

# Dissertation

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

## Untersuchungen zur atomaren Struktur ultradünner Schichten von Mn-Oxiden auf Ag(001) und BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001)

vorgelegt von

Michael Huth

geboren am 06. April 1978



Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie und Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Halle (Saale), den 18. 01. 2010

Gutachter:

1. PD Dr. Karl-Michael Schindler
2. Prof. Dr. H. Beige
3. Prof. Dr. H. Over

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	9
2.2	Elektronenspektroskopische Methoden . . . . .	13
2.3	Theoretische Grundlagen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	18
2.4	Materialeigenschaften . . . . .	25
2.4.1	Silber . . . . .	25
2.4.2	Mangan . . . . .	26
2.4.3	MnO . . . . .	27
2.4.4	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	30
2.4.5	Platin . . . . .	30
2.4.6	Bariumtitanat . . . . .	31
<b>3</b>	<b>LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)</b>	<b>43</b>
4.1	Der Einfluß der Probenverkipfung . . . . .	47
4.2	Die Mehrfachstreurechnungen . . . . .	49
4.3	Die Debye-Temperatur . . . . .	51
4.4	Die Strukturoptimierung . . . . .	55
4.5	Die Parameterkorrelation . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Sauerstoffadsorption auf Ag(001)</b>	<b>61</b>
5.1	Das Experiment . . . . .	64
5.2	Struktursimulation und Diskussion . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Manganoxidschichten auf Ag(001)</b>	<b>75</b>
6.1	Bisherige Arbeiten . . . . .	75
6.2	Präparation und Identifikation . . . . .	77
6.3	Morphologie und Struktur dickerer Manganoxidschichten . . . . .	81
6.3.1	Untersuchungen mit STM, SPA-LEED und AES . . . . .	81
6.4	Spinpolarisierte Photoelektronenbeugung an MnO . . . . .	91
6.4.1	SPPD-Experiment und Ergebnisse . . . . .	93
<b>7</b>	<b>Bariumtitanat (001)</b>	<b>99</b>
7.1	Experimentelles . . . . .	99

7.2	Ergebnisse . . . . .	100
7.2.1	LEED-I(V)-Strukturuntersuchungen . . . . .	104
7.2.2	Elektroneninduzierte Strukturänderung . . . . .	107
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>113</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>129</b>

# 1 Einleitung

Die obersten Atomschichten eines Festkörpers bestimmen wesentlich, wie er mit seiner Umgebung wechselwirkt. Die derzeitige Anwendung mit der größten Bedeutung, die einen Oberflächeneffekt ausnutzt, stellt die heterogene Katalyse in der chemischen Industrie dar. Die Erhöhung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die in normaler Umgebung nur langsam abläuft, wird durch Prozesse verursacht, denen die speziellen Eigenschaften der Oberfläche des Katalysators zugrunde liegen [1, 2]. Ein anderes Gebiet, in dem die speziellen Eigenschaften von Oberflächen genutzt werden, ist die Mikroelektronik. Besonders hervorzuheben ist hier die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstands (GMR) von Grünberg und Fert, der auf der Kombination einer dünnen nicht-magnetischen Schicht mit zwei ferromagnetischen Schichten beruht [3, 4]. Die technische Relevanz der Entdeckung zeigt sich darin, dass der GMR-Effekt schon wenige Jahre später praktischen Einsatz bei der weiteren Miniaturisierung von Festplattenköpfen fand. Die Wichtigkeit von Oberflächeneigenschaften steigt nicht nur durch die fortlaufende Miniaturisierung in vielen Bereichen, sondern es geht darum, Funktionalitäten von Oberflächen gezielt herzustellen und zu optimieren. Voraussetzung ist das Verständnis des Zusammenhangs zwischen atomarer Struktur und makroskopischen Materialeigenschaften. Um genaue Erkenntnis der geometrischen, elektronischen, ferroelektrischen und magnetischen Strukturen zu erlangen, ist es Voraussetzung eine qualitativ hochwertige Schicht vorliegen zu haben. Dazu ist es unabdingbar, reproduzierbare Verfahren zur Präparation der Schichten zu erarbeiten. Insbesondere oxidische Schichten sind dabei von Interesse, da sie die gesamte Bandbreite der genannten Funktionalitäten bieten und sich mit dem Aufbau von Heterostrukturen das Potential für völlig neue Eigenschaften und damit Funktionalitäten ergibt.

Die strukturelle Qualität einer dünnen Oxidschicht wird durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt. Diese Wechselwirkung kann dazu führen, dass die dünne Oxidschicht in einer Struktur aufwächst, die im Volumenkristall nicht existiert. Daher ist die vorrangige Frage welche geometrischen Struktur die dünne Oxidschicht ausbildet. Denn dies ist die Grundlage für das weitere Verständnis der magnetischen oder ferroelektrischen Ordnung. Darüber hinaus kann eine Schicht wiederum als Substrat zum Wachstum weiterer Schichten mit anderen Eigenschaften dienen.

Insbesondere Manganoxid ist aufgrund seiner speziellen Eigenschaften in den Fokus der Forschung gerückt. Mangan ist ein 3d-Übergangsmetall, deren Oxide eine außergewöhnliche Elektronenkonfiguration besitzen. Bei den 3d-Übergangsmetalloxiden spaltet das 3d-Niveau energetisch auf, so dass sich Elektronenkonfigurationen ergeben können, bei denen die Elektronen im 3d-Niveau bevorzugt die gleiche Spinausrichtung haben. Bei Manganoxid ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, so dass sich z.B. bei MnO eine High-Spin-Konfiguration ergibt, bei der ein Gesamtspin von  $5/2$  vorliegt. Dies ist der höchste Spin, der im 3d-Niveau existieren kann. Ein lokaler effektiver Spin größer als Null ist die Vor-

## 1 Einleitung

aussetzung für die Ausbildung einer magnetischen Ordnung. Somit sind Manganoxide vielversprechende Kandidaten für funktionelle magnetische Schichten. Bei den höheren Manganoxiden, wie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$ , nimmt der lokale Gesamtspin des 3d-Niveaus mit der Oxidationsstufe ab. Jedes dieser Manganoxide wächst jedoch in einer anderen Kristallstruktur, was bei der Ankopplung einer dünnen Schicht an geeignete Substrate eine Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Oberflächeneigenschaften und das Wachstum ultradünner Schichten von  $\text{MnO}$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Ag}(001)$  untersucht. Das Ziel multiferroischer Heterostrukturen ist die Kombination der Eigenschaften von magnetischen und ferroelektrischen Schichten durch magnetoelektrische Kopplung über die oxidische Grenzfläche. Als Ferroelektrikum wurden in dieser Arbeit ultradünne Schichten von  $\text{BaTiO}_3$  auf  $\text{Pt}(001)$  untersucht.  $\text{BaTiO}_3$  gehört zu den bisher am intensivsten erforschten Elektrokeramiken. Der Volumen- $\text{BaTiO}_3$ -Kristall hat Einheitszellen mit Perowskitstruktur und gilt damit als Prototyp für alle anderen Ferroelektrika mit dieser Struktur. Von besonderem Interesse bei ultradünnen ferroelektrischen Schichten ist die Struktur und die Wechselwirkung mit dem Substrat, die zu einer festen Polarisation der Schicht führen kann [5]. Das Substrat  $\text{Pt}(001)$  eignet sich zum Wachstum von  $\text{BaTiO}_3$  durch eine geringe Gitterfehlpassung und thermische Stabilität bei Temperaturen über 1000 K, die zur Präparation der dünnen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten benötigt werden. Die Anwendungsrelevanz von ferroelektrischen Schichten mit schaltbarer Polarisation hat nicht zuletzt schon die Produktion von nicht-flüchtigen FeRAM-Speicherchips gezeigt [6, 7].

Dünne Schichten auf einem metallischen Substrat bieten den Vorteil, dass oberflächenphysikalische Methoden, die auf der Wechselwirkung mit Elektronen beruhen, genutzt werden können. Zur Charakterisierung der aufgewachsenen Schichten wurde Röntgen-Elektronen-Spektroskopie (XPS), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) verwendet. Bei XPS werden Elektronen analysiert, die über den äußeren photoelektrischen Effekt mit Röntgenphotonen angeregt werden. Auger-Elektronen-Spektroskopie analysiert Elektronen, die beim inneren Photoeffekt durch einen Elektronenstrahl angeregt werden und ist ausgesprochen oberflächenempfindlich. Beide Methoden dienen zur zerstörungsfreien Ermittlung der chemische Zusammensetzung von Oberflächen. Mit NEXAFS werden die unbesetzten elektronischen Zustände eines Atoms analysiert, wodurch Rückschlüsse auf die Positionen der lokalen Nachbaratome möglich sind. Diese Methoden eignen sich, um nach der Präparation einer Schicht eines mehrkomponentigen Systems zu überprüfen, ob die gewünschte Stöchiometrie und Dicke vorhanden ist. Zur Bestimmung des Wachstumsverhalten wurde Rastertunnelmikroskopie (STM) eingesetzt. Damit kann eine Oberfläche im Realraum abgebildet werden und der Wachstumsmodus, Inselgrößen und Stufenkantenausrichtung untersucht werden. Zur Bestimmung der langreichweitigen Ordnung der Schichten kam Beugung langsamer Elektronen (LEED) zum Einsatz. Mit den durch Interferenz entstehenden Beugungsmustern kann eine Aussage zu lateralen Periodizität der Schicht und zur langreichweitigen strukturellen Ordnung getroffen werden. Weiterhin lässt sich durch Analyse der Intensitätsvariation der Beugungsreflexe in Abhängigkeit der Elektronenenergie eine vollständige Strukturbestimmung durchführen (LEED-I(V)). Somit können substratinduzierte Abweichungen von der Volumenstruktur festgestellt werden. In der vorliegenden Arbeit war dies insbesondere für die  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten von Interesse, da die

Polarisierbarkeit stark von Verzerrungen der Perowskitzelle abhängt. Weiterhin wurden zu einer genaueren Strukturbestimmung Verbesserungen der Messung und Datenanalyse der LEED-I(V)-Datensätze entwickelt, die in Kapitel 3 diskutiert werden. Für die Ag(001)-Oberfläche, die als Substrat genutzt wurde, sagen Rechnungen eine kleine Relaxation voraus. In bisherigen Experimente lag die ermittelte Größe der Relaxation an der experimentellen Auflösungsgrenze, womit sich die Frage stellte, ob das mit dieser Arbeit vorliegende genauere Strukturbestimmungsverfahren diese Grenze überwinden kann. Die Untersuchung und die Ergebnisse dazu werden in Kapitel 4 diskutiert.

