zyklen:

1. Sputtern: Ar^+ -Ionen, 5 keV Energie, Winkel zur Probennormalen 50° , 30 min unter kontinuierlicher azimuthaler Rotation
2. Kontrolle der Oberfläche mit XPS auf Mangan- bzw. Sauerstoffanteile
nach vollständigem Abtragen der MnO-Schicht:
3. Sputtern: Ar^+ -Ionen, 500 eV Energie, Winkel zur Probennormale 50° , 30 min unter kontinuierlicher azimuthaler Rotation
4. Heizen (*Annealing*): $550 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min

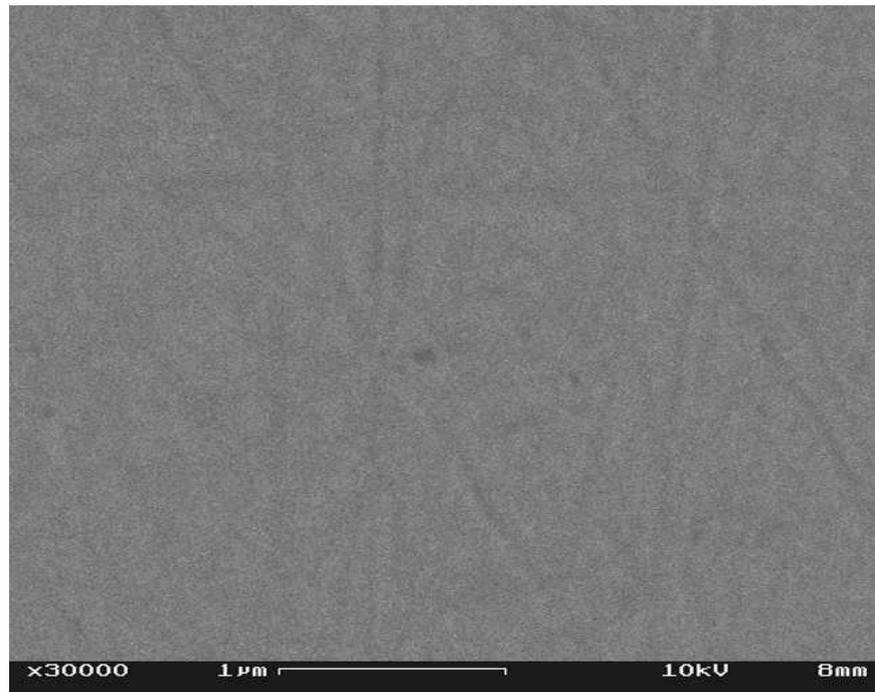


Abbildung 3.10.: Der gleiche Bildausschnitt wie Abbildung 3.9 gemessen im Rückstreuelektronen-Kontrast. Rückstreuelektronen-Aufnahmen sind empfindlich auf Materialkontrast. Die Aufnahme zeigt, dass es sich bei den Partikeln um Silber handelt.

In Abbildung 3.13 ist die REM-Aufnahme eines mehrfach präparierten Ag(001)-Einkristall zu sehen.

3.2.2. Substratpräparation: NiO(001)

Die folgenden Nickeloxid-Einkristalle (TBL Kelpin GmbH, Deutschland) wurden für die Untersuchungen verwendet:

- Größe $10 \cdot 10 \cdot 1 \text{ mm}^3$, einseitige Politur mit einer Rauhtiefe $< 0,03 \text{ µm}$ und einer Orientierungsgenauigkeit der (001)-Oberfläche $< 0,4^\circ$.

Diese wurden einerseits für Referenzmessungen (XPS, XES, XAS) andererseits als Substrat für die Untersuchung von Grenzflächenreaktionen (siehe 3.2.5) verwendet.

Die Oberfläche der unbehandelten Einkristalle war durch kohlenstoffhaltige Verbindungen verunreinigt. Als Reinigungsprozedur im Vakuum wurden Sputter/Heiz-Zyklen angewendet. Anschliessend erfolgte eine Untersuchung der Oberfläche mit winkelabhängigen XPS-Messungen, um zu untersuchen ob ein präferenzielles Sputtern der Oberfläche aufgetreten ist.

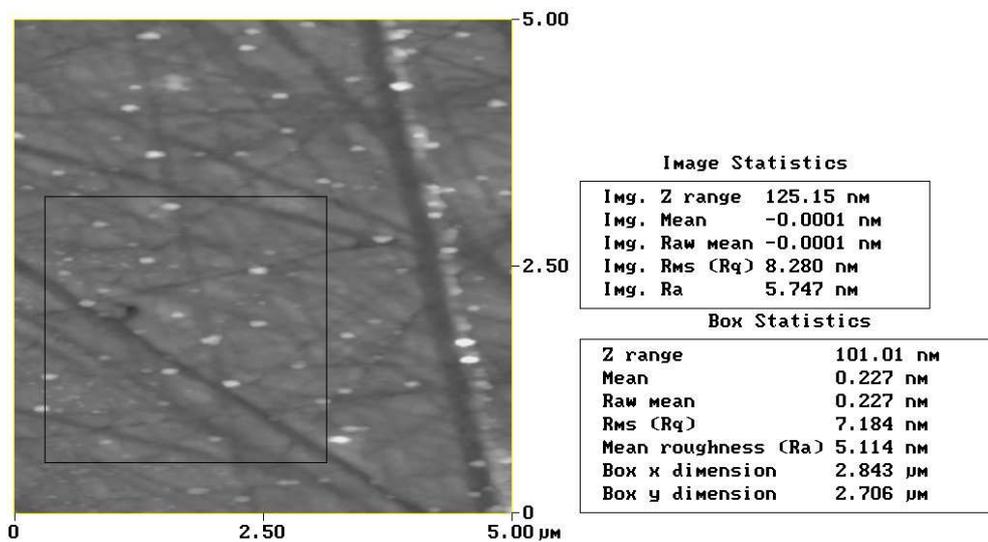


Abbildung 3.11.: Die AFM-Messung zeigt einen Bildausschnitt von 5 µm x 5 µm einer Ag(001)-Oberfläche. Die Messung erfolgte im *tapping mode* mit einer Scanrate von 1,08 Hz. Vor der Darstellung und Auswertung der Rauigkeit wurde die Aufnahme mit einem *plane fit* bearbeitet. Die Rauigkeit über den gesamten Bildausschnitt und einem Teilbereich sind vergleichend gezeigt.

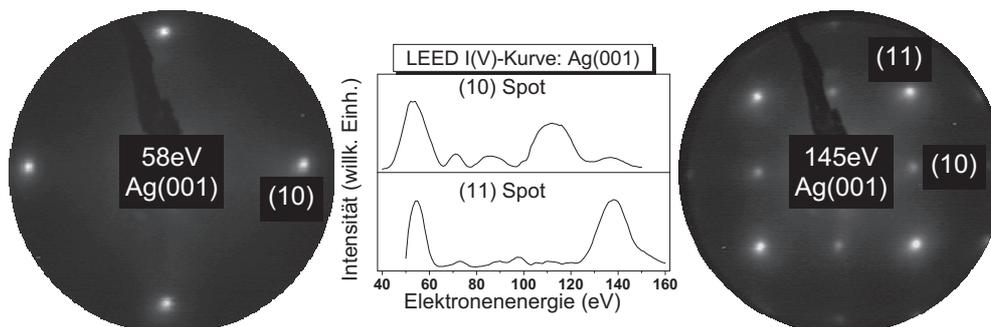


Abbildung 3.12.: LEED-Aufnahmen und I(V)-Kurven einer fertig präparierten Ag(001)-Oberfläche. Die LEED-Bilder bei 58 eV und 145 eV zeigen scharfe Beugungsreflexe und eine geringe Untergrundintensität – Merkmale einer Oberfläche mit großen Domänen kristalliner Ordnung. Während bei 58 eV nur vier äquivalente (10)-Reflexe zu sehen sind, werden bei 145 eV auch (11)-Spots auf dem Schirm detektiert. Die I(V)-Kurve zeigt den Intensitätsverlauf der Reflexe bei variierender Elektronenenergie. Sie entspricht bereits veröffentlichten Daten von Ag(001)-Oberflächen [105]. Man beachte, dass hier die Kristallachsenbezeichnung auf der primitiven Oberflächeneinheit beruht (vgl. dazu Abbildung 3.24 in Abschnitt 3.3.3).

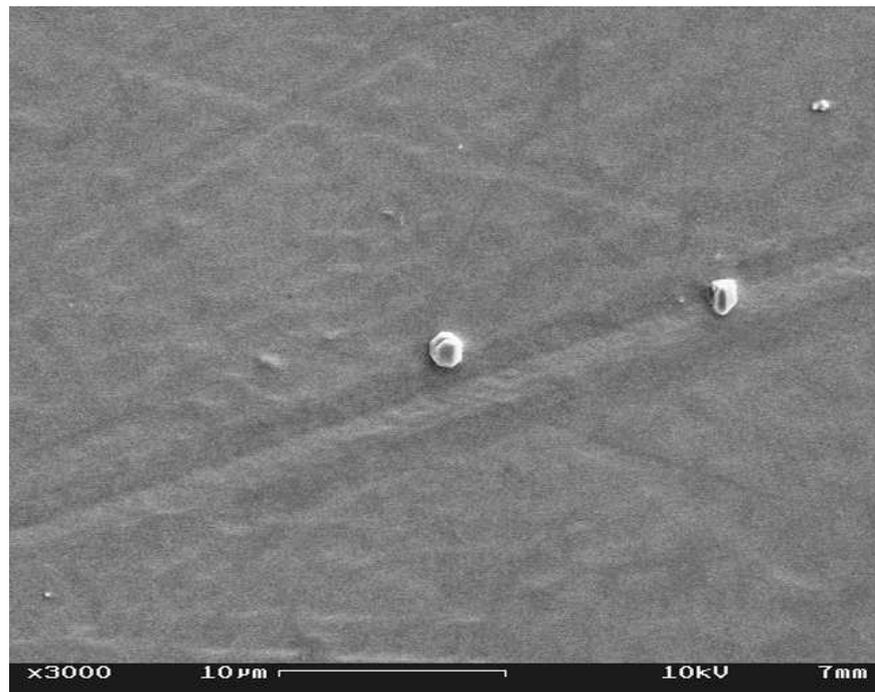


Abbildung 3.13.: Die REM-Aufnahme zeigt eine durch Sputter-/Heizzyklen präparierte Ag(001)-Oberfläche. Die Präparation hat eine deutliche Verringerung der Partikelzahl bewirkt. Die verbleibenden Partikel sind größer und weisen den Habitus der *fcc*-Kristallstruktur auf während der Anteil an der Gesamtfläche nahezu unverändert ist.

Im Gegensatz zu MnO (siehe 3.2.3) zeigt NiO eine ausgeprägte Tendenz zum präferenziellen Sputtern. Daher war im Anschluss eine Reoxidation des Substrates in einer Sauerstoffatmosphäre nötig:

1. Ar^+ -Sputtern, Ionenenergie 1 keV, Winkel zur Probennormalen 55° , ständige azimutale Rotation, 30 min
2. Heizen, $650^\circ C$, 1 h
3. $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $350^\circ C$, 1 h

Die Oberfläche eines präparierten NiO-Einkristalls wurde mit REM untersucht. Auffälligstes Merkmal sind annähernd quadratische Krater auf der NiO(001)-Oberfläche, die in der gezeigten Aufnahme 0,4 % der Gesamtfläche ausmachen. Die durch die Politur verursachten Riefen sind vergleichsweise wenig zu erkennen (vgl. Abbildung 3.8). Eine weitere Inhomogenität der Oberfläche stellen Austrittsarbeitskontraste (dunkle Bereiche) dar, deren Anteil ebenfalls unter 1 % liegt.

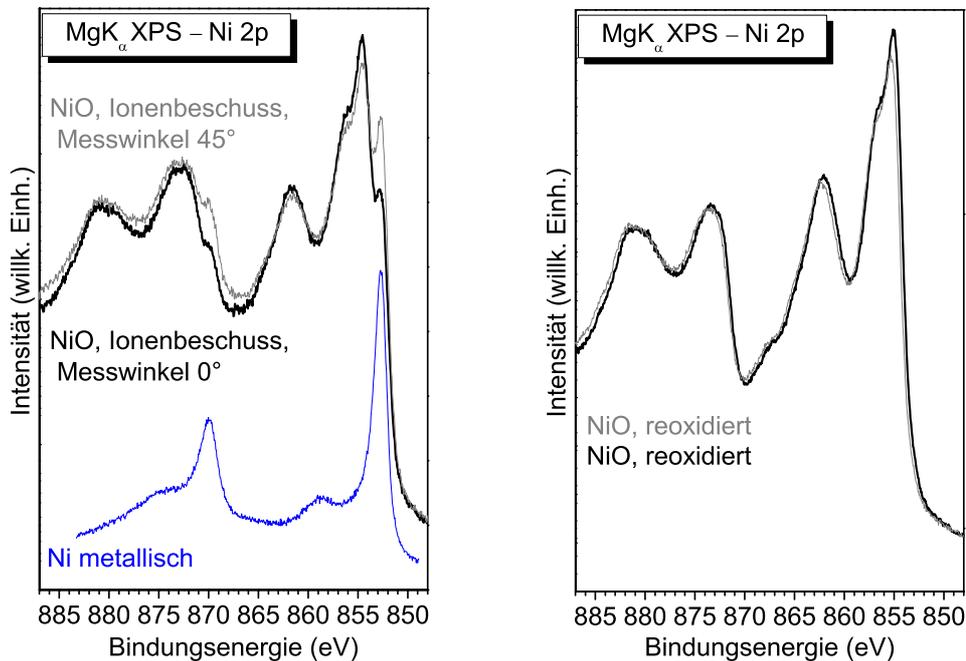


Abbildung 3.14.: *links*: NiO(001)-Oberfläche durch Ionenbeschuss gereinigt und thermisch behandelt. Das preferentielle Sputtern führt zu einer Reduktion der Oxidoberfläche, die schon bei einem Aufnahmewinkel von 0° zur Probennormalen (*schwarze* Kurve) sichtbar ist. Die Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Messung wird durch Detektion in streifender Geometrie erhöht. Bei Verkipfung der Probe um 45° zum Analysator (*graue* Kurve) wird das Ausmaß der oberflächlichen Reduktion daher stärker deutlich. Der Anteil der metallischen Komponente am Gesamtspektrum nimmt zu. Zum Vergleich ist das XPS-Spektrum von metallischen Nickel in der *blauen* Kurve gezeigt. *rechts*: Reoxidation und thermische Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre beseitigt die metallischen Anteile an der NiO(001)-Oberfläche wieder. Sowohl bei normaler Emission (*schwarze* Kurve) als auch in verkippter Messgeometrie (*graue* Kurve) sind keine reduzierten Nickelspezies erkennbar.

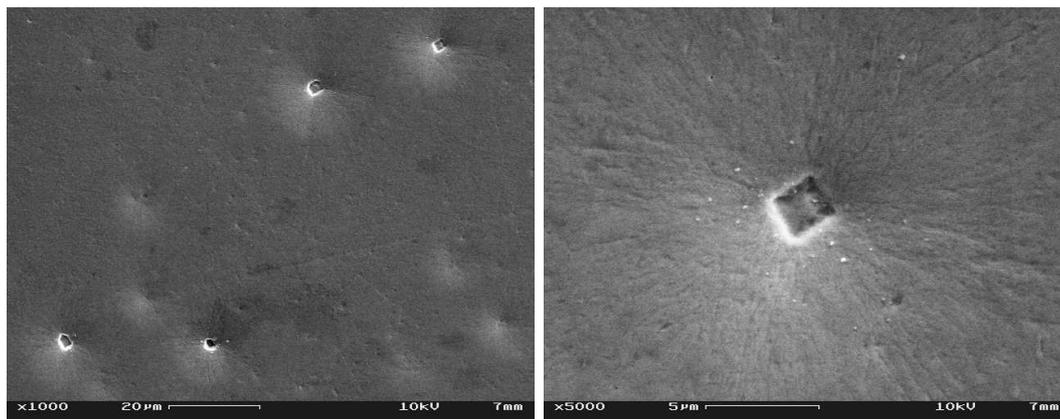


Abbildung 3.15.: Die REM-Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung (*links*) zeigt einen Bildausschnitt von $117,1 \mu\text{m} \times 88,0 \mu\text{m}$ einer präparierten NiO(001)-Oberfläche. Zu sehen sind weite Bereiche an rauer Oberfläche mit Austrittsarbeitskontrasten (dunkle Bereiche). Die Riefen durch die Politur sind weniger ausgeprägt als bei der vergleichsweise weicheren Ag(001)-Oberfläche (vgl. Abbildung 3.8). Auffällig sind Krater, die im Inneren annähernd quadratisch ausgebildet sind und Ansammlungen von kleineren Partikeln aufweisen. Die einzelnen Quader haben die gleiche Orientierung auf der Oberfläche. Sie spiegeln die kubische Kristallsymmetrie wider.

Die REM-Aufnahme mit 5000facher Vergrößerung (*rechts*) zeigt einen Bildausschnitt von $23,2 \mu\text{m} \times 17,5 \mu\text{m}$. Zu sehen ist eine Detailaufnahme eines Kraters auf der präparierten NiO(001)-Oberfläche. Die Kantenlänge der annähernd quadratischen Krater beträgt $2 \mu\text{m}$. Kleinere Partikel verteilen sich um und im Krater.

3.2.3. Substratpräparation: MnO(001)

Die folgenden Manganmonoxid-Einkristalle (TBL Kelpin GmbH, Deutschland) wurden für die Untersuchungen eingesetzt:

- Größe $7 \cdot 7 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$, einseitige Politur mit einer Rauhtiefe $< 0,03 \mu\text{m}$ und einer Orientierungsgenauigkeit der (001)-Oberfläche $< 0,4^\circ$.

Diese wurden einerseits für Referenzmessungen (XPS, XES, XAS) andererseits als Substrat für die Untersuchung von Grenzflächenreaktionen (siehe 3.2.5) verwendet. Die gelieferten Kristalle wurden mittels REM untersucht. In Abbildungen 3.16 und 3.17 sind typische Formationen auf der Oberfläche zu sehen.

Die Oberfläche von Manganmonoxid reagiert leicht zu Mn_2O_3 und Hydroxiden, siehe dazu Tabelle A.7. Als weitere Kontamination findet man kohlenstoffhaltige Verbindungen. Als Reinigungsprozedur im Vakuum wurden folgende Sputter/Heiz-Zyklen angewendet:

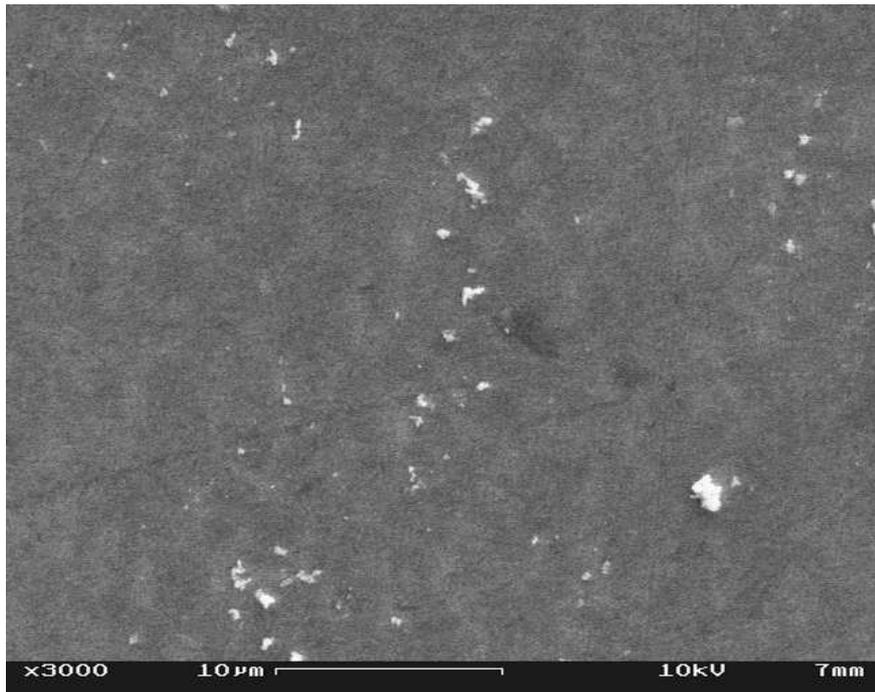


Abbildung 3.16.: Die REM-Aufnahme mit 3000facher Vergrößerung zeigt einen Bildausschnitt von $38,9 \mu\text{m} \times 29,3 \mu\text{m}$ einer $\text{MnO}(001)$ -Oberfläche. Zu sehen sind Riefen, kleine Krater und Kristallite. Die Riefen sind weniger ausgeprägt als bei der bereits gezeigten $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche (vgl. Abbildung 3.8). Die Kristallite bedecken einen Anteil von 0,7 % der gezeigten Gesamtfläche.

1. Ar^+ -Sputtern, Ionenenergie 1 keV, Winkel zur Probennormal 55° , ständige azimutale Rotation, 30 min
2. Heizen, 650°C , 1 h

Anschließend erfolgte eine Untersuchung der Oberfläche mit winkelabhängigen XPS-Messungen, um auszuschließen dass ein präferenzielles Sputtern der Oberfläche aufgetreten ist. Oxid-Materialien haben bekanntermaßen unterschiedliche Tendenzen beim Sputtern reduziert zu werden, da die Abtragsrate elementabhängig ist [10]. In der Literatur finden sich weitere Reinigungsprozeduren, die teilweise auf Sputtern ganz verzichten [106] oder bei noch höheren Temperaturen heizen [75,90], für die bereits Rekonstruktionen vorausgesagt werden. Die verwendete Präparationsmethode ergab Manganoxid-Oberflächen ohne Kohlenstoffkontaminationen. Präferenzielles Sputtern wurde im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit nicht beobachtet.

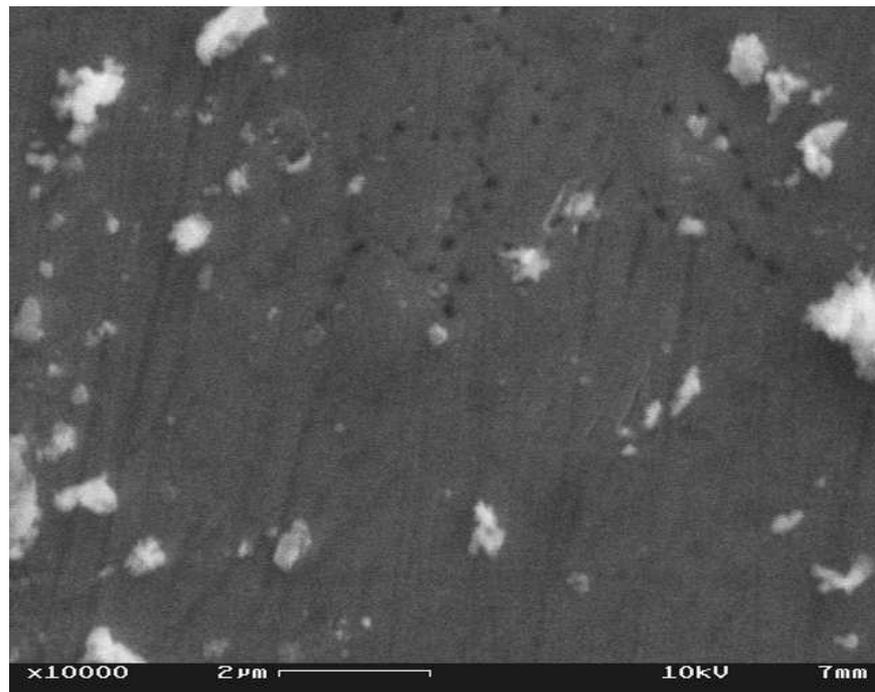


Abbildung 3.17.: Die REM-Aufnahme mit 10000facher Vergrößerung zeigt einen Bildausschnitt von $11,6 \mu\text{m} \times 8,8 \mu\text{m}$ einer $\text{MnO}(001)$ -Oberfläche. Zu sehen sind Riefen, Krater und Kristallite. Die Aufnahme wurde in einem Bereich mit höherer Kristallitbedeckung (5 %) gemacht.

3.2.4. Präparation ultradünner Schichten: MnO auf $\text{Ag}(001)$

Epitaktische Schichten von MnO auf der $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche wurden in einem Dickenbereich von 0,2 bis 4 nm hergestellt. Die Präparation erfolgte jeweils in Schichtserien, so dass die Schichtdicke nach den Messungen sukzessive durch Aufdampfen neuer Lagen erhöht wurde. Das eingesetzte Mangan hatte eine Reinheit von 4N (unregelmässige Manganstücke 99,99%; MaTecK GmbH, Deutschland). Sauerstoff mit der Reinheit 4.8 (Messer Group GmbH, Deutschland) wurde zusätzlich über eine ℓN_2 -Kühlfalle von Wasser und weiteren Restkontaminationen befreit.

Vor Beginn einer Schichtserie wurde die Knudsenzelle für die Verdampfung von Mangan allmählich aufgeheizt, bis eine stabile Aufdampfprate am Probenort erreicht wurde. Dies wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes (XTM/2, INFICON GmbH, Deutschland) überprüft. Die verwendete Knudsenzelle verfügt über eine effektive Wasserkühlung, so dass die Wärmeabstrahlung der Zelle in die Kammer minimiert wird. Zum Heizen der Knudsenzelle wurde ein geregeltes Netzteil (HP 6033A, Hewlett Packard) eingesetzt, das im Konstantstrom-Modus betrieben wurde. Um eine Aufdampfprate von $1,0 \text{ \AA}/\text{min}$ zu erreichen, war typischerweise ein

Heizstrom von 2,4 A bei einer Spannung von 12,5 V nötig. Dies heizte die Verdampferzelle auf eine Temperatur von 750 °C. Diese Parameter sind allerdings abhängig vom jeweiligen experimentellen Aufbau. Eine Änderung des Abstandes zwischen Zelle und Probe erfordert eine Anpassung der Werte. Bedingt durch die Alterung der Wolframdraht-Heizwendel mussten die Spannung und der Strom regelmäßig überprüft werden, um die gleiche Heizleistung zu gewährleisten.

Vor der Schichtabscheidung wurden die Silbereinkristallsubstrate wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben präpariert und charakterisiert. Danach wurde der Substratkristall auf die gewünschte Temperatur geheizt und vor der noch verschlossenen Knudsenzelle positioniert. Dann wurde ein Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar über ein Feindosierventil eingestellt und zum Schluss die Blende der Verdampferzelle geöffnet. Die Aufdampftrate für Mangan betrug dabei $1,0 \text{ \AA}/\text{min}$. Nach Erreichen der nominellen Schichtdicke wurde die Blende und annähernd gleichzeitig das Sauerstoffdosierventil geschlossen. Die Substrattemperatur wurde bei 475 K während des Aufdampfens und für eine anschließende Temperphase (mind. 2 h oder länger) konstant gehalten.

Je nach verwendeter Apparatur (XPD-Anlage: Kapitel 3.1.1, WERA: Kapitel 3.1.3, ROSA: Kapitel 3.1.2) waren die Temperaturrampen unterschiedlich. Während bei allen Manipulatoren die Heiztemperaturen schnell und nach einer maximalen Äquilibrierungszeit von 30 min erreicht werden konnten, waren die Abkühlzeiten auf Raumtemperatur deutlich unterschiedlich. Besonders die thermische Trägheit und die fehlende Gegenkühlungsmöglichkeit an der XPD-Anlage erforderten mehrstündige Abkühlphasen.

Relaxierte Manganoxidschichten wurden durch längeres Heizen bei Temperaturen über 600 K hergestellt [107, 108]. An der Endstation WERA war die maximal erreichbare Temperatur 770 K. Diese Temperatur wurde für mind. 24 h gehalten. Die XPD-Apparatur bietet die Möglichkeit einer schnelleren Relaxation bei 950 K, so dass üblicherweise über Nacht für 12 h geheizt wurde.

3.2.5. Präparation der Grenzflächen Ni/MnO(001) und Mn/NiO(001), sowie Fe/MnO

Für die Untersuchung der Grenzflächenreaktionen in den beiden komplementären Systemen Ni/MnO und Mn/NiO wurden Metallfilme sukzessive auf die präparierten Einkristallsubstrate aufgedampft. Die Vorbehandlung und Charakterisierung der Substrate ist in Kapitel 3.2.3 und 3.2.2 beschrieben. Die Untersuchung der Grenzflächenreaktion Fe/MnO erfolgte an Eisenschichten auf dünnen Manganoxidschichten. Die Metallfilme wurden mittels MBE aus resistiv geheizten Effusionszellen mit pBN-Tiegeln aufgedampft (siehe auch Kapitel 3.2.4). Die Zellen sind mit einer Wasserkühlung ausgestattet, um die Wärmeabstrahlung in die Kammer zu minimieren. Das Kühlwasser wurde über einen Wärmetauscherkreislauf auf einer Temperatur von 10 °C gehalten. Das Aufdampfen aus den Effusionszellen kann mit einer separat eingebauten, rotierbaren Blende unterbrochen werden, wie in Abbildung 3.18 gezeigt.

Die Aufdampftrate wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes (INFICON GmbH, Deutschland) am Probenort vor jeder Präparation ermittelt (siehe Tabelle 3.2) und betrug für Mangan $1 \text{ \AA}/\text{min}$ sowie für Nickel und Eisen $0,3 \text{ \AA}/\text{min}$. Die Bestimmung derart niedriger Aufdampfraten



Abbildung 3.18.: Clusterflansch mit drei Effusionszellen: Die Verdampferzellen verfügen über einen wassergekühlten Außenmantel. Über elektrische Durchführungen werden die Wolfram-Heizwendel und die Thermoelementleitungen vom Typ S angeschlossen. Die rotierbare Blende erlaubt wahlweise das Aufdampfen aus einer Zelle oder zwei Zellen gleichzeitig.

erfordert lange Messzeiten. Die Betriebsparameter müssen stabil sein, um einen konstanten Materialfluss zu gewährleisten. Die absolute Schichtdicke kann mit der verwendeten Messeinrichtung mit einer Genauigkeit von $0,2 \text{ \AA}$ abgelesen werden (unter Verwendung eines sog. *tooling factors* von 500 %). Bei einer Bedampfungszeit von 30 min beträgt der mögliche Fehler der ermittelten Aufdampfrate von $0,3 \text{ \AA}/\text{min}$ somit 2,3 %. Die Schichtdicke wurde mittels XPS-Messungen nach dem *closed layer*-Modell überprüft. Mangan, Nickel und Eisen (Ma-Teck GmbH, Deutschland) waren in der Reinheit 99,99+ % erhältlich. Die Manganstücke

	Dichte ρ (g/cm ³)	Z
Eisen	7,860	0,349
Mangan	7,200	0,377
Nickel	8,910	0,331

Tabelle 3.2.: Zur Ermittlung der Aufdampftrate mittels Schwingquarz verwendeten Parameter: Dichte ρ und relative akustische Impedanz Z.

weisen eine deutlich sichtbare Oxidschicht auf, zudem ist nach der Herstellung von Manganoxidschichten (siehe 3.2.4) eine weitere Oxidbildung zu beobachten. Im Vakuum auf gereinigter Silberfolie aufgedampfte Mangansichten weisen dennoch keine im XPS nachweisbaren Sauerstoff-Peaks auf. Die Schichten wurden bei einem Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar ohne Kohlenstoffkontaminationen hergestellt. Für die erwähnte Aufdampftrate von Mangan wurde dieser spezielle Effusionszellentyp mit einer Leistung von ca. 33 W betrieben. Schwieriger ist die Herstellung von Eisen- und Nickelschichten mittels thermischer Verdampfung. Durch den geringeren Dampfdruck mussten die Verdampferzellen mit einer Leistung von ca. 140 W betrieben werden. Die hohe Temperatur macht lange Ausgaszeiten notwendig (unterhalb einer merklichen Aufdampftrate), um schliesslich Sauerstoff-kontaminationsfreie Schichten zu bekommen. Der Kammerdruck betrug im optimalen Fall $9 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Vergleich der nötigen Temperaturen, um Sättigungsdampfdrücke von 10^{-11} mbar zu erreichen [109]:

- Mangan: 695 °C
- Eisen: 967 °C
- Nickel: 1030 °C

3.3. Simulation und Datenauswertung

Es folgt eine detaillierte Besprechung der eingesetzten Simulationssoftware *TT-Multiplet* sowie eine Dokumentation der vorgenommenen Spektrenauswertung mit *Unifit* [110, 111]. Ein weiterer Paragraph beschäftigt sich mit der Prozessierung der XPD-Daten.