In der heterogenen Katalyse von Ethen ist die Struktur der Oberfläche von Ag(001) unter Adsorption von O relevant. Obwohl Ag(001) auch noch bei weiteren Reaktionen als Katalysator genutzt wird, ist die genaue Struktur der Oberfläche bei O-Adsorption nicht bekannt. Rechnungen zur Ag(001)-O-Struktur ergeben zwei Strukturen mit annähernd gleicher Oberflächenenergie und aktuelle experimentelle Untersuchungen weisen darauf hin, dass die entstehenden Strukturen nur eine lokale Ordnung besitzen [8]. Da LEED nicht zur lokalen Strukturbestimmung geeignet ist, wurde O auf Ag(001) mit Photoelektronenbeugung (PED) untersucht. Bei dieser Methode wird die Intensitätsmodulation einer ausgewählten Photoemissionslinie aufgenommen, die aufgrund der Interferenz der am Gitter elastisch gestreuten Elektronen variiert. Aus diesen Modulationskurven lässt sich die lokale Struktur um das angeregte Atom berechnen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Kapitel 5 diskutiert. Eine besonders interessante und bisher wenig beachtete Anwendung von PED ergab sich bei der Untersuchung der dünnen MnO-Schichten auf Ag(001). Durch die High-Spin-Konfiguration im d-Niveau von MnO spaltet die Mn-3s-Photoemissionslinie in zwei spinpolarisierte Linien auf. Aus der Modulation der Intensität der gebeugten spinpolarisierten Photoelektronen in Abhängigkeit von der Energie lässt sich auf eine eventuell vorhandene lokale magnetische Ordnung schließen. Erste Ergebnisse dazu werden in Kapitel 6.4 behandelt.

Die vorliegende Arbeit stellt Experimente zum Wachstum und der Struktur von magnetischen und ferroelektrischen ultradünnen Schichten vor. Das Verständnis dieser Schichten ist die Grundlage zum Wachstum von Heterostrukturen, die zukünftig eine Kombination der jeweiligen physikalischen Eigenschaften ermöglichen.





# 2 Grundlagen

## 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (STM) hat sich seit den 1980er Jahren zu einem Standardinstrument entwickelt, um leitfähige Oberflächen im Realraum atomar abzubilden. Das zugrundeliegende physikalische Prinzip ist der quantenmechanische Tunneleffekt, der bei sehr kleinen Abständen einen Strom durch eine klassisch unüberwindbare Barriere ermöglicht. Dieser messbare Strom ist exponentiell von der Abklinglänge der Wellenfunktion im Bereich atomarer Abstände abhängig, wodurch das STM sehr empfindlich auf Strukturen auf der Oberfläche ist. Das erste STM wurde von Binnig und Rohrer 1982 entwickelt, wofür sie 1986, gleichzeitig mit Ernst Ruska für die Entwicklung des Elektronenmikroskops, den Nobelpreis erhielten [9].

Den grundlegenden Tunnelprozess für ein freies Elektron zeigt Abbildung 2.1 in einer eindimensionalen Darstellung. Das Elektron, das durch die Wellenfunktion repräsentiert ist, bewegt sich von links durch ein gestuftes Potential das in jedem Gebiet eine konstante Höhe hat. Die Barriere in Gebiet II wird dabei mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchtunnelt. Die Beschreibung dieses Prozesses erfolgt mit der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (2.1)$$

Die Größe  $\psi(x)$  beschreibt die Wellenfunktion und  $V(x)$  das Potential am Ort  $x$ ,  $m$  die Masse des Elektrons und  $E$  die Energie. Diese Beschreibung entspricht einem Tunneln zwischen zwei unendlich ausgedehnten ebenen Metallplatten. An einer quantenmechanischen Potentialbarriere hat die Wellenfunktion neben dem transmittierten Anteil auch immer einen reflektierten Anteil. Der Strom, der durch die Barriere fließt, kann demnach für ein einzelnes Elektron über den Transmissionskoeffizienten als Verhältnis von reflektierten Teilchenstrom  $R$  zu transmittierten Teilchenstrom  $T$  beschrieben werden

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(\alpha^2 + k^2)^2}{4\alpha^2 k^2} \sinh^2(\alpha d)} \quad (2.2)$$

$$R(E) = \frac{\sinh^2(\alpha d)}{\frac{4\alpha^2 k^2}{(\alpha^2 + k^2)^2} + \sinh^2(\alpha d)}. \quad (2.3)$$

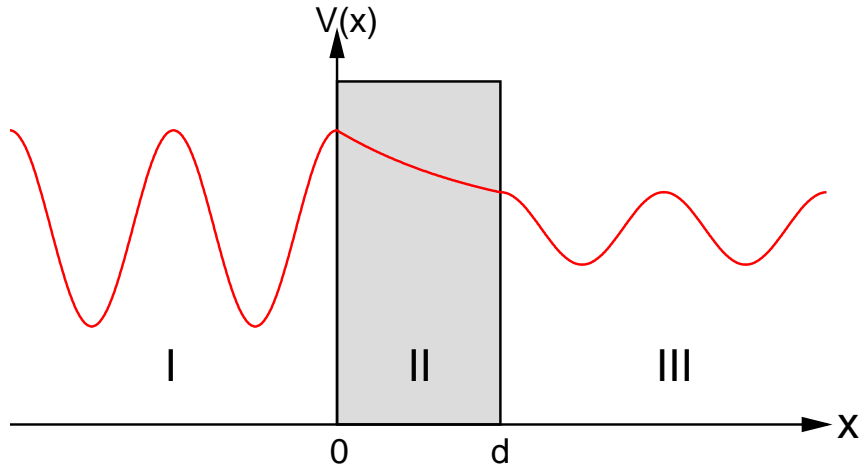


Abbildung 2.1: Eindimensionale Darstellung des Tunnelns eines von links kommenden freien Elektrons durch eine Barriere konstanter Höhe und Länge  $d$ . Das Elektron ist durch den Verlauf seiner Wellenfunktion symbolisiert.

Hierbei sind  $d$  die Länge der Barriere,  $k$  der Elektronenimpuls und der Koeffizient  $\alpha$  definiert mit

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.4)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}}. \quad (2.5)$$

Nun lässt sich  $T(E)$  für den Fall einer sehr hohen bzw. sehr breiten Barriere vereinfachen. Dies bedeutet, dass  $\alpha d \gg 1$  angenommen werden kann. Entwickelt man weiterhin  $\sinh^2(\alpha d)$  über  $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ , so vereinfacht sich  $T(E)$  zu

$$T(E) \approx e^{-2d\alpha}. \quad (2.6)$$

Für ein Potential im Bereich von  $x_1$  bis  $x_2$  lässt sich  $T(E)$  mit einem Integral ausdrücken

$$T(E) \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V(x) - E)} dx\right). \quad (2.7)$$

Dieser Zusammenhang zeigt die Vorteile des Tunneleffekts zur Abbildung von Oberflächen. Die Transmission und damit der Tunnelstrom hängt exponentiell von der Länge der Barriere ab. Daher ist ein STM besonders empfindlich auf die Abklinglängen der Wellenfunktionen zwischen Probe und Spitze. Im Idealfall besitzt die Spitze ein vorderstes Atom, das die Transmissionsanteile des Tunnelstroms dominiert und somit wie ein atomarer Sensor wirkt. So sind Auflösungen der Oberfläche in der gleichen atomaren Größenordnung möglich.

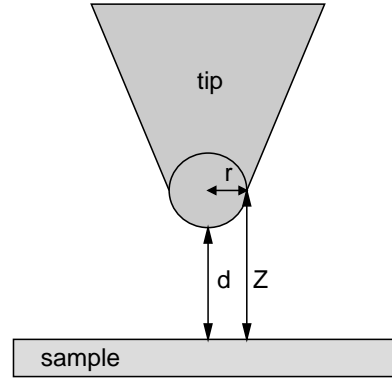


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Tunnelgeometrie. Die Spitze hat eine beliebige Form, wird aber am Ende kugelförmig mit dem Radius  $r$  angenommen. Der Abstand größter Probennähe ist  $d$ .