3.3.1. Simulation der XA-Spektren

Die Simulationen der Mn $L_{2,3}$ Spektren wurden mit dem Programmpaket TT-MULTIPLLET durchgeführt [53, 54, 55]. Die Berechnungen basieren auf einer vollständigen atomaren Multiplettkalkulation. Im Falle der Übergangsmetalloxide wird eine intermediäre Spin-Bahn-Wechselwirkung angenommen (alternativ zu LS- oder jj-Kopplung). Im Anschluss daran wird die Aufspaltung durch ein zusätzliches Kristallfeld durch die Sauerstoffliganden berechnet. Die Röntgenabsorptionsspektren ergeben sich aus der Übergangsmatrix zwischen einer

$2p^63d^5$ Grundzustandskonfiguration und einem $2p^53d^6$ Endzustand eines Mn^{2+} -Ions. Prinzipiell ist bei solchen Systemen die Möglichkeit eines Ladungsübertrages (charge-transfer, CT) zu berücksichtigen. Formal heisst dies, dass das Bild von rein ionischen Wechselwirkungen aufgegeben wird und die Bindung kovalenten Charakter erhält. Es findet ein teilweiser Transfer von Ladungsdichte vom Ligand auf das Zentralatom statt. Dies kann in einem Kristallfeld mit O_h Symmetrie wahlweise über Orbitale mit e_g - oder t_{2g} -Symmetrie, d. h. σ - oder π -Charakter, stattfinden. Im Rahmen des TT-MULTIPLYET Programms werden CT-Beiträge mit der so genannten Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI) eingebracht. Es werden separat Übergänge berechnet und mit einem weiteren Anpassparameter prozentual gewichtet. Die Gleichungen 3.4 und 3.5 zeigen den Übergang in unbesetzte d-Zustände in Anwesenheit eines Ligandenfeldes L und den Grenzfall, in dem die Liganden bereits ein Elektron auf das Zentralatom übertragen haben (\underline{L}).

$$2p^63d^5L \rightarrow 2p^53d^6L \quad (3.4)$$

$$2p^63d^6\underline{L} \rightarrow 2p^53d^7\underline{L} \quad (3.5)$$

Bei der Berechnung der XA-Spektren von ultradünnen Manganoxidschichten wurde dieser Aspekt vernachlässigt, da bereits für den Referenzkristall eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ohne CT-Beiträge erreicht wurde. Der Fokus dieser Berechnungsserie lag auf dem Einfluss von Kristallfeldverzerrungen auf die Absorptionsspektren. Die erhaltenen Linienspektren wurden nachträglich mit Lorentz- und Gausskurvenanteilen gefaltet. Die Mn L_3 Kante wurde mit einem 0,1 eV, die Mn L_2 -Kante mit einem 0,3 eV Lorentzanteil verbreitert. Dies ist mit der unterschiedlichen Lebensdauer der jeweiligen Endzustände begründet [112]. Das Gesamtspektrum wurde mit einem Gaussanteil von 0,15 eV für die experimentelle Streuung verbreitert. Für die Simulation des Manganoxideinkristallspektrums wurde ein oktaedrisches Kristallfeld mit einem Kristallfeldparameter $10D_q=0,85$ eV angenommen. Die Simulation der Dünnschichtspektren wurde unter Annahme einer tetragonalen Verzerrung mit zusätzlichen Parametern durchgeführt [113]. Die Kristallfeldparameter wurden dabei von 0,80 bis 0,90 eV in Schritten von 0,05 eV für $10D_q$, von 0 bis 110 meV in Schritten von 5 meV für D_s und von 0 bis 5 meV in Schritten von 1 meV für D_t variiert. Es ergab sich ein Satz von 414 Einzelsimulationen. Um winkelabhängige Absorptionsspektren zu simulieren, wurden über die Symmetrie des Dipoloperators im tetraedrischen Ligandenfeld je ein Spektrum mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung, d. h. elektrischer Feldvektor parallel zur Oberflächennormale, und ein Spektrum mit normalem Einfall, also elektrischem Feldvektor parallel zur Oberfläche, berechnet. Aus diesen Grenzfällen lassen sich Spektren beliebiger Einfallswinkel konstruieren, indem eine geometrisch gewichtete Summation durchgeführt wird:

$$I_\theta = I_\perp \cdot \cos^2 \theta + I_\parallel \cdot \sin^2 \theta \quad (3.6)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Programm die Spektrenintensität mit ihrer Multiplizität gewichtet. Somit muss z. B. das Einzelspektrum für parallelen Einfall bei D_{4h} -Symmetrie

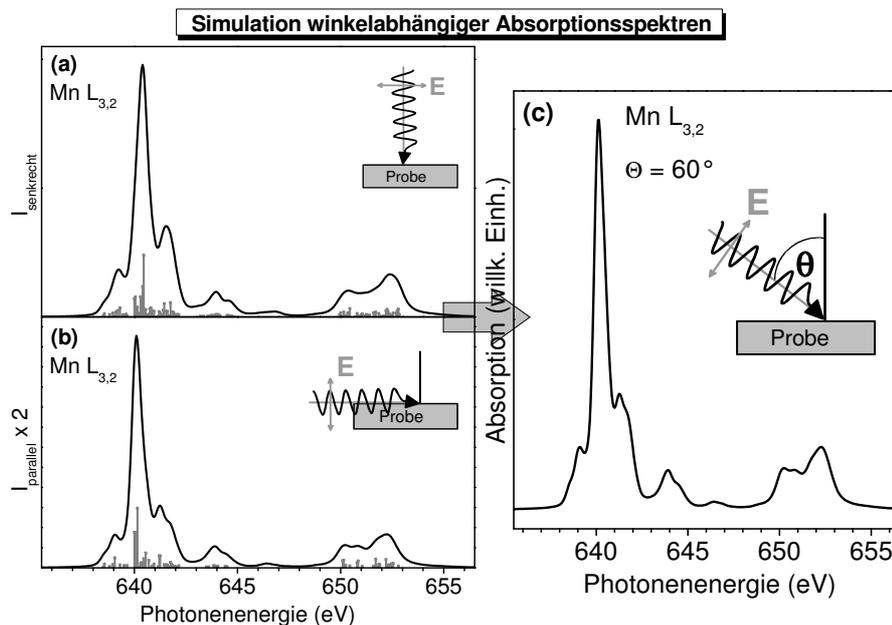


Abbildung 3.19.: Simulation winklabhängiger Absorptionsspektren am Beispiel 60° Einfall zur Probennormalen. *links oben*: Das Linienspektrum für senkrechten Einfall der Strahlung auf die Probe wird mit Lorentz- und Gaussanteilen gefaltet. *links unten*: Das Linienspektrum für Einfall parallel zur Oberfläche ist zusätzlich gewichtet mit der Multiplizität in D_{4h} -Symmetrie. Beide Spektren werden für einen bestimmten Einfallswinkel nach Gleichung 3.6 geometrische gewichtet und addiert.

mit zwei multipliziert werden. In Abbildung 3.19 ist die Vorgehensweise der winklabhängigen Spektrens simulation nochmals verdeutlicht.

3.3.2. Datenauswertung XPS und XAS

Behandlung der XP-Spektren

Die XP-Spektren wurden mit der Auswerte-Software UNIFIT 2006 bearbeitet [110, 111, 114]. Im Falle der XPS-Messungen mit nicht-monochromatisierten Labor-Röntgenquellen sind in den Spektren die Satelliten von $K_{\alpha 3}$, $K_{\alpha 4}$, $K_{\alpha 5}$, $K_{\alpha 6}$ und K_{β} -Strahlungsanteilen abgezogen. Als Untergrundfunktion wurde ein Shirley-Untergrund gewählt [115]. Die Spektrenanpassungen wurden mit einer Faltungsprozedur von Lorentz- und Gauss-Anteilen vorgenommen.

Behandlung der XA-Spektren

Die TEY-Röntgenabsorptionsspektren wurden mit Hilfe der Software ORIGIN 7G bearbeitet. Nötige Bearbeitungsschritte sind:

1. Anpassung der Energieachse (*offset*-Korrektur) durch Referenzmessungen
2. Abzug des gemessenen Dunkelstroms (gemittelt über 10 Messpunkte)
3. I_0 -Korrektur durch parallele Messung des Probenstroms eines Goldnetzes
4. Normierung auf eine Kantensprunghöhe von 1

Diese Bearbeitungsschritte werden in der Monografie von J. Stöhr detailliert beschrieben [52]. Ein wenig beschriebenes Verfahren zur Sättigungskorrektur wurde für die Spektren von Manganmonoxid-Einkristallen verwendet [116, 117, 118]. In Systemen mit hoher Absorberdichte und verhältnismäßig großen Absorptionsquerschnitten tritt das Phänomen der Sättigung ein, was zu einer Verzerrung des Spektrums führt. Die relative Intensität im Bereich starker Resonanzstellen wird geringer als an Stellen mit schwachen Resonanzstellen. Dieses Phänomen findet man vor allem in PFY-XAS-Spektren von $L_{3,2}$ -Kanten der Übergangsmetalloxyde oder $M_{5,4}$ -Kanten von Seltenerdverbindungen [119]. Aber auch bei TEY- bzw. PEY-Detektion kann die freie Weglänge der anregenden Photonen in den Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen kommen und somit Sättigungseffekte verursachen. Bei einer Verkippung der Probe gegenüber der einfallenden Strahlung wird der Effekt verstärkt, so dass im Fall von MnO-Einkristallen die Spektren für normalen und streifenden Einfall nicht identisch sind. Dies sollte aber für Systeme mit kubischer Symmetrie gegeben sein. Gleichung 3.7 zeigt die angewendete Korrektur. $I_{skaliert}$ bezeichnet das gemessene Spektrum, das auf ein theoretisches, nicht-resonantes Absorptionsspektrum (Ref. [22, 23]) skaliert wurde. λ_{IMFP,e^-} ist die inelastische, mittlere freie Weglänge der Elektronen im Probenmaterial und θ der Einfallswinkel der Strahlung zur Probennormalen. Abbildung 3.20 zeigt die Korrekturmethode für eine MnO(001)-Probe. Für dünne Schichten bis zu einer bestimmten Dicke ist eine solche Korrektur nicht nötig.

$$I_{korr} = \left(\frac{1}{I_{skaliert} - \frac{\lambda_{IMFP,e^-}}{\cos(\Theta)}} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

3.3.3. Datenauswertung und Darstellung der XPD-Messungen

Der erste Schritt der Aufarbeitung der Rohdaten ist der Abzug des inelastischen Untergrundes von den Photoelektronenintensitäten. Die Wahl der Methode für diesen Schritt muss bereits vor der eigentlichen Messung stattfinden, da sie unmittelbar die Methode der Datenaufnahme bestimmt. Bei der ersten Methode wird bei einer einzelnen Energie im Maximum des Photopeaks die winkelabhängige Intensität gemessen und in einem zweiten Schritt bei niedrigerer

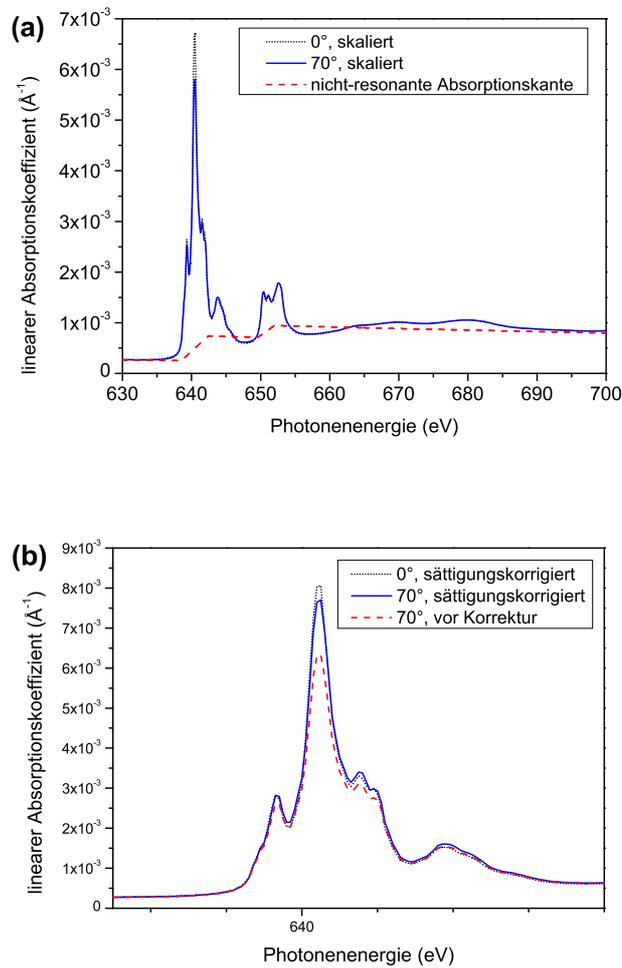


Abbildung 3.20.: (a) Mn $L_{2,3}$ Absorptionskanten in MnO(001) für normalen Einfall (*schwarz, punktiert*) und 70° streifenden Einfall (*blau*). Die Spektren wurden bereits entsprechend der nicht-resonanten Absorptionskante (*rot, gestrichelt*) skaliert. Die Skalierung berücksichtigt dabei den Vorkantenbereich bei 630 eV und die Kantensprunghöhe bei 700 eV, bei dem keine signifikanten Resonanzen mehr auftreten.

(b) Die L_3 -Spektren nach der Sättigungskorrektur für 0° (*schwarz, punktiert*) und 70° Einfall (*blau*) sowie das unkorrigierte Spektrum für 70° (*rot, gestrichelt*) zeigen die gelungene Korrektur.

Bindungsenergie kurz vor dem Peak der inelastische Untergrund ermittelt. Diese Methode ist auch für Elektronenanalysatoren mit nur einem Channeltron geeignet. Es wird die doppelte Messzeit benötigt. Eine ebenfalls sehr zeitaufwendige Methode ist es, für jeden Winkel den Peak detailliert in einem Energiefenster zu messen. Anschließend wird eine Kurvenanpassung vorgenommen (siehe Abschnitt 3.3.2) und die Fläche des Peaks ohne Untergrund bestimmt. Je nach Probe ist diese sowohl von der Messzeit als auch von der Datenprozessierung sehr aufwendige Methode unumgänglich. Ist in der Probe für ein Element mehr als eine chemische Spezies enthalten und die Energiedifferenz nur gering, dann kann mittels Auswertung eine chemisch-selektive PED betrieben werden. Als eindrucksvolles Beispiel wurde so in Ref. [42] die Struktur und Speziesverteilung in SiO_2 untersucht. Bei stark aufladenden Proben könnte eine sich ändernde Ausleuchtung Peakverschiebungen verursachen. Dann ist die eben geschilderte Methode ebenfalls nötig. Können solche Effekte im Vorfeld (durch Vorexperimente) ausgeschlossen werden und steht ein Multichanneltron-Detektionssystem zur Verfügung, dann ist die dritte Methode vorteilhaft. Dabei wird die Dispersion der Peaklagen in den einzelnen Kanälen des Multichanneltrons ausgenutzt. In Abhängigkeit von der Passenergie ist die energetische Verschiebung der Kanäle gegeneinander unterschiedlich groß. In erster Näherung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Passenergie und Dispersion. In einem Messdurchgang können damit sowohl Peak- als auch Untergrundintensität jeweils in einem anderen Kanal aufgezeichnet werden. Dies ist in Abbildung 3.21 für den O 1s Peak in einer $\text{MnO}(001)$ -Probe gezeigt. Wichtig dafür ist einerseits eine umfassende Kalibration der passenergieabhängigen Dispersionsfunktion. Außerdem müssen die Sensitivitätsfaktoren der Channeltrons ermittelt werden. Dazu wird bei einer Energie ohne Photopeaks die Zählrate der einzelnen Kanäle normiert. Die letztgenannte Methode wurde standardmäßig für alle XPD-Messungen in dieser Arbeit eingesetzt.

Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt wird bei der Photoelektronenbeugung die Anisotropie nach Gleichung 3.8 gesucht.

$$\chi = \frac{I(\theta, \phi) - I_0(\theta, \phi)}{I_0(\theta, \phi)} \quad (3.8)$$

Die Größe I_0 ist dabei unbekannt und muss aus der Messkurve selbst in Form einer mittleren Intensität bestimmt werden. Folgende Größen beeinflussen I_0 :

- Änderung der Fläche auf der Probe, die von der Röntgenquelle ausgeleuchtet wird.
- Änderung der Detektionsfläche und Informationstiefe bei Winkeländerung
- winkelabhängiger Ionisationsquerschnitt bei polarisierter Röntgenstrahlung

Die genannten Einflussgrößen bewirken im Allgemeinen bei Polarscans einen Abfall der mittleren Intensität mit zunehmendem Detektionswinkel zur Oberflächennormalen. Idealerweise sollte bei Azimutscans keine Modulation der mittleren Intensität auftreten. In der Praxis wird dies unter Umständen beobachtet. Dies kann ein Hinweis auf eine nicht-optimale Ausrichtung der Probe sein (siehe dazu Kapitel 3.1.1). Weitere Ursachen dafür können in der

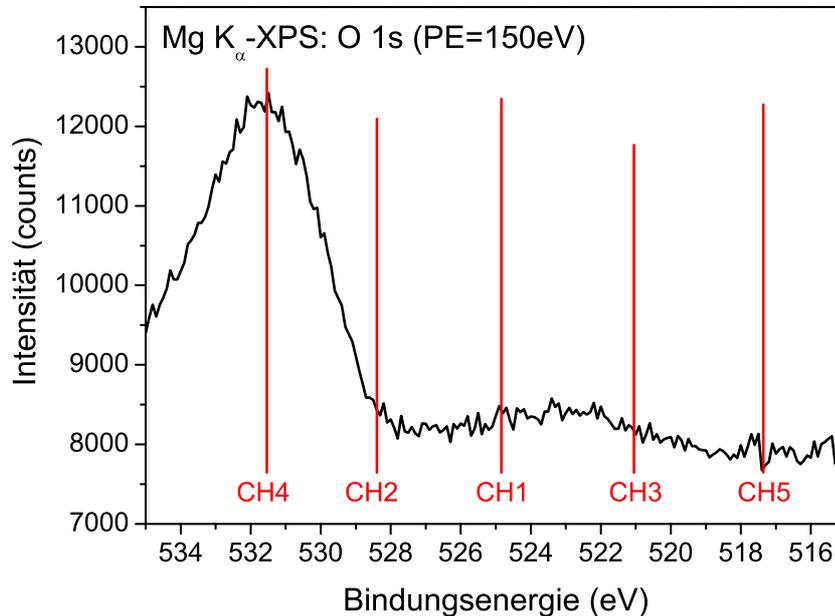


Abbildung 3.21.: XPS-Messung des O 1s-Peaks in einer MnO(001)-Probe bei einer Passenergie von 150 eV als Vorbereitung zum XPD-Experiment. Die roten Linien zeigen die energetische Lage der einzelnen Channeltrons (*kurz: CH*). Die Linienhöhe repräsentiert die unterschiedliche Sensitivität der einzelnen Kanäle. In der nachfolgenden XPD-Messung wurde *CH₄* für die O 1s-Intensität und *CH₅* als Untergrund gewählt. *CH₁* und *CH₃* liegen noch im Einfluß der Röntgensatelliten der unmonochromatisierten Mg K_{α} -Anregung.

Aufbringung der Probe auf dem Probenhalter liegen. Dies führt zu einer variierenden Ausleuchtung der Probe und/oder ein Herausdrehen aus dem Detektionsbereich des Analysators während der azimuthalen Rotation. Abbildung 3.22 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

Die Gerätefunktion für Polarscans kann zum Beispiel mit einer polykristallinen Probe (eine durch Sputtern gereinigte Silberfolie) ermittelt werden.

Da die absoluten Zählereignisse von Messung zu Messung variieren, muss dieser Untergrund jeweils an die PED-Kurve durch Skalieren angepasst werden. Alternativ kann man daher auch eine Polynom- oder Cosinus-Funktion an die Winkelscans selbst anpassen, wobei der meist intensive 0° -Vorwärtsstreupeak bei der Kurvenanpassung ausgeklammert wurde. Bei Messungen von ultradünnen Proben kann ein zusätzlicher Effekt einen anderen Untergrundabzug nötig machen. In Messungen von dünnen Filmen fällt die Gesamtintensität nicht

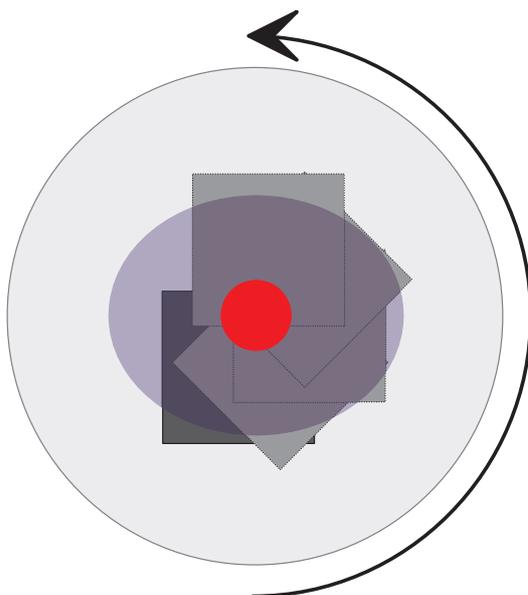


Abbildung 3.22.: Darstellung einer sehr ungünstigen Probenaufbringung. Die Probe (*graues* Quadrat) dreht sich im Verlauf einer 180° Rotation sowohl aus der durch die Röntgenquelle ausgeleuchtete Fläche (*blaue* Ellipse) als auch aus der vom Elektronenanalysator detektierte Fläche (*roter* Kreis).

mit steigendem Polarwinkel. Mit steigendem Polarwinkel wurde ein Anstieg der mittleren Intensität beobachtet. Die Zunahme der detektierten Fläche wird hier nicht durch eine abnehmende Tiefeninformation kompensiert.

2π -Photoelektronenbeugungsdaten können auf mehrere Arten dargestellt werden. Die Präsentation der Polarkoordinaten in einem zweidimensionalen kartesischen Gitter erfordert eine Koordinatentransformation und die Darstellung der gemessenen Photoelektronenintensitäten in einer Falschfarben-Skala. Als Transformation bieten sich die Orthografische Projektion (auch Parallelprojektion genannt) oder die mittabstandstreue Azimutalprojektion nach folgenden Formeln an: *Parallelprojektion*:

$$x = \sin(\theta) \cdot \cos(\phi) \quad (3.9)$$

$$y = \sin(\theta) \cdot \sin(\phi) \quad (3.10)$$

Mittabstandstreue Azimutalprojektion:

$$x = \theta \cdot \sin(\phi) \quad (3.11)$$

$$y = \theta \cdot \cos(\phi) \quad (3.12)$$

Ein Vergleich der beiden Darstellungsmethoden ist für den Silbereinkristall in Abschnitt 4.1 gezeigt. Ansonsten wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Parallelprojektion verwendet. Die

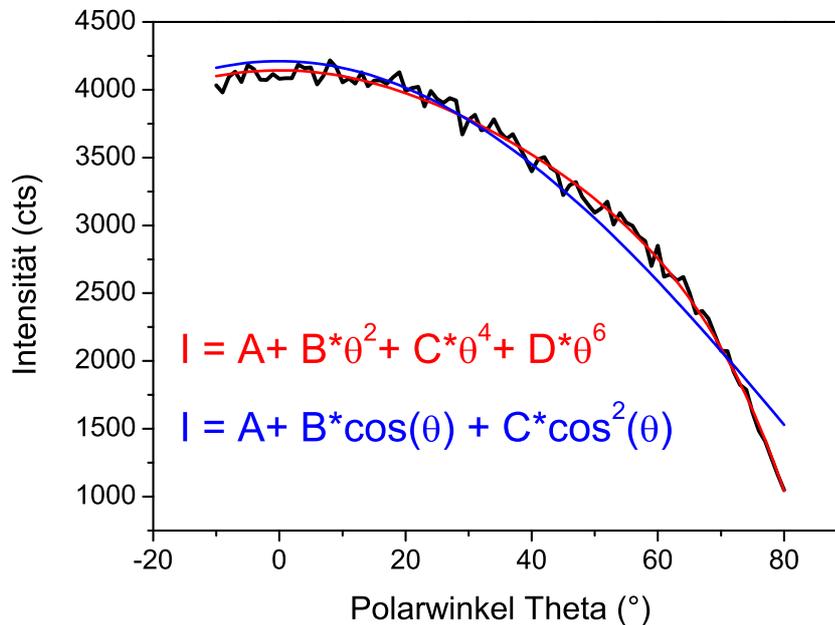


Abbildung 3.23.: Gerätefunktion für einen Polarscan an einer polykristallinen Silberfolie. Gezeigt sind die möglichen Polynom-Funktionen, die durch Kurvenanpassung erhalten wurden. Dabei wurde mit dem geraden Polynom 6. Ordnung die beste Anpassung erreicht.

Falschfarbendarstellung der Photoelektronenintensität wurde nach Gleichung 3.13 mit einer äquidistanten Farbskala von 0 (*blau*) über 52 (*weiß*) bis 100 (*rot*) erreicht. Die Schrittweite beträgt 4 Skalenteile, so dass 26 Farbabstufungen erreicht werden.

$$z = \frac{I - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \cdot 100 \quad (3.13)$$

Die Darstellung der Polar- und Azimutscans aus den 2π -Experimenten erfordert eine einheitliche Benennung der Scanrichtungen bezüglich der kristallografischen Achsen der Substratkristalle. In dieser Arbeit wurde auch für die gezeigten LEED-Aufnahmen und Simulationen konsistent folgendes Koordinatensystem verwendet.

Die Richtungen im Ag(001)-Einkristall werden — sonst für LEED unüblich — gemäß einer flächenzentrierten Oberflächeneinheit definiert. Für die epitaktisch aufwachsenden MnO-Schichten und auch die MnO(001)-Einkristalldaten ergibt sich daraus eine Benennung nach der flächenzentrierten Oberflächeneinheit der Untergitter.

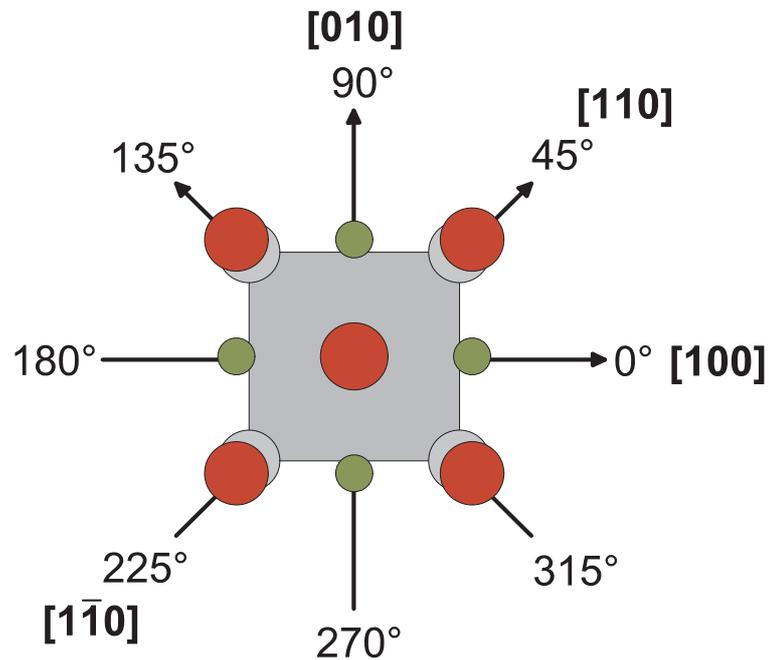


Abbildung 3.24.: Die Definition des Koordinatensystems im XPD-Experiment und der Bezug zu den kristallografischen Richtungen in den Einkristallsubstraten sind hier dargestellt. MnO(001): grüne und rote Kreise, Ag(001): grau. Man beachte, dass somit die Richtungen in der Ag(001)-Oberflächeneinheit nicht wie ebenfalls üblich nach der primitiven Einheitszelle benannt sind. Um konsistent mit der MnO(001)-Oberflächeneinheit zu sein, wurde die flächenzentrierte Einheitszelle zugrunde gelegt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel *Ergebnisse und Diskussion* ist in fünf Abschnitte gegliedert. Abschnitt 4.1 beschäftigt sich mit den Photoelektronenbeugungsexperimenten an den Referenzkristallen Ag(001) und MnO(001). In Kapitel 4.2 werden die XPD-Experimente an ultradünnen Schichten diskutiert und mit Kapitel 4.3 um die Betrachtung aus weiteren Untersuchungsmethoden (XAS und Simulationen, XPS) ergänzt. Kapitel 4.4 zeigt erste Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften von MnO, die mittels Tieftemperatur-XMLD-Experimenten (*engl.* X-ray Magnetic Linear Dichroism) durchgeführt wurden. Im letzten Abschnitt 4.5 werden die Grenzflächenreaktionen Mn/NiO, Ni/MnO und Fe/MnO diskutiert.

4.1. Photoelektronenbeugung an den Einkristallen Ag(001) und MnO(001)

4.1.1. Ag(001) Einkristall

Die Ag(001) Oberfläche ist vergleichsweise gut charakterisiert. I(V)-LEED Untersuchungen zeigen, dass keine Rekonstruktionen — wie z. B. bei Au(001) — und keine detektierbaren Relaxationen auftreten [120, 121, 105]. Die LEED-Aufnahmen zeigen somit ein p(1x1)-Muster. Lediglich Stufenbildungen beim Sputtern und Rekonstruktionen beim Heizen bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich von ≥ 10 mbar wurden beobachtet [122, 123]. Interessant für die Schichtabscheidungsexperimente ist auch das Auftreten einer geordneten Doppellagen-Oberflächenlegierung im System Mn/Ag(001), die zu einer c(2x2) Rekonstruktion führt [124, 125]. Diese durch einen thermisch-aktivierten Platzwechsel von Mangan und Silber auftretende Oberflächenlegierung kann nur durch niedrige Substrattemperaturen während der Abscheidung verhindert werden. Für die Präparation von Manganoxid-Schichten auf Silber lässt sich daraus ableiten, dass es ungünstig ist, im Sauerstoffpartialdruck zu niedrig zu sein oder die Mangan-Evaporation früher als den Sauerstoff-Einlass zu beginnen. Die Auftreffrate von Mangan und Sauerstoff auf der Silberoberfläche sollte idealerweise aufeinander abgestimmt sein - siehe dazu die Berechnungen in Abschnitt 2.6.3. Andernfalls beginnt das Schichtwachstum mit einer Mangan-Silber-Oberflächenlegierung, die nachträglich oxidiert wird. Je nach Verhältnis der Energiebarrieren erfolgen Adatom-Bewegungen an der Festkörperoberfläche über Austauschprozesse oder über so genannte Hüpfprozesse über Atome, Brückenplätze oder Terrassenkanten. Im Vergleich zu (111)-Oberflächen neigen die offeneren (001)-Oberflächen von Metallen eher zu legierungsbildenden Austauschprozessen an der Oberfläche. Dabei verdrängt das Adatom ein Oberflächenatom des Substrates und nimmt dessen Platz ein. Der Konkurrenzprozess zu diesem Austauschvorgang dagegen — das Hüpfen eines Adatoms zwischen Gitterpositionen über Brückenplätze — ist bei (111)-Oberflächen vorherrschend [126, 127, 128].

Photoelektronenbeugungsexperimente an Ag(001) Oberflächen sind bislang nicht umfassend in der Literatur beschrieben. Für Beugungsexperimente bei konstanter Anregungsenergie und Änderung der Kristallorientierung bietet sich zunächst der intensive Ag $3d_{5/2}$ -Peak an. In einigen Arbeiten wurde Augerelektronenbeugung eingesetzt. Die gezeigten Messungen dienten als Referenzmessungen für nachfolgende Abscheidungsexperimente. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Literaturrecherche zusammengefasst:

- Ag MNN AED-Polarscan entlang [100]: [129]
- Ag MNN AED-Polarscan entlang [110]: [130, 131]
- Ag 3p PED-Polarscan entlang [100]: [132]
- Ag 3p PED-Azimutscan: [133]
- Ag $3d_{5/2}$ PED-Polarscan entlang [110]: [134, 135]
- Ag $3d_{5/2}$ PED-Polarscan entlang [100]: [107, 135, 136]

In Abbildung 4.1 ist das vollständige PED-Experiment für den Ag $3d_{5/2}$ Peak einer reinen Ag(001) Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 1253,6 eV ($Mg K_{\alpha}$) gezeigt. Abbildung 4.2 zeigt die gleiche Messung in mittabstandstreuer Azimutaldarstellung. Die Falschfarbendarstellung zeigt die gemessenen Intensitäten nach Abzug des Untergrundes und Mittelung in einer relativen Skala von Null (*blau*, niedrigste Intensität) bis Hundert (*rot*, höchste Intensität).

Die vierzählige Symmetrie der (001) Oberfläche einer *fcc*-Struktur ist in beiden Abbildungen zu erkennen. Die höchste Intensität wird erwartungsgemäß bei einem Polarwinkel von 0° gemessen. Die relative Intensität nimmt insgesamt mit zunehmendem Polarwinkel ab. Bei einem Polarwinkel von 45° entlang der [100]-Richtung tritt ein weiterer Peak mit erhöhter Intensität auf, der im einfachen Vorwärtsstreu-Modell zu erwarten ist. Zu unterscheiden sind Strukturen, die recht schmal sind, gegenüber breiteren Strukturen. Die breiteren Strukturen sind bei leichter Variation des Azimutwinkels mit unveränderter Intensität oder geringer Modulation vorhanden. Die schmalen Strukturen sind empfindlich gegenüber einer azimutalen Fehlorientierung. Eine Gegenüberstellung einzelner Polarscans für verschiedene Azimutwinkel verdeutlicht dies. Eine Detektion der Photoelektronenbeugung mit einer zu großen Winkelakzeptanz kann ebenso eine Beobachtung solcher schmalen Strukturen verhindern.

Die entsprechenden Polarscans entlang kristallografischer Hauptrichtungen sind in Abbildung 4.3 und 4.4 gezeigt (jeweils *rote* Kurven). Dazu sind weitere Polarscans abgebildet, die eine Messung wenige Grad neben der Hauptrichtung zeigen. Der Azimutscan für einen Polarwinkel von 45° ist in Abbildung 4.5 dargestellt. In den Abbildungen sind zusätzlich Winkel markiert, bei denen nach dem vereinfachten Modell der Vorwärtsstreuung Intensitätsmaxima zu erwarten wären.

Die Darstellung macht deutlich, dass bereits in diesem einfachen Kristallsystem das Vorwärtsstreuomodell unzureichend ist. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und

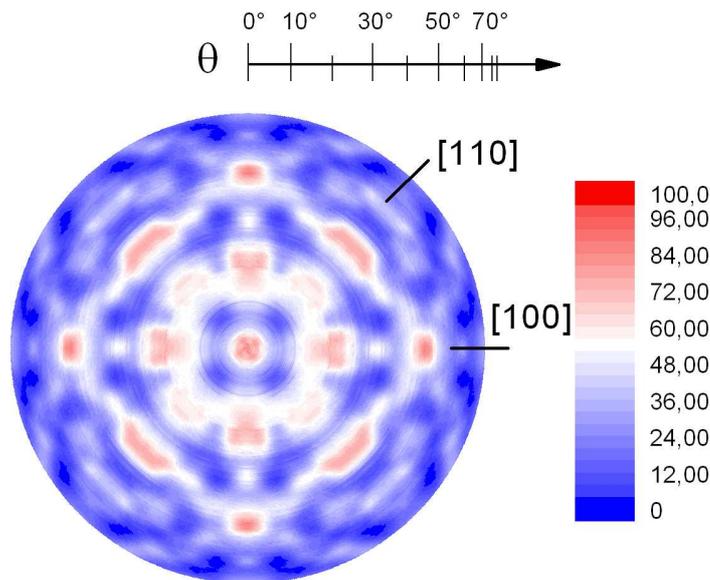


Abbildung 4.1.: Darstellung der hemisphärische Messung der Ag $3d_{5/2}$ Photoelektronenintensität einer reinen Ag(001) Oberfläche in Parallelprojektion. Die Falschfarbendarstellung zeigt die gemessenen Photoelektronenintensitäten bei Anregung mit 1253,6 eV ($Mg K_{\alpha}$) nach Abzug des Untergrundes und Mittelung in einer relativen Skala von Null (*blau*, niedrigste Intensität) bis Hundert (*rot*, höchste Intensität). Ebenfalls eingezeichnet sind die Hauptsymmetrieebenen [100] und [110], für die nachfolgend die entsprechenden Polarscans gezeigt werden.