Zur Beschreibung des Tunnelvorgangs in einem STM haben Tersoff und Hamann 1983 eine angepasste Theorie geliefert [10]. Dazu wurde der Tunnelkontakt als ebene Probe und kugelförmige Spitze mit Abstand  $d$  und Radius  $r$  betrachtet, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Ausgegangen wird von einem Ansatz von Bardeen, der den Tunnelübergang durch eine Barriere zwischen zwei Metallen mit den Zustandsdichten  $\rho_S$  der Probe bzw.  $\rho_T$  der Spitze beschreibt [11]

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_F - eV + \epsilon) - f(E_F + \epsilon)] \times \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon. \quad (2.8)$$

Hier ist  $f$  die Fermi-Verteilung mit  $f(E) = \left\{1 + \exp\left[\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right]\right\}^{-1}$  und  $M$  das Tunnelübergangsmatrixelement. Das Tunnelübergangsmatrixelement gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Elektron an einer Grenzfläche mit überlappenden Wellenfunktionen von einer Elektrode zur anderen übergeht. Bardeen gibt für  $M$  folgendes Oberflächenintegral an

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=z_0} \left( X^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial X^*}{\partial z} \right) dS. \quad (2.9)$$

In diesem recht allgemeinen Ansatz können zwei Vereinfachungen eingeführt werden. Für  $T = 0$  K ist die Fermi-Verteilung eine Stufenfunktion und die Größenordnung des Tunnelübergangsmatrixelements  $M$  ändert sich im Bereich des Tunnelkontakts nicht signifikant. Damit ist der Betrag des Stroms nur noch von der Faltung der Zustandsdichten von Probe und Spitze abhängig

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon. \quad (2.10)$$

## 2 Grundlagen

Die Näherung von Tersoff und Hamann beschreibt das für das Tunneln relevante Ende der Tunnelspitze nun als kugelförmig mit dem Radius  $r$ . Bei der Wellenfunktion der Spitze werden nur Anteile mit Drehimpulsanteil  $l = 0$  berücksichtigt. Sie ist somit s-artig und kugelsymmetrisch. So ergeben sich als neue Zustandsdichten der Faltung, die Zustandsdichte der Spitze am Fermi-Niveau und die Zustandsdichte der Probe am Mittelpunkt der Krümmung der Spitze  $r_0$ .

$$I \propto eV \cdot \rho_T(E_F) \cdot \underbrace{\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2}_{\rho_S(E_F, r_0)} \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \cdot e^{2kR} \quad (2.11)$$

Hier ist  $R$  der Spitzenradius und  $k = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$  die minimale inverse Abklinglänge der Wellenfunktion im Vakuum mit  $\phi$  als Austrittsarbeit.

Aufbauend auf diesem Zusammenhang, geben Tersoff und Hamann für den speziellen Fall von metallischer Spitze und Probe eine Näherung für die Tunnelleitfähigkeit an [12]. Es wird ausgenutzt, dass  $\sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \propto e^{-2k(R+d)}$  ist und für die Zustandsdichte der Spitze werden typische Werte von Metallen angenommen.

$$\sigma \propto 0.1R^2 e^{(2kR)} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \cdot \delta(E_{\nu} - E_F) \propto e^{-2kd}. \quad (2.12)$$

Lässt man die Annahmen zur Zustandsdichte der Spitze weg, so kann man auch für den Tunnelstrom schreiben

$$I \propto U \cdot \rho_S(E_F) \cdot e^{-2kd}. \quad (2.13)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelspannung und dem Abstand  $d$ . Betreibt man ein STM ausgehend von dieser Gleichung so, dass der Tunnelstrom und die Tunnelspannung konstant gehalten werden und  $d$  verändert wird, so tastet man eine Fläche konstanter Zustandsdichte auf der Probe ab.

Für die in dieser Arbeit gemessenen oxidischen ultradünnen Schichten muss das Modell des metallischen Tunnelkontakts um eine dünne Oxidlage erweitert werden. Es wird zwischen den zwei Fällen unterschieden, in denen man bei einer gewählten Tunnelspannung von einem besetzten in ein unbesetztes Band tunnelt und den Fall, bei dem der Tunnelprozess innerhalb der Bandlücke stattfindet. Im ersten Fall, hat man metallisches Verhalten. Findet der Tunnelprozess jedoch innerhalb der Bandlücke statt, so kommt ein weiterer Kontrastmechanismus hinzu. Die ultradünne Oxidlage verursacht im Tunnelkontakt einen zusätzlichen Spannungsabfall durch Polarisation. Der Spannungsabfall hängt sowohl von der Dicke, als auch von der dielektrischen Konstante, der Oxidschicht ab. Abbildung 2.3 stellt den metallischen Tunnelkontakt (a) und das Tunneln im Einfluss einer Oxidschicht (b) dar. Über den Abstand  $Z$  liegt eine Tunnelspannung  $V_{bias}$  an. Die besetzten Zustände sind dunkelgrau, die unbesetzten hellgrau und die verbotenen Zustände weiß dargestellt. Die Tunnelspannung in Abbildung 2.3 (b) ist so gewählt, dass das Fermi-Niveau der Probe in Höhe der Bandlücke der Oxidschicht liegt. Das Feld zwischen Spitze und Probe geht damit durch die Oxidschicht und verursacht eine Polarisation in der Oxidschicht. Damit einher geht ein zusätzlicher Spannungsabfall in der Oxidschicht, der von deren Dicke  $d$  und dielektrischen Konstante  $\epsilon_r$  abhängt. Das Verhalten ähnelt einem Kondensator,

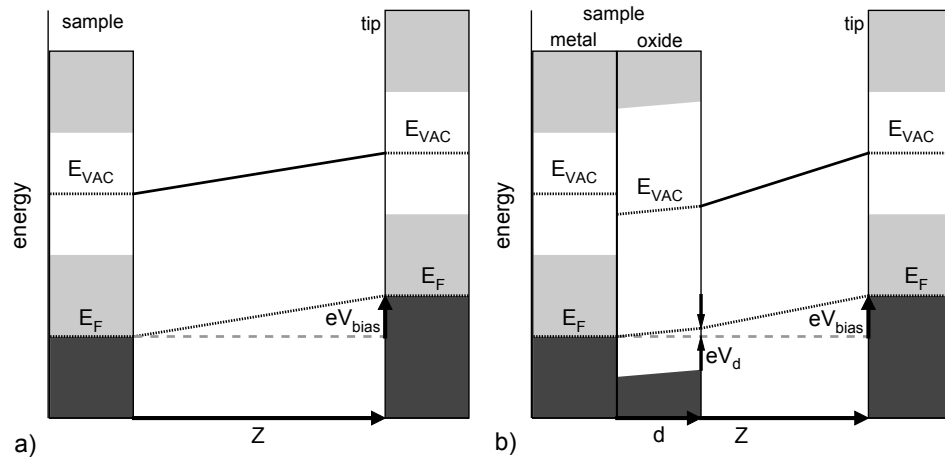


Abbildung 2.3: Eindimensionales Modell des Tunnelkontakts im Energieschema mit einer metallischen Spitze. (a) mit metallischer Probe (b) mit ultradünner Oxidschicht auf einer metallischen Probe. Im Oxid tritt ein zusätzlicher Spannungsabfall  $V_d$  auf.

dessen dielektrische Eigenschaften durch das Oxid bestimmt werden. In den Abbildungseigenschaften äußert sich dies im direkten Vergleich zu einer Metalloberfläche als Bereich, in dem die Spitze näher an die Probe geführt werden muss, um den gleichen Tunnelstrom, wie bei einer metallischen Oberfläche zu erreichen.

## 2.2 Elektronenspektroskopische Methoden

In diesem Kapitel wird kurz auf die für diese Arbeit wichtigsten genutzten elektronenspektroskopischen Oberflächenmethoden eingegangen. Referenzen zu weiterführender Literatur sind jeweils am Ende der Abschnitte angegeben.

### Röntgenelektronenspektroskopie

Röntgenelektronenspektroskopie wird verwendet, um die Energieniveaus der kernnahen Elektronen von Atomen zu bestimmen. Es wurde ursprünglich von Kai Siegbahn 1957 unter dem Namen *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA) entwickelt, da sich durch die chemische Umgebung der Atome die kernnahen Elektronen-Energieniveaus verschieben [13]. Abbildung 2.4 stellt das Energieniveauschema für den Photoemissionsprozess schematisch dar. Ein Röntgenphoton mit der Energie  $h\nu$  regt ein Elektron aus dem Kernniveau mit der Ionisierungsenergie  $E_i$  an. Das detektierbare Photoelektron hat die Energie  $E_{kin} = h\nu - E_i - \phi$ . Im gemessenen Spektrum kommt zusätzlich der Anteil des Sekundärelektronenuntergrunds von inelastisch gestreuten Elektronen hinzu. Die Oberflächenempfindlichkeit hängt von der Austrittstiefe der Photoelektronen ab, die je nach kinetischer Energie der Elektronen im Bereich von 4 bis 15 ML liegt [14]. In der

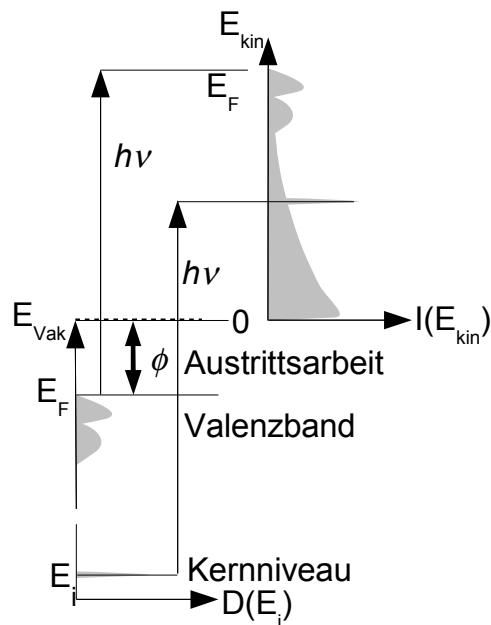


Abbildung 2.4: Energieniveauschema der Photoemission.  $D(E)$  entspricht der Zustandsdichte im Festkörper,  $I(E)$  der Photoemissionintensität als Funktion der Energie.