Theorie wird erst durch eine Modellierung mit Mehrfachstreuung erreicht. Die Polarscans zeigen eine weitere Charakteristik, die für eine Optimierung der Kristallorientierung hilfreich sein kann. Während Polarscans entlang der [110]-Richtung nur geringe Änderungen bezüglich einer azimuthalen Fehlorientierung auftreten, ist entlang der [100]-Richtung eine deutliche Änderung von Peaklagen und Intensitäten zu beobachten. Besonders empfindlich ist die Peakregion bei 34° sowie der Vorwärtsstreupeak bei 45° . Das Maximum des Vorwärtsstreu-Peaks ist überdies nur bei exakter Orientierung bei $45,0^{\circ}$ lokalisiert. Bei Messungen findet er sich meist bei $\geq 45,7^{\circ}$

Bei einigen bisher veröffentlichten Arbeiten ist der bereits diskutierte Peak bei 34° nicht vorhanden, was auf eine deutliche Fehlorientierung oder zu große Winkelakzeptanz des Analysators hinweist.

Der Azimutalscan in Abbildung 4.5 spiegelt die vierzählige Symmetrie der Ag(001)-Oberfläche wieder. Die Darstellung zeigt einen vollständigen 360° -Umlauf vor und nach einer Mittelungsprozedur. In den Rohspektren sind die 45° -Vorwärtsstreupeaks keinesfalls gleich intensiv. Probennutation und Orientierungsgenauigkeit haben einen empfindlichen Einfluss

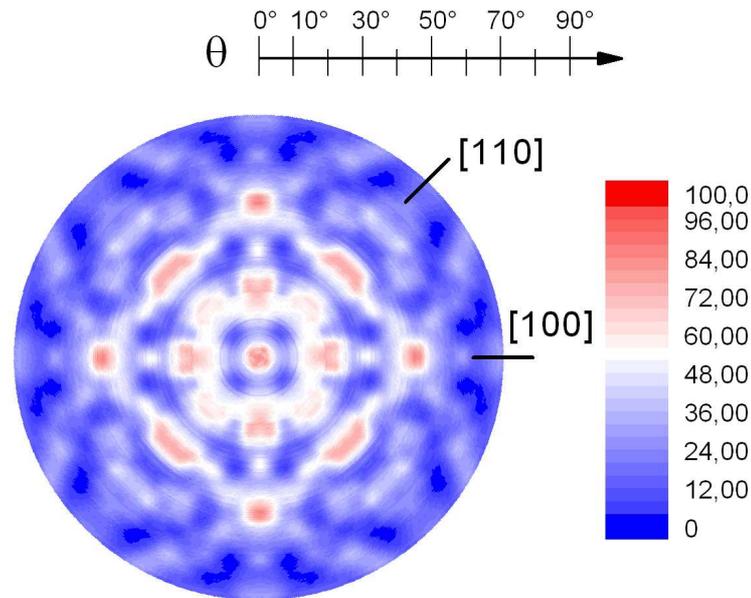


Abbildung 4.2.: Die in Abbildung 4.1 beschriebene Messung in mittabstandstreuere Darstellung. Die Achse der Polarwinkel wird dabei unverzerrt abgebildet.

auf die Spektren. Ein weiterer Effekt ist sichtbar: Die nominell symmetrieäquivalenten Peaks erscheinen nicht alle exakt bei 0° , 90° , 180° und 270° sondern — bis auf einen Peak über den justiert wurde — mit leichtem Versatz zu niedrigeren (oder höheren) Winkelwerten. Die Abweichung von den exakten Winkeln beträgt bei dieser Messung maximal -1° . Auch dies lässt sich an einem 2π -Scan über eine leichte Probennutation bzw. Fehlorientierung erklären. Die über Laserreflexion bestimmte Nutationsbewegung des Ag(001)-Kristalles hatte einen Öffnungswinkel von $0,8^\circ$ und kann als ausreichend klein angesehen werden. Sichtbar werden diese Winkelabweichungen im Azimutalscan allerdings nur dann, wenn die Beugungsstrukturen lokal betrachtet nicht rotationssymmetrisch sind sondern eine sichelartige Struktur aufweisen. Dann ist neben der veränderten Intensität auch ein Winkelversatz zu beobachten.

Die gezeigten experimentellen Polarscans entlang der [100]- bzw. [110]-Richtung lassen sich gut mit theoretischen Berechnungen beschreiben. Die Berechnungen wurden mit Hilfe des *Multiple Scattering Cluster* Modells (kurz MSC) durchgeführt. Der Programmcode dazu wurde von Frau Priv.-Doz. Dr. A. Chassé in Halle entwickelt [137, 138, 139, 39]. Abbildung 4.6 zeigt die Gegenüberstellung von Theorie und Experiment der Intensitätsmodulationen $(I - I_0)/I_0$ des Ag 3d-Peaks, d. h. nach Abzug eines monoton fallenden Untergrundes und Normierung. Peakpositionen und Peakbreiten von Theorie und Experiment stimmen gut überein.

Für das Modell wurde eine unverzerrte kubisch-flächenzentrierte Silberoberflächenstruktur mit einer Gitterkonstanten von $4,086 \text{ \AA}$ angenommen. Die Übereinstimmung von expe-

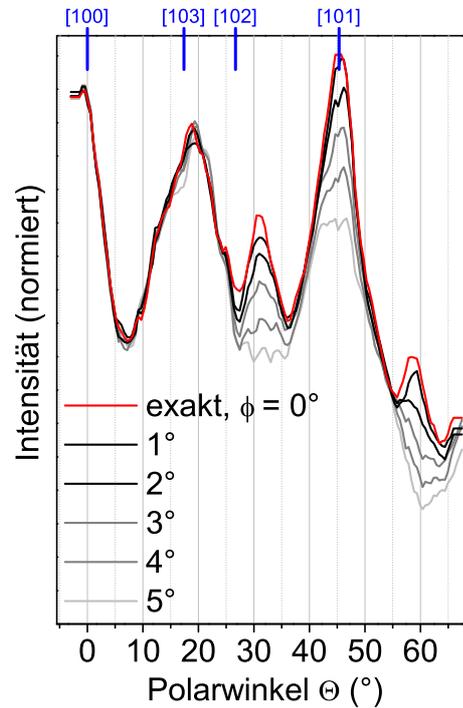


Abbildung 4.3.: Polarscans entlang der [100]-Richtung einer Ag(001) Oberfläche und bei leicht versetzten Azimutwinkeln. Die stärkste Intensitätsmodulation bei variierendem Azimut ist beim 45°-Vorwärtsstreupeak und bei einem Polarwinkel von 34° zu erkennen. Zusätzlich eingezeichnet sind Richtungen (*blau*), für die nach dem einfachen Modell Peakmaxima erwartet werden.

rimentellen und theoretischen Kurven ist sehr gut. Bemerkenswert ist, dass besonders für die [100]-Richtung 10 Atomlagen zur Berechnung benötigt werden, um die Details der experimentellen Kurve gut wiederzugeben. Wie schon bei der Beschreibung der experimentellen Daten findet sich auch bei den Berechnungen, dass die Peakregion um 34° nur unter günstigen Voraussetzungen einen ausgeprägten Peak zeigt. Die Berechnungen legen nahe, dass neben einer exakten Ausrichtung der Probe auch die kristalline Ordnung diesen Peak beeinflusst. Die inelastische, freie Weglänge für Elektronen aus der Ag 3d-Emission in Silber (polykristallin) liegt bei nur 14,5 Å. Zehn Atomlagen (20,4 Å) müssen mind. geordnet vorliegen, um ausreichend Intensität der elastischen Streuung bei 34° zu erreichen.

In Abbildung 4.7 werden für unterschiedlich dicke Modellcluster die berechneten Kurven dargestellt. Erst ab sechs Kristalllagen entwickelt sich ein merklicher Peak bei den erwähnten 34°. Und ab acht Lagen erhält er die experimentell beobachtete Intensität.

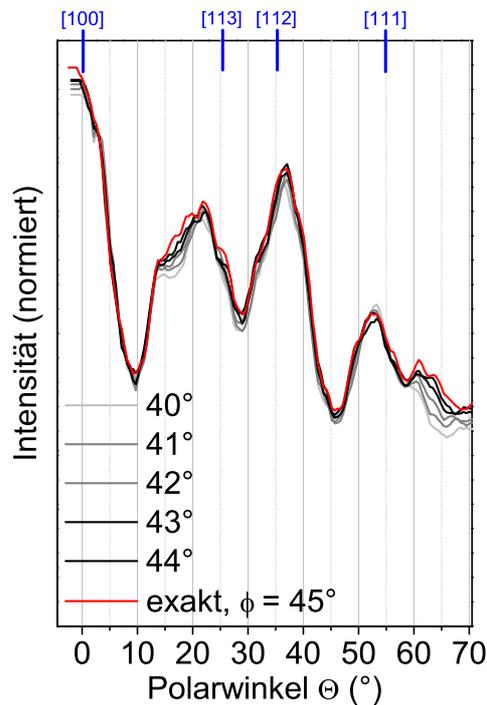


Abbildung 4.4.: Polarscans entlang der $[110]$ -Richtung einer $\text{Ag}(001)$ Oberfläche und bei leicht versetzten Azimutwinkeln. Im Vergleich zu Abbildung 4.3 ändern sich die relativen Intensitäten bei Abweichung von der Hauptachse nur gering. Zusätzlich eingezeichnet sind Richtungen (*blau*), für die nach dem einfachen Modell Peakmaxima erwartet werden.

4.1.2. $\text{MnO}(001)$ Einkristall

Abbildung 4.9 und 4.10 zeigen 2π -PED Messungen eines $\text{MnO}(001)$ Einkristalls angeregt mit $\text{Mg } K_\alpha$ -Strahlung in mittabstandstreuer Projektion. Für die 2π -Scans wurden der $\text{O } 1s$ und der $\text{Mn } 2p_{3/2}$ Peak gemessen. Die vierzählige Symmetrie ist deutlich zu sehen. Die Mangan- und Sauerstoffuntergitter in der Kristallstruktur sind prinzipiell symmetrieäquivalent. Die Beugungsbilder unterscheiden sich deutlich — die 4-zählige Symmetrie ist in beiden Messungen zu sehen. Im $\text{O } 1s$ 2π -Scan sind schärfere Strukturen zu erkennen. Die Modulationen im $\text{Mn } 2p$ 2π -Scan dagegen sind relativ breit. Entlang der Hauptsymmetrierichtungen $[100]$ und $[110]$ treten Peakmaxima bei verschiedenen Winkeln auf.

Im Wesentlichen können für diese Befunde die Unterschiede im Streupotenzial über die Ordnungszahlen ($Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{Mn}) = 25$) verantwortlich gemacht werden. Dazu kommt die unterschiedliche kinetische Energie der betrachteten Photoelektronen im Festkörper

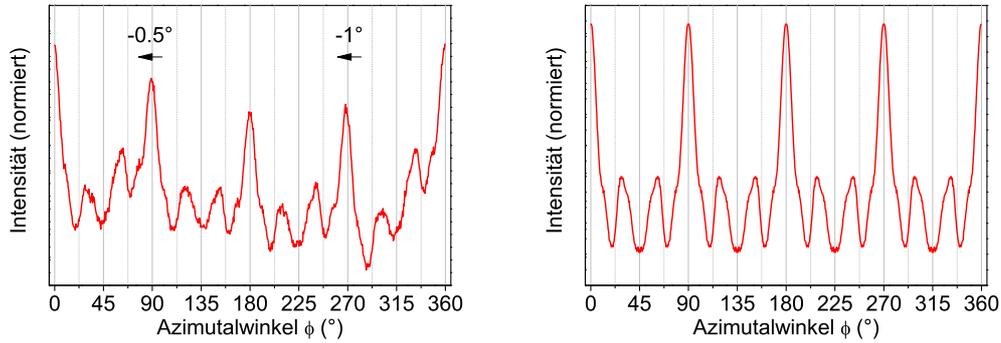


Abbildung 4.5.: Azimutschans einer $\text{Ag}(001)$ Oberfläche bei einem Polarwinkel von 45° . Die *linke* Darstellung zeigt die Daten vor der Mittelungsprozedur, das *rechte* Diagramm zeigt die gemittelten Daten. Durch die leichte Probenrotation finden sich nicht alle vier Hauptpeaks bei den exakten Winkeln von 0° , 90° , 180° und 270° . Zwei Peaks dieser Messung weichen um bis zu 1° von der exakten Position ab.

($E_{kin}(\text{O } 1s, \text{Mg } K_\alpha) = 723 \text{ eV}$, $E_{kin}(\text{Mn } 2p, \text{Mg } K_\alpha) = 613 \text{ eV}$). Für Sauerstoff ist Mangan der nächste Nachbar. Mangan ist ein stärkerer Streuer. Die höhere kinetische Energie der O $1s$ -Emission begünstigt die Vorwärtstreuung. Die kinetische Energie der Elektronen liegt für beide Beugungsexperimente allerdings in einem Bereich bei dem Rückstreubeiträge nur eine kleine Rolle spielen sollten. Simulationen für XPD-Messungen an Mn $2p$ - bzw. O $1s$ -Peaks mit kinetischen Energien zwischen Mg K_α - und Al K_α -Anregung zeigen aber, dass bereits Änderungen von 80 eV in der kinetischen Energie signifikante Peakverschiebungen und Peakformänderungen bewirken (siehe Abbildung 4.8). Es wurde bereits für MgO gezeigt, dass das vereinfachende Vorwärtstreuemodell für binäre Oxide nicht ausreicht, um die experimentellen Kurven zu beschreiben [39].

Strukturelle Einflüsse an der Oberfläche können ebenfalls als Ursache für die unterschiedlichen Beugungsbilder nicht ausgeschlossen werden. Die beiden Untergitter können abweichend von der idealisierten Vorstellung nicht identisch sein. Für die unpolare $\text{MnO}(001)$ -Oberfläche existieren im Gegensatz zu MgO [140], CaO und NiO bisher nur wenige Untersuchungen der Oberflächenstruktur mit experimentellen Methoden wie LEED oder GIXRD. Da LEED-Messungen durch Probenaufladung erschwert werden, stufen einige Autoren die Untersuchungen selbst als vorläufig ein [141]. Eine LEED-Studie an einem geheizten MnO-Einkristall kommt zu dem Schluss, dass Manganmonoxid (2×2) und (6×6) Oberflächenrekonstruktionen bei Übergangstemperaturen von 800 K und 1000 K erfährt [106]. Beobachtet wurden außerdem Calcium-Segregation. AES-Messungen schlossen eine Stöchiometrie-Änderung durch Sputter-Heizzyklen aus. Die bei 500 K gemessene unrekonstruierte (1×1) -Oberfläche wurde

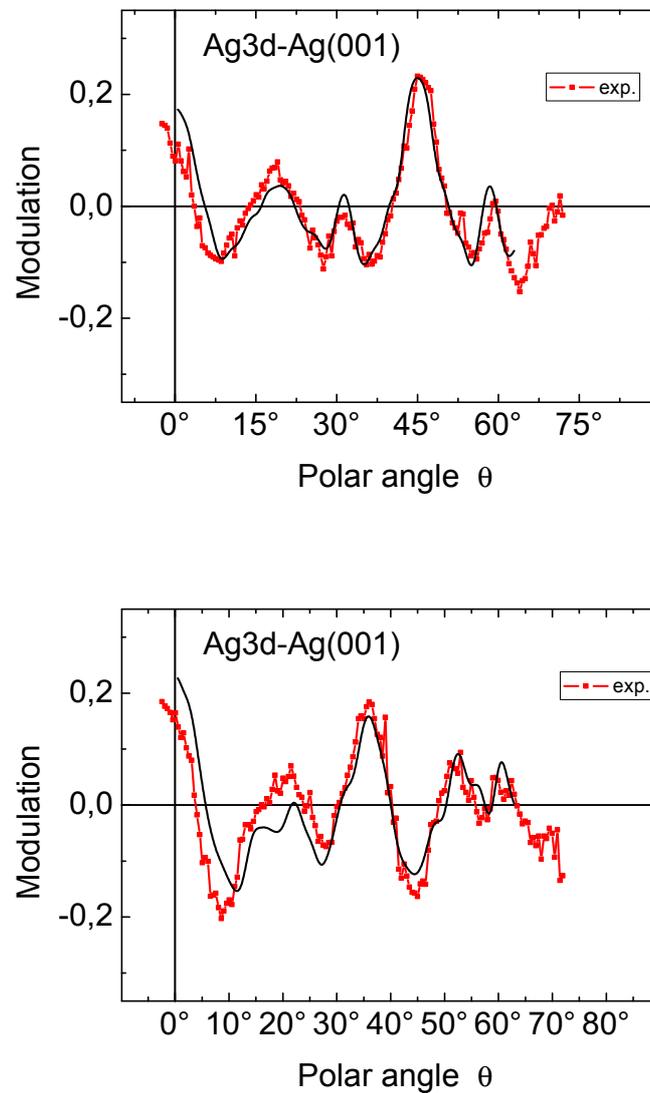


Abbildung 4.6.: *Oben:* Intensitätsmodulation für die [100]-Richtung; die durchgehende, schwarze Kurve zeigt die theoretische Berechnung. Peaklagen, Peakbreiten und weitere Merkmale stimmen gut überein. *Unten:* Intensitätsmodulation für die [110]-Richtung; auch hier findet sich eine gute Übereinstimmung von Peaklagen und -breiten zwischen experimenteller und berechneter Kurve. Lediglich bei ca. 20° kann im Experiment das theoretisch berechnete lokale Minimum nicht beobachtet werden.

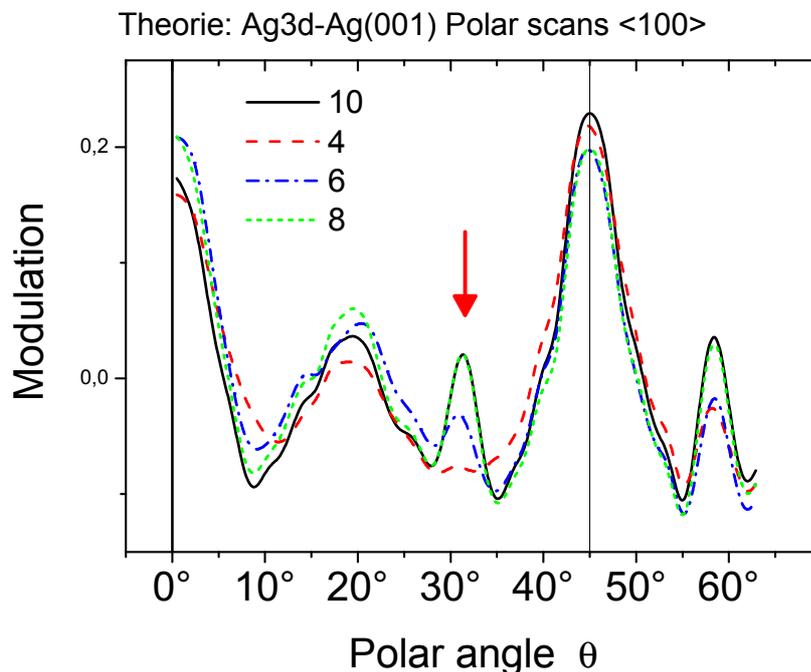


Abbildung 4.7.: Die Darstellung zeigt berechnete Ag 3d-Polarscans entlang der [100]-Richtung für verschiedene Clustergrößen. Die *gestrichelte, rote* Kurve wurde mit vier Kristalllagen, die *strich-punktierte, blaue* Kurve mit sechs, die *punktierte, grüne* Kurve mit acht und die *durchgehende, schwarze* Kurve mit 10 Lagen berechnet. Erst ab acht Atomlagen kann das Modell die experimentell beobachtete Intensität des Peaks bei 34° wiedergeben.

aber nicht genauer strukturell charakterisiert. Theoretische Studien legen nahe, dass die unpolare (001)-Oberfläche in binären, kubischen Monoxiden auch nur ein geringes Rumpling erfährt, wobei das Sauerstoffanion aus der Oberfläche und das Metallkation in geringerem Maße einwärts relaxiert. Diese strukturelle Veränderung liegt aber unterhalb der mit I(V)-LEED erfassbaren Längenänderung.

PED-Untersuchungen an MnO(001) Einkristallen wurden z. B. in [142] mit großer Schrittweite von 10° unter dem Aspekt quantitativer XPS-Auswertung und dem Einfluss von Beugungseffekten auf die Ergebnisse vorgenommen. Azimutalscans bei einem Polarwinkel von 45° ohne strukturelle Auswertung werden ebenfalls gezeigt [91, 90].

Abbildungen 4.11 bis 4.13 zeigen Mn 2p- und O 1s-Polarscans entlang kristallografischer Hauptachsen sowie einen Azimutalscan bei einem Polarwinkel von 45°. Die gezeigten Scans

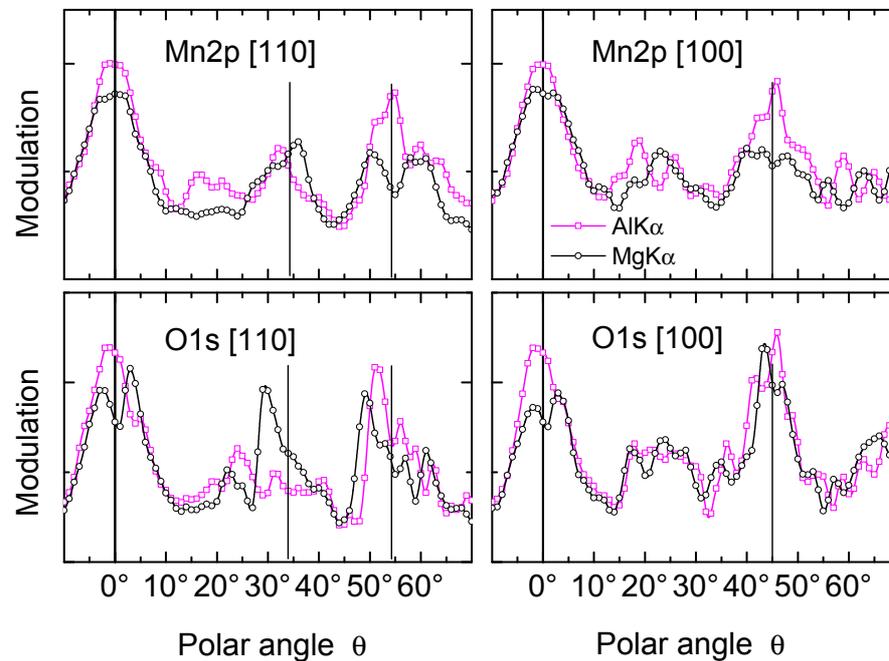


Abbildung 4.8.: Mn 2p- und O 1s-Polarscans entlang der [100]- und [110]-Richtung in MnO. Die theoretischen Berechnungen zeigen den Einfluss der Anregungsenergie auf das Beugungsbild. Die *schwarzen* Kreise stehen für eine Anregung mit $Mg K_{\alpha}$ -Strahlung. Die *violetten* Quadrate zeigen die erwartete Kurve für Anregung mit der Energie der $Al K_{\alpha}$ -Strahlung. Entgegen der vom einfachen Vorwärtsstreumodell erwarteten Kurven, finden sich signifikante Unterschiede in den Kurvenverläufen.

wurden nicht einer 2π -XPD-Messung entnommen sondern sind Einzelaufnahmen mit einer Schrittweite von $0,5^{\circ}$. Die Scans aus den 2π -Aufnahmen mit einer Schrittweite von 1° sind erwartungsgemäß identisch dazu. Im Mn 2p-Polarscan entlang der [100]-Richtung ist der intensivste Peak bei 0° zu beobachten – der Vorwärtstreurichtung. Dies ist auch entlang der [110]-Richtung der Fall. Im Gegensatz zu den Polarscans des Silbereinkristalls findet sich im [100]-Polarscan kein intensiver Peak bei 45° . Bei diesem Winkel ist lediglich eine Schulter zum Peak bei 40° ausgebildet. Insgesamt fällt auf, dass keine weiteren Peakmaxima bei Winkeln auftreten, die nach dem Vorwärtsstreumodell zu erwarten wären. Die Mn 2p-Beugungsbilder zeigen weniger und breitere Strukturen. In den O 1s-Polarscans gibt es neben den intensiven Vorwärtstreupeaks bei 0° jeweils einen weiteren ausgeprägten Peak. Im [100]-Polarscan be-

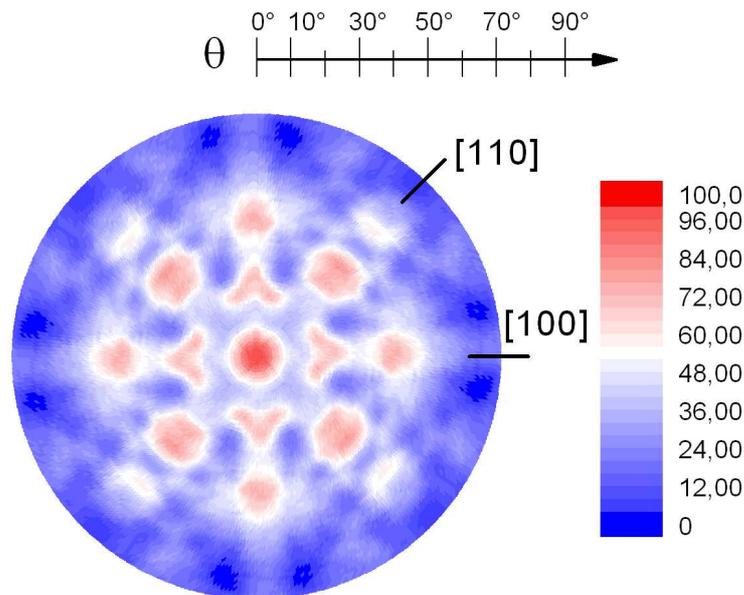


Abbildung 4.9.: 2π -Scan einer gereinigten MnO(001)-Oberfläche. Gemessen wurde der Mn $2p_{3/2}$ -Peak mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV ($Mg K_{\alpha}$). Gezeigt ist die mittabstandstreue Falschfarbendarstellung nach Abzug des Untergrundes und Mittelung.

findet sich dieser $-1,4^\circ$ neben dem bei 45° erwarteten Vorwärtsstreupeak. Auch die anderen lokalen Maxima entlang dieser Scanrichtung korrelieren mit dem Intensitätsverlauf des Vorwärtsstreuomodells. Im [110]-Polarscan ist ein intensiver Peak bei 29° zu erkennen, der gemäß des Vorwärtsstreuomodells nicht auftreten sollte. Die O 1s-Beugungsbilder weisen insgesamt schärfere Strukturen auf als die 2π -Scans des Mn 2p-Peaks. Ein möglicher Erklärungsansatz ist das Streupotenzial der jeweils nächsten Nachbarn. Mangan hat als direkte Nachbarn Sauerstoffatome mit einem vergleichsweise geringem Streupotenzial, während Sauerstoff mit Mangan die stärkeren Streuer in der unmittelbaren Umgebung hat.

Abbildung 4.13 zeigt Azimutalscans des Mn 2p- bzw. O 1s-Peaks bei einem Polarwinkel von 45° . Die Spektren sind unbehandelt, lediglich der inelastische Untergrund wurde abgezogen. Die Beugungsstrukturen von Mn 2p und O 1s sind ähnlich. Es finden sich vier intensive Beugungsmaxima bei ca. 0° , 90° , 180° und 270° . Die Abweichung von der exakten Position beträgt weniger als 1° . D. h. die Fehlorientierung durch die Probenaufbringung und das Manipulationssystem kann als hinreichend klein angesehen werden. Neben den intensiven Peaks beobachtet man zwei Nebenmaxima im Abstand von $\pm 14^\circ$. Die Strukturen sind im O 1s-Scan schärfer ausgeprägt als im Mn 2p-Scan.

Für ein detaillierteres Verständnis der Kurvenverläufe sind weitere theoretische Berechnungen nötig. Dies ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Dabei kann es hilfreich sein, die Entwicklung der experimentellen XPD-Spektren in ultradünnen Schichten mit

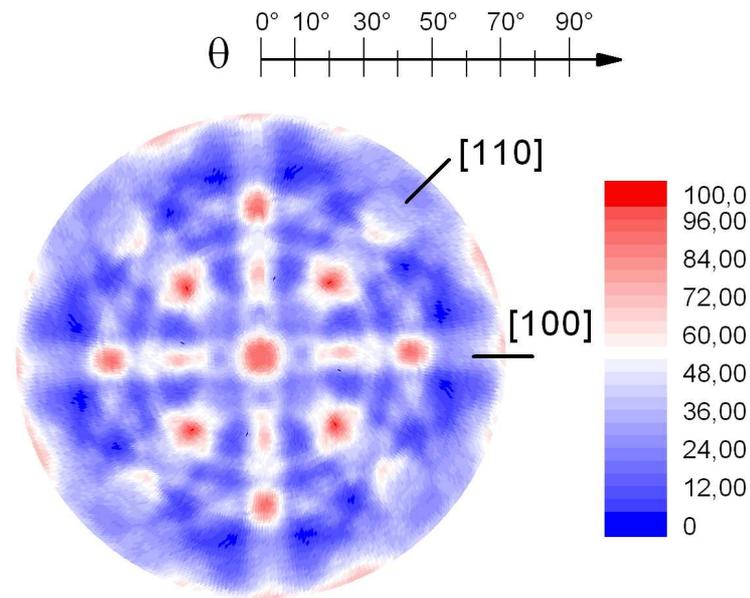


Abbildung 4.10.: 2π -Scan einer gereinigten MnO(001)-Oberfläche. Gemessen wurde der O 1s-Peak mit einer Anregungsenergie von 1253,6 eV ($Mg K_{\alpha}$). Gezeigt ist die mittabstandstreue Falschfarbendarstellung nach Abzug des Untergrundes und Mittelung.

zunehmender Filmdicke zu betrachten (siehe Abschnitt 4.2). In Abbildung 4.14 sind MSC-Modellrechnungen für MnO im Vergleich zu den experimentellen Intensitätsmodulationen gezeigt. Die Übereinstimmung ist gut. Eine unverzerrte Oberfläche des MnO-Einkristalls wurde als Strukturmodell angenommen. Veränderungen im Lagenabstand führen zu einer deutlich schlechteren Korrelation von berechneten und experimentellen Kurven.

Abbildung 4.15 macht deutlich, dass die Clustergröße für eine gute Korrelation ausreichend groß gewählt werden muss. Während allerdings für den Silbereinkristall (siehe 4.1.1) mind. 10 Emittierpositionen in die Berechnung einbezogen werden müssen, reicht für MnO ein Cluster mit 6 Atomlagen aus.

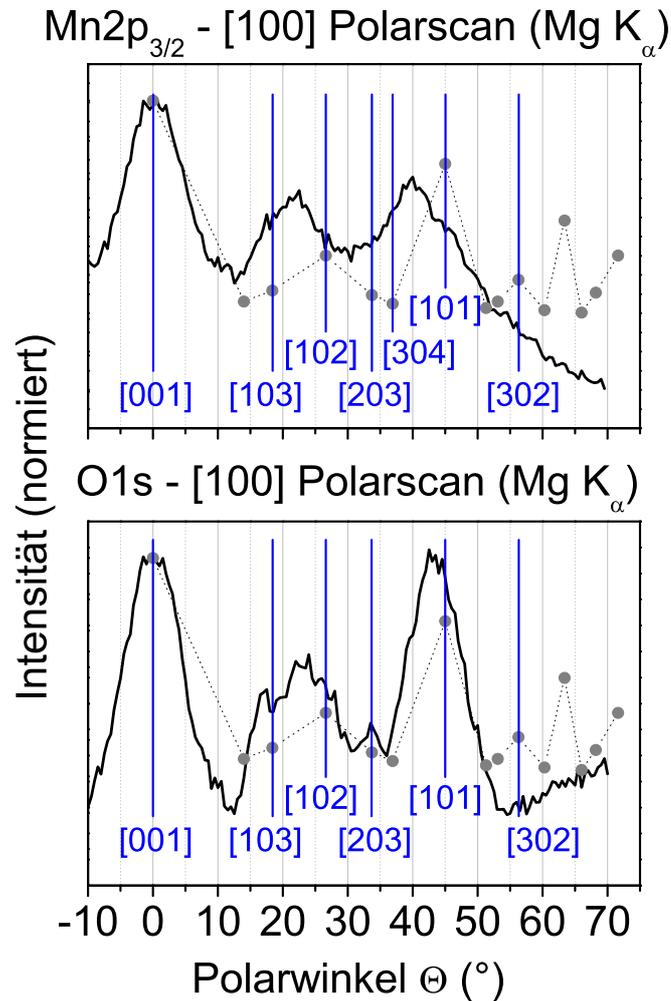


Abbildung 4.11.: Mn $2p$ -Polarscan entlang der $[100]$ -Richtung (*oben*) und O $1s$ -Polarscan entlang der $[100]$ -Richtung (*unten*). Jeweils eingezeichnet sind ausgezeichnete Richtungen im Kristallgitter, für die im Vorwärtsstreumodell erhöhte Beugungsintensitäten zu erwarten sind (*blaue Linien*). Die *grauen* Linien zeigen den Intensitätsverlauf gemäß dem Vorwärtsstreumodell unter Berücksichtigung der Streuerdichte entlang der Achse.