üblichen Anwendung wird die Methode zur Elementidentifikation und Mengenbestimmung auf Oberflächen herangezogen. Jedes Element besitzt ein charakteristisches Spektrum mit Maxima bei Energien die den spezifischen Bindungsenergien der Elektronen zugeordnet werden können. Speziell bei der Präparation von Schichten auf einem Substrat lassen sich auch Rückschlüsse auf die Dicke der aufgetragenen Schicht über die Dämpfung der Substratintensität ziehen. Da die Wahrscheinlichkeiten des Anregungsprozesses bei der Absorption eines Photons vom Übergangsmatrixelement abhängt, wird die ermittelte Intensität beim Vergleich von Elementverhältnissen noch durch die empirisch bestimmte relative Empfindlichkeit dividiert [15].

## Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächenspezifische Methode mit chemischer Empfindlichkeit. In einem angeregten Atom tritt der Auger-Prozess als Alternativprozess zur Röntgenemission zum Auffüllen eines Lochs auf. Das Loch wird durch einen Elektronenstrahl mit einer Energie zwischen 2 keV bis 50 keV oder durch Röntgenphotonen erzeugt. Der Auger-Prozess ist eine Abregung durch einen strahlungslosen Übergang, bei dem zwei Elektronen von höheren Energieniveaus beteiligt sind. Ein Elektron von einem höheren Niveau füllt dabei das kernnahe Loch, während gleichzeitig ein anderes Elektron mit der freiwerdenden Energie angeregt wird und das Atom verlassen kann. Abbildung 2.5 stellt das Energieniveauschema des Vorgangs dar. Das freiwerdende Elektron hat eine für den Auger-Prozess charakteristische kinetische Energie.

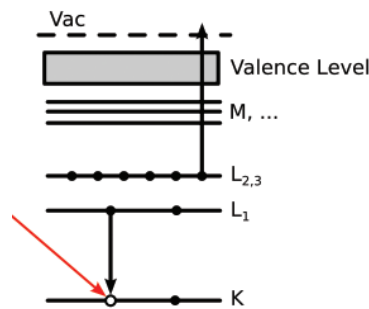


Abbildung 2.5: Energieniveauschema des Augerprozesses.

Die Augerelektronenspektroskopie wird ähnlich wie die Röntgenelektronenspektroskopie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen verwendet. Der Vorteil liegt jedoch darin, dass keine Röntgenstrahlungsquelle zur Anregung benötigt wird, sondern eine apparativ weniger aufwendige Elektronenkanone ausreicht. Typische kompakte Augerelektronenspektrometer kombinieren einen *Cylindrical Mirror Analyzer* (CMA) mit der Elektronenkanone im Zentrum. Da die Auger-Linien im Spektrum auf einem hohen, aber in erster Näherung konstanten, Sekundärelektronenuntergrund liegen, wird die Datenaufnahme mit einem Lock-In-Verstärker durchgeführt. Die Messkurve entspricht damit der Ableitung nach der Energie [16].

## Photoelektronenbeugung

Die Photoelektronenbeugung ist eine Methode zur lokalen Strukturbestimmung an Oberflächen. Als Elektronenquelle werden Photoelektronen genutzt, die im oberflächennahen Bereich elastisch gestreut werden. Die Photoelektronen werden mit einem Elektronenanalysator detektiert. Damit ist der Quellort der gebeugten Elektronen ein spezifisches Energieniveau eines Atoms. Durch Variation der Energie der linear polarisierten eingestrahlten Röntgenstrahlung wird die Energie der Photoelektronen verändert. Abbildung 2.6 zeigt ein Diagramm, bei der die O 1s Photoemissionslinie von Ag(001)-O für kinetische Energien von 35 eV bis 350 eV aufgenommen wurde. Neben dem variierenden Untergrund ist eine Modulation der Intensität der O 1s Photoemissionslinie in Abhängigkeit von der Energie zu erkennen. Neben der Energieabhängigkeit wird für vollständige Datensätze auch die Winkelabhängigkeit aufgenommen. Mit anschließenden theoretischen Cluster-Rechnungen kann die geometrische Struktur aus den Intensitätsmodulationen  $M(E, \theta)$  bestimmt werden.

Die Aufnahme von energieabhängigen Photoelektronenbeugungskurven erfordert die Nutzung einer Synchrotronstrahlungsquelle. Apparativ ist ein synchrones Durchfahren der Energie der Röntgenstrahlung und des Elektronenanalysators Voraussetzung. Der Messzeitaufwand ist erheblich, da für jedes feste  $E, \theta$  ein kurzes XPS-Spektrum über die Photoemissionslinie gemessen wird. Die Datenauswertung gestaltet sich vergleichbar aufwendig. Zur Bestimmung der Modulationskurve muss die Intensität jedes einzelnen Photoemissionspektrums korrekt bestimmt werden. Dazu muss zuerst die Untergrundintensität abgezogen werden. Diese setzt sich aus dem Sekundärelektronenuntergrund über den gesamten

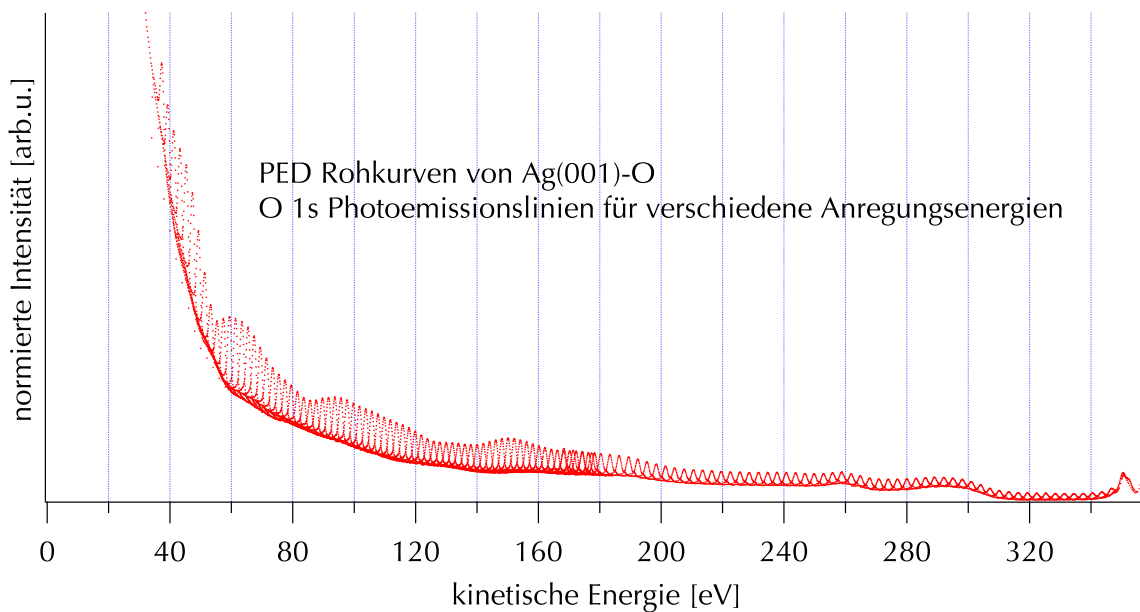


Abbildung 2.6: PED-Beugungsdaten der O-1s-Linie von Ag(001)-O in normaler Emission. Jede 2 eV bzw. jede 3 eV ab 180 eV wurde ein Spektrum der O-1s-Linie aufgenommen. Die Intensität ist auf den einfallenden Photonenstrom normiert.

Energiebereich zusammen und dem Untergrund bei jeder Einzellinie. Zur Bestimmung der Kurve des Sekundärelektronenuntergrunds wird von jeder aufgenommenen Photoemissionslinie die Untergrundintensität der niederenergetischen Seite genommen und aus diesen Abschnitten eine Gesamtkurve zusammengesetzt. Die Stetigkeit der Gesamtkurve wird durch Skalierung der Anschlusssegmente mit einem Faktor erreicht. Damit werden Intensitätsvariationen des Gittermonochromators bei verschiedenen Energien ausgeglichen. Zur Reduktion des Rauschens wird die Untergrundkurve mit einem Smoothing-Spline-Algorithmus geglättet. Das gleiche Verfahren kommt nochmals für den Untergrund der hochenergetischen Seite der Photoemissionslinien zum Einsatz. Die sich daraus ergebende Gesamtkurve wird mit einem Faktor auf die Gesamtkurve des Untergrunds der niederenergetischen Seite skaliert. So lässt sich die Untergrundkurve für die Photoemissionslinien im Bereich niedriger kinetischer Energie ergänzen, in dem keine Datenpunkte in der ersten Untergrundkurve existieren. Die sich ergebende Gesamtkurve wird von den Spektren der Photoemissionslinien abgezogen. Nun wird von jeder einzelnen Photoemissionslinie der Untergrund nach Shirley abgezogen und die Intensität aufintegriert. Daraus ergibt sich die Kurve der Photoelektronenintensität als Funktion der Energie. Zur Bestimmung der Modulationskurve wird ein  $I_0$  dieser Kurve mit einem Smoothing-Spline-Algorithmus bestimmt und die Modulation mit  $I/(I_0 - 1)$  ermittelt.



## Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) ist eine oberflächenanalytische Methode zur lokalen Strukturbestimmung. Bei NEXAFS wird die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Röntgenphotons in einem bestimmten Energieniveau im Atom in Abhängigkeit von der Energie bestimmt. Das absorbierte Röntgenphoton regt ein Elektron in einen unbesetzten Zustand an. Da die Anregungsenergie bei NEXAFS nur bis etwa 30 eV über die Absorptionskante durchgeföhren wird, werden die Anregungswahrscheinlichkeiten in die ersten unbesetzten Niveaus geprüft. Die Bestimmung der Anregungswahrscheinlichkeit wird indirekt über die Intensität der Abregungsprozesse durchgeföhrt. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die Gesamtausbeute der Abregung durch das Messen des resultierenden Probenstroms zu bestimmen. Wird ein Elektronenanalysator eingesetzt, kann ein zur Anregung charakteristischer Auger-Elektronen-Zerfall gemessen werden. Das Resultat der verschiedenen Verfahren unterscheidet sich insofern, als dass durch die langsameren Elektronen bei der Messung der Gesamtausbeute der Signalanteil aus tieferen Schichten stärker ist als der von reinen Auger-Prozessen. Das Absorptionsspektrum stellt die Übergangswahrscheinlichkeit des angeregten Energieniveaus in die ersten unbesetzten Zustände dar. Damit lassen sich Rückschlüsse auf die lokale geometrische Struktur um das angeregte Atom ziehen, da die Geometrie der unbesetzten Endzustände stark von den Bindungsgeometrien zu den benachbarten Atomen abhängen. Abbildung 2.7 zeigt ein NEXAFS Spektrum der O K-Absorptionskante von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Ag}(001)$ . Die Kurve zeigt somit die Abregung des O 1s Lochs durch den Auger-Übergang. Die starken Unterschiede der Kurven für senkrechten und streifenden Einfall spiegeln die Asymmetrie der Umgebung der O-Atome in der Spinell-Struktur von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wieder.

Aufgrund der benötigten Variation der Energie der eingestrahelten Röntgenstrahlung ist

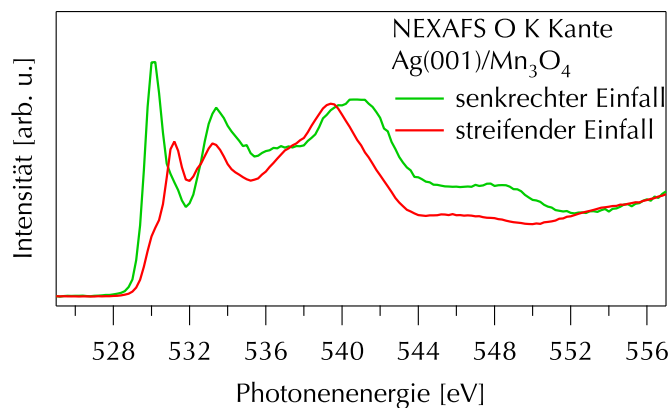


Abbildung 2.7: NEXAFS-Spektrum der O-K-Absorptionskante von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Ag}(001)$ .

zur Messung von NEXAFS eine Synchrotronstrahlungsquelle erforderlich. Die polarisierte Strahlungsquelle ist von großen Vorteil für NEXAFS, da dies ausgenutzt werden kann, bestimmte Endzustände durch Dipolauswahlregeln zu unterscheiden. Unter Variation des Einstrahlwinkels ist die Methode auf die Symmetrie der Bindungen empfindlich. Ein Vorteil, der nochmal hervorgehoben werden soll, ist die Elementspezifität, die es erlaubt die

direkte Umgebung der angeregten Atome zu untersuchen [17].

## 2.3 Theoretische Grundlagen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

### Das LEED Beugungsbild durch die zweidimensionale Periodizität der Oberfläche

Beugt man Elektronen an einer periodischen Kristalloberfläche, entsteht entsprechend der Periodizität der Oberfläche ein charakteristisches Beugungsbild. Konstruktive Interferenz für ein dreidimensionales Gitter ergibt sich aus der Laue-Bedingung

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (2.14)$$

Hier ist  $\vec{k}_0$  der Wellenvektor der einfallenden Elektronenwelle und  $\vec{k}$  der auslaufenden Welle mit  $\vec{k}_0 = 2\pi/\lambda_0$  bzw.  $\vec{k} = 2\pi/\lambda$ . Die Vektoren  $\vec{a}^*, \vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  sind die primitiven Translationsvektoren im reziproken Raum. Die Faktoren h, k und l sind die Millerschen Indizes. Betrachtet man nur die elastische Streuung gilt weiterhin  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ .

Im zweidimensionalen Fall einer Oberfläche ist die Gitterperiodizität senkrecht zur Oberfläche gebrochen. Damit ist die Laue Bedingung nicht mehr von  $\vec{c}^*$  abhängig, wodurch im reziproken statt Punkten eindimensionale Linien die Bedingung für die Beugung erfüllen. In der Oberflächenröntgenbeugung wird dafür als Begriff *crystal truncation rods (CTR)* bzw. reziproke Gitterstäbe verwendet. Die Laue Bedingung reduziert sich auf

$$\vec{k}^{\parallel} - \vec{k}_0^{\parallel} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*. \quad (2.15)$$

Diesen Zusammenhang kann man mit dem Modell der Ewald-Kugel deutlich machen, wie in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Dort ist die Ewald-Kugel mit dem Radius  $\left\| \vec{k}^{\parallel} \right\|$  als kreisförmige Projektion in 2D gezeichnet und die reziproken Gitterstäbe als Schnittlinien. Die Laue-Bedingung ist an allen Punkten erfüllt, wo die reziproken Gitterstäbe die Kugeloberfläche schneiden.

Die Wellenlänge der Elektronen von 30 bis 500 eV beträgt nach der de-Broglie Beziehung 2.16 zwischen 2,2 und 0,5 Å und ist in der Größenordnung atomarer Abstände.

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (2.16)$$

Weiterhin haben die Elektronen bei diesen Energien eine Eindringtiefe von wenigen Angström, was die Oberflächenempfindlichkeit auf wenige atomare Lagen beschränkt [14]. Da somit doch die Struktur in  $\vec{c}$ -Richtung eine endliche Eindringtiefe hat, ergibt sich aufgrund der Mehrfachstreuung eine Intensitätsmodulation der Reflexe, die im Ewald-Bild entlang der reziproken Gitterstäbe aufgetragen werden kann. Ändert man die Energie der Elektronen, verändert sich der Radius der Ewald-Kugel proportional zu  $\sqrt{E}$ , wodurch sich

### 2.3 Theoretische Grundlagen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

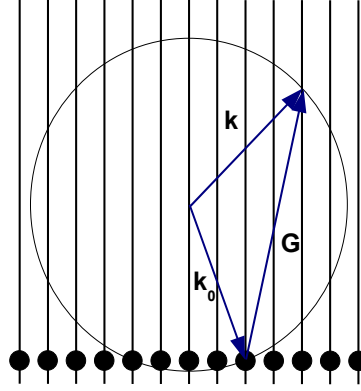


Abbildung 2.8: Konstruktion der Ewaldkugel Projektion parallel zur Oberfläche. Die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den reziproken Gitterstäben definieren entsprechend der Laue-Bedingung die erlaubten Reflexe.

die Reflexe mit steigender Energie der Position des (00)-Reflexes auf dem Schirm nähern. In der kinematischen LEED-Theorie wird die Elektronenwelle als ebene Welle  $\phi_{ij} = A_{ij} \exp(i\vec{k}\vec{r})$  beschrieben. Die Amplitude  $A_{ij}$  läßt sich in einen Strukturfaktor und einen Gitterfaktor zerlegen. So ergibt sich für die Intensität

$$I_{ij} = |A_{ij}(k, E)|^2 = |F|^2 |G|^2. \quad (2.17)$$

Im Gitterfaktor stecken die Form und Anordnung der Einheitszellen und die Form und Richtung der Beugungsmaxima mit  $G = \sum_{mnp} \exp(i(\vec{k}_1 - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_{mnp})$ , wobei dann ein Maximum vorhanden ist, wenn  $\vec{k}_1 - \vec{k}_0$  genau  $2\pi$  ist. Der Strukturfaktor  $F$  beschreibt die Anordnung der Atome in der Einheitszelle mit  $F = \sum_i f_i \exp(-2\pi i(ha_i + kb_i + lc_i))$ . Der atomare Streufaktor  $f_i$  gibt die Stärke der Streuung des  $i$ -ten Atoms an und ist im Prinzip die fouriertransformierte Elektronendichte des Atoms. Die  $h, k, l$  sind die Miller-Indizes und  $a, b, c$  die Gittervektoren. Die Interferenzbedingung nach Bragg entlang der Oberflächennormalen ist  $lc_i(1 + \cos \phi) = n\lambda$ , womit sich als Phasendifferenz  $\Phi = (2\pi/\lambda) lc_i(1 + \cos \Theta_{kl})$  ergibt. Setzt man diese Bedingung in  $F$  ein ergibt sich

$$F = \sum_i f_i \exp\left(-2\pi i\left(ha_i + kb_i + lc_i\left(\frac{1 + \cos \phi}{\lambda}\right)\right)\right). \quad (2.18)$$

Betrachtet man nun die Intensität, so ist diese periodisch von der Wellenlänge der Elektronen abhängig. Eine reale  $I(V)$ -Kurve zeigt dagegen jedoch viele weitere Maxima als Intensitätsstruktur. Erst bei höheren Energien von mehr als 600 eV sind die kinematischen Maxima dominant. Bei den typischen LEED-Energien reicht für die Beschreibung der  $I(V)$ -Kurven ein Modell, das nur Einfachstreuung berücksichtigt, nicht aus.