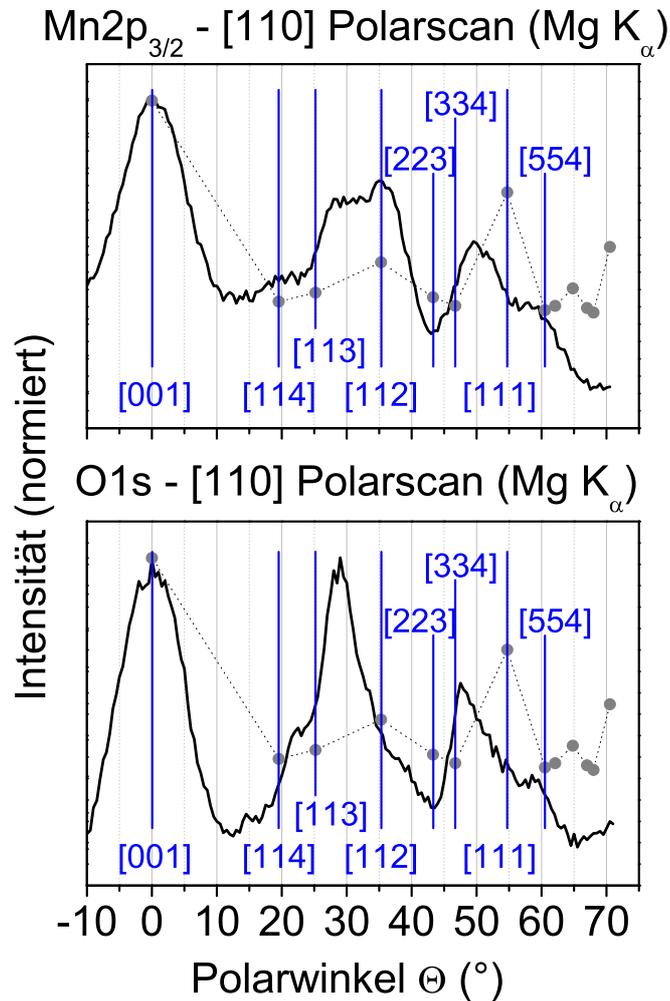


Abbildung 4.12.: Mn 2p-Polarscan entlang der [110]-Richtung (*oben*) und O 1s-Polarscan entlang der [110]-Richtung (*unten*). Jeweils eingezeichnet sind ausgezeichnete Richtungen im Kristallgitter, für die im Vorwärtsstreumodell erhöhte Beugungsintensitäten zu erwarten sind (*blaue Linien*). Die *grauen* Linien zeigen den Intensitätsverlauf gemäß dem Vorwärtsstreumodell unter Berücksichtigung der Streuerdichte entlang der Achse.

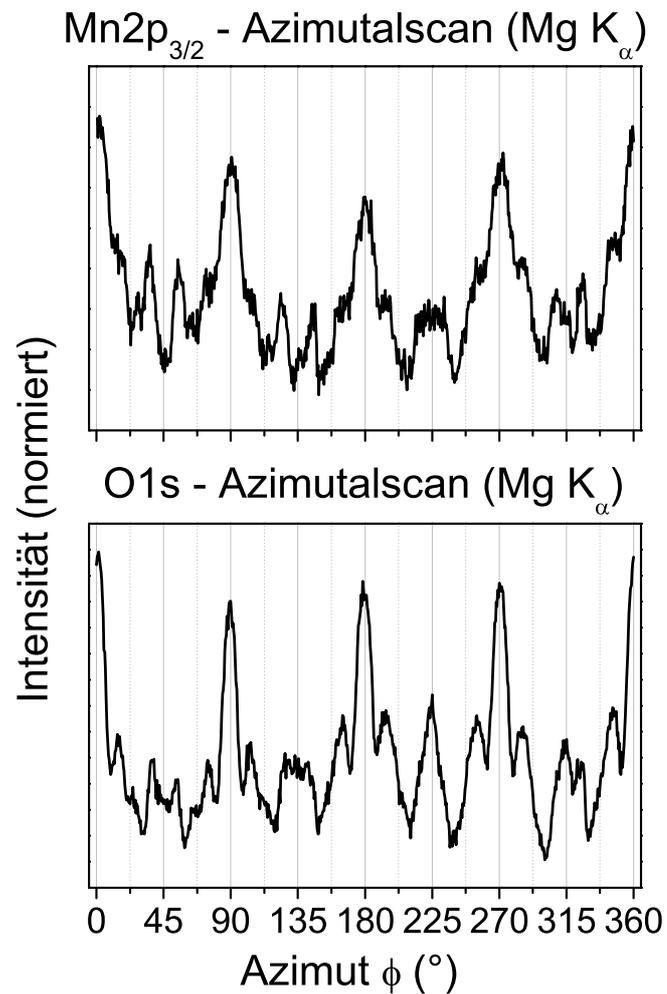


Abbildung 4.13.: Mn 2p- und O 1s-Azimutalscan bei einem Polarwinkel von 45° . Die gezeigten Spektren sind unbehandelt, d. h. ohne Mittelungsprozedur und Untergrundsabzug, und verdeutlichen die Auswirkungen der Probenrotation auf die Beugungsbilder.

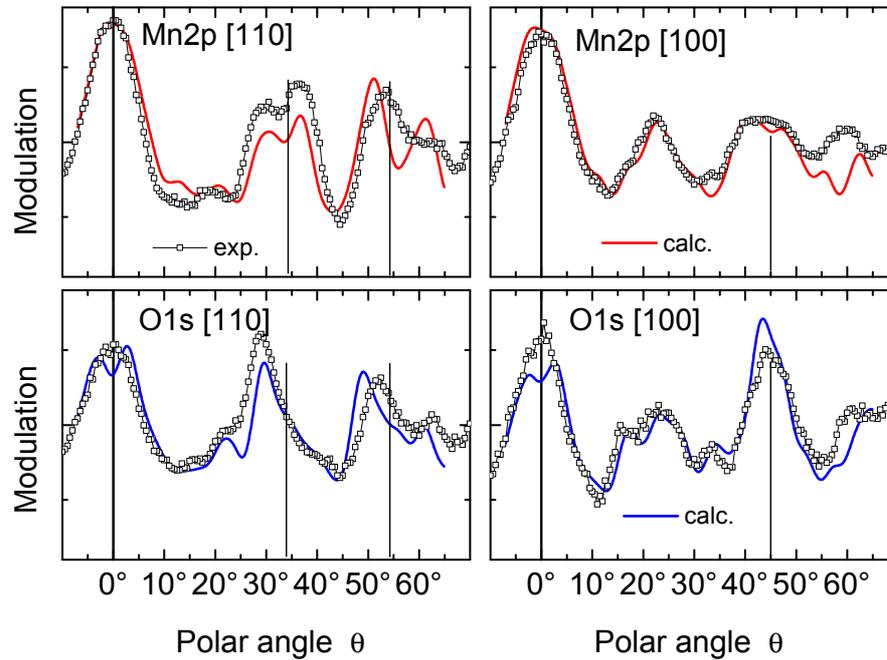


Abbildung 4.14.: Experimentelle und theoretische Mn 2p- und O 1s-Polarscans in MnO entlang der {100}- und {110}-Richtung. Die MSC-Modellrechnungen (durchgezogene Linien) wurden für eine Clustergröße von 500 Atomen und 6 Emitttern bis zu einem Bahndrehimpuls von $L_{max} = 15$ durchgeführt. Die experimentellen Intensitätsmodulationen (*graue* Kreise) $(I - I_0)/I_0$ stimmen gut mit den Theoriedaten überein. Die Rechnungen wurden mit einer unverzerrten Oberflächenstruktur und den Gitterparametern des Volumens ($a = 4.445 \text{ \AA}$) vorgenommen.

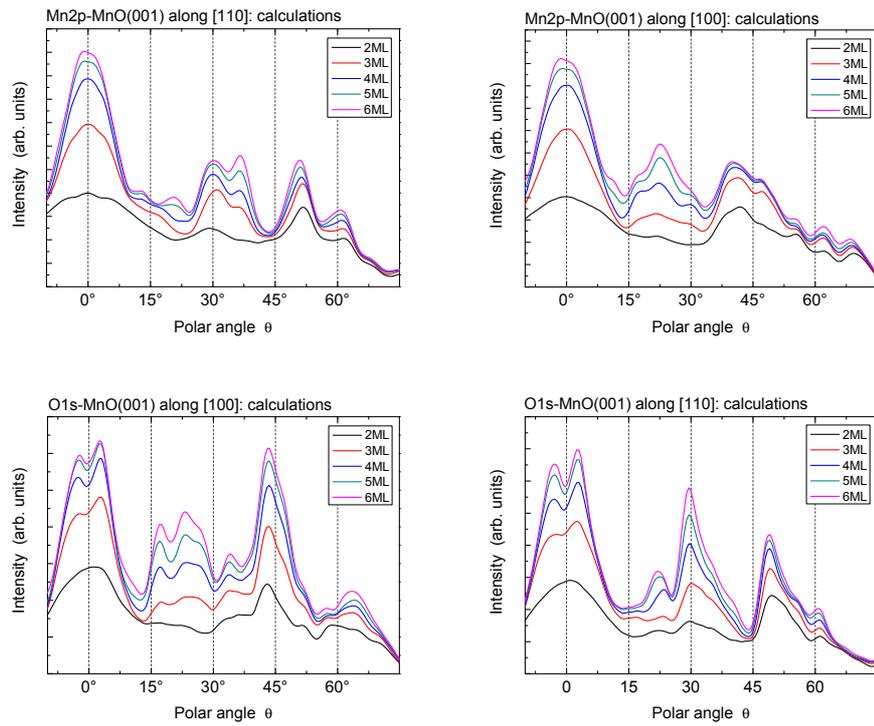


Abbildung 4.15.: Mn 2p- und O 1s-Polarscans aus MSC-Rechnungen: Für die Intensitätsmodulationen wurde die Zahl der Emitterschichten von zwei bis sechs variiert. Eine gute Übereinstimmung zum Experiment wird mit 6 Emitterschichten erreicht (siehe Abbildung 4.14).

4.2. Photoelektronenbeugung an ultradünnen MnO-Schichten

Von Untersuchungen an ultradünnen (001)-Manganoxidschichten mit XPD-Messungen wurde bisher sehr wenig berichtet [107, 108]. Die gezeigten Messungen beschränken sich lediglich auf Polarscans entlang der [100]-Richtung (zur Definition siehe Kapitel 2.2). Zur Strukturaufklärung dünner Filme ist es unerlässlich, weitere Richtungen zu betrachten. So wie bei Strukturaufklärungen mittels LEED die $I(V)$ -Kurven mehrerer Beugungsreflexe ausgewertet werden, um ein verlässliches Strukturmodell zu erhalten. Wie schon in Abschnitt 4.1 verdeutlicht, kann das Auftreten von Artefakten und Fehlorientierungen nur unter zu Hilfenahme mehrerer Richtungen – darunter auch symmetrieäquivalente – aufgedeckt werden.

Folgende Fragestellungen ergeben sich für ultradünne Schichten binärer Oxide auf Ag(001)-Substraten:

- Wächst die Schicht geordnet auf? *oder*: Welche Parameter bewirken ein geordnetes Wachstum?
- Wächst die Schicht epitaktisch auf? Gibt es Verzerrungen in der Schicht? Ab welcher Schichtdicke werden die Gitterparameter des Volumenmaterials angenommen?
- Welcher Lagenabstand besteht zwischen Substrat und erster Deckschichtlage?
- Welche Atomsorte nimmt die *on-top* Position zum Silbergitter an?
- Wächst die Schicht geschlossen lagenweise oder als Inseln auf?
- Gibt es Veränderungen in den obersten Lagen des Substrates?

Durch seine in Kapitel 2.2 beschriebenen Möglichkeiten kann PED zur Klärung einiger dieser Fragestellungen beitragen.

In Abbildung 4.16 sind hemisphärische XPD-Messungen von dünnen Manganoxid-Schichten auf Ag(001) gezeigt — jeweils die Messungen für Elektronenenergien der Ag $3d_{5/2}$ -, Mn $2p_{3/2}$ - bzw. O $1s$ -Peaks. Zum Vergleich sind die Daten der Einkristalle aus Kapitel 4.1 nochmals gezeigt. Bei allen Messungen ist die vierzählige Symmetrie erkennbar. Die Ag $3d$ -Messung für eine nominell 4 ML-Schicht entspricht im Wesentlichen der Einkristall-Messung. Die Strukturen sind identisch. Leichte Abweichungen in der relativen Intensität lassen sich am Besten in den Polarscans der Hauptsymmetrierichtungen untersuchen. Mit zunehmender Schichtdicke haben die Messungen der intensitätsgeschwächten Substratpeaks ein ungünstiges Signal-Rauschverhältnis oder bedürfen einer erheblich längeren Messzeit.

Die hemisphärischen 2π -Scans für den Mn $2p_{3/2}$ -Peak zeigen bereits bei geringen Schichtdicken eine deutliche Intensitätsmodulation, was auf ein geordnetes Wachstum hinweist. Deutliche Maxima finden sich in Richtung der Probenormalen und bei höheren Polarwinkeln. Aber auch die Beugungsstrukturen bei mittleren Polarwinkeln sind denen im Einkristall bereits sehr ähnlich. Mit zunehmender Schichtdicke erhalten auch diese Strukturen eine ausgeprägtere Intensitätsmodulation. Die Strukturen sind für die 24 ML dicke Schicht nicht so

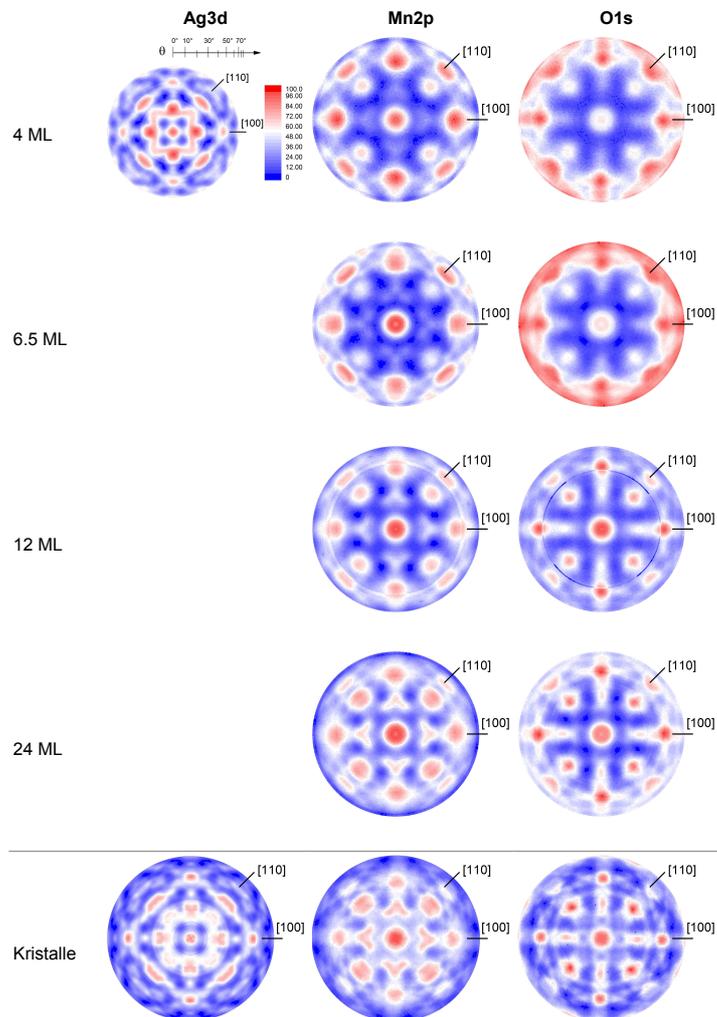


Abbildung 4.16.: Dargestellt sind die XPD-Messungen von Manganoxid-Schichten zunehmender Dicke auf Ag(001). Die Falschfarbendarstellung zeigt die relative Intensität der hemisphärischen Messung auf einer Skala von 0 bis 100 in Parallelprojektion. Die Anregung erfolgte mit $Mg K_{\alpha}$ -Strahlung. Detektiert wurden Photoelektronen mit der kinetischen Energie jeweils im Maximum des $Ag 3d_{5/2^-}$, $Mn 2p_{3/2^-}$ bzw. $O 1s$ -Peaks.

scharf wie die in der Einkristallmessung. Dies wird ebenfalls in den Polarscans deutlicher. Aus den XAS-Messungen in Abschnitt 4.3 wird für Schichten dieser Dicke bereits Volumenverhalten vorausgesagt. D. h. die Schichten sind nicht mehr epitaktisch verspannt auf dem Ag(001)-Substrat sondern sind unverzerrt mit den Gitterparametern des MnO. Die Aufdampfschichten erreichen nicht die weitreichende Ordnung, wie sie in Einkristallen vorliegt.

Die Beobachtung, dass für dünnste Schichten die PED-Intensitätsmodulation besonders bei hohen Polarwinkeln ausgeprägt ist, tritt in den 2π -Scans des O 1s-Peaks noch deutlicher hervor. Mit einer Schichtdicke von 24 ML erhält man wiederum einen XPD-Plot, der der Einkristallmessung nahezu entspricht. Aber auch hier wird die Schärfe der Strukturen nicht erreicht.

Die bei den 2π -Scans gemachten Beobachtungen werden nun im Folgenden anhand der Polarscans vertieft diskutiert. Abbildung 4.17 zeigt die Ag $3d_{5/2}$ -Polarscans entlang der Hauptsymmetrierichtungen [100] und [110] vergleichend für den Ag(001)-Einkristall und die 4 ML dicke Schicht. Wie schon anhand der 2π -Messungen diskutiert, sind die prinzipiellen Merkmale gleich. Im Wesentlichen beobachtete man eine Veränderung in der relativen Intensität der Peaks. Im Polarscan entlang der [100]-Richtung sind die Unterschiede größer. Hier treten im Bereich von 18° und 45° Änderungen in den Peaklagen auf. Als Ursache hierfür kann der in Abbildung 4.3 gezeigte Effekt einer Fehlorientierung ausgeschlossen werden, da die Messungen am gleichen Kristall erfolgten. Die Kristallaufbringung war somit über die Schichtserie konstant. Über das Manipulationssystem können die x-,y- und z-Koordinaten sowie die polare Orientierung der Probe nach der Präparation bzw. Schichtabscheidung wieder reproduziert eingestellt werden. Ein azimuthaler Versatz wäre zudem am rotiert-abgebildeten Beugungsmuster zu erkennen. Die beobachteten Peakveränderungen können somit als Effekt der aufgedampften MnO-Schicht angesehen werden.

In Abbildung 4.18 und 4.19 sind die schichtdickenabhängigen Polarscans entlang der [100]- und [110]-Richtung für den Mn $2p_{3/2}$ - und den O 1s-Peak dargestellt. Die Polarscans wurden mit einem Polynom-Untergrund korrigiert. Der in den dünnen Schichten vorhandene starke Anstieg zu hohen Winkeln, wie er in den 2π -Darstellungen zu sehen ist, wurde somit eliminiert.

Die Mn 2p-Polarscans zeigen prinzipiell eine Angleichung der Kurven an die Einkristallmessung mit zunehmender Schichtdicke. Bei der dünnsten Schicht sind der Vorwärtstreuepeak bei 0° und die Strukturen bei höheren Winkeln ($>40^\circ$) schon stark ausgeprägt. In den Messungen entlang der [100]-Richtung ist gut erkennbar, dass im Bereich kleinerer Winkel (um 20°) die Strukturen erst mit zunehmender Schichtdicke deutlich werden. Dies findet sich weniger deutlich auch in den Spektren entlang der [110]-Richtung. Analoge Beobachtungen macht man in den O 1s-Polarscans. In allen Spektrenserien findet sich überdies eine schichtdickenabhängige Verschiebung von Peaklagen. Davon sind besonders die Merkmale bei höheren Winkeln betroffen. Die Scans für die dickste Schicht haben aber wie schon in den 2π -Messungen erkennbar nicht die Detailschärfe der Einkristalldaten, so dass insgesamt von einer geringeren Ordnung der präparierten Schichten ausgegangen werden kann.

Die unterschiedliche Ausprägung von Strukturen bei verschiedenen Schichtdicken kann zum Teil bereits im Rahmen des einfachen Modells der Vorwärtstreueung erklärt werden. Abbildung 4.20 macht deutlich, dass in dünnen Schichten neben dem 0° -Vorwärtstreuepeak

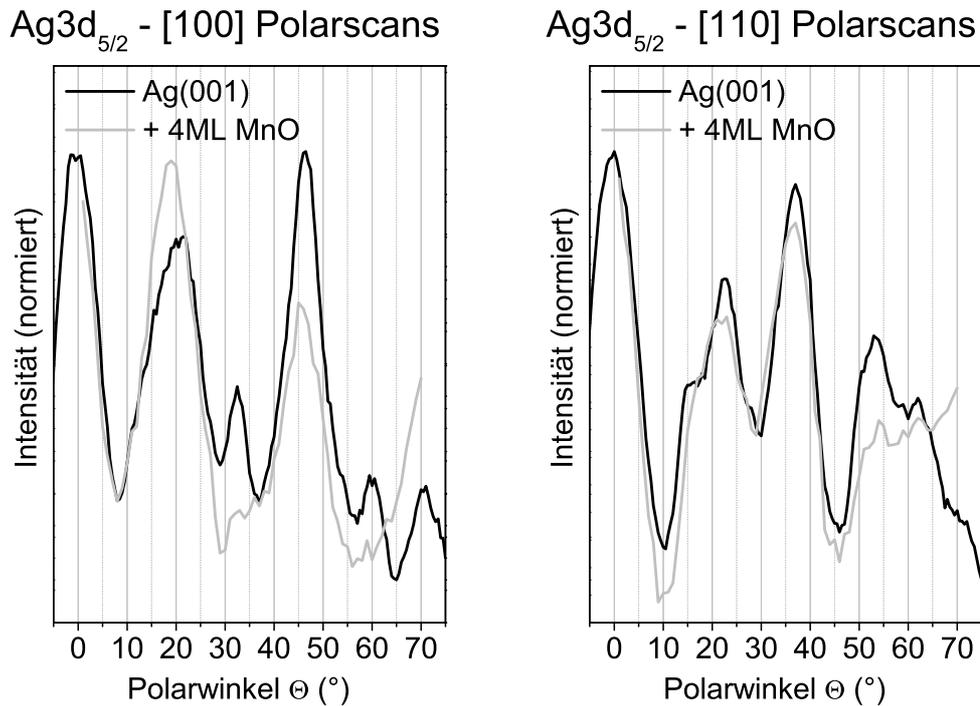


Abbildung 4.17.: Polarscans entlang der Hauptsymmetrierichtungen [100] und [110] für den Ag(001)-Einkristall (*schwarze* Kurven) und mit einer 4ML dicken MnO-Schicht (*graue* Kurven).

im Wesentlichen nur Vorwärtstreuung bei hohen Winkeln auftreten kann. Erst mit zunehmender Schichtdicke gewinnen die Vorwärtstreuungseffekte bei kleinen und mittleren Winkeln an Gewicht. Dies trifft besonders für die Richtungen zu, in denen die schwächeren Streupotenziale der Sauerstoffatome liegen.

Eine tetragonale Verzerrung von Schichten, wie sie für MnO auf Ag(001) erwartet wird, bedeutet im einfachen Vorwärtstreibild eine prinzipielle Verschiebung von Beugungsmaxima zu kleineren Winkeln. Dies ist ebenfalls in Abbildung 4.20 dargestellt. Theoretische Berechnungen zeigen aber, dass die einfache Modellvorstellung der Vorwärtstreuung für Übergangsmetalloxide nur begrenzt gültig ist. Tatsächlich findet sich bei den ultradünnen Schichten entgegen der Modellvorstellung eine Verschiebung der Beugungsmaxima zu höheren Winkeln. Ein detaillierte Beschreibung der experimentellen Daten anhand von theoretischen Modellen ist Gegenstand aktueller Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind. Aus den theoretischen Berechnungen sollen Erkenntnisse über die Ursache der Peaklagenverschiebung gewonnen werden. Die Modellierung kann Aufschluss über das Schichtwachstum im Detail geben und die am Kapitelanfang erwähnten Fragestellungen klären. Für eine Schicht-

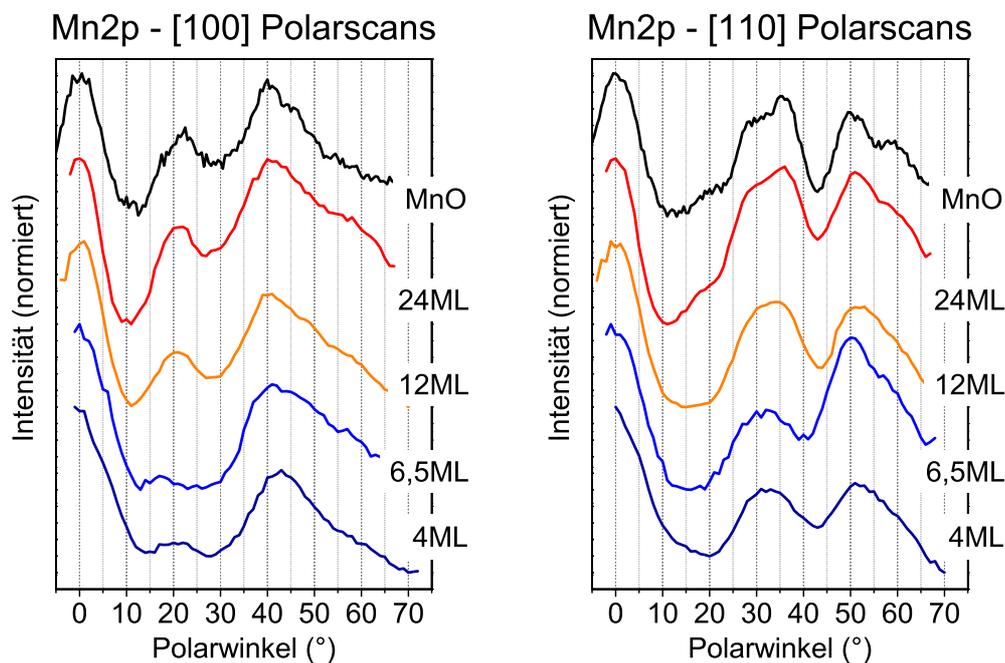


Abbildung 4.18.: Die untergrundkorrigierten Mn 2p-Polarscans entlang der [100]-Richtung (*links*) und entlang der [110]-Richtung (*rechts*). Zum Vergleich ist die entsprechende Messung am MnO-Einkristall dargestellt.

dicke von 18 ML zeigen die Berechnungen eine gute Übereinstimmung, wenn eine unverzerrte MnO-Volumenstruktur angenommen wird (siehe Abbildung 4.21). Für eine erweiterte Auswertung und Strukturbestimmung der ultradünnen Schichten sind auch weitere Messungen nötig. Vor allem der Winkelbereich größer 50° verdient dabei größere Aufmerksamkeit.

Die theoretischen Kurven wurden wie schon im Ergebnisteil für die Einkristalle beschrieben (vgl. Abschnitt 4.1) über das MSC-Modell berechnet. Eine sehr gute Übereinstimmung besteht bei den Kurven entlang der [100]-Richtung. Lediglich die in den O 1s-Kurven prominente *volcano-shape*-Struktur des 0° -Vorwärtstreupeaks kann im Experiment nicht gefunden werden. Das gleiche gilt für die O 1s-Polarscans entlang der [110]-Richtung. Leichte Unterschiede treten vor allem entlang dieser Symmetrierichtung auf, wenn man Winkel größer als 45° betrachtet. Die Übereinstimmung der Kurven wird auch hier nicht verbessert, wenn man eine verzerrte Oberflächenstruktur annimmt. Dies hat eine R-Faktor-Analyse gezeigt [143].

Eine 18 ML dicke MnO-Schicht auf Ag(001) kann anhand dieser Auswertung als volumenartig bezeichnet werden. Damit wird hier eine geringere Schichtdicke – nämlich ca. 4 nm – für den Übergang von verzerrten zu relaxierten Schichten gefunden. Aus den Daten der XAS-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.3) wurde eine Schichtdicke von ca. 5 nm extrapoliert. Als

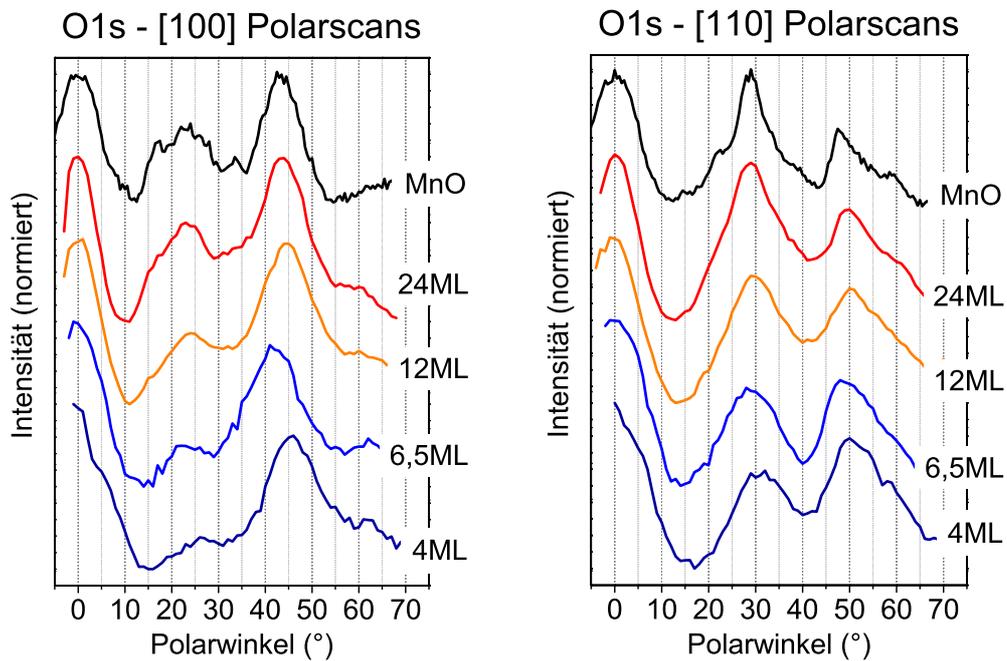


Abbildung 4.19.: Untergrundkorrigierte O 1s-Polarscans entlang der [100]-Richtung (*links*) und entlang der [110]-Richtung (*rechts*). Zum Vergleich ist die entsprechende Messung am MnO-Einkristall dargestellt.

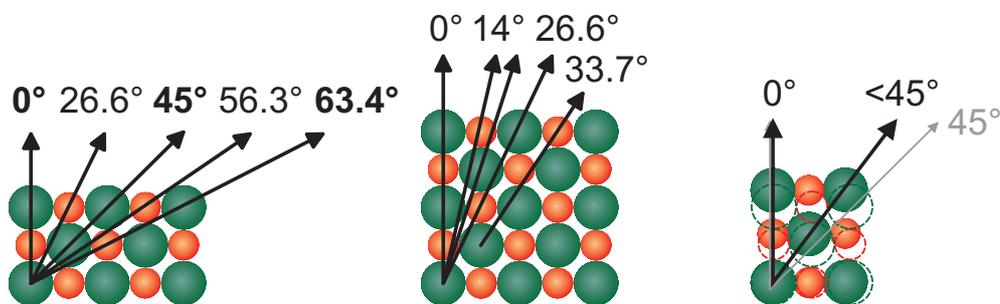


Abbildung 4.20.: Einfaches Vorwärtsstreumodell für dünne und dicke Schichten am Beispiel der [100]-Richtung: Mit zunehmender Schichtdicke gewinnen Vorwärtsstreubeiträge bei kleinen und mittleren Winkeln an Bedeutung. Der Einfluss einer tetragonalen Verzerrung der Schichten auf die Vorwärtsstreuung ist ebenfalls dargestellt. Erwartet wird eine prinzipielle Verlagerung von Intensitätsmaxima zu kleineren Winkeln, wenn die Schicht unter Druckspannung steht.

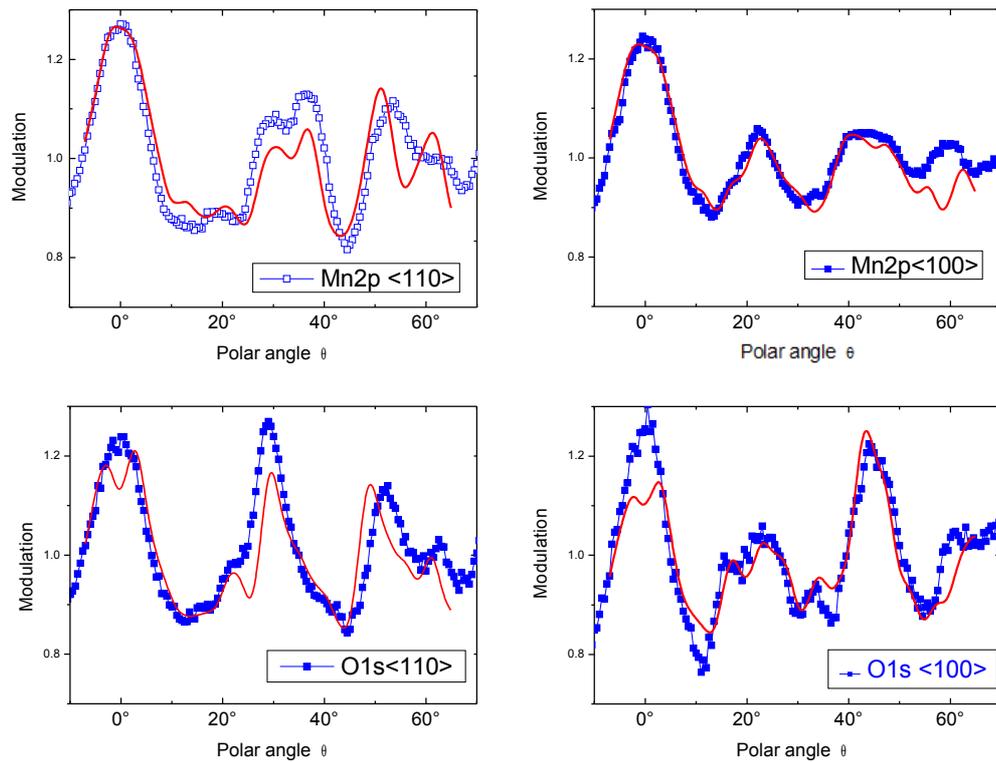


Abbildung 4.21.: Die Abbildung zeigt die XPD-Messungen an einer 18 ML dicken MnO-Schicht auf Ag(001) im Vergleich zu theoretischen Berechnungen (*rote, durchgezogene* Linien). Die Polarscans wurden entlang der Haupttrichtungen [110] und [100] für jeweils den Mn 2p- bzw. den O 1s-Peak aufgenommen (*blaue* Kurven mit Rechtecksymbolen). Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde durch die Annahme einer unverzerrten MnO-Volumenstruktur erzielt. Lediglich die in den O 1s-Kurven prominente *volcano-shape*-Struktur des 0°-Vorwärtstreupeaks konnte im Experiment nicht gefunden werden.