## Die Mehrfachstreuung von sphärischen Elektronenwellen

Zur theoretischen Bestimmung der Intensität der gestreuten Elektronenwelle erfordert die

## 2 Grundlagen

Betrachtung die Einbeziehung von Mehrfachstreuung und die Beschreibung der gestreuten Elektronenwelle als Kugelwelle. Ausgegangen wird von der Schrödinger-Gleichung für ein LEED-Elektron das mit N Atomen der Oberfläche wechselwirkt. Ignoriert man den Spin, kann dies als Hartree-Fock-Gleichung geschrieben werden

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_{nj}|} + V_{sc}(\vec{r}) + \sum_i \int \frac{e^2 |\psi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \varphi(\vec{r}) - \sum_i \left( \int \frac{e^2 \psi_i^*(\vec{r}_i) \varphi(\vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d^3 r_i \right) \psi_i(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (2.19)$$

Da der dritte Term der Austauschwechselwirkung mit  $\varphi(\vec{r}_i)$  nicht lokal ist, müsste diese Gleichung durch eine sehr rechenaufwendige selbstkonsistente Hartree-Fock-Rechnung gelöst werden. Deshalb wird der Austauschterm über die Slater-Approximation unter Einführung des  $X\alpha$  Austauschpotentials lokal gemacht

$$V_{ex}(\vec{r}) = -3\alpha \sqrt{\frac{3e \sum_i \psi_i(\vec{r}_i)^2}{8\pi}}. \quad (2.20)$$

Wird weiterhin angenommen, dass die Atompotentiale Kugelsymmetrie haben und nicht überlappen, vereinfacht sich 2.19 im Partialwellenbild zu einer eindimensionalen Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \right) \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_l(r) + \left( -\frac{Ze^2}{r} + V_{sc}(r) + V_{ex}(r) \right) R_l(r) = ER_l(r). \quad (2.21)$$

In einem relativ dicht gepackten Kristall ändert sich das Potential in den Bereichen zwischen den kugelsymmetrischen Potentialen der Atome nur wenig, so dass es in guter Näherung konstant gesetzt werden kann.

Dieses Potentialmodell ist bekannt als Muffin-Tin-Potential. Abbildung 2.9 stellt den Verlauf des Potentials schematisch dar. Der Betrag des konstanten Potentials zwischen den Atomen ist auf das Vakuumpotential bezogen und hängt von der Ladungsverteilung in der Oberfläche ab. Die aktuellen Theorien können diesen Wert nicht ausreichend genau bestimmen, so dass er als Realteil des inneren Potentials als Optimierungsparameter in die LEED-Simulation eingeht. Die Idee ist, die Schrödingergleichung für jedes sphärische Atompotential einzeln zu lösen und dann den lokalen Lösungen in den restlichen Bereichen anzupassen [18].

Die Elektronenwellen, die an den sphärischen Potentialen gestreut werden, sind ebene Wellen für die an der Oberfläche einfallenden Wellen und sphärische Wellen für die gestreuten Wellen. Als Lösung für eine einfallende sphärische Welle  $\psi_i = R_i(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi)$  ergibt sich in Anwesenheit eines Muffin-Tin-Potentials die Besselfunktion  $j_l$

$$j_l = \frac{1}{2} \exp \left( (i2\delta_l) h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \right) \quad (2.22)$$

### 2.3 Theoretische Grundlagen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

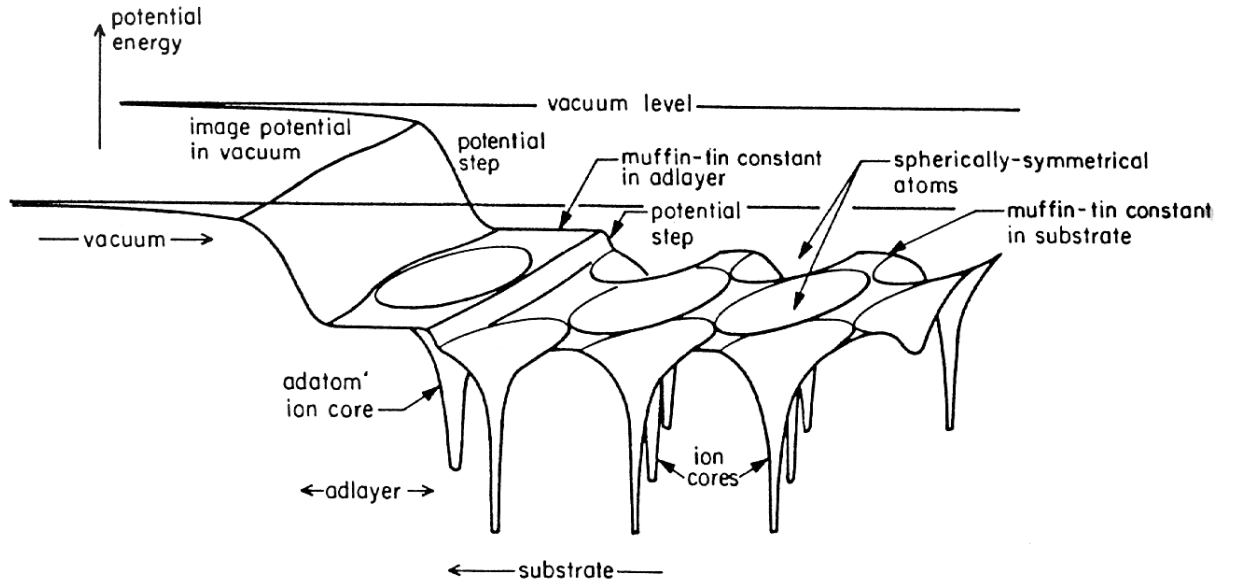


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Muffin-Tin-Potentials an einer Oberfläche. An jeder Atomposition befindet sich ein kugelsymmetrisches Potential. Die Bereiche dazwischen sind auf einem konstanten Potential. (aus [18])

mit der Phasenverschiebung  $\delta_l$ ,  $h_l^{(1)}$  und  $h_l^{(2)}$  den Hankelfunktionen erster und zweiter Art. Aufgrund der sphärischen Form des Potentials und der Drehimpulserhaltung kann sich der Impuls von der einfallenden zur ausfallenden Welle  $l$  nicht ändern, so dass sich nur die Phase ändern kann. Der Anteil der Streuung wird üblicherweise in Form des  $t$ -Matrixelements angegeben

$$t_l = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{k} \right) \sin \delta_l e^{i\delta_l}. \quad (2.23)$$

Die Streuung einer ebenen Welle  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$  an dem sphärischen Atompotential wird mit Hilfe der Entwicklung nach sphärischen Wellen beschrieben

$$\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{2mk}{\hbar^2} \sum_l i^{l+1} (2l+1) t_l P_l(\cos \theta) h_l^{(1)}(kr) \quad (2.24)$$

mit  $P_l(\cos \theta)$  als Legendre-Polynome aus dem Partialwellenbild und  $\theta$  als Streuwinkel zwischen  $\vec{k}$  und  $\vec{r}$ . Die Legendre-Polynome sind über die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  definiert

$$P_l(\cos \theta) = \frac{2\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{k}) Y_{lm}(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Das besondere an diesem Ansatz für die gestreuten Wellen ist, dass nur die Phasenverschiebung  $\delta_l$  bekannt sein muss, um für eine beliebig einfallende Welle die Streuung an

## 2 Grundlagen

den sphärischen Atompotentialen zu berechnen.

Bei Atomen hoher Ordnungszahl werden die relativistischen Streuphasen in Abhängigkeit von der Energie durch Lösung der Dirac-Gleichung für jedes Atom und  $l$  berechnet [19]. Eine möglichst genaue Beschreibung des Muffin-Tin-Potentials, das von der Ladungsverteilung zwischen den Atomen abhängt und den sich daraus ergebenden Streuphasen ist bis heute Gegenstand der Forschung [20, 21, 22]. Inelastische Effekte durch temperaturabhängige Dämpfung werden als Imaginärteil der Streuphasen mit eingeschlossen. So verschiebt sich die Phase der gestreuten Welle um  $\exp(i2\text{Re}(\delta_l))$  und wird gleichzeitig um  $\exp(-2\text{Im}(\delta_l))$  gedämpft. Im Gegensatz zur Verwendung des Debye-Waller-Faktor ist diese Methode durch die Einbeziehung der Dämpfung bei jedem einzelnen Streuprozess für Mehrfachstreurechnungen korrekt.

Zur Beschreibung der Mehrfachstreuung muss nun die Streuung an einzelnen sphärischen Atompotentialen auf mehrere Atome erweitert werden. Der elementare Vorgang ist die Ausbreitung einer von Atom 1 gestreuten Welle zu Atom 2 und deren Streuung an diesem im Partialwellenbild. Jede weitere Streuung kann durch eine Abfolge dieser Vorgänge beschrieben werden. Die Wellenausbreitung einer Welle mit  $\vec{L} = (l\ m)$  von Atom 1 an  $r_1$  zu Atom 2 an  $r_2$  kann mit einer Greenschen Funktion  $G^{12}$  beschrieben werden, so dass sich mit dem Streumatrixelement  $t$  aus Gleichung 2.23 die Streuamplitude ausdrücken lässt als  $t_1 G^{12} t_2$  [18]. Wird die Welle weiter von einem dritten Atom gestreut, ergibt sich als Streuamplitude  $t_1 G^{12} t_2 G^{23} t_3$  usw.. Betrachtet man in einem einfachen Fall nur zwei Atome, so können mit Mehrfachstreuung zwischen diesen Atomen zwei Gesamtstreuamplituden definiert werden

$$T_1 = t_1 + t_1 G^{12} t_2 + t_1 G^{12} t_2 G^{21} t_1 + \dots \quad (2.26)$$

$$T_2 = t_2 + t_2 G^{21} t_1 + t_2 G^{21} t_1 G^{12} t_2 + \dots \quad (2.27)$$

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die einlaufenden Wellen für  $G^{12}$  und  $G^{21}$  nicht identisch sind, sondern eine Phasenverschiebung entsprechend des Atomabstands haben. Dies kann in den Greenschen Funktionen berücksichtigt werden, die dann aus Symmetriegründen folgende Eigenschaft bekommen [23]

$$T_1 = t_1 + t_1 \bar{G}^{12} T_2 \quad (2.28)$$

$$T_2 = t_2 + t_2 \bar{G}^{21} T_1. \quad (2.29)$$

Das ergibt ein lösbares Gleichungssystem für  $T_1$  und  $T_2$

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & -t_1 \bar{G}^{12} \\ +t_2 \bar{G}^{21} & I \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

mit  $I$  als Identitätsmatrix. Das Gleichungssystem, das hier exemplarisch für zwei Atome gezeigt ist, lässt sich ohne weiteres auf  $N$  Atome erweitern. Die Größe der Teilmatrizen, wie z.B.  $I$  ergibt sich aus der Anzahl der Streuphasen, die zur Berechnung der Streuung benötigt werden. Die Dimension von  $I$  ist  $(l_{max} + 1)^2$ , was nochmals mit der Anzahl der Atome  $N^2$  skaliert. Die Inversion der Streumatrix nimmt bei der Simulation den größten Anteil der Rechenzeit in Anspruch. Nach der Lösung des Gleichungssystems erhält man die

### 2.3 Theoretische Grundlagen zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Amplitude der auslaufenden Welle durch phasenrichtige Summation der Teilamplituden

$$T_{L\hat{L}} = \sum_{i=1}^N \exp \left[ i \left( \vec{k}_{in} - \vec{k}_{out} \right) \cdot \vec{r}_i \right] T_{L\hat{L}}^i. \quad (2.31)$$

Die Streumatrix läßt sich noch wesentlich vereinfachen, wenn Periodizitäten und Symmetrien der Oberfläche ausgenutzt werden. Durch die Periodizität der Oberfläche gibt es Atome, die eine identische Streumatrix  $t$  aufweisen. Weiterhin kann der Rechenaufwand auf einen Bruchteil reduziert werden, wenn Symmetrien des Gitters ausgenutzt werden. Das in der Simulation benutzte SATLEED Programmpaket verwendet noch einige weitere Näherungen [24]. So wird die vollständige sphärische Mehrfachstreurechnung nur innerhalb einer definierten Lage berechnet. Zwischen diesen Lagen wird die Wellenausbreitung über ebene Wellen beschrieben, mit Transmissions- und Reflektionsmatrizen für die einzelnen atomaren Lagen. Die Streuung in dem Stapel der Oberflächenlagen wird mit der *Renormalized-Forward-Scattering Perturbation Method* von Pendry et al. berechnet [25]. Dies verringert die benötigte Rechenzeit, hat jedoch den Nachteil, dass bei Intralagenabständen unter 1 Å die Amplituden des Wellenfelds nicht mehr konvergieren.

Nach der voll-dynamischen Streurechnung der Referenzstruktur wird in einem zweiten Teil für leicht verschobene Atompositionen eine Störungsrechnung erster Ordnung durchgeführt. Dazu wird angenommen, dass eine kleine Verschiebung der Position um  $\delta\vec{r}_j$  eine kleine Änderung der Streumatrix  $t_j$  verursacht, so dass die resultierende Gesamtamplitude geschrieben werden kann als

$$T_j' = t_j + \delta t_j(\delta\vec{r}_j). \quad (2.32)$$

Die Streuung mit  $\delta t_j$  wird auf  $t_j$  bezogen, indem die Atomposition mit einer entsprechenden Greenschen Funktion  $G_{LL'}$  auf die Referenzposition transformiert wird.

$$\delta t_{j,L,L'} = t_{j,L,L'} \delta_{L,L'} + \sum G_{L,L''}(-\delta\vec{r}_j) t_{j,L'',L'} G_{L,L''}(+\delta\vec{r}_j) \quad (2.33)$$

Die Störungsrechnung ist je nach Atom bis zu einer Verschiebung von 0,1 bis 0,2 Å eine ausreichend genaue Näherung. Bei größeren Verschiebungen muss eine neue Referenzrechnung durchgeführt werden. Für jede Variation der Atomposition werden neue I(V)-Kurven ausgerechnet, die mit den entsprechenden I(V)-Kurven aus dem Experiment verglichen werden.

### Vergleich der I(V)-Kurven mit dem Reliability Faktor

Um eine theoretisch berechnete und experimentelle Kurve vergleichen zu können, wird üblicherweise ein Verfahren angewendet, das einen Zahlenwert ausrechnet, der die Übereinstimmung der Kurven angibt. Die Berechnung dieses Wertes geschieht mit einem Verfahren, das die physikalischen Modelle, aus denen die Kurven entstanden sind, berücksichtigt. Bei LEED I(V)-Kurven wird davon ausgegangen, dass sie zum großen Teil aus einer Abfolge von lorentzförmigen Maxima bestehen mit

$$I \cong \sum_j \frac{a_j}{(E - E_j)^2 + V_i^2}. \quad (2.34)$$

## 2 Grundlagen

Der Imaginärteil des Potentials bestimmt dabei die Breite der Maxima. Ausgehend von diesem Ansatz hat Pendry 1980 den r-Faktor als Zahlenwert zum Vergleich von  $I(V)$ -Kurven eingeführt [26]. Dazu wird zuerst die Pendry Y-Funktion definiert, die lorentzförmige Minima und Maxima gleich gewichtet

$$Y(E) = \frac{L}{1 + V_i^2 L^2} \text{ mit } L(E) = \frac{I'}{I}. \quad (2.35)$$

Die Y-Funktion nimmt Werte zwischen  $Y_{max} = \pm \frac{1}{2} |V_i|$  an und hat genau bei  $L = \pm 1/|V_i|$  ein Maximum bzw. Minimum. Der Pendry r-Faktor wird mit Hilfe der Y-Funktion definiert als

$$R_P = \frac{\int (Y_{th} - Y_{expt})^2 dE}{\int (Y_{th}^2 + Y_{expt}^2) dE}. \quad (2.36)$$

Durch die Eigenschaften der Y-Funktion ist der r-Faktor besonders empfindlich auf Verschiebungen der Maxima bzw. Minima in den Intensitätskurven. Da die Y-Funktionen normiert sind, spielen absolute Intensitätsverhältnisse der theoretischen zur entsprechenden experimentellen  $I(V)$ -Kurve keine Rolle bei der r-Faktor-Berechnung. Der Nenner des  $R_P$  Terms normiert den r-Faktor so, dass er bei keiner Korrelation der Kurven einen Wert von eins hat. Ist eine Korrelation vorhanden, wird die Differenz der Y-Funktionen im Zähler kleiner, wodurch der r-Faktor gegen null geht.