Gründe für diesen Unterschied in der Schichtdicke kommen im Wesentlichen die Unsicherheit der Extrapolation und leicht abweichende Präparationsbedingungen in den verwendeten Apparaturen in Frage. Die Kalibration der Aufdampfrate des MnO hat eine Unsicherheit im Bereich von 10-15 %. Beide Auswertungen sind zudem modellbasiert, wobei über eine *best-fit*-Simulation bzw. R-Faktor-Analyse mit dem Experiment verglichen wird.

4.3. Ultradünne Manganoxidschichten auf Ag(001)

In diesem Abschnitt werden weitere spektroskopische Untersuchungen an ultradünnen Manganoxidschichten auf Ag(001)-Substraten diskutiert. Epitaktische Schichten von MnO auf Silbereinkristallen wurden in einem Schichtdickenbereich von 0,2 bis 4 nm präpariert. Die relaxierte Schichten wurden durch nachträgliches Heizen der Probe hergestellt. Die Präparation wurde zunächst anhand der XPS-Spektren überprüft. Hauptkriterien dabei sind zunächst die Mn 2p- und Mn 3s-Detailspektren, die Aufschluss über das gebildete Oxid geben. Über das O 1s-Spektrum wird geprüft, ob die Präparation ohne Hydroxide oder Wasserspuren erfolgte. Bei ausreichender Reinigung des eingesetzten Sauerstoffgases konnte dies vermieden werden. Ein typisches Mn 2p-Spektrum wurde in Abschnitt 2.7.3 bereits gezeigt. In Abbildung 4.22 ist der Mn 3s-Bereich einer dünnen Manganmonoxidschicht auf Silber dargestellt. Der Ag 4s-Peak des Substrates ist bei dieser ultradünnen Schicht noch zu sehen und kann zusätzlich zur Kontrolle der Schichtdicke herangezogen werden. Durch die d^5 Elektronenkonfiguration des Mn^{2+} ist der Mn 3s-Peak als Dublett aufgespalten, wobei der höherenergetische Peak einer Multiplizität von 5 entspricht. Der niederenergetische Dublett-Peak ist dem 7S -Zustand zuzuordnen. Die Größe der Aufspaltung des Dubletts ist charakteristisch für den Oxidationszustand des Mangans. Der Wert von 6,15 eV für MnO ist eindeutig von den anderen Oxiden und metallischem Mangan zu unterscheiden; diese haben Werte kleiner als 6 eV [107, 71].

Da die üblichen XPS-Messungen nur gemittelte Aussagen über eine größere Probenfläche zulassen, sind Untersuchungen mit ortsauflösenden Methoden ebenfalls von Interesse. Die kleinste Detektionsfläche bei der im Labor verwendeten Apparatur entspricht einem Kreis mit 1 mm Durchmesser (durch den Analysator begrenzt). XPS-Synchrotronmessungen erreichen durch die Fokussierung der Röntgenstrahlung eine elliptische Ausleuchtung im Bereich von 0,1–0,4 mm. Demgegenüber ermöglichen PEEM-Messungen am Synchrotron eine höhere Ortsauflösung. Die PEEM-Aufnahme in Abbildung 4.23 wurde am Synchrotronstrahlrohr WERA gemacht. Sie zeigt einen Bildausschnitt von 130 μm mit einer Ortsauflösung von 300 nm. Die Probe ist eine 6 nm dicke MnO-Schicht auf Ag(001). Die gezeigte Aufnahme wurde bei einer Anregungsenergie von 635 eV – also vor der Mn L-Kante – gemacht und bildet somit im Wesentlichen die Substratmorphologie ab. Die gefundenen Strukturen stimmen mit REM-Untersuchungen überein (vgl. Abschnitt 3.2.1). Mn $L_{3,2}$ -XAS-Spektren aus verschiedenen Regionen der Oberfläche belegen die homogene chemische Verteilung der Mn^{2+} -Spezies. Mit einem Anteil von 50 ppm an der Gesamtfläche sind in den O K-XAS-Spektren allerdings abweichende Sauerstoff-Spezies zu finden. Es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um Spuren von eingelagertem Al_2O_3 -Poliermaterial aus der Einkristallpräparation handelt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der polarisationsabhängigen XAS-Experimente an den ultradünnen MnO-Schichten sowie die dazugehörigen VB-XP-Spektren präsentiert. Abbildung 4.24 zeigt die polarisationsabhängigen XA-Spektren für die dünnste und die dickste Schicht einer Schichtdickenserie. Bei den XAS-Messungen wird ausgenutzt, dass die verwendete Synchrotronstrahlung parallel zur Ebene des Beschleunigerringes linear polarisiert ist. Die Rotationsachse des Kristalls im Versuchsaufbau (siehe dazu Abschnitt 3.1.3 Abbildung 3.7) steht senkrecht auf dieser Ebene. Im Falle normalen Einfalls der Strahlung ($\theta = 0^\circ$)

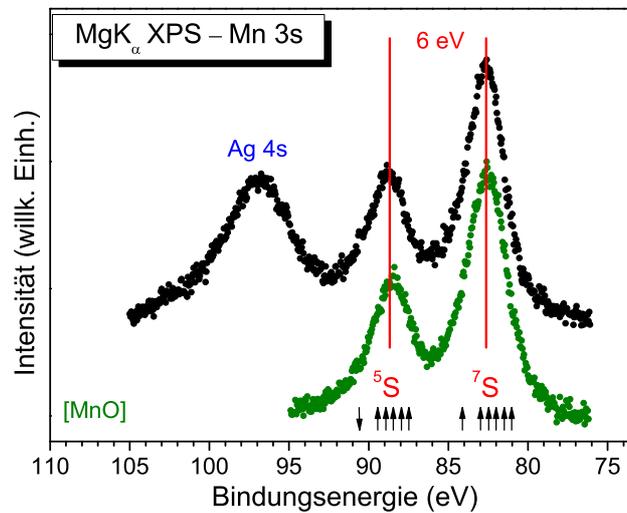


Abbildung 4.22.: Mn 3s-Detailspektrum einer dünnen MnO-Schicht auf Ag(001) (*schwarze* Kurve) und die Referenzmessung an MnO(001) (*grüne* Kurve). Im Spektrum der dünnen Schicht ist zusätzlich der Ag 4s-Substratpeak zu erkennen. Die Dublett-Aufspaltung ist charakteristisch für MnO [107].

liegt die Polarisationsrichtung parallel zur Kristalloberfläche, bei streifendem Einfall ist sie senkrecht dazu. Während für Messungen am MnO(001)-Referenzkristall nach der Sättigungskorrektur keine Polarisationsabhängigkeit zu beobachten ist, sind in den Spektren der epitaktischen MnO-Schichten deutliche spektrale Veränderungen erkennbar. Das Peakmaximum der L_3 -Kante verschiebt sich kontinuierlich zu höheren Energien, wenn der Winkel der Strahlung von streifendem zu normalem Einfall verändert wird. Zusätzlich ändert sich die spektrale Form und relative Intensitäten der Kante.

Diese spektralen Änderungen folgen einem schichtdickenabhängigen Trend, so dass bereits bei der 3,9 nm dicken Schicht die Polarisationsabhängigkeit deutlich vermindert ist. Der Peakshift ΔL_3 vermindert sich von -210 meV für die dünnste Schicht auf -100 meV bei der dicksten Schicht. Die Region zwischen 639 eV und 640 eV erfährt winkelabhängig eine starke Änderung in den Messungen der 0,28 nm epitaktischen Schicht, so dass bei 70° nur eine Schulter erkennbar ist. Für die 3,9 nm-Schicht bleibt die Peakform nahezu unverändert erhalten und gleicht der MnO(001)-Referenzmessung.

Die Peaks in der Messung der dünnsten Schicht sind allgemein breiter gegenüber der Messung der 3,9 nm-dicken Schicht. Dies kann ein Hinweis auf eine inhomogene Ausbildung der Schicht sein. Allerdings zeigen die simulierten Spektren dieses Phänomen ebenfalls. Die Ver-

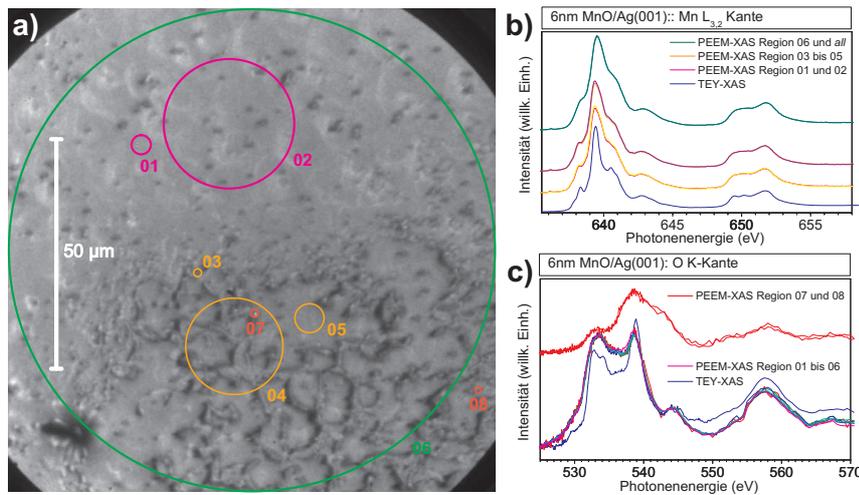


Abbildung 4.23.: a) PEEM-Aufnahme einer 6 nm MnO-Schicht mit einer Anregungsenergie von 635 eV.
 b) Mn $L_{3,2}$ -XA-Spektren für verschiedene Bereiche der Probenoberfläche und Vergleichsspektrum von MnO mit höherer Energieauflösung.
 c) O K-Spektren dieser Bereiche und Vergleichsspektrum.

breiterung kann also auch eine Auswirkung des veränderten Kristallfeldes sein. Um die winkelabhängigen Unterschiede besser darstellen zu können, werden so genannte *Lineardichroismus*-Spektren (LD) erstellt. Dabei wird die Differenz aus dem Spektrum für 0° und dem Spektrum bei einem Winkel von 70° gebildet. Zusammen mit den simulierten LD-Spektren (Details zur Simulation siehe Abschnitt 3.3.1) sind diese in Abbildung 4.25 gezeigt.

Die LD-Spektren der MnO(001)-Probe zeigen nur eine vernachlässigbare Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Strahlung. Der im Bereich der L_3 -Kante erkennbare, leichte Dichroismus ist auf das Phänomen der Sättigung zurückzuführen und ist nur bei der Energie der höchsten Absorption vorhanden. Insgesamt ergibt diese Kurve ein Maß für die Messunsicherheit und die Güte der rechnerisch durchgeführten Sättigungskorrektur. Die Intensitäten im intensivsten Peak variieren noch um maximal 5 %. In kubischen Kristallsystemen ist ansonsten die Röntgenabsorption isotrop, wie es die dazugehörige simulierte Kurve zeigt. Die Dünnschichtspektren weisen dagegen einen ausgeprägten Dichroismus auf. Die Winkelabhängigkeit der Absorption verringert sich mit zunehmender Schichtdicke. Die spektralen Komponenten nehmen in ihrer Intensität ab und verschieben sich zu niedrigerer Energie. Die theoretischen Spektren zeigen den gleichen Trend und stimmen gut mit den experimentellen Daten überein.

Die Simulationen basieren auf der Annahme, dass in den epitaktisch auf Ag(001) aufgewachsenen MnO-Schichten tetragonal verzerrte MnO_6 -Oktaeder auftreten. Die MnO-

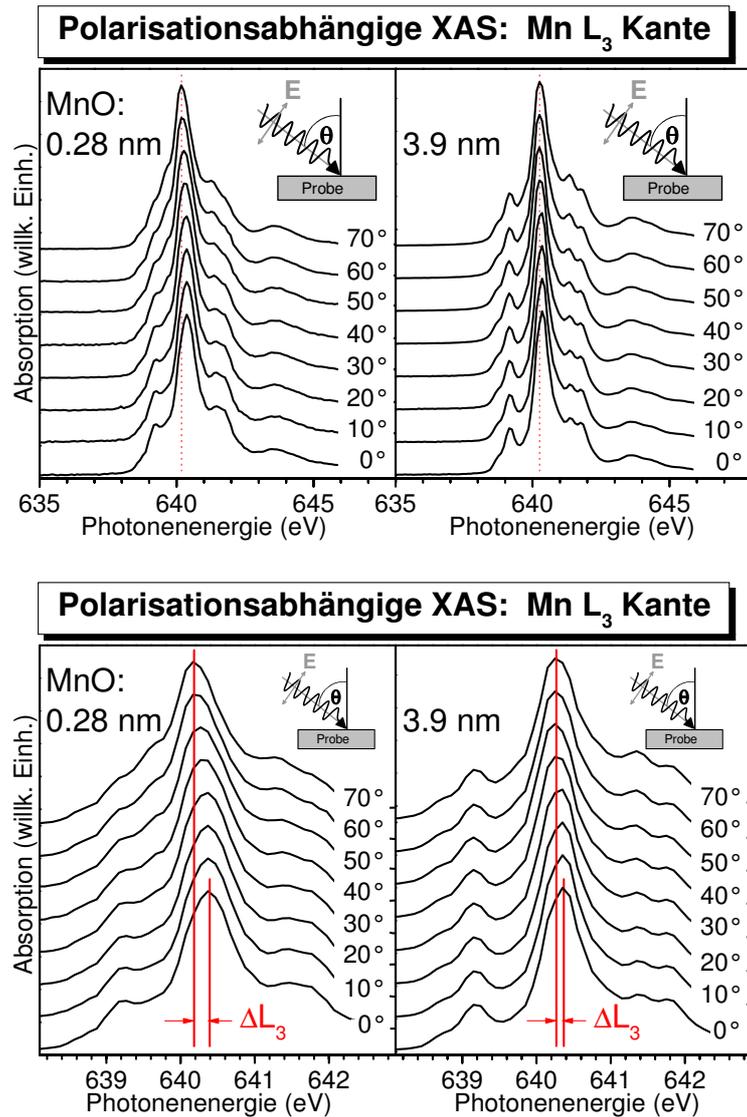


Abbildung 4.24.: Polarisationsabhängige Messung der Mn L_3 -Kante einer 0,28 nm (*links oben*) und einer 3,9 nm (*rechts oben*) dicken epitaktischen MnO-Schicht auf Ag(001). In der vergrößerten Darstellung (*unten*) sieht man die Unterschiede in ΔL_3 zwischen der dünnen und der dicken Schicht.

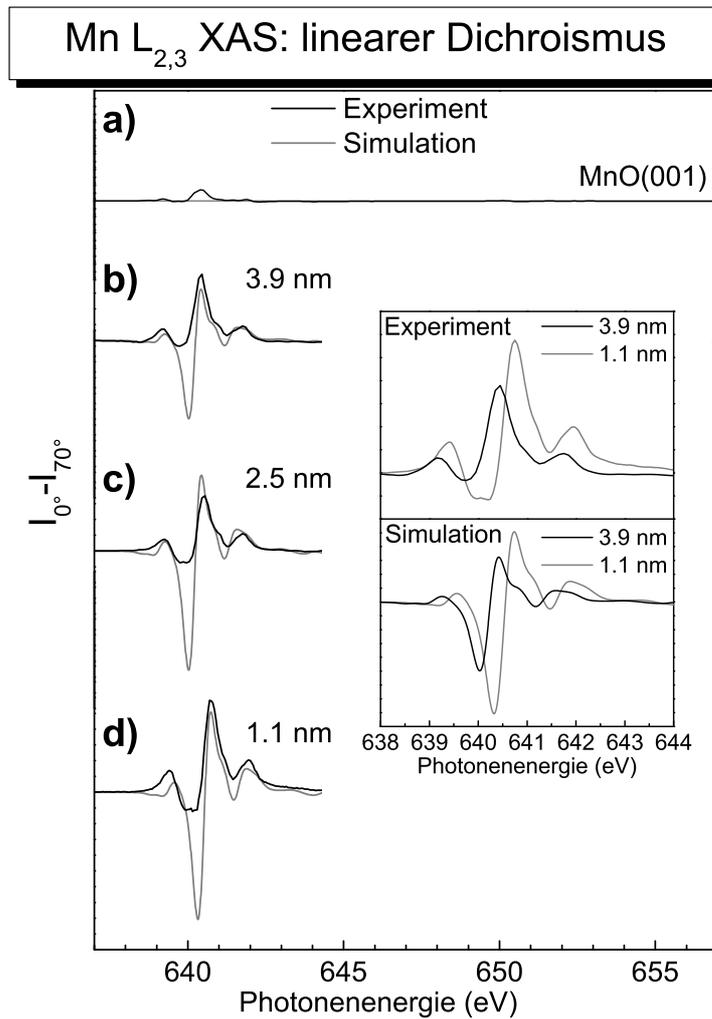


Abbildung 4.25.: Lineardichroismus-Darstellungen (LD) der Mn $L_{3,2}$ -XAS-Messungen eines MnO-Einkristalles (a) und einer Serie ultradünner epitaktischer MnO-Schichten auf Ag(001) (b-d). Die experimentellen Spektren (*schwarze Kurven*) werden direkt mit den simulierten Daten (*graue Kurven*) verglichen. Der Detailausschnitt zeigt experimentelle und theoretische Spektren für zwei verschiedenen Schichtdicken. Die theoretischen Kurven wurden mit dem Faktor 10 skaliert.

Schichten nehmen in dieser Modellvorstellung lateral die Gitterkonstante des Substrates an. Ag(001) hat eine Gitterkonstante von 4,086 Å, so dass ein epitaktischer MnO-Film ($a(\text{MnO}) = 4,445 \text{ Å}$) in der Ebene eine Kompression erfährt. Dies wird durch eine Vergrößerung der Gitterkonstanten senkrecht zur Oberfläche kompensiert. Damit geht die O_h -Symmetrie in eine D_{4h} -Symmetrie über. Vereinfachend kann eine volumenerhaltende elastische Verformung angenommen werden. Dies führt zu einer Vergrößerung der c-Achse von 4,445 Å auf 5,259 Å. Wenn man die Deformation anhand der experimentellen elastischen Konstanten des MnO berechnet, beträgt der Wert 5,152 Å. In der Reihe der binären Übergangsmetalloxide MnO, FeO, CoO und NiO hat MnO die kleinsten elastischen Moduli, so dass die Abweichung von der Volumenstruktur geringere Spannungen verursacht. Dennoch treten Werte im Bereich von 81 GPa auf. Diese hohen Verspannungswerte sind auch die Ursache dafür, dass ab einer kritischen Schichtdicke epitaktisches Wachstum endet und relaxierte Filme entstehen. In der einfachsten Modellannahme sind die ultradünnen Schichten in ihrer ganzen Dicke homogen verspannt. Komplexere Modellierungen gehen von einer graduell abnehmenden Spannung in der Schicht aus. In ultradünnen Filmen ist der Anteil der Oberfläche nicht zu vernachlässigen. Dort ist die lokale Symmetrie C_{4v} (MnO_5).

Bei den experimentellen Untersuchungen der dünnen Filme mit XAS kann die Informationstiefe durch die Wahl des Detektionsmodus variiert werden. TEY-Detektion hat eine Reichweite von 5-10 nm. Daher kann bei den ultradünnen Schichten davon ausgegangen werden, dass alle Lagen zum Gesamtspektrum beitragen. Demgegenüber wurde bei den PEY-Spektren kein Unterschied zu den TEY-Messungen gefunden. PEY-Detektion ist prinzipiell oberflächenempfindlicher.

Den simulierten Spektren liegen keine Annahmen über atomare Abstände zugrunde. Die entscheidenden Modellparameter sind die Kristallfeldgrößen $10D_q$, D_s und D_t für einen tetragonal verzerrten Oktaeder (siehe Kapitel 3.3.1). Prinzipiell gibt es aber einen Zusammenhang zwischen atomaren Abständen und der Stärke des Kristallfeldes. In O_h -Symmetrie nimmt der Kristallfeldparameter $10D_q$ proportional mit r^5 ab.

Eine tetragonale Verzerrung hat in O_h -Symmetrie eine energetische Aufspaltung der zuvor entarteten Zentralatomorbitale zur Folge. Eine große tetragonale Verzerrung bedeutet eine Zunahme der Kristallfeldaufspaltung. Diese Aufspaltung — Δ_1 für die e_g und Δ_2 für die t_{2g} -Orbitale — ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Für jede Schichtdicke sind die Werte der *best-fit*-Simulation entnommen (siehe Abschnitt 3.3.1). Hauptkriterium dabei ist der Peakshift ΔL_3 zwischen normalem und streifendem Einfall. Dieser wird durch die *best-fit*-Simulation exakt wiedergegeben. Darüber hinaus wurden das Auftreten und die relativen Intensitäten von spektralen Merkmalen herangezogen. Dazu zählen die Nebenmaxima in der L_3 -Kante und die drei Peaks in der L_2 -Kante. Über die in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Variationen der Kristallfeldparameter $10D_q$, D_s und D_t ergeben sich Werte für Δ_1 und Δ_2 im Bereich von 110 meV bis 315 meV mit einer Bestimmtheit von etwa 5-10 meV. Die damit verbundene spektrale Änderung von ΔL_3 liegt im Bereich von 100 meV bis 210 meV — ausgehend von der dünnsten bis zur dicksten Schicht der Serie.

Der schichtdickenabhängige Trend zeigt eine Abnahme der Verzerrung. Die Kristallfeldaufspaltung nimmt kontinuierlich ab. Ab 2,5 nm weist die Trendlinie eine verstärkte Abnahme

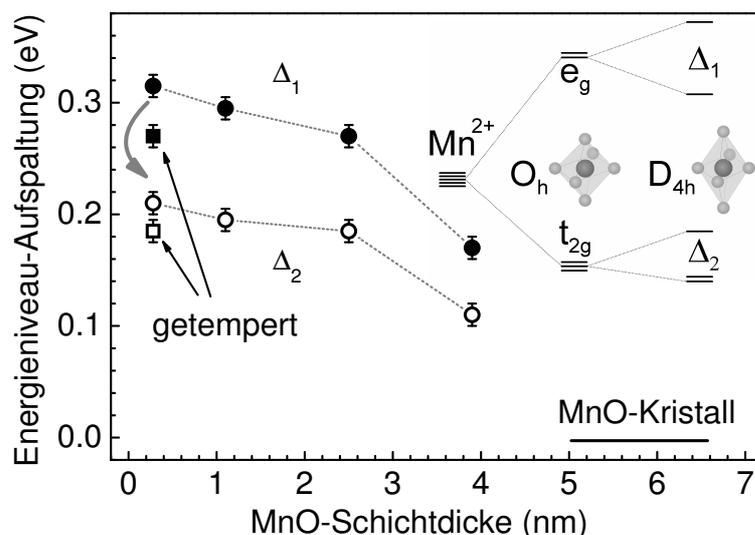


Abbildung 4.26.: Die Werte der Kristallfeldaufspaltung Δ_1 (gefüllte Symbole) und Δ_2 (offene Symbole) sind in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Der schichtdickenabhängige Trend zeigt eine Abnahme der Verzerrung. Ab einer Dicke von 5-6 nm wird Volumenverhalten erwartet (schwarze Linie). Heizen einer 0,28 nm-dicken Schicht über 600 K bewirkt eine teilweise Relaxierung. Die Kristallfeldaufspaltung nimmt ab (grauer Pfeil). Die eingebettete Grafik zeigt die Kristallfeldaufspaltung für einen lateral komprimierten Oktaeder.

auf. Bei einer Dicke von 5-6 nm wird Volumenverhalten erwartet.

Heizen einer 0,28 nm-dicken Schicht über 600 K bewirkt eine teilweise Relaxierung. Die Auswertung der Rumpfelektronenspektren dieser relaxierten Schicht belegt die Änderung der Oberflächenzusammensetzung. Das Verhältnis von Ag 4s-Peak zu Mn 3s-Dublett verändert sich von 2:1 für die epitaktische Schicht auf 4:1 für die geheizte Probe (siehe Abbildung 4.27). Dies zeigt, dass eine Umverteilung von MnO an der Oberfläche unter Bildung von Inseln stattfindet.

Während XA-Spektren Informationen über schichtdickenabhängige Änderungen in den unbesetzten elektronischen Zuständen geben, liefern VB-XP-Spektren Aufschluss über Veränderungen in den besetzten Zuständen. Die VB-Spektren der Schichtserie sind in Abbildung 4.28 dargestellt.

Die Valenzbandspektren der ultradünnen Schichten werden von den intensiven Ag 4d-Bändern dominiert. Die Maxima bei 4,8 und 6,3 eV maskieren die spektralen Merkmale B und C der MnO-Schichten. Direkt beobachten kann man die Peaks A und D sowie den O 2s-Peak der dünnen Schichten. Diese spektralen Bereiche sind unbeeinflusst von den Peaks des Substrates. Die Fermikante des Silbersubstrates ist ab einer Schichtdicke von 2,5 nm nicht mehr

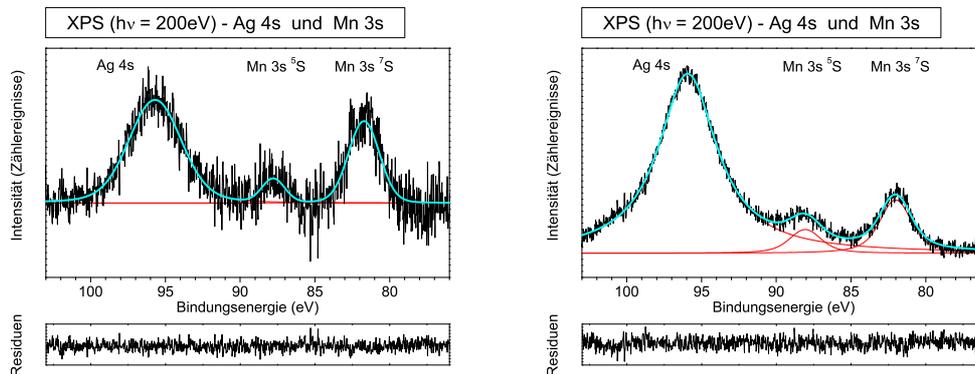


Abbildung 4.27.: XPS-Messung des Ag 4s-Peaks und des Mn 3s-Dubletts mit einer Anregungsenergie von 200 eV und die Ergebnisse der Kurvenanpassung:
links: einer 0,5 ML dünnen MnO-Schicht auf Ag(001)
rechts: der Schicht nach dem Tempern über 600 K
 Das Verhältnis der Flächen vom Ag 4s-Peaks des Substrates zum Mn 3s-Dublett der Schicht ändert sich deutlich. Bei der epitaktischen Schicht ist das Verhältnis 2:1. Durch das Tempern kommt es zu einer Umverteilung der MnO-Schicht mit Inselbildung. Der Anteil des Substratpeaks am Spektrum erhöht sich.

deutlich sichtbar. Das Spektrum gleicht zunehmend der Referenzmessung an einem MnO-Einkristall. Um die elektronischen Änderungen in den ultradünnen MnO-Schichten deutlich zu machen, wurde von den VB-Spektren das skalierte Ag(001)-Referenzspektrum abgezogen. Die Skalierung wurde anhand der Fermikanten vorgenommen.

In den Differenzspektren sind die Strukturen A, B, C und D des MnO zu erkennen. Auch die dünnste Schicht weist die charakteristischen Peaks auf. Die Methode der Differenzspektrenbildung muss kritisch betrachtet werden. Artefakte können nicht ganz ausgeschlossen werden. Durch die Adsorbatschicht kann das Valenzband des Silbers im Vergleich zum reinen Silber verändert werden. Diese Möglichkeit von Artefakten betrifft die Peaks B und C. Das Differenzspektrum der 0,28 nm-Schicht weist bei 4,8 eV leicht negative Intensitäten auf. Unbeeinflusst von solchen Artefakten sind allerdings die Peaks A und D. Peak C ist nur wenig betroffen. Bei der Ag(001)-Präparation ist zu beobachten, dass die VB-Spektren von nicht vollständig gereinigten Substraten leichte Abweichungen im Doppelpeak B aufweisen.

Die Differenzspektren zeigen Veränderungen in relativen Intensitäten und Peakpositionen. Das Valenzbandmaximum verlagert sich mit zunehmender Schichtdicke von 0,5 zu 0,8 eV. Der Peak B verlagert sich ebenfalls um 0,4 eV von 3,5 nach 3,9 eV. Innerhalb der Region C wird spektrales Gewicht zu höherer Bindungsenergie verlagert. Merkmal D bleibt nahezu unverändert in Lage und relativer Intensität.

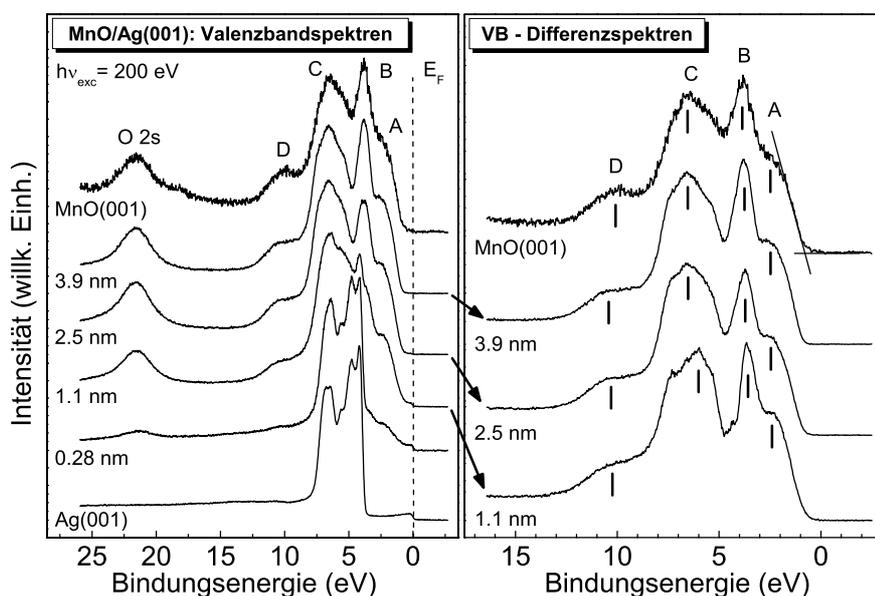


Abbildung 4.28.: Valenzbandspektren (*links*) und VB-Differenzspektren (*rechts*) ultradünner MnO-Schichten auf Ag(001) bei einer Anregungsenergie von 200 eV. Zusätzlich gezeigt sind Referenzspektren einer gereinigten Ag(001)-Oberfläche und eines MnO-Einkristalls. Die Bezeichnung der spektralen Merkmale des MnO erfolgt nach Ref. [96]. In der Abbildung der Differenzspektren sind die Positionen der Peaks eingezeichnet. Über die Tangenten-Methode wurde die Lage des VB-Maximums ermittelt.

In der Literatur werden die Peaks im VB von MnO teilweise kontrovers diskutiert. Theoretische Berechnungen basierend auf der Ligandenfeldtheorie in Kombination mit CI liefern gute Übereinstimmungen mit experimentellen Spektren [88, 86, 89, 84]. *Ab initio* Methoden mit dem PBE+U Ansatz wurden erfolgreich eingesetzt, um die Eigenschaften der MnO(001)-Oberfläche zu beschreiben [144]. Die Ergebnisse der CI-Simulationen schreiben die Valenzbandpeaks A und B den Zuständen 5E_g und ${}^5T_{2g}$ nach Entfernen eines Elektrons zu. Das Ausmaß der Mischung von d^4 - und d^5L -Endzuständen wird dabei mit bis zu 50 % beschrieben, also weitaus mehr als bei der Beschreibung der Absorptionsübergänge in unbesetzte Zustände. Gemäß Ref. [84] stammen 18 % der spektralen Intensität bei Peak C von einem 4 eV breiten O 2p-Band. Andere Berechnungen gehen davon aus, dass sich ein breites O 2p-Band mit einer Aufspaltung in σ - und π -Zustände ausbildet. Die π -Zustände reichen dabei bis in die Valenzbandregion B.

Zustandsdichten aus *ab initio*-Modellierungen (Ref. [144]) schreiben Beiträge der Mn 3d-

und O 2p-Zustände dem gesamten Valenzband zu. Die Gewichtungen der Beiträge unterscheiden sich von den CI-Berechnungen.

Kontrovers diskutiert wird vor allem der Bereich D um 10,5 eV. Van Elp *et al.* [84] weisen diesem Merkmal intrinsischen Ursprung zu. Lad und Heinrich [86] leiten die gleiche Aussage aus experimentellen Daten ab. Andere Untersuchungen werten diesen Peak als Hinweis auf Mangan-Fehlstellen, Verunreinigungen oder Sauerstoffvakanz. Während Fujimori *et al.* [89] dies aus Berechnungen folgert, unterstützt Jeng *et al.* dies experimentell [145].

Auffallend in der Serie ultradünner epitaktischer MnO-Schichten ist der Befund, dass im Bereich zwischen Merkmal C und D die relative Intensität mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Für sehr dünne Filme sind mehr Fehlstellen und Abweichungen vom idealen Volumenkristall zu erwarten. Daher stützt dies die Vermutung, dass hier Beiträge von Mangan- oder Sauerstoffgitterdefekten vorliegen. Andererseits können erst in dickeren Filmen vermehrt gleichartige Beiträge nicht-lokaler Abschirmungseffekte auftreten, d. h. der Ladungsübertrag von benachbarten und weiter entfernten Liganden auf das Zentralatom. Dies beschreibt die CI-Theorie.

Bisher vernachlässigt wurde die Möglichkeit, dass das metallische Substrat einen entscheidenden Einfluss ausüben könnte. Der Ladungstransfer vom Substrat in die oxidische Schicht ist prinzipiell möglich. Erste experimentelle [146] und theoretische Studien [147] beschreiben eine Veränderung der Ladungsdichte an der Grenzfläche von MgO zu Silber. Der Einfluss auf die VB-Spektren der Übergangsmetalloxide auf metallischen Substraten wurde bisher noch nicht mit theoretischen Methoden untersucht.

4.4. Tieftemperatur-XMLD an MnO(001)

Mit XAS-Messungen können magnetische Eigenschaften von Materialien untersucht werden. Die antiferromagnetischen Eigenschaften von MnO sind in Abschnitt 2.7.4 beschrieben. Die Néel-Temperatur der binären Metalloxide MnO, FeO, CoO und NiO steigt in der Reihe von 118 K, 198 K, 293 K auf 525 K. Es ist von prinzipiellem Interesse, ob und in welchem Ausmaß sich diese magnetischen Eigenschaften bei dünnen, epitaktischen Schichten ändern. Kann man bei den dünnen Schichten einen antiferromagnetischen Übergang beobachten und bei welcher Temperatur liegt dieser? Kommt es evtl. zu einer schichtdickenabhängigen Änderung der Eigenschaften? Dazu wurden temperaturabhängig XA-Spektren der Mn L-Kante aufgenommen. Zunächst wurde der MnO(001)-Einkristall als Referenz untersucht. Der Temperaturbereich erstreckte sich von 80 K bis 145 K. Der antiferromagnetische Übergang sollte somit beobachtet werden können. Die Temperaturkonstanz während den Messungen war ausreichend hoch und lag im Bereich von 0,3 bis 1 K zwischen zwei Wiederholungsmessungen.

X-ray Magnetic Linear Dichroism (XMLD) Messungen sind im Gegensatz zu X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) auch für Proben ohne unidirektionale magnetische Eigenschaften geeignet. Mit XMCD wird Ferromagnetismus bzw. Ferrimagnetismus und mit XMLD Antiferromagnetismus untersucht. Mit XMCD-Messungen können Spin- und Bahnbeiträge zum magnetischen Gesamtmoment ermittelt werden. XMLD-Analysen ermöglichen prinzipiell eine Ermittlung des Erwartungswertes des quadrierten Momentes $\langle M^2 \rangle$. In

einem kubischen Kristallsystem wie bei MnO sind die Spektren für unterschiedliche Polarisationszustände der Röntgenstrahlung identisch. Durch die antiferromagnetische Ordnung wird diese Isotropie aufgehoben, so dass die XA-Spektren polarisationsabhängig werden.

In Kombination mit einem PEEM wurden antiferromagnetische Domänen an NiO(001)-Oberflächen untersucht [148, 149, 150, 151]. Durch temperaturabhängige Messungen wurde an NiO(001)-Schichten der Übergang vom antiferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand bei der Néel-Temperatur beobachtet. Die für epitaktische Schichten ermittelte Übergangstemperatur lag dabei deutlich unter der Néel-Temperatur des Volumenmaterials [11]. Für dünne epitaktische Schichten ist die Auswertung der XMLD-Daten erschwert. Neben der Polarisationsabhängigkeit durch die magnetische Ordnung treten spektrale Änderungen durch Kristallfeldeffekte auf [152, 153]. Die spektralen Einflüsse bei dünnen Schichten sind im Wesentlichen auf diese Kristallfeldeffekte zurückzuführen. Die Grenzflächenverspannungen führen zu einer tetragonalen Verzerrung der Liganden-Oktaeder. Dadurch tritt eine Polarisationsabhängigkeit auf (siehe Kapitel 4.3).

Für CoO und insbesondere MnO existieren kaum XMLD-Untersuchungen. Die Herausforderungen bei MnO liegen an der sehr niedrigen Néel-Temperatur in Kombination mit den elektrisch-isolierenden Proben. Während XAS-Messungen bei Raumtemperatur noch gut im TEY- oder PEY-Modus möglich sind, werden Messungen unterhalb von 118 K durch den Abfall der ohnehin schon geringen Leitfähigkeit und den damit verbundenen Aufladungseffekten erschwert. In Abbildung 4.31 wird deutlich, dass besonders im Bereich hoher Absorption – an der Mn L_3 -Kante – Artefakte auftreten. Der MnO(001)-Kristall zeigt ein Relaxationsverhalten, so dass nach dem initialen Beleuchten mit Röntgenstrahlung eine Zeit von ca. 30 s vergeht bis eine stabile Basislinie erreicht wird (siehe Abbildung 4.29). Da jede Resonanzstelle und die damit verbundene Änderung der Aufladung zu ähnlichem Relaxationsverhalten führt, ist zu erklären warum die L_3 -Kante so stark beeinflusst ist. Das Aufladungsverhalten und die Relaxation wird zudem durch den Einfallswinkel der Strahlung beeinflusst, so dass dies die XMLD-Untersuchung erschwert. Beim gegebenen Messaufbau wird die lineare Polarisationsrichtung zur Probe durch den Einfallswinkels geändert.

Die Alternative zu TEY-Spektren mit ihren Aufladungsproblemen sind Messungen im PFY-Modus. Die Röntgenfluoreszenz wird durch Aufladungseffekte nicht beeinflusst. Die Selbstabsorption in MnO ist aber gerade im Mn L_3 -Kantenbereich so groß, dass eine entsprechende Korrektur unmöglich ist. Lediglich die Mn L_2 -Kante kann gemessen werden. Dies ist in Abbildung 4.30 gezeigt.

Eine weitere Alternative ist eine PFY-Messung der OK-Kante. Da diese Kante sich durch eher bandartigen Charakter beschreiben lässt und demnach Kristallfeldeffekte eine untergeordnete Rolle spielen, ist hier der temperaturbedingte Kristallfeldeffekt zu vernachlässigen. An dieser Kante ist der antiferromagnetische Phasenübergang nur indirekt – wenn überhaupt – nachweisbar. Die magnetischen Momente sind am Übergangsmetallatom lokalisiert und spielen im Sauerstoff nur über die Hybridisierung entsprechender e_g und t_{2g} -Orbitale eine Rolle. Die in der OK-Kante sichtbaren Hybridisierungsbeiträge liefern z. B. bei Phänomenen wie *charge-* oder *orbital-ordering* in Perovskit-Kobaltaten und Manganiten einen Hinweis auf Phasenübergänge. Fraglich ist, ob eine antiferromagnetische Ordnung einen signifikanten

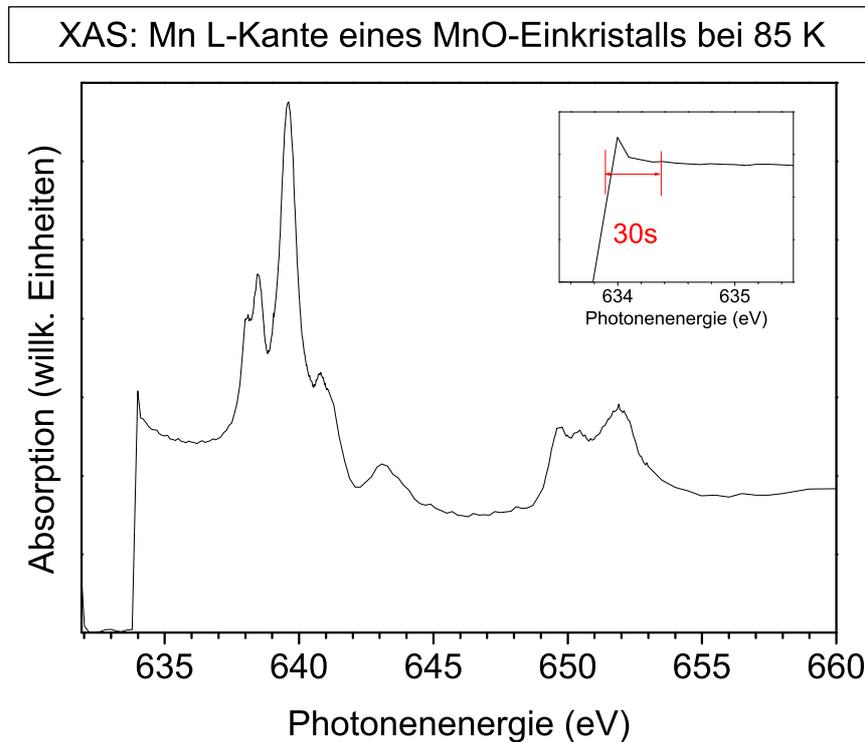


Abbildung 4.29.: XAS-Messung der Mn L-Kante eines MnO-Einkristalls im TEY-Modus bei 85 K. Das Verhalten der Basislinie nach dem Öffnen des Strahl-Shutters ist vergrößert dargestellt. Nach etwa 30 s ist der Ausschlag durch die anfängliche Bestrahlung relaxiert. Die Mn L_3 -Kante ist bei Elektronendetektion durch die Aufladung deformiert. Diese Effekte sind in Messungen bei 300 K nicht zu beobachten.

Effekt erzeugt. Entsprechende Untersuchungen an NiO oder CoO liegen nicht vor.

Somit können an MnO-Einkristallen lediglich XMLD-Messungen der Mn L_2 -Kante im TEY- oder PFY-Modus durchgeführt werden, um den antiferromagnetischen Übergang zu beobachten und auszuwerten. Dies ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Bei den vier Messungen fanden zwei unterhalb der Néel-Temperatur bei 80 K und 105 K sowie zwei Messungen oberhalb bei 125 K und 145 K statt. Von den drei spektralen Merkmalen A, B und C ändert sich mit der linearen Polarisationsrichtung vor allem die relative Intensität und die Lage des Merkmals A. Bei 125 K ist diese Änderung fast vollständig, bei 145 K schließlich ganz verschwunden.

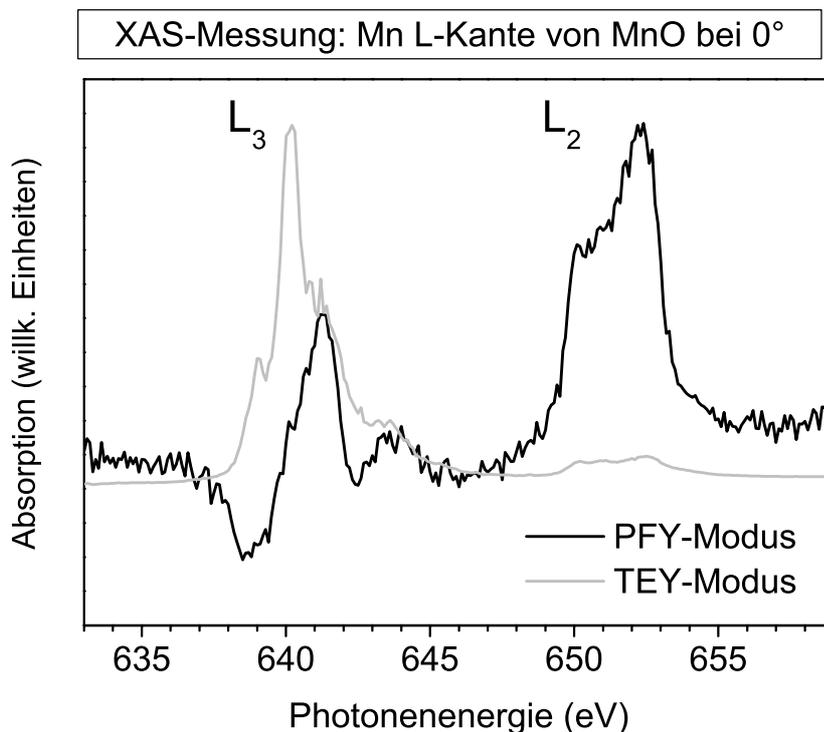


Abbildung 4.30.: XAS-Messungen der Mn L-Kante von MnO im PFY- (*schwarze* Kurve) und im TEY-Modus (*graue* Kurve). Der Einfallswinkel der Strahlung betrug 0° . Die Deformation der L_3 -Kante durch die hohe Selbstabsorption in der PFY-Messung wird deutlich. Bei der TEY-Messung kann die Selbstabsorption rechnerisch korrigiert werden (siehe Abbildung 3.20).

Es ist durch die Messung der Mn L_2 -Kante im TEY-Modus gelungen, den antiferromagnetischen Übergang von MnO zu beobachten. Die Anzahl der Temperaturschritte war allerdings noch nicht ausreichend, um den genauen Übergangspunkt zu bestimmen. Auf dieser Grundlage sollten daher weitere Messungen am Referenzkristall durchgeführt werden.

Die XAS-Untersuchungen von dünnen, epitaktischen MnO-Schichten auf Ag(001)-Substraten sind im TEY-Modus unproblematischer als die Messungen am Einkristall. Erste Probenmessungen an einer 3.0 nm dicken Schicht bei einer Temperatur von 60 K haben gezeigt, dass durch das metallische Substrat die Aufladung in der Schicht gut kompensiert wird. Dem entsprechend sind auch Untersuchungen der L_3 -Kante möglich. An der Grenzfläche können durch das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von Schicht und Substrat zusätzliche Verspannungsbeiträge auftreten. Mit Hilfe von berechneten Spektren könnten in

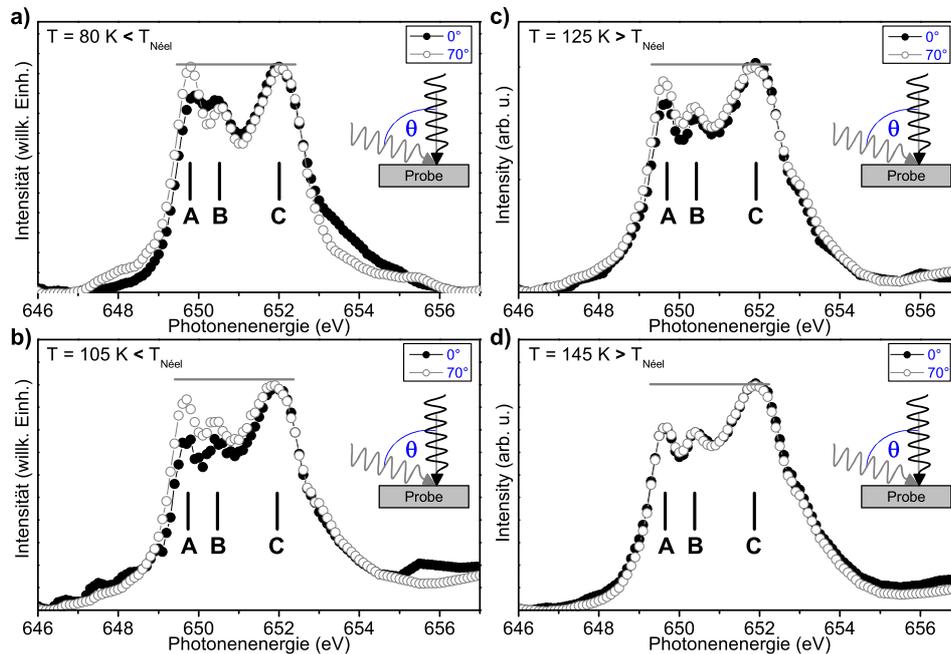


Abbildung 4.31.: XAS-Messungen der Mn L_2 -Kante von MnO mit variierender Polarisation bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich des antiferromagnetischen Übergangs.

Die Spektren a) und b) wurden unterhalb der Néel-Temperatur, die Spektren c) und d) darüber aufgenommen. Mit Änderung des Einfallswinkels von senkrechtem (*schwarze, gefüllte Kreise*) zu streifendem Einfall (*graue, offene Kreise*) wurde die Polarisation variiert. Besonders bei Merkmal A ändert sich die relative Intensität und die Lage. Bei 145 K zeigen die Spektren keine Polarisationsabhängigkeit.

Zukunft die einzelnen magnetischen und strukturellen Beiträge zum XMLD-Effekt separiert werden.

4.5. Grenzflächen Oxid-Übergangsmetall

Untersuchungen von Metall/Metalloxid-Grenzflächen sind von grundlegender Bedeutung, wie z. B. beim Verständnis von heterogener Katalyse, Anwendungen in der Spintronik und nichtflüchtigen Magnetspeichern (MRAMs). Das dafür ausgenutzte Phänomen TMR (*engl. Tunnel Magneto Resistance*) nutzt eine dreifache Schichtstruktur von ferromagnetisches

Metall/nicht-magnetischer Isolator/ferromagnetisches Metall, um je nach Ausrichtung der Magnetisierung zueinander einen anderen Tunnelstrom zu ermöglichen, was in Folge als binäres Signal ausgewertet werden kann.

Die Grenzfläche Metall/Oxid ist in der Idealvorstellung abrupt und atomar glatt. Für die TMR-Struktur Fe/MgO/Fe wurde ein FeO-Zwischenschicht festgestellt, die die Tunneleigenschaften stark beeinflusst [154, 155]. Reaktivität, Morphologie und thermische Stabilität der Grenzflächen sind prinzipiell von Interesse. Die folgende Zusammenstellung zeigt eine Übersicht der bisher untersuchten Systeme.

- Fe / MgO: [154, 155, 156, 157]
- Ag, Pd, Ni / MgO: [158]
- Fe / MnO: [159, 160]
- Cu / MnO: [161]
- Fe / CoO: [118]
- Ni / CoO: [118]
- Mn / NiO: [162]
- Fe / NiO: [41, 163, 164, 162, 118]
- Co / NiO: [165, 162, 118]
- Au / NiO: [162]

Im Abschnitt 4.5.1 wird die komplementäre Untersuchung der Grenzflächen Mn/NiO und Ni/MnO gezeigt. Dabei wird unter anderem diskutiert inwieweit thermodynamische Betrachtungen das Verhalten der Grenzfläche vorhersagen können. Das Kapitel 4.5.2 zeigt einen weiteren, bislang in der Literatur nicht diskutierten Beitrag zur Grenzflächenreaktion.

4.5.1. Komplementäre Grenzflächen Mn/NiO und Ni/MnO

Metallisches Mangan wurde in vier Depositionsschritten bis zu einer nominellen Schichtdicke von 4 ML auf einen gereinigten NiO-Einkristall bei Raumtemperatur aufgebracht. Abbildung 4.32 zeigt die Mn 2p-XPS-Messungen für jeden Abscheidungsschritt sowie Referenzspektren von Mn₂O₃, MnO und metallischem Mangan. Die zwei Manganoxide können in den Mn 2p-Spektren über die chemische Verschiebung und noch deutlicher über die Satellitenstruktur unterschieden werden. Metallisches Mangan weist eine Verschiebung von 2 eV zu niedrigerer Bindungsenergie auf und kann somit eindeutig von den Oxiden getrennt beobachtet werden. Die Spektren zeigen, dass Mangan an der Grenzfläche zu NiO zu Mn²⁺ oxidiert wird. Der Satellit mit einer Verschiebung von +6 eV zum Mn 2p_{3/2}-Hauptpeak ist ein Charakteristikum für MnO, das in den Spektren der anderen Manganoxiden fehlt. Eine weitere Oxidation

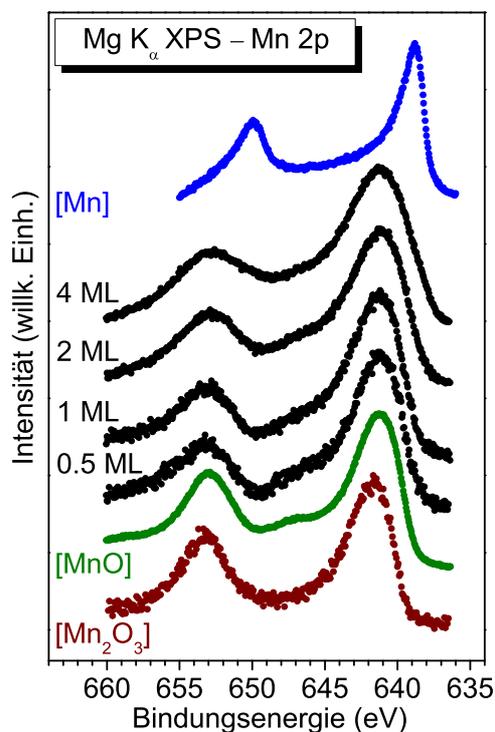


Abbildung 4.32.: Mn 2p XPS-Detailspektren bei zunehmender Manganabscheidung auf einem Nickeloxid-Substrat (*schwarze Kurven*). Außerdem gezeigt sind Referenzspektren von metallischem Mangan (*blau*), Manganmonoxid (*grün*) und Mn_2O_3 (*braun*). Die Grenzflächen-Spektren entsprechen dem MnO-Referenzspektrum. Bei 4 ML ist eine niederenergetische Schulter erkennbar, die auf metallisches Mangan hinweist.

kann anhand der Spektren nicht ausgeschlossen werden, da die chemische Verschiebung zu gering ist im Vergleich zu den Peakbreiten. Allerdings ist auch von Eisen bzw. Kobalt an Grenzflächen zu verschiedenen Oxiden bekannt, dass nicht die thermodynamisch stabilste, höher oxidierte Form auftritt (siehe dazu auch Tabelle A.6), sondern lediglich FeO bzw. CoO. Ab einer Schichtdicke von 4 ML tritt metallisches Mangan auf — erkennbar an einer niederenergetischen Schulter im Mn 2p-Spektrum. D. h. die Diffusion von Sauerstoff aus dem oxidischen Substrat ist begrenzt und erreicht weitere Lagen nicht mehr.

Abbildung 4.33 zeigt die jeweiligen Ni 2p-Spektren der Depositionsschritte sowie Referenzspektren von NiO und metallischem Nickel. In den Spektren der Grenzflächen dominiert der Anteil des NiO-Substrates. Ni⁰-Spezies sind ab einer Schichtdicke von 2 ML als niede-

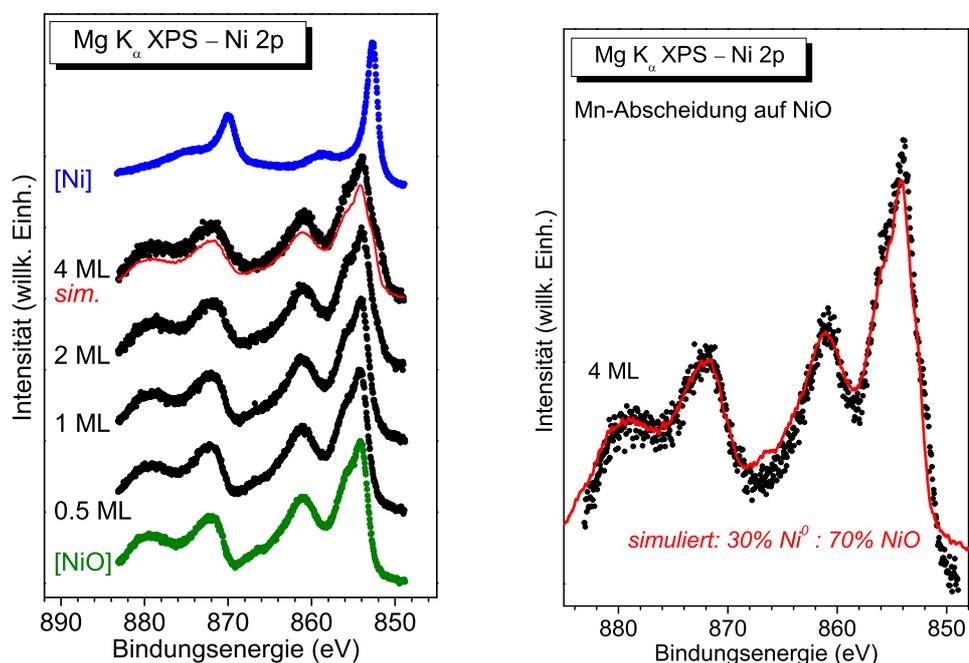


Abbildung 4.33.: Ni 2p XPS-Detailspektren des Nickeloxid-Substrates bei zunehmender Manganbedeckung. Metallisches Nickel (*blau*) und Nickeloxid (*grün*) sind als Referenzspektren gezeigt. Die Reduktion des Substrates ist ab einer Bedeckung von 2 ML als niederenergetische Schulter sichtbar. Die *rote* Kurve zeigt ein synthetisches Spektrum einer 30 % Ni : 70 % NiO-Mischung der beiden Referenzspektren. Im rechten Diagramm ist der Vergleich zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum vergrößert dargestellt.

energetische Schulter bei 852,5 eV sichtbar. Der Anteil der reduzierten Substratschicht zum Gesamtspektrum ist erwartungsgemäß niedrig bei einem Detektionswinkel von 0° zur Probennormalen.

Um die Verteilung von Ni^{2+} und Ni^0 innerhalb der Grenzflächenregion zu untersuchen, wurden winkelabhängige XPS-Messungen durchgeführt. Die Winkelakzeptanz des Analysators wurde auf den größten Wert eingestellt, um Einflüsse von Photoelektronenbeugung im Spektrum zu vermeiden. Die Spektren haben somit lediglich eine unterschiedliche Informationstiefe. Abbildung 4.34 zeigt die Ni 2p-Spektren für streifende und normale Detektion an einer Mn/NiO-Grenzfläche mit einer nominell 6 ML dicken Manganschicht. Die oberflächensensitivere Messung bei einem Winkel $\theta = 70^\circ$ zur Probennormalen zeigt einen höheren Anteil an Ni^{2+} -Spezies als die Detektion bei $\theta = 0^\circ$. Die reduzierten Ni^0 -Spezies befinden sich nicht

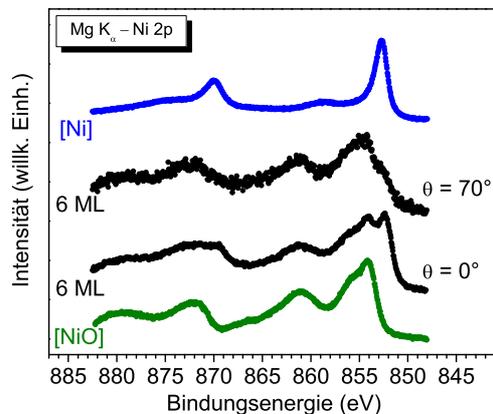


Abbildung 4.34.: Ni 2p XPS-Detailspektren einer Mn/NiO-Grenzfläche mit einer nominell 6 ML dicken Manganschicht gemessen mit zwei Detektionswinkeln. Die oberflächensensitivere Messung bei einem Winkel $\theta = 70^\circ$ zur Probennormalen zeigt einen höheren Anteil an Ni^{2+} -Spezies als die Detektion bei $\theta = 0^\circ$.

vermehrt in den obersten Schichten des Substrates zur Grenzfläche sondern in tieferen Lagen. An der direkten Grenzfläche zu den aufgedampften Manganschichten ist offenbar NiO zu finden. Dies lässt auf die Diffusion von Sauerstoff aus dem Substrat an die Grenzfläche schließen. Die oberste Nickelschicht liegt oxidiert vor.

Der O 1s-Peak zeigt keine signifikanten Veränderungen bei den Aufdampfexperimenten für diese Grenzfläche.

In den Abbildungen 4.35 und 4.36 sind die Ni 2p- und Mn 2p-Spektren für die Grenzfläche Ni/MnO dargestellt. Die Aufdampfexperimente erfolgten bis zu einer nominellen Schichtdicke von 4 ML Nickel. In den Ni 2p-Spektren überwiegt der Anteil der Ni^0 -Spezies. In den Mn 2p-Messungen dagegen sind keine Anzeichen von metallischem Mangan zu sehen. Für alle Nickelbedeckungsgrade bleibt das Spektrum unverändert zum reinen MnO(001)-Substrat. Bei einem nominellen Bedeckungsgrad von 0,5 ML Nickel entspricht das gemessene Ni 2p-Spektrum einer 1:1-Mischung von Ni^0 - und Ni^{2+} -Spezies (siehe Simulation: rote Kurve). Im Gegensatz zur Grenzfläche Mn/NiO ist die Redoxreaktion nur sehr gering ausgeprägt. Selbst bei einer halben Monolage Deposition wird nur etwa die Hälfte des abgeschiedenen Nickels oxidiert. Dies kann man damit erklären, dass Nickel inselartig auf dem MnO(001)-Substrat aufwächst und nur im direkten Kontakt Sauerstoffbindungen eingeht. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass auch bei zunehmendem Bedeckungsgrad keine Reduktion des MnO beobachtet wird. Auch bei dieser Grenzfläche ist in den O 1s-Spektren keine Veränderung mit dem Bedeckungsgrad detektierbar.

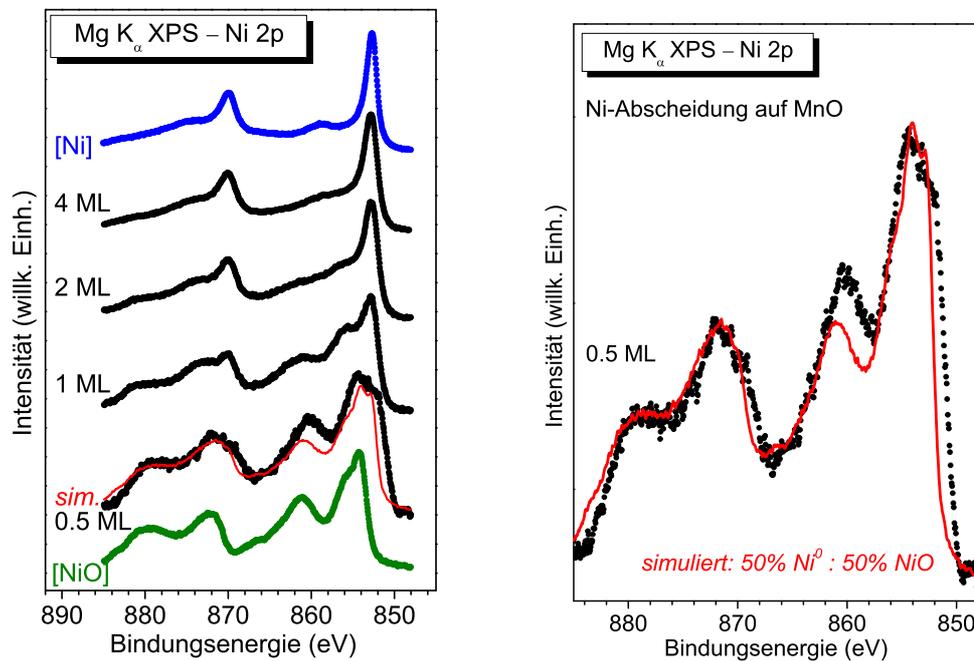


Abbildung 4.35.: Ni 2p XPS-Detailspektrum bei zunehmender Nickelabscheidung auf einem Manganmonoxid-Substrat (*schwarze Kurven*). Zusätzlich gezeigt sind Referenzspektren von metallischem Nickel (*blau*), NiO (*grün*) sowie ein simuliertes Spektrum (*rot*). Das simulierte Spektrum entspricht einer 1:1-Mischung der Referenzspektren. Im rechten Diagramm ist der Vergleich zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum vergrößert dargestellt.

Zusammenfassend ergibt sich das in Abbildung 4.37 gezeigte Modell für die beiden komplementären Grenzflächen. Die Grafik zeigt schematisch den aus den XPS-Messungen abgeleiteten Grenzflächenaufbau für einen Bedeckungsgrad von nominell 2 ML. Die Atom- und Ionenradien eines starren Kugelmodells wurden maßstäblich angenommen. Aufwachsendes Mangan wird bei diesem Bedeckungsgrad vollständig zu MnO umgesetzt. In der Reaktionszone wird das NiO-Substrat reduziert. Die räumliche Ausdehnung der Reaktionszone ist ausgeprägt. Dadurch ist es auch möglich, die Reduktion des Substrates in den XPS-Messungen zu beobachten. Erst ab einer nominellen Bedeckung von 4 ML ist bei gegebener Temperatur die Diffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die aufwachsende Schicht so gering, dass sich metallisches Mangan abscheiden kann. Im Gegensatz dazu ist die Grenzfläche bei Abscheidung von Nickel auf MnO abrupt. Bis auf einen geringen Anteil direkt am Interface bleibt eine Oxidation des aufwachsenden Nickels aus. Eine Reduktion des MnO-Substrates ist im

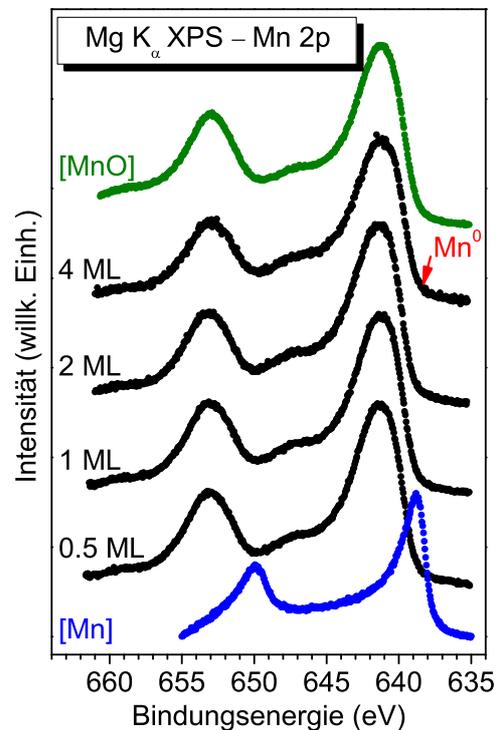


Abbildung 4.36.: Mn 2p XPS-Detailspektren des MnO-Substrates bei zunehmender Nickelabscheidung. Metallisches Mangan (*blau*) und MnO (*grün*) sind als Referenzspektren gezeigt.

Rahmen der Messung nicht nachweisbar.

Als Haupttriebkraft für die unterschiedlich ausgeprägte Grenzflächenreaktion wird die freie Gibbs'sche Energie in Betracht gezogen. Die Gibbs'sche Standardbildungsenergie $\Delta_R G^0$ für MnO ($-363 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ist deutlich niedriger als die von NiO ($-212 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) [166] und damit ist MnO thermodynamisch stabiler. Somit wird NiO von Mangan reduziert und MnO gebildet. Bei der Abscheidung von Nickel auf Manganoxiden bleibt eine derartig ausgeprägte Redoxreaktion dagegen aus. Eine weitere Betrachtung bezieht sich auf das Auftreten von Grenzflächenspannungen durch Gitterfehlpas. Eine rein metallische Nickelschicht an der Grenzfläche zwischen NiO-Substrat und gebildetem MnO ist aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter unwahrscheinlich. Die Gitterkonstanten von NiO ($a = 4,17 \text{ \AA}$) und MnO ($a = 4,44 \text{ \AA}$) unterscheiden sich um nur 6 %. Eine metallische Nickelschicht ($a = 3,52 \text{ \AA}$) an der Grenzfläche bedeutet aber sowohl zum NiO-Substrat als auch zur MnO-Schicht eine erhebliche Verspannung von 16 % bzw. 21 %. An der Oberfläche kann ein solcher Unterschied in den Gitterkonstanten

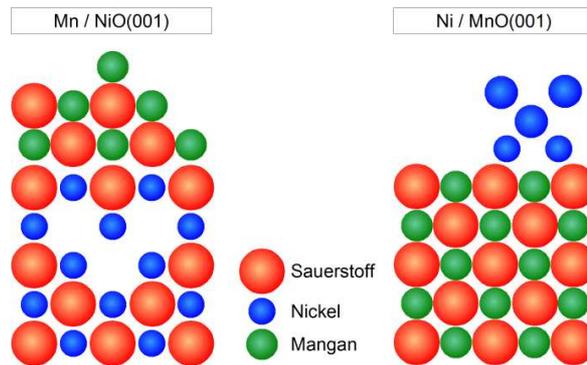


Abbildung 4.37.: Die Grenzflächenmodelle des reaktiven Wachstums von Mangan auf NiO(001) (*links*) und von Nickel auf MnO(001) (*rechts*). Die Atom- und Ionenradien eines starren Kugelmodells wurden maßstäblich angenommen. rote Kugeln repräsentieren O^{2-} , blaue Kugeln Ni^{2+} und Ni^0 . Grüne Kugeln stehen für Mn^{2+} .

durch inselartiges Aufwachsen kompensiert werden. Die in Abbildung 4.34 gezeigten Messungen weisen darauf hin, dass in der reagierenden Grenzfläche eine geschlossene Ni^0 -Schicht nicht auftritt. Eine Verteilung der reduzierten Spezies in tiefere Lagen kann das Auftreten einer großen Grenzflächenspannung verhindern. Dazu muss der Sauerstoff aus diesen Regionen in das Interface diffundieren.

In den bereits untersuchten Systemen Ni/CoO und Co/NiO wird ebenfalls auf die Unterschiede in der Sauerstoffaffinität verwiesen [118]. Die Unterschiede in der Gibbs'schen Freien Enthalpie sind in diesen Fällen aber weniger ausgeprägt als für MnO und NiO (siehe dazu auch Tabelle A.6). Die räumliche Ausdehnung der Grenzflächenredoxreaktion ist dort kleiner als im System Mn/NiO. Die Ausdehnung des reagierten Interface-Bereichs kann allerdings durch Heizen der Proben vergrößert werden.

4.5.2. Die Grenzfläche Fe/MnO

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Grenzflächenreaktion Fe/MnO gezeigt. Ausgehend von einer MnO-Präparationen wurden dünne Eisenschichten aufgedampft. Die daraus abgeleiteten Erkenntnisse demonstrieren, dass unter Umständen erst XAS- und XPS-Messungen in Kombination detaillierten Aufschluss über die Reaktionen an der Grenzfläche geben können.

Für die Untersuchung der Grenzfläche Fe/MnO wurden 10 ML dicke Manganoxidschichten auf Silber als Substrat verwendet. Auf diese MnO-Schichten wurde Eisen abgeschieden. Abbildung 4.38 zeigt die XAS-Messungen an der Sauerstoffkante vor und nach der Deposition und die XP-Spektren der Fe 2p-Region. Die auf Ag(001) präparierte MnO-Schicht ergab die für Manganmonoxid charakteristischen Rumpfniveauspektren. Mn 2p-, Mn 3s- und O 1s-

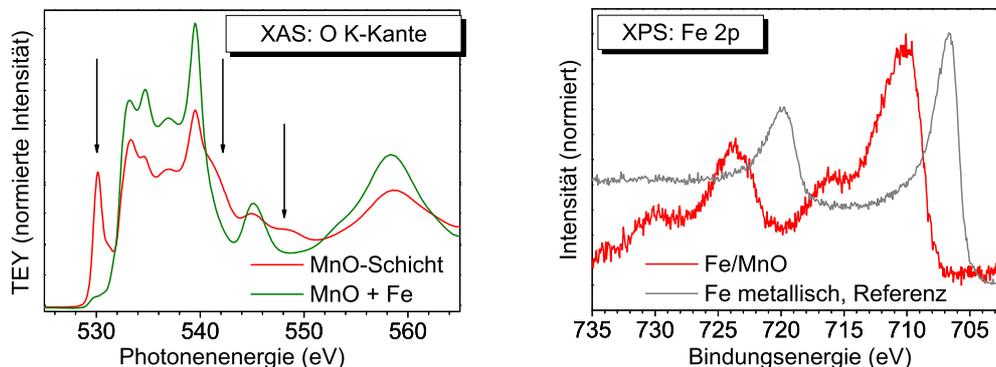


Abbildung 4.38.: *Links*: TEY-Spektren der O-Kante des MnO-Substrates vor der Bedampfung mit Eisen (*rote* Kurve) und nach der Präparation (*grünes* Spektrum). Die Pfeile markieren Positionen, an denen intensive Resonanzen durch molekularen Sauerstoff auftreten [167]. Der intensive Peak bei ca. 530 eV ist der π^* -Übergang von O_2 . Nach der Bedampfung mit Eisen ist kein molekularer Sauerstoff im Spektrum zu erkennen — die O-Kante ist charakteristisch für MnO. *Rechts*: XP-Spektren von metallischem Eisen (*graue* Kurve) und der Fe-Aufdampfschicht auf MnO (*rotes* Spektrum). Das Spektrum der Aufdampfschicht ist charakteristisch für FeO.

Detailspektren zeigten keine auffälligen Abweichungen zur MnO(001)-Referenz. Die Substrattemperatur während der Abscheidung und der folgenden Temperphase war bei dieser Schicht allerdings niedriger gewählt. Bei 400 K bleibt molekular adsorbierter Sauerstoff als Überschuss auf der abgeschiedenen MnO-Schicht. Dies zeigt sich an den für molekularen Sauerstoff typischen, zusätzlichen Peaks im XA-Spektrum. Die Pfeile markieren dies in der Abbildung 4.38 — bei ca. 530 eV ist die π^* -Resonanz von molekularem O_2 sichtbar [167]. Ansonsten ist das OK-Spektrum charakteristisch für MnO.

Nach der Abscheidung von Eisen sind diese durch molekularen Sauerstoff verursachten Röntgenabsorptionen nahezu vollständig verschwunden. Die OK-Kante zeigt den typischen Verlauf für MnO. Das Fe 2p-Detailspektrum deutet auf oxidiertes Eisen hin. Wie schon für die Abscheidung von Mangan auf NiO (siehe Abschnitt 4.5) beobachtet, wird allerdings nicht die höchste bzw. thermodynamisch begünstigte Oxidationsstufe Fe^{3+} erreicht. Das Spektrum ist charakteristisch für FeO [96]. Die Bildung von FeO ist mit einer Gibbs-Energie von $-283,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gegenüber der Bildung von MnO ($-362,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) thermodynamisch ungünstiger. Allein der Überschuss an molekularem Sauerstoff begünstigt die Oxidation der aufgedampften Eisenschicht. Weitere Experimente stehen aus, um diese Erkenntnisse zu vertiefen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit untersucht binäre Übergangsmetalloxide. Im Speziellen wurden sowohl ultradünne und epitaktische MnO-Schichten auf einkristallinen Silbersubstraten als auch Grenzflächen zwischen Übergangsmetallen und Oxiden betrachtet. Strukturelle, elektronische und magnetische Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden in dünnen Schichtsystemen sind von grundlegendem Interesse. Für Anwendungen im Bereich der magnetischen Datenspeicherung oder in der Entwicklung von Spintronik-Bauteilen ist vor allem NiO ein viel untersuchtes Oxid. Die binären Übergangsmetalloxide dienen dabei auch als Referenzsysteme für komplexere Oxide. Wichtige Fragestellungen sind dabei das Ausmaß von Grenzflächenreaktionen im Schichtsystem sowie die Veränderung der Eigenschaften mit abnehmenden Dimensionen und durch die auftretenden Grenzflächenspannungen. Auch bei chemisch inerten Substraten wie der Ag(001)-Oberfläche bleibt die Frage, ab welcher Schichtdicke die Volumeneigenschaften des Oxides erreicht werden. Die Bezeichnung „chemisch inert“ ist in diesem Zusammenhang ein interessanter Aspekt. Theoretische Berechnungen (Ref. [147]) legen eine deutliche Ladungsumverteilung an der Grenzfläche zwischen Silber und Oxiden nahe. Die Tatsache, dass das aufwachsende Oxid trotz Gitterfehlpass die Gitterstruktur des Ag(001) annimmt, ist ein weiterer Indiz für starke Wechselwirkungen an der Grenzfläche.

Mit MnO wurde ein präparativ anspruchsvolles Oxid gewählt. Durch die mögliche Oxidation zu Mn_2O_3 , Mn_3O_4 oder MnO_2 besteht ein enges Fenster für den Sauerstoffpartialdruck während der Präparation. Die Bildung von Hydroxiden erfolgt bei Anwesenheit von Wasserspuren. Auch für die Abscheidungstemperaturen gibt es einen optimalen Bereich. Eine Abscheidung bei Raumtemperatur führt zu MnO-Schichten mit geringer kristalliner Ordnung. Bei Abscheidungstemperaturen oberhalb von 600 K tritt inselartiges Wachstum mit relaxierten MnO-Kristalliten auf. Als optimale Abscheidungstemperatur für ultradünne, epitaktische MnO-Schichten hat sich ein Wert von 475 K ergeben. Für eine niedrigere Temperatur (400 K) wurde mit XAS-Messungen an der O-Kante adsorbiertes O_2 auf der präparierten MnO-Schicht nachgewiesen.

Für das System MnO/Ag(001) wurde im Rahmen der Arbeit mit XAS-Untersuchungen eine graduelle Abnahme der tetragonalen Schichtverzerrung mit zunehmender Oxiddicke gefunden (vgl. Kapitel 4.3). Dazu wurden theoretische Rechnungen und experimentelle Spektren verglichen und die Veränderung der Kristallfeldaufspaltung bestimmt. Ein volumenartiges Verhalten wurde für ca. 5 bis 6 nm dicke MnO-Schichten vorausgesagt. Nachträgliches Tempern der Schichten auf 600 K führt zu einer Relaxation. Für die Aufklärung der strukturellen Veränderungen wurden außerdem XPD-Messungen durchgeführt und mit theoretischen Berechnungen verglichen (siehe Kapitel 4.2). Dabei wurde bereits für eine Schichtdicke von ca. 4 nm eine vollständige Ausbildung der Volumenstruktur gefunden.

Der kinetische Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Oxidschicht kann in weite-

ren Experimenten vertieft untersucht werden. So wurde die Möglichkeit der Verdampferzellen auch Mangan-Aufdampfraten von weniger als $1,0 \text{ \AA}/\text{min}$ stabil aufrecht zu erhalten noch nicht im vollen Umfang ausgenutzt. Eine gewisse Limitation ist dabei sicherlich ein stabiler, niedriger Sauerstoffpartialdruck im Verhältnis zum Basisdruck der UHV-Anlage. Dies müsste gewährleistet sein, um mit der unterschiedlichen Auftreffrate von Mangan-Atomen und Sauerstoffmolekülen auf das Substrat zu experimentieren.

Die elektronischen Eigenschaften der ultradünnen MnO-Schichten auf Ag(001)-Kristallen wurden schichtdickenabhängig mit VB-XPS-Messungen am Synchrotron untersucht. Trotz der Überlagerung der MnO-Valenzbandstrukturen durch die intensiven Silberstrukturen wurden gute VB-Differenzspektren erhalten. Die Valenzbandstruktur des MnO ist bereits nach wenigen Monolagen komplett ausgebildet. Peaklagen und die Lage der Valenzbandoberkante folgen einem schichtdickenabhängigen Trend. Detaillierte theoretische Berechnungen zu diesem Phänomen existieren noch nicht. Verschiedene Erklärungsansätze werden in Kapitel 4.3 gegeben.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Laboraufbau realisiert, der winkelaufgelöste PED-Messungen über eine Hemisphäre der Probenoberfläche erlaubt (siehe Abschnitt 3.1.1). Als Anregungsquelle stehen Mg K_α - und Al K_α -Strahlung zur Verfügung. Die Möglichkeit von winkelaufgelösten UPS-Experimenten besteht. Erstmals wurden vollständige hemisphärische XPD-Messungen an MnO(001)- und Ag(001)-Einkristallen durchgeführt (Kapitel 4.1). Ein interessanter Aspekt aus den Ag(001)-Daten ist die Empfindlichkeit bestimmter Beugungsmerkmale, die nur bei guter Winkelauflösung und präziser Kristallorientierung auftreten. So können diese Merkmale als Kriterium für die Güte des experimentellen Aufbaus dienen.

Die MSC-Modellrechnungen der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. A. Chassé (Uni Halle) ergaben gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten. Die PED-Kurven von MnO(001) und Ag(001) konnten mit Berechnungen an unverzerrten Einkristallstrukturen erklärt werden. Dabei waren verhältnismäßig große Cluster von 6-10 Atomlagen nötig. Unerwartet war dabei, dass auch für diese strukturell recht einfachen Kristallsysteme und die hohen Elektronenenergien das Modell der Vorwärtstreuung an seine Grenzen stößt. Die XPD-Messungen an den Einkristallen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse stellen die Grundlage dar, um die XPD-Daten von ultradünnen Schichten auszuwerten. Dies ist Gegenstand aktueller Forschung.

Die magnetischen Eigenschaften von ultradünnen MnO-Schichten waren ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.4). Es sollte die Veränderung der Néel-Temperatur mit variierender Schichtdicke untersucht werden. Als Messmethode wurde XMLD verwendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass über XMLD-Messungen prinzipiell der antiferromagnetische Übergang in MnO-Einkristallen bestimmt werden kann. Die aufgezeigten Änderungen in der Mn L_2 -Kante waren bei den Einkristallmessungen sehr gering. In ultradünnen Schichten ist der lineare Dichroismus in der Mn L_2 -Kante durch Kristallfeldeffekte dominierend. Hier ist XMLD als Untersuchungsmethode zur Aufklärung des Antiferromagnetismus limitiert einsetzbar.

Die untersuchten Grenzflächen Mn/NiO, Ni/MnO sowie Fe/MnO haben unterschiedlich ausgeprägte Redoxreaktionen an den Grenzflächen bei Raumtemperatur gezeigt (Kapitel

4.5). Drei verschiedene Grenzflächenmodelle wurden aufgestellt. Diese konnten im Wesentlichen nach thermodynamischen Gesichtspunkten erklärt werden. Das System Ni/MnO zeigt eine Redoxreaktion, die sich auf die unmittelbare Kontaktfläche beschränkt. Bei Mn/NiO kommt es zu einer ausgedehnten Reaktionszone. Für das Schichtsystem Fe/MnO konnte erst die Kombination von XPS- und XAS-Messungen am Synchrotron Einblick in die tatsächliche Grenzflächenreaktion geben. Hier war molekular adsorbierter Sauerstoff ein wesentlicher Faktor für die Oxidation des abgeschiedenen Eisens. Ohne diesen Sauerstoffüberschuss bleibt eine ausgedehnte Redoxreaktion aus. Durch das Ausbleiben von Grenzflächenreaktionen können die Systeme Ni/MnO und Fe/MnO als prinzipiell geeignet für Anwendungen mit Schichtsystemen angesehen werden.

A. Tabellen

Die Bindungsenergie von $\text{Ag } 3d_{5/2}$ beträgt 368,27 eV bei Anregung mit nicht-monochromatisierter $\text{Mg } K_{\alpha}$ -Strahlung [14]. Dieser Wert wurde für die Kalibrierung der Energieachse der XP-Spektrometer verwendet.

Parameter	Wert
Ordnungszahl	47
Dichte	$\rho = 10,335 \text{ g/cm}^3$
Molekulargewicht	$M = 107,87 \text{ g/mol}$
Valenzelektronenzahl	$N = 11$
$IMFP_{MgK_{\alpha}}(\text{Ag } 3d_{5/2})$	14,5 Å
$IMFP_{AlK_{\alpha}}(\text{Ag } 3d_{5/2})$	17,2 Å
$IMFP_{MgK_{\alpha}}(\text{Ag } 4s)$	17,6 Å
$IMFP_{AlK_{\alpha}}(\text{Ag } 4s)$	20,2 Å

Tabelle A.1.: Parameter zur Berechnung der inelastischen freien Weglänge von Elektronen in Silber nach der TPP-2M Formel [25]. Die IMFP-Werte für einige ausgewählte Peaks sind angegeben.

	Mg K_α 1253,6 eV	Al K_α 1486,6 eV
Ag 3d	0,4052	0,2474
Ag 4s	0,01211	0,00886

Tabelle A.2.: Photoionisationsquerschnitte σ (*Einheit*: Mbarn/Atom) nach Yeh/Lindau [28] für Silber-Peaks.

Orientierung	Austrittsarbeit Φ
Ag,poly	4,26 eV
Ag(001)	4,64 eV
Ag(011)	4,52 eV
Ag(111)	4,74 eV

Tabelle A.3.: Austrittsarbeiten von Silberoberflächen [18].

Raumgruppe	225 (Fm $\bar{3}$ m)
Gitterkonstante	a=4,0862 Å bei 25 °C
Debye-Temperatur	215 K [168]

Tabelle A.4.: Kristallografische Daten von Silber.

c_{11}	122,2 GPa
c_{12}	90,7 GPa
$c_{44/2}$	45,4 GPa

Tabelle A.5.: Elastische Konstanten von Silbereinkristallen [79].

Verbindung	$\Delta_B H^0$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\Delta_B G^0$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\Delta_B S^0$ ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
Mn _(s)	0,0		32,0
MnO _(s)	-385,2	-362,9	59,7
MnO _{2(s)}	-520,0	-465,1	53,1
Mn ₂ O _{3(s)}	-959,0	-881,1	110,5
Mn ₃ O _{4(s)}	-1387,8	-1283,2	155,6
Fe _(s)	0,0		27,3
FeO _(s) [169]	-266,0	-283,7*	59,4
Fe ₂ O _{3(s)}	-824,2	-742,2	87,4
Fe ₃ O _{4(s)}	-1118,4	-1015,4	146,4
Co _(s)	0,0		30,0
CoO _(s)	-237,9	-214,2	53,0
Co ₃ O _{4(s)}	-891,0	-774,0	102,5
Ni _(s)	0,0		29,9
NiO _(s)	-239,7 [170]	-212,0	38,0 [170]
Ni ₂ O _{3(s)}	-489,5	—	—
H ₂ O _(g)	-241,8	-228,6	188,8
O _{2(g)}	0,0		205,2
H _{2(g)}	0,0		130,7

Tabelle A.6.: Thermodynamische Daten einiger ausgewählter Verbindungen bei 298,15 K und 1 bar aus Ref. [166] (falls nicht anderweitig vermerkt). Die mit * gekennzeichneten Werte sind nach $\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$ abgeleitet.

Reaktion	$\Delta_R H^0$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\Delta_R G^0$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\Delta_R S^0$ ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
$\text{MnO}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{MnO}_{2(s)}^*$	-134,8		
$\text{MnO}_{(s)} + \frac{1}{4}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_{3(s)}^*$	-94,3		
$\text{MnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$	—	-616 [75]	—
$\text{MnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \longrightarrow \text{MnO}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	—	-465 [75]	—
$\text{MnO}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)} \longrightarrow \text{Mn}_{(s)} + \text{FeO}_{(s)}^*$	+119,2		
$\text{MnO}_{(s)} + \text{Ni}_{(s)} \longrightarrow \text{Mn}_{(s)} + \text{NiO}_{(s)}^*$	+145,5		
$\text{CoO}_{(s)} + \text{Ni}_{(s)} \longrightarrow \text{Co}_{(s)} + \text{NiO}_{(s)}^*$	+1,8		

Tabelle A.7.: Thermodynamische Daten einiger ausgewählter Reaktionen bei 298,15 K und 1,01325 bar. Die mit * gekennzeichneten Angaben sind mit Werten von Tabelle A.6 berechnet.

B. Dokumentation der Schrittmotorsteuerung

Die winkelabhängigen XPD-Messungen werden wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben über zwei Schrittmotoren automatisiert durchgeführt. Für die polare und azimutale Bewegung der Probe außerhalb der Messungen ist zusätzlich eine manuelle Betätigung der Schrittmotoren möglich. Die folgenden Tabellen und Abbildungen dokumentieren die für die Motorsteuerung gefertigten Komponenten, die Schaltpläne und die einzustellenden Motorparameter.

B.1. Motorparameter für den Betrieb über die Handsteuerung

Diese Parameter sind im Speicher der Motoren mit Hilfe der Nanotec-Steuersoftware fest abgelegt. Die Details zu diesem Vorgang sind im Handbuch der Schrittmotoren beschrieben.

Parameter	Motor 1 (Azimutalwinkel)	Motor 2 (Polarwinkel)
Motoradresse	1	2
Schrittmodus	Zehntelschritt	Zehntelschritt
Phasenstrom	50 %	50 %
Absenkung	25 %	25 %
Modus	Drehzahl	Drehzahl
Satz 1		
V Start	100 Hz (0,2 U/min)	100 Hz (0,2 U/min)
V Max	400 Hz (0,6 U/min)	200 Hz (0,3 U/min)
Rampe	1	1
Richtung	rechts	rechts
weitere Sätze werden nicht benötigt, sind sicherheitshalber identisch zu Satz 1		

Tabelle B.1.: Parameter im nicht-flüchtigen Speicher der Schrittmotoren.

B.1. Motorparameter für den Betrieb über die Handsteuerung

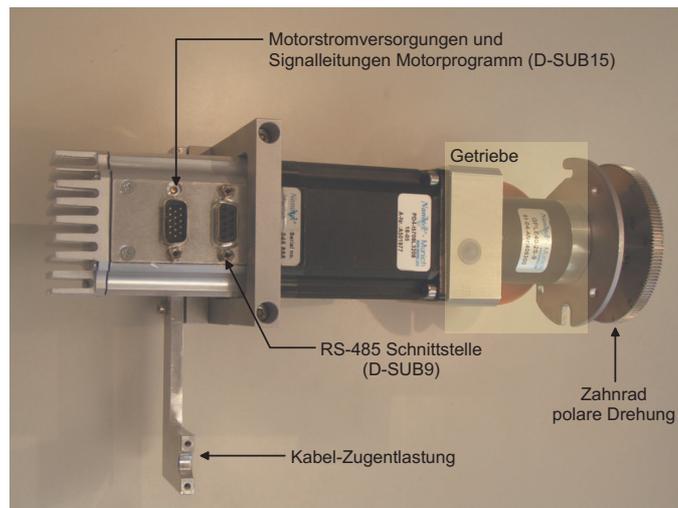


Abbildung B.1.: Schrittmotor für die polare Drehung.

Parameter	Motor 1 (Azimutalwinkel)	Motor 2 (Polarwinkel)
Motoradresse	1	2
Schrittmodus	Zehntelschritt	Zehntelschritt
Phasenstrom	50 %	50 %
Absenkung	25 %	25 %
Modus	Position	Position
Satz 1		
V Start	100 Hz (0,2 U/min)	100 Hz (0,2 U/min)
V Max	200 Hz (0,3 U/min)	200 Hz (0,3 U/min)
Rampe	1	1
Richtung	links	rechts
Durchgänge	1	1
Pause	1 s	1 s
Satz 2		
V Start	100 Hz (0,2 U/min)	100 Hz (0,2 U/min)
V Max	400 Hz (0,2 U/min)	200 Hz (0,3 U/min)
Rampe	1	1
Richtung	rechts	links
Durchgänge	1	1
Pause	1 s	1 s

Tabelle B.2.: Parameter die zur Positionierung über die NanoPro-Software eingesetzt werden.

B.2. Handsteuerung und Stromversorgung der Motoren

Die manuelle Steuerung der Motoren ist mit einer Fernbedienung möglich, die an die zentrale Steuer- und Versorgungseinheit angeschlossen wird. Zusätzlich können zwei Not-Endschalter integriert werden, um bei der polaren Drehung das Anfahren von kritischen Positionen zu unterbinden.

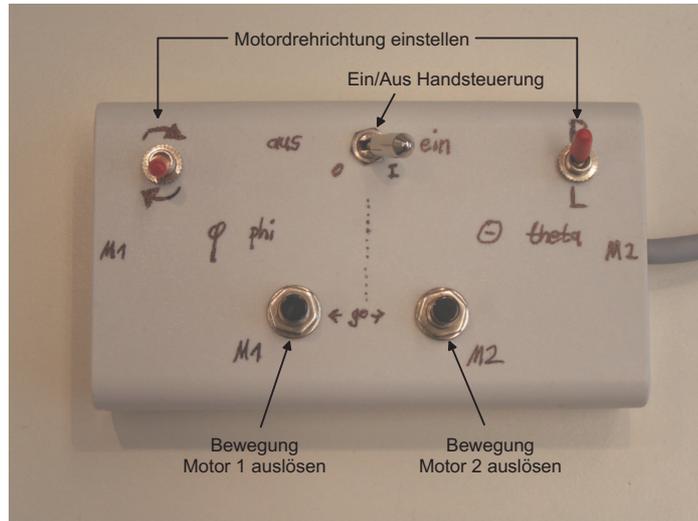


Abbildung B.2.: Handsteuerung für die Schrittmotoren der XPD-Anlage. Motor 1 übernimmt die azimutale Drehbewegung, Motor 2 ist für die polare Drehung zuständig. Die Bewegung wird jeweils durch das Drücken des schwarzen Tasters ausgelöst. Die Richtung der Drehung wird über die roten Kipphebel ausgewählt. Bei der manuellen Probenpositionierung wird die Kopplung der polaren Drehung mit der azimutalen Bewegung nicht automatisch korrigiert. Das Ausschalten der Fernsteuerung über den silbernen Kipphebel verhindert ein unbeabsichtigtes Auslösen einer Bewegung während der Messungen.

B.3. Motorparameter für den Betrieb mit Croissant

Die Einstellungen zu automatisierten XPD-Messungen mit Croissant werden in der Windows Registry gespeichert. Der für die Motorsteuerung zuständige Teilabschnitt ist im Folgenden aufgelistet. Wichtig ist dabei, dass die Steuersoftware *Croissant* nach Programmende die Motoren in den Ursprungszustand versetzt. Dies ist über die Parameter mit dem Zusatz *idle* gewährleistet. Die automatische Korrektur der Kopplung der azimuthalen und polaren Drehbewegungen ist über den Wert *PhiMPhiXScale* gegeben. Ein wichtiger Parameter, um das Nachschwingen des recht schweren Manipulatorkopfes bei Polardrehungen zu unterdrücken, ist eine besonders langsame Fahrgeschwindigkeit *MaxStepFrequency=dword:000000c8*.

```
[HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\kspace\Croissant\1.0\Instruments
 \Omicron Uni Tübingen\TNanotecPDxIManipulatorDriver]
"CommPortName"="COM1"
"CommBaudRate"=dword:00004b00
"CommByteSize"=dword:00000008
"CommParity"=dword:00000000
"CommFlags"=dword:00000001
"CommStopBits"=dword:00000000
"CommReadIntervalTimeout"=dword:000007d0
"CommReadTotalTimeoutMultiplier"=dword:0000000a
"CommReadTotalTimeoutConstant"=dword:00000064
"CommWriteTotalTimeoutMultiplier"=dword:0000000a
"CommWriteTotalTimeoutConstant"=dword:00000064
"PhiMPhiXScale"="2.000"
"PhiMThetaXScale"="-1.000"
"PhiMOffset"="0.000"
"ThetaMThetaNScale"="-1.000"
"ThetaMThetaXScale"="-1.000"
"ThetaMOffset"="0.000"
"ThetaMNormal"="0.00"
```

```
[HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\kspace\Croissant\1.0\Instruments
 \Omicron Uni Tübingen\TNanotecPDxIManipulatorDriver\PhiAxis]
"MotorAddress"=dword:00000001
"MotorEnabled"=dword:00000001
"AngleStep"="0.010"
"OperationMode"=dword:00000001
"IdleOperationMode"=dword:00000002
"PositionMode"=dword:00000001
"IdlePositionMode"=dword:00000001
"StepNumber"=dword:00000001
"IdleStepNumber"=dword:00000001
"MotorDirection"=dword:00000000
"IdleMotorDirection"=dword:00000000
"DirectionReversal"=dword:00000000
```

```
"IdleDirectionReversal"=dword:00000000
"LoopNumber"=dword:00000001
"IdleLoopNumber"=dword:00000001
"Pause"=dword:0000000c
"IdlePause"=dword:0000000c
"StartStepFrequency"=dword:00000064
"IdleStartStepFrequency"=dword:00000190
"MaxStepFrequency"=dword:000003e8
"IdleMaxStepFrequency"=dword:000003e8
"StepFrequencyRamp"=dword:00000001
"IdleStepFrequencyRamp"=dword:00000001
"SettlingTimeCoeff"=dword:00000000
"SettlingTimeMin"=dword:00000000
"SettlingTimeMax"=dword:00000000

[HKEY_LOCAL_MACHINE\SOFTWARE\kspace\Croissant\1.0\Instruments
 \Omicron Uni Tübingen\TNanotecPDxIManipulatorDriver\ThetaAxis]
"MotorAddress"=dword:00000002
"MotorEnabled"=dword:00000001
"AngleStep"="0.010"
"OperationMode"=dword:00000001
"IdleOperationMode"=dword:00000002
"PositionMode"=dword:00000001
"IdlePositionMode"=dword:00000001
"StepNumber"=dword:00000001
"IdleStepNumber"=dword:00000001
"MotorDirection"=dword:00000001
"IdleMotorDirection"=dword:00000000
"DirectionReversal"=dword:00000000
"IdleDirectionReversal"=dword:00000000
"LoopNumber"=dword:00000001
"IdleLoopNumber"=dword:00000001
"Pause"=dword:0000000c
"IdlePause"=dword:0000000c
"StartStepFrequency"=dword:00000064
"IdleStartStepFrequency"=dword:00000190
"MaxStepFrequency"=dword:000000c8
"IdleMaxStepFrequency"=dword:000003e8
"StepFrequencyRamp"=dword:00000001
"IdleStepFrequencyRamp"=dword:00000001
"SettlingTimeCoeff"=dword:00000000
"SettlingTimeMin"=dword:00000000
"SettlingTimeMax"=dword:00000000
```

Literaturverzeichnis

- [1] MEIKLEJOHN, W. H. ; BEAN, C. P.: New magnetic Anisotropy. In: *Phys. Rev.* 102 (1956), S. 1413–1414
- [2] MEIKLEJOHN, W. H. ; BEAN, C. P.: New magnetic anisotropy. In: *Phys. Rev.* 105 (1957), S. 904–913
- [3] NOGUÉS, J. ; SCHULLER, I. K.: Exchange bias. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999), S. 203–232
- [4] BERKOWITZ, A. E. ; TAKANO, K.: Exchange anisotropy - a review. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999), S. 552–570
- [5] BINASCH, G. ; GRÜNBERG, P. ; SAURENBACH, F. ; ZINN, W.: In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), 4828– S.
- [6] FERT, A.: In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), 472– S.
- [7] JULLIERE, M.: In: *Phys. Lett.* 54A (1975), 225– S.
- [8] PRINZ, G. A.: Magneto-electronics. In: *Science* 282 (1998), S. 1660–1663
- [9] HENRICH, V. E. ; COX, P. A.: *The surface science of metal oxides*. Cambridge University Press, 1996
- [10] SMENTKOWSKI, V. S.: Trends in sputtering. In: *Prog. Surf. Sci.* 64 (2000), S. 1–58
- [11] ALDERS, D. ; TJENG, L. H. ; VOOGT, F. C. ; HIBMA, T. ; SAWATZKY, G. A. ; CHEN, C. T. ; VOGEL, J. ; SACCHI, M. ; IACOBUCCI, S.: Temperature and thickness dependence of magnetic moments in NiO epitaxial films. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 11623–11631
- [12] HERTZ, H.: Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. In: *Ann. Physik* 31 (1887), S. 983
- [13] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Ann. Physik* 17 (1905), S. 132–148
- [14] SEAH, M. P. ; GILHAM, I. S. ; BEAMSON, G.: Re-evaluation of the reference energies. In: *Surf. Interface Anal.* 26 (1998), S. 642–649

-
- [15] SIEGBAHN, K ; NORDLING, C. N. ; FAHLMAN, A. ; NORDBERG, R. ; HAMRIN, K. ; HEDMAN, J. ; JOHANSSON, G. ; BERMARK, T. ; KARLSSON, S. E. ; LINDGREN, I. ; LINDBERG, B. ; ALMQVIST (Hrsg.) ; WIKSELLS (Hrsg.): *ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*. Uppsala, 1967
- [16] LINDGREN, I.: Chemical shifts in X-ray and photo-electron spectroscopy: a historical review. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 137-140 (2004), S. 59–71
- [17] SEAH, M. P.: Quantitative Auger electron spectroscopy and electron ranges. In: *Surf. Sci.* 32 (1972), S. 703–728
- [18] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy*. Springer Verlag, 1995
- [19] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy: Principles and applications*. 3. Springer Verlag, 2003
- [20] HÜFNER, S.: *Very high resolution photoelectron spectroscopy*. Springer Verlag, 2007
- [21] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. In: *Surf. Interface Anal.* 1 (1979), S. 2–11
- [22] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *X-ray form factor, attenuation and scattering tables*. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>. Version: 2007, Abruf: 21.09.2007
- [23] GULLIKSON, E.: *X-Ray attenuation length*. http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html. Version: 2007, Abruf: 21.09.2007
- [24] HENKE, B. L. ; GULLIKSON, E. M. ; DAVIS, J. C.: X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. In: *Atom. Data Nucl. Data Tables* 54 (1993), S. 181–342
- [25] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of electron inelastic mean free paths: V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. In: *Surf. Interface Anal.* 21 (1993), S. 165–176
- [26] BERGLUND, C. N. ; SPICER, W. E.: Photoemission studies of copper and silver: Theory. In: *Phys. Rev. A* 136 (1964), S. A1030–A1044
- [27] BERGLUND, C. N. ; SPICER, W. E.: Photoemission studies of copper and silver: Experiment. In: *Phys. Rev. A* 136 (1964), S. A1044–A1064
- [28] YEH, J. J. ; LINDAU, I.: Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. In: *Atom. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985), S. 1–155

- [29] SCOFIELD, J. H.: Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976), S. 129–137
- [30] WAGNER, C. D.: Factors affecting quantitative determinations by x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Anal. Chem.* 49 (1977), S. 1282–1290
- [31] BRIGGS, D. ; SEAH, M. P.: *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Bd. 1. 2. John Wiley & Sons, 1990
- [32] RUFFIEUX, P. ; SCHWALLER, P. ; GRÖNING, O. ; SCHLAPBACH, L. ; GRÖNING, P. ; HERD, Q. C. ; FUNNEMANN, D. ; WESTERMANN, J.: Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA125 electron analyzer. In: *Rev. Sci. Instr.* 71 (2000), S. 3634–3639
- [33] FADLEY, C. S.: X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime - Fundamental considerations and future possibilities. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 547 (2005), S. 24–41
- [34] LE FÈVRE, P. ; MAGNAN, H. ; CHANDESRI, D. ; JUPILLE, J. ; BOURGEOIS, S. ; BARBIER, A. ; DRUBE, W. ; UOZUMI, T. ; KOTANI, A.: Hard x-ray resonant electronic spectroscopy in transition metal oxides. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 547 (2005), S. 176–186
- [35] SIEGBAHN, K. ; GELIUS, U. ; SIEGBAHN, H. ; OLSON, E.: Angular distribution of electrons in ESCA spectra from a single crystal. In: *Phys. Scr.* 1 (1970), S. 272
- [36] FADLEY, C. S. ; BERGSTRÖM, S. Å. L.: Angular distribution of photoelectrons from a metal single crystal. In: *Phys. Lett. A* 35 (1971), S. 375–376
- [37] EGELHOFF, W. F. J.: X-ray photoelectron and Auger-electron forward scattering: A new tool for studying epitaxial growth and core-level binding-energy shifts. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 1052–1055
- [38] POON, H. C. ; TONG, S. Y.: Focusing and diffraction effects in angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 6211–6213
- [39] CHASSÉ, A. ; NIEBERGALL, L. ; RENNERT, P. ; UHLIG, I. ; CHASSÉ, T.: Breakdown of the forward scattering model in MgO(100). In: *Surf. Rev. Lett.* 6 (1999), S. 1207–1214
- [40] XU, M.-L. ; BARTON, J. J. ; HOVE, M. A.: Electron scattering by atomic chains: Multiple-scattering effects. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 8275–8283
- [41] BENEDETTI, S. ; LUCHES, P. ; LIBERATI, M. ; VALERI, S.: Chemical reactions and interdiffusion at the Fe/NiO(001) interface. In: *Surf. Sci. Lett.* 572 (2004), S. L348–354

-
- [42] DREINER, S. ; SCHÜRMAN, M. ; WESTPHAL, C. ; ZACHARIAS, H.: Local atomic environment of Si suboxides at the SiO₂/Si(111) interface determined by angle-scanned photoelectron diffraction. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 4068–4071
- [43] GREBER, T. ; WIDER, J. ; WETLI, E. ; OSTERWALDER, J.: X-Ray Photoelectron Diffraction in the Backscattering Geometry: A Key to Adsorption Sites and Bond Lengths at Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 1654–1657
- [44] POLCIK, M. ; LINDSAY, R. ; BAUMGÄRTEL, P. ; TERBORG, R. ; SCHAFF, O. ; KULKARNI, S. ; BRADSHAW, A. M. ; TOOMES, R. L. ; WOODRUFF, D. P.: Structure determination of molecular adsorbates on oxide surfaces using scanned-energy mode photoelectron diffraction. In: *Faraday Discuss.* 114 (1999), S. 141–155
- [45] WOODRUFF, D. P.: Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications. In: *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007), S. 1–38
- [46] WOODRUFF, D. P.: Understanding adsorbate bonding through quantitative surface structure determination. In: *Appl. Surf. Sci.* 237 (2004), S. 13–20
- [47] CHASSÉ, A.: Multiple-scattering cluster model of photoelectron diffraction in magnetic solids. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 137-140 (2004), S. 73–78
- [48] *Kapitel* X-ray photoelectron and Auger electron forward scattering: A structural diagnostic for epitaxial thin films. In: EGELHOFF, W. F. Jr.: *Ultrathin magnetic structures I: An introduction to electronic, magnetic and structural properties*. Springer-Verlag, 1994, S. 220–302
- [49] DAVISSON, C. J. ; GERMER, L. H.: Diffraction of electrons by a crystal of nickel. In: *Phys. Rev.* 30 (1927), S. 705–740
- [50] VAN HOVE, M. A. ; WEINBERG, W. H. ; CHAN, C.-M. ; ERTL, G. (Hrsg.) ; GOMER, R. (Hrsg.): *Springer Series in Surface Sciences*. Bd. 6: *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer-Verlag, 1986
- [51] WATSON, P. R. ; HOVE, M. A. ; HERMANN, K.: In: *ELECTRONIC DATABASE: Surface Structure Database (SSD) Version 5*. NIST Standard Reference Data Program, 2004
- [52] STÖHR, J. ; GOMER, R. (Hrsg.): *Springer Series in Surface Sciences*. Bd. 25: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1992
- [53] BUTLER, P. H. ; WYBOURNE, B. G.: Calculation of j and jm symbols for arbitrary compact groups. In: *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976), S. 581–598
- [54] COWAN, R. D.: Theoretical Calculation of Atomic Spectra Using Digital Computers. In: *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968), S. 808–818
-

- [55] GROOT, F. M. F. ; FUGGLE, J. C. ; THOLE, B. T. ; SAWATZKY, G. A.: 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds - An atomic multiplet description including the crystal field. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 5459–5468
- [56] MAYER-KUCKUK, T.: *Atomphysik: eine Einführung*. 5. Teubner Verlag, 1997 (Teubner-Studienbücher : Physik)
- [57] KRAUSE, M. O.: Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979), S. 307–327
- [58] GUILLEMIN, R. ; HEMMERS, O. ; LINDLE, D. W. ; MANSON, S. T.: Experimental investigation of nondipole effects in photoemission at the advanced light source. In: *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006), S. 2258–2274
- [59] ZHANG, L. ; WETT, D. ; SCHULZE, D. ; SZARGAN, R. ; NAGEL, M. ; PEISERT, H. ; CHASSÉ, T.: Chemical reactions at Cu/ZnS(001) and In/ZnS(001) heterojunctions: A comparison of photoelectron and S L_{2,3} x-ray emission spectroscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 012108/1–3
- [60] ZHANG, L. ; KONOVALOV, I. ; WETT, D. ; SCHULZE, D. ; SZARGAN, R. ; NAGEL, M. ; CHASSÉ, T.: Local partial densities of states in CuInS₂ upper valence band determined by soft-x-ray emission spectroscopy: Evidence for In 5p contribution. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 013704/1–4
- [61] KRAUSE, M. O. ; OLIVER, J. H.: Natural widths of atomic K and L levels, K_α x-ray lines and several KLL Auger lines. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979), S. 329–338
- [62] MARTENSSON, N. ; KARIS, O. ; NILSSON, A.: Resonant processes in the soft X-ray regime. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 100 (1999), S. 379–393
- [63] RUBENSSON, J.-E.: RIXS dynamics for beginners. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 110-111 (2000), S. 135–151
- [64] KOTANI, A. ; SHIN, S.: Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. In: *Reviews of modern physics* 73 (2001), S. 203–246
- [65] OLRING, M. ; OLRING, M. (Hrsg.): *The material science of thin films*. Academic Press, 1992
- [66] BAUER, E.: Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen. In: *Z. Kristallogr.* 110 (1958), S. 372–394
- [67] WULFHEKEL, W. C. U.: *Kinetic growth manipulation during molecular beam epitaxy*, University of Twente (Netherlands), Diss., 1997. <http://purl.org/utwente/23503>
- [68] VENABLES, J. A.: Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. In: *Phil. Mag.* 27 (1973), S. 697–738

-
- [69] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, 2007
- [70] LANDOLT, H. ; BÖRNSTEIN, R.: *Numerical data and functional relationships in science and technology*. Springer, 1997
- [71] DI CASTRO, V. ; POLZONETTI, G.: XPS study of MnO oxidation. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 48 (1989), S. 117–123
- [72] LANGELL, M. A. ; HUTCHINGS, C. W. ; CARSON, G. A. ; NASSIR, M. H.: High resolution electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100). In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), S. 1656–1661
- [73] OKU, M. ; HIROKAWA, K. ; IKEDA, S.: X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975), S. 465–473
- [74] GILBERT, B. ; FRAZER, B. H. ; BELZ, A. ; CONRAD, P. G. ; NEALSON, K. H. ; HASKEL, D. ; LANG, J. C. ; SRAJER, G. ; DE STASIO, G.: Multiple scattering calculations of bonding and x-ray absorption spectroscopy of manganese oxides. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 2839–2847
- [75] KENDELEWICZ, T. ; DOYLE, C. S. ; CARRIER, X. ; BROWN, G. E.: Reaction of water with clean surfaces of MnO(100). In: *Surf. Rev. Lett.* 6 (1999), S. 1255–1263
- [76] MOROSIN, B.: Exchange striction effects in MnO and MnS. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), S. 236
- [77] PALMER, S. B. ; WAIN TAL, A.: The temperature dependence of the elastic constants of MnO. In: *Solid State Commun.* 34 (1980), S. 663–666
- [78] WEBB, S. L. ; JACKSON, I. ; FITZ GERALD, J. D.: High-pressure elasticity, shear-mode softening and polymorphism in MnO. In: *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 52 (1988), S. 117–131
- [79] HOSFORD, W. F.: *The mechanics of crystals and textured polycrystals*. Oxford Science Pub., 1993
- [80] WYCKOFF, R. W. G. ; WYCKOFF, R. W. G. (Hrsg.): *Crystal Structures*. Bd. 1-3. Interscience Publishers, 1965
- [81] MOTT, N. F. ; PEIERLS, R.: In: *Proc. phys. Soc.* 49 (1937), 72 S.
- [82] HUBBARD, J.: In: *Proc. R. Soc. Lond.* 276 (1963), 238 S.
- [83] ZAAANEN, J. ; SAWATZKY, G. A. ; ALLEN, J. W.: Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 418–421

- [84] ELP, J. van ; POTZE, R. H. ; ESKEs, H. ; BERGER, R. ; SAWATZKY, G. A.: Electronic structure of MnO. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 1530–1537
- [85] MCKAY, J. M. ; MOHAMED, M. H. ; HENRICH, V. E.: Localized 3p excitations in 3d transition-metal-series spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 4304–4309
- [86] LAD, R. J. ; HENRICH, V. E.: Electronic structure of MnO studied by angle-resolved and resonant photoemission. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 10860–10869
- [87] LAD, R. J. ; HENRICH, V. E.: Summary abstract: Surface electronic structure and chemisorption properties of MnO(100). In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), S. 781–781
- [88] EASTMAN, D. E. ; FREEOUF, J. L.: Photoemission partial state densities of overlapping p and d states for NiO, CoO, FeO, MnO, and Cr₂O₃. In: *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975), S. 395–398
- [89] FUJIMORI, A. ; KIMIZUKA, N. ; AKAHANE, T. ; CHIBA, T. ; KIMURA, S. ; MINAMI, F. ; SIRATORI, K. ; TANIGUCHI, M. ; OGAWA, S. ; SUGA, S.: Electronic structure of MnO. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 7580–7586
- [90] HERMSMEIER, B. ; OSTERWALDER, J. ; FRIEDMAN, D. J. ; SINKOVIC, B. ; TRAN, T. ; FADLEY, C. S.: Evidence for a high-temperature short-range-magnetic-order transition in MnO(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 478–481
- [91] HERMSMEIER, B. ; OSTERWALDER, J. ; FRIEDMAN, D. J. ; SINKOVIC, B. ; TRAN, T. ; FADLEY, C. S.: Spin-polarized photoelectron diffraction and valence-band photoemission from MnO(100). In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 11895–11913
- [92] STROHMEIER, B. R. ; HERCULES, D. M.: Surface spectroscopic characterization of Mn/Al₂O₃ catalysts. In: *J. Phys. Chem.* 88 (1984), S. 4922–4929
- [93] TAN, B. J. ; KLABUNDE, K. J. ; SHERWOOD, M. A.: XPS studies of solvated metal atom dispersed catalysts. - Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica. In: *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), S. 855–861
- [94] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *XPS Principal Photoelectron Lines*. <http://srdata.nist.gov/xps/>. Version: 2007, Abruf: 12.08.2007
- [95] FALEEV, S. V. ; SCHILFGAARDE, M. van ; KOTANI, T.: All-Electron Self-Consistent GW Approximation: Application to Si, MnO, and NiO. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 126406/1–4
- [96] PARMIGIANI, F. ; SANGALETTI, L.: Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO and NiO single crystals. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99 (1999), S. 287–302

-
- [97] KULKARNI, G. U. ; RAO, C. N. R. ; ROBERTS, M. W.: Coadsorption of dioxygen and water on the Ni(110) surface: role of O-type species in the dissociation of water. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 2572–2575
- [98] ANDERSON, P. W.: Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. In: *Phys. Rev.* 79 (1950), S. 350
- [99] RIEDEL, E.: *Moderne Anorganische Chemie*. 2. de Gruyter, 2003
- [100] RESSOUCHE, E. ; KERNAVANOIS, N. ; REGNAULT, L.-P. ; HENRY, J.-Y.: Magnetic structures of the metal monoxides NiO and CoO re-investigated by spherical neutron polarimetry. In: *Physica B* 385-386 (2006), S. 394–397
- [101] SHAKED, H. ; FABER, J. ; HITTERMAN, R. L.: Low-temperature magnetic structure of MnO: A high-resolution neutron-diffraction study. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 11901–11903
- [102] BESSY GMBH: *Beschreibung des Undulatorstrahlrohrs U41-PGM am BESSY*. http://www.bessy.de/upload/bitpdfs/ID_12_2.pdf. Version: 2007, Abruf: 21.09.2007
- [103] FUCHS, O.: *Resonante inelastische Röntgenstreuung an Berylliumsulfid*, Lehrstuhl für Experimentelle Physik II, Julius-Maximilian-Universität, Würzburg, Diplomarbeit, Oktober 2001
- [104] *ANKA Instrumentation Book*. 2006
- [105] LI, H. ; QUINN, J. ; LI, Y. S. ; TIAN, D. ; JONA, F. ; MARCUS, P. M.: Multilayer relaxation of clean Ag(100). In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 7305–7307
- [106] LANGELL, M. A. ; CAMERON, N. R.: Thermally induced surface reconstruction of MnO(100). In: *Surf. Sci.* 185 (1987), S. 105–119
- [107] MÜLLER, F. ; MASI, R. de ; REINICKE, D. ; STEINER, P. ; HÜFNER, S. ; STÖWE, K.: Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films. In: *Surf. Sci.* 520 (2002), S. 158–172
- [108] MÜLLER, F.: *Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen Übergangsmetalloxidfilmen - über das Streuverhalten niederenergetischer Elektronen bei der Anregung spinverbotener und spinerlaubter Kristallfeldübergänge in NiO(001) und MnO(001)*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2001
- [109] ALCOCK, C. B. ; ITKIN, V. P. ; HERRIGAN, M. K.: Vapor pressure equations for the metallic elements: 298-2500 K. In: *Can. Metall. Q.* 23 (1984), S. 309–313
- [110] HESSE, R. ; CHASSÉ, T. ; SZARGAN, R.: Unifit 2002 - universal analysis software for photoelectron spectra. In: *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003), S. 856–863

- [111] HESSE, R. ; CHASSÉ, T. ; STREUBEL, P. ; R., Szargan.: Error estimation in peak-shape analysis of XPS core-level spectra using UNIFIT 2003: how significant are the results of peak fits? In: *Surf. Interface Anal.* 36 (2004), S. 1373–1383
- [112] GROOT, F. M. F.: X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 67 (1994), S. 529–622
- [113] GROOT, F. M. F.: Multiplet effects in x-ray spectroscopy. In: *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005), S. 31–63
- [114] HESSE, Ronald: *Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren - Entwicklung und Test einer Bearbeitungs- und Analyse-Software*, Universität Leipzig, Diss., 2006
- [115] SHIRLEY, D. A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), Jun, Nr. 12, S. 4709–4714. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.4709
- [116] GOTA, S. ; GAUTIER-SOYER, M. ; SACCHI, M.: Fe 2p absorption in magnetic oxides - Quantifying angular-dependent saturation effects. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 4187–4190
- [117] HUNTER DUNN, J. ; ARVANITIS, D. ; MARTENSSON, D. ; TISCHER, M. ; MAY, F. ; RUSSO, M. ; BABERSCHKE, K.: An angle-dependent magnetic circular x-ray dichroism study of Co/Cu(100): experiment versus theory. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995), S. 1111–1119
- [118] REGAN, T. J. ; OHLDAG, H. ; STAMM, C. ; NOLTING, F. ; LÜNING, J. ; STÖHR, J. ; WHITE, R. L.: Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 214422/1–11
- [119] TRÖGER, L. ; ARVANITIS, D. ; BABERSCHKE, K. ; MICHAELIS, H. ; GRIMM, U. ; ZSCHECH, E.: Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 3283–3289
- [120] JEPSEN, D. W. ; MARCUS, P. M. ; JONA, F.: Low-energy-electron-diffraction spectra from (100) surfaces of face-centered cubic metals - Theory and Experiment. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), S. 3933–3952
- [121] JEPSEN, D. W. ; MARCUS, P. M. ; JONA, F.: Low-energy-electron-diffraction intensities from Ag(001): II. Theory. In: *Phys. Rev. B* 8 (1973), S. 5523–5531
- [122] TEICHERT, Ch. ; AMMER, Ch. ; KLAUA, M.: Step formation on the ion-bombarded Ag(100) surface studied by LEED and Monte Carlo simulations. In: *phys. stat. sol. (a)* 146 (1994), S. 223–242

-
- [123] COSTINA, I. ; SCHMID, M. ; SCHIECHL, H. ; GAJDOS, M. ; STIERLE, A. ; KUMARAGURUBARAN, S. ; HAFNER, J. ; DOSCH, H. ; VARGA, P.: Combined STM, LEED and DFT study of Ag(100) exposed to oxygen near atmospheric pressures. In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 617–624
- [124] KIM, W. ; KIM, W. ; OH, S.-J. ; SEO, J. ; KIM, J.-S. ; MIN, H.-G. ; HONG, S.-C.: Formation of a bilayer ordered surface alloy Mn/Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 8823–8826
- [125] SCHIEFFER, P. ; KREMBEL, C. ; HANF, M.-C. ; GEWINNER, G. ; GAUTHIER, Y.: Evidence of $c(2 \times 2)$ antiferromagnetic order of Mn in an ideal monolayer on Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 2944–2955
- [126] BASSETT, D. W. ; WEBBER, P. R.: Diffusion of single adatoms of platinum, iridium and gold on platinum surfaces. In: *Surf. Sci.* 70 (1978), 520–531. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(78\)90429-6](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(78)90429-6). – DOI 10.1016/0039-6028(78)90429-6
- [127] WRIGLEY, J. D. ; EHRLICH, G.: Surface Diffusion by an Atomic Exchange Mechanism. In: *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980), Mar, Nr. 10, S. 661–663. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.661>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.44.661
- [128] YU, B. D. ; SCHEFFLER, M.: Physical origin of exchange diffusion on fcc(100) metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Dec, Nr. 24, S. R15569–R15572. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R15569>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.R15569
- [129] GIOVANARDI, C. ; BONA, A. di ; VALERI, S.: Oxygen-dosage effect on the structure and composition of ultrathin NiO layers reactively grown on Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 075418/1–7
- [130] LUCHES, P. ; ALTIERI, S. ; GIOVANARDI, C. ; MOIA, T. S. ; VALERI, S. ; BRUNO, F. ; FLOREANO, L. ; MORGANTE, A. ; SANTANIELLO, A. ; VERDINI, A. ; GOTTER, R. ; HIBMA, T.: Growth, structure and epitaxy of ultrathin NiO films on Ag(001). In: *Thin Solid Films* 400 (2001), S. 139–143
- [131] GIOVANARDI, C. ; BONA, A. di ; MOIA, T. S. ; VALERI, S. ; PISANI, C. ; SGROI, M. ; BUSSO, M.: Experimental and theoretical study of the MgO/Ag(001) interface. In: *Surf. Sci.* 505 (2002), S. L209–L214
- [132] TERRENI, S. ; COSSARO, A. ; GONELLA, G. ; MATTERA, L. ; DUÒ, L. ; CICCACCI, F. ; CVETKO, D. ; FLOREANO, L. ; MORGANTE, A. ; VERDINI, A. ; CANEPA, M.: Surfactant effect and dissolution of ultrathin Fe films on Ag(001). In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 115420/1–5
- [133] LI, H. ; TONNER, B. P.: Direct experimental identification of the structure of ultrathin films of bcc iron and metastable bcc and fcc cobalt. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), S. 10241–10248
-

- [134] ROUYER, D. ; KREMBEL, C. ; HANF, M. C. ; BOLMONT, D. ; GEWINNER, G.: X-ray photoelectron diffraction from ultra-thin Cr layers on Au(100) and Ag(100): a comparison. In: *Surf. Sci.* 287-288 (1993), S. 935–940
- [135] CAFFIO, M. ; ATREI, A. ; BARDI, U. ; ROVIDA, G.: Growth mechanism and structure of nickel deposited on Ag(001). In: *Surf. Sci.* 588 (2005), S. 135–148
- [136] SCHIEFFER, P. ; KREMBEL, C. ; HANF, M. C. ; BOLMONT, D. ; GEWINNER, G.: Initial stages of growth of Mn on Ag(100) studied by X-ray photoelectron diffraction and valence band photoemission. In: *Surf. Sci.* 352-354 (1996), S. 823–827
- [137] RENNERT, P. ; CHASSÉ: In: *Exp. Techn. Phys.* 35 (1987), 27 S.
- [138] CHASSÉ, A.: Theoretical photoelectron diffraction simulations for K/Si(001)2x1. In: *Surf. Sci.* 269/270 (1992), S. 22–27
- [139] CHASSÉ, A. ; RENNERT, P.: Determination of adsorbate geometries from angle-resolved X-ray photoelectron spectra. Nitrogen on Fe(111). In: *physica status solidi (b)* 138 (1986), Nr. 1, 53-64. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221380105>
- [140] URANO, T. ; KANAJI, T. ; KABURAGI, M.: Surface structure of MgO(001) surface studied by LEED. In: *Surf. Sci.* 134 (1983), S. 109–121
- [141] PRUTTON, M. ; WALKER, J. A. ; WELTON-COOK, M. R. ; FELTON, R. C. ; RAMSEY, J. A.: LEED studies of the structures of the (100) surfaces of divalent metal oxides. In: *Surf. Sci.* 89 (1979), S. 95–101
- [142] SCHARFSCHWERDT, C. ; KUTSCHER, J. ; SCHNEIDER, F. ; NEUMANN, M. ; TOUGAARD, S.: Quantitative XPS of NiO, CoO and MnO. The effect of elastic and inelastic electron scattering. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 60 (1992), S. 321–335
- [143] CHASSÉ, A.: *private Mitteilung.* 2008
- [144] BAYER, V. ; FRANCHINI, C. ; PODLOUCKY, R.: Ab initio study of the structural, electronic, and magnetic properties of MnO(100) and MnO(110). In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 035404/1–9
- [145] JENG, S.-P. ; LAD, R. J. ; HENRICH, V. E.: Satellite structure in the photoemission spectra of MnO(100). In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 11971–11977
- [146] ALTIERI, S. ; TJENG, L. H. ; SAWATZKY, G. A.: Ultrathin oxide films on metals - New physics and new chemistry? In: *Thin Solid Films* 400 (2001), S. 9–15
- [147] FERRARI, A. M.: Tetragonal strain in MgO thin films supported at the Ag(100) surface - A periodic ab initio study. In: *Surf. Sci.* 584 (2005), S. 269–277

-
- [148] STÖHR, J. ; SCHOLL, A. ; REGAN, T. J. ; ANDERS, S. ; LÜNING, J. ; SCHEINFELD, M. R. ; PADMORE, H. A. ; WHITE, R. L.: Images of the antiferromagnetic structure of a NiO(100) surface by means of x-ray magnetic linear dichroism spectromicroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 1862–1865
- [149] HILLEBRECHT, F. U. ; OHLDAG, H. ; WEBER, N. B. ; BETHKE, C. ; MICK, U.: Magnetic moments at the surface of antiferromagnetic NiO(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 3419–3422
- [150] OHLDAG, H. ; WEBER, N. B. ; BETHKE, C. ; HILLEBRECHT, F. U.: Surface antiferromagnetism of NiO studied by photoemission microscopy. In: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116 (2001), S. 765–770
- [151] ALTIERI, S. ; FINAZZI, M. ; HSIEH, H. H. ; LIN, H. J. ; CHEN, C.T. ; HIBMA, T. ; VALERI, S. ; SAWATZKY, G. A.: Magnetic dichroism and spin structure of antiferromagnetic NiO(100) films. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 137201/1–4
- [152] CSISZAR, S. I. ; HAVERKORT, M. W. ; BURNUS, T. ; HU, Z. ; TANAKA, A. ; HSIEH, H. H. ; LIN, H.-J. ; CHEN, C. T. ; HIBMA, T. ; TJENG, L. H.: Aligning spins in antiferromagnetic films using antiferromagnets. In: *arXiv:cond-mat preprint* (2005), S. 1–5
- [153] HAVERKORT, M. W. ; CSISZAR, S. I. ; HU, Z. ; ALTIERI, S. ; TANAKA, A. ; HSIEH, H. H. ; LIN, H.-J. ; CHEN, C. T. ; HIBMA, T. ; TJENG, L. H.: Magnetic versus crystal-field linear dichroism in NiO thin films. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 020408(R)/1–4
- [154] MEYERHEIM, H. L. ; POPESCU, R. ; KIRSCHNER, J. ; JEDRECY, N. ; SAUVAGE-SIMKIN, M. ; HEINRICH, B. ; PINCHAUX, R.: Geometrical and compositional structure at metal-oxide interfaces: MgO on Fe(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 76102/1–4
- [155] MEYERHEIM, H. L. ; POPESCU, R. ; JEDRECY, N. ; VEDPATHAK, M. ; SAUVAGE-SIMKIN, M. ; PINCHAUX, R. ; HEINRICH, B. ; KIRSCHNER, J.: Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe(100) interface - Evidence for an FeO layer. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 144433/1–7
- [156] LUCHES, P. ; BENEDETTI, S. ; LIBERATI, M. ; BOSCHERINI, F. ; PRONIN, I. I. ; VALERI, S.: Absence of oxide formation at the Fe/MgO(001) interface. In: *Surf. Sci.* 583 (2005), S. 191–198
- [157] SICOT, M. ; ANDRIEU, S. ; TURBAN, P. ; FAGOT-REVURAT, Y. ; CERCELLIER, H. ; TAGLIAFERRI, A. ; DE NADAI, C. ; BROOKES, N. B. ; BERTRAN, F. ; FORTUNA, F.: Polarization of Fe(001) covered by MgO analyzed by spin-resolved x-ray photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 184406/1–9
-

- [158] RENAUD, G. ; ROBACH, O. ; BARBIER, A.: What can we learn on the structure and morphology of metal oxide/metal interfaces by measurement of X-ray crystal truncation rods in situ, during growth. In: *Faraday Discuss.* 114 (1999), S. 157–172
- [159] DI CASTRO, V. ; POLZONETTI, G. ; CIAMPI, S. ; CONTINI, G. ; SAKHO, O.: Photoemission study of the Fe/MnO interface formation. In: *Surf. Sci.* 293 (1993), S. 41–46
- [160] DI CASTRO, V. ; CIAMPI, S.: XPS study of the growth and reactivity of Fe/MnO thin films. In: *Surf. Sci.* 331-333 (1995), S. 294–299
- [161] DI CASTRO, V. ; POLZONETTI, G.: A Photoemission study of the Cu/MnO interface. In: *Chem. Phys. Lett.* 139 (1987), S. 215–218
- [162] MASI, R. de ; REINICKE, D. ; MÜLLER, F. ; STEINER, P. ; HÜFNER, S.: The interface of Mn, Fe, Co and Au metal films on NiO(001), investigated by photoemission and low energy electron diffraction. In: *Surf. Sci.* 515 (2002), S. 523–537
- [163] COLONNA, S. ; LUCHES, P. ; VALERI, S. ; BOSCHERINI, F.: The Fe/NiO interface studied by polarization dependent X-ray absorption spectroscopy. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 246 (2006), S. 131–135
- [164] LUCHES, P. ; LIBERATI, M. ; VALERI, S.: Oxidation-reduction reactions at as-grown Fe/NiO interface. In: *Surf. Sci.* 532-535 (2003), S. 409–414
- [165] OHL DAG, H. ; REGAN, T. J. ; STÖHR, J. ; SCHOLL, A. ; NOLTING, F. ; LÜNING, J. ; STAMM, C. ; ANDERS, S. ; WHITE, R. L.: Spectroscopic identification and direct imaging of interfacial magnetic spins. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 247201/1–4
- [166] LIDE, David R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 79th. CRC Press, 1998
- [167] RUCKMAN, M. W. ; QIU, S. L. ; CHEN, J. ; STRONGIN, M.: Near-edge study of molecular oxygen and nitrogen clusters on a krypton surface. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 8603–8605
- [168] GEMMELL, D. S.: Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), S. 129–227
- [169] NATIONAL BUREAU OF STANDARDS: *JANAF Thermochemical Tables.* 3rd. American Chemical Society, 1986
- [170] BARIN, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances.* 2. Verlag Chemie, Weinheim, 1992

Teile dieser Arbeit wurden publiziert.

Artikel in Fachzeitschriften

- NAGEL, M.; BISWAS, I.; NAGEL, P.; PELLEGRIN, E.; SCHUPPLER, S.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Ultrathin transition-metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 195426/1-6
- NAGEL, M.; ZHANG, L.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Film growth and interface reaction of ultra thin 3d-transition metal oxide / metal layer structures. In: *Microchim. Acta* 156 (2007), S. 27-31
- NAGEL, M.; BISWAS, I.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag(001). In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 4484-4487

Poster und Konferenzbeiträge

- NAGEL, M.; HERBERGER, S.; BISWAS, I.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Electronic structure of ultrathin MnO films on Ag(001) and properties of MnO/metal interfaces. *Posterbeitrag VUV XV. Konferenz* Berlin, 29.07.-03.08.2007
- NAGEL, M.; BISWAS, I.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Interface properties and electronic structure of ultrathin manganese oxide films on Ag(001). *Posterbeitrag ECOSS 24* Paris, 4.-8. September 2006
- NAGEL, M.; ZHANG, L.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Morphology and electronic structure of ultrathin manganese oxide films. *Poster auf der Frühjahrstagung der DPG* Dresden, 27.-31. März 2006
- NAGEL, M.; ZHANG, L.; CHASSÉ, T.: Film growth, interface reaction and electronic structure of ultra thin 3d-transition metal oxide/metal layer structures. *13. Tagung Festkörperanalytik* Chemnitz, 26.-29. Juni 2005
- NAGEL, M.; ZHANG, L.; CHASSÉ, T.: Schichtwachstum, Grenzflächenreaktion und Elektronische Struktur von ultradünnen 3d-Übergangsmetalloxid / Metall-Schichtsystemen. *Poster auf der Frühjahrstagung der DPG* Berlin, 04.-09. März 2005

Sonstige Beiträge

- NAGEL, M.; BISWAS, I.; NAGEL, P.; PELLEGRIN, E.; SCHUPPLER, S.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Ultrathin epitaxial transition metal oxide films: thickness dependence of the local geometry and electronic properties in manganese monoxide. In: *ANKA Annual Report* 2006, S. 37-38
- NAGEL, M.; ZHANG, L.; PEISERT, H.; CHASSÉ, T.: Electronic structure of ultrathin MnO films in comparison to MnO bulk samples studied by soft x-ray emission spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy. In: *BESSY Annual Report* 2005, S. 203-205

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Chassé danke ich herzlich für das interessante Thema, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Außerdem danke ich ihm für die zahlreichen Möglichkeiten an Veranstaltungen und Tagungen teilnehmen zu können.

Prof. Dr. Dines Christen danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates. Ihm und Prof. Dr. Heinz Oberhammer verdanke ich viele bereichernde Seminare im Praktikum für Biochemiker, das ich mitgestalten durfte.

PD Dr. Angelika Chassé und Christian Langheinrich von der Universität Halle-Wittenberg danke ich für die Zusammenarbeit und die theoretischen Berechnungen zur Photoelektronenbeugung.

Dr. Stefan Schuppler, Dr. Eric Pellegrin, Dr. Peter Nagel und Dr. Christian Pinta haben mich mit großer Einsatzbereitschaft bei den Messzeiten am Weichröntgenstrahlrohr WERA des Instituts für Festkörperphysik am Synchrotron ANKA in Karlsruhe unterstützt und waren stets für Diskussionen offen.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für das tolle Arbeitsklima danken, insbesondere meinem Zimmerkollegen Indro Biswas.
Mein Dank geht an Elke Nadler und Wolfgang Neu, die mit persönlicher Aufmunterung und viel technischem Know-How nicht sparten.

Ein großer Dank gilt Ourania Sachlara und meiner Familie für die Unterstützung über all die Jahre.

Meine akademischen Lehrer waren: Klaus Albert, Ernst Bayer, Martin Brendle, Thomas Chassé, Dines Christen, Heiner Eckstein, Hans-Joachim Egelhaaf, Günter Gauglitz, Wolfgang Göpel, Günter Häfelinger, Michael Hanack, Dietrich Hoffmann, Volker Hoffmann, Walter Jäger, Günther Jung, Sibylle Kemmler-Sack, Dieter Kern, Wolfhard Koch, Detlef Krug, Norbert Kuhn, Ekkehard Lindner, Martin E. Maier, Hermann A. Mayer, Alfred J. Meixner, Hans-Jürgen Meyer, Ulrich Nagel, Klaus G. Nickel, Heinz Oberhammer, Dieter Oelkrug, Holm Pauschmann, Helmut Pommer, Götz Reinhardt, Volker Schurig, Eberhard Schweda, Friedrich F. Seelig, Bernd Speiser, Joachim Strähle, Udo Weimar, Klaus-Peter Zeller, Christiane Ziegler.