Wenn eine experimentelle und theoretische  $I(V)$ -Kurve in Abhängigkeit eines Simulationsparameters verglichen werden, ergibt sich in der r-Faktor Kurve für eine Korrelation der  $I(V)$ -Kurven ein Minimum. Zur Bestimmung der Signifikanz des Minimums wird eine neue Größe  $RR$  (*Double Reliability Factor*) definiert, die das Vertrauensintervall des r-Faktors beschreibt [26]. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein einzelnes lorentzförmiges Maximum in den  $I(V)$ -Kurven nur durch die Position des Maximums auf der Energieachse den Vergleich der Y-Funktionen beeinflusst und der Fehler auf der Energieachse normalverteilt ist. Weiterhin wird angenommen, dass die Krümmung der Kurve  $R(x_i)$  im Minimum für ein Maximum  $\epsilon = (2R_{min})^{-1}$  ist. Damit ergibt sich für  $RR$ :

$$RR = \sqrt{\frac{8|V_i|}{\Delta E_{tot}}} R_{min}. \quad (2.37)$$

Hierbei ist  $E_{tot}$  der Gesamtenergiebereich der  $I(V)$ -Kurven und  $V_i$  der Imaginärteil des Potentials. Pendry schätzt die Anzahl der lorentzförmigen Maxima mit  $N = \frac{E_{tot}}{4|V_i|}$  ab. Die Berechnung von  $RR$  wurde 1988 von Adams et al. verbessert [27]. Bei einer LEED-Simulation ist es im Allgemeinen nicht notwendig, die Krümmung  $\epsilon$  im Minimum der Variation  $R(x_i)$  abzuschätzen, da ohne weiteres die Kurve um das Minimum mit einer Parabelfunktion angepasst werden kann, so dass die Krümmung im Punkt  $R(x_i) = R_{min}$  direkt bestimmt werden kann. Mit der direkt bestimmten Krümmung ergibt sich für  $RR$  [28]

$$RR = \epsilon \frac{R_{min}}{\sqrt{\frac{N}{8}}}. \quad (2.38)$$

Aus dem Vertrauensintervall des r-Faktors lässt sich der Fehlerbalken des Parameters  $\Delta x_i$  bestimmen.



## 2.4 Materialeigenschaften

Im folgenden sollen die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Materialien in dem Umfang, wie für die Fragestellungen und die Diskussion der Ergebnisse relevant ist, beschrieben werden. In dieser Arbeit wurden als Substrate Silbereinkristalle verwendet. Auf diesem Substrat wurden im Speziellen ultradünne Schichten von Manganoxid untersucht. Mangan kann acht verschiedene Oxidationszustände annehmen und bildet von den 3d-Übergangsmetalloxiden die größte Vielfalt von Oxidstrukturen aus. Das Phasendiagramm für ausgewählte Manganoxide ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Die eingezeichneten Bereiche im Phasendiagramm stellen Gleichgewichtszustände im Volumenkristall dar. Bei ultradünnen Schichten kann ein solches Phasendiagramm nur als Richtwert dienen, da erfahrungsgemäß der Einfluss des Substrats eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt und das Wachstum einer dünnen Schicht oft durch die Kinetik bestimmt wird. In grau ist der Druckbereich für Sauerstoff markiert, der im Rahmen dieser Arbeit in UHV-Kammern bei der Untersuchung mit Oberflächenmethoden verwendet wurde. Die erwarteten Manganoxidphasen der ultradünnen Schichten sind somit MnO und  $\alpha$ -Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Im weiteren wird sich in dieser Arbeit nur auf diese zwei Manganoxidphasen beschränkt, die in dieser Arbeit hauptsächlich präpariert und untersucht wurden.

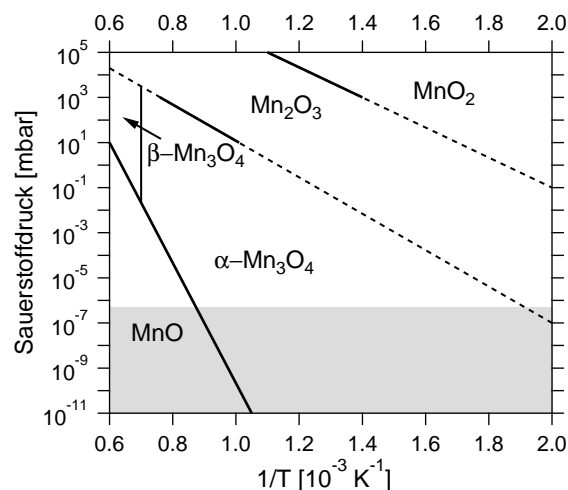


Abbildung 2.10: Phasendiagramm ausgewählter Manganoxide (aus [29, 30]). Die durchgezogenen Linien geben die Bereiche an, in denen die Übergänge zwischen den verschiedenen Oxiden in den Referenzarbeiten untersucht wurden.

### 2.4.1 Silber

Silber ist eines der am längsten bekannten Metalle. Es ist sehr duktil und inert gegenüber sauberer Luft und Wasser. Der Schmelzpunkt von Silber liegt relativ niedrig bei 1235 K. Es bildet als Kristall ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von  $a=0,409$  nm aus. Die normale unrekonstruierte Ag(001)-Kristalloberfläche hat demnach

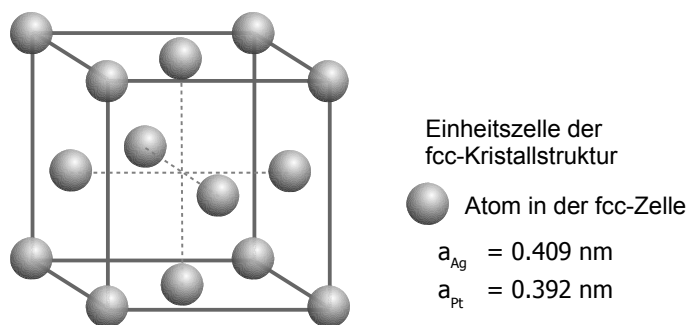


Abbildung 2.11: Kugelmodell der seitenzentriert-kubischen-Kristallstruktur. Angegeben sind die Gitterkonstanten für Ag und Pt.

eine quadratische Struktur mit einem nächsten Nachbarabstand von 0,289 nm in der primitiven Einheitsmasche. Abbildung 2.11 zeigt die geometrische Struktur des Silbereinkristalls. Der Abstand der Ag(001)-Lagen beträgt 0,205 nm. Die Änderung des senkrechten Lagenabstands durch Oberflächenrelaxation wurde in Kapitel 4 im Ergebnisteil detailliert untersucht.

Silber hat eine Gitterkonstante, die 7,9 % kleiner ist als die von einkristallinen MnO mit 0,444 nm. Bei dieser Gitterfehlanspassung war zu erwarten, dass sich im Bereich ultradünner Schichten neue interessante Strukturen bilden. Da sich Silber nur bei hohen  $\text{O}_2$ -Drücken oxidieren lässt, kann ausgeschlossen werden, dass sich bei der Präparation der Manganoxide auch Silberoxid bildet. Adsorbatstrukturen von O auf Ag(001), die schon bei niedrigeren Drücken entstehen, könnten bei der Bildung von MnO eine Rolle spielen und wurden auch in dieser Arbeit untersucht.

## 2.4.2 Mangan

Mangan ist ein grau-weißliches, hartes und sehr sprödes Metall. Als Element mit der Ordnungszahl 25 hat es die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^54s^2$  und gehört damit zu den 3d-Übergangsmetallen. Es ist chemisch reaktiv und bildet unter Luft eine dünne Oxidschicht aus. Als eines der am häufigsten natürlich vorkommenden Metalle, liegt es hauptsächlich als Oxid, Silikat, Carbonat und als Manganknollen auf dem Ozeanboden vor. Die zu den Oxiden gehörenden Minerale heißen Hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), Braunit ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) und Braunstein ( $\text{MnO}_{1,7-2}$ ). Die Schmelztemperatur reinen Mangans beträgt 1519 K. Mangan wird industriell hauptsächlich für Stahllegierungen verwendet.

Untersuchungen von Schieffer et al. zu Sub-Monolagenbedeckung von Mn auf Ag(001) im Bereich von 0,5 bis 1,5 Monolagen ergeben die Bildung einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur direkt nach dem Aufdampfen [31]. Untersuchungen zum Gleichgewichtszustand von Elmousshine et al. zu geringen Mengen Mn auf Ag(001) bei 300 K ergeben, dass sich die Mn-Atome als Doppellage unter der obersten Ag-Monolage anordnen [32]. Die weitere Diffusion des Mn in das Ag-Volumen wird durch die magnetische Kopplung der Mn-Atome untereinander verhindert. In früheren Untersuchungen von Schieffer et al. ergab sich, dass der Übergang von der  $c(2 \times 2)$ -Struktur zur Gleichgewichtsstruktur einer Mn-Doppellage unter der Ober-

fläche bei 300 K in wenigen Stunden abläuft [33].

### 2.4.3 MnO

MnO gehört zu den 3d-Übergangsmetalloxiden und kristallisiert in der Kochsalzstruktur. Abbildung 2.12 veranschaulicht einen Ausschnitt eines MnO-Kristalls. Die Gitterkonstante beträgt 0,444 nm, wodurch sich ein Lagenabstand von 0,222 nm ergibt. Das einfache kubische Gitter resultiert in einer ABA-Stapelfolge der MnO-Lagen.

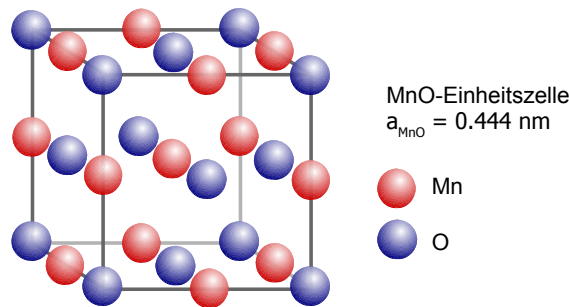


Abbildung 2.12: Kristallstruktur der Einheitszelle eines MnO-Einkristalls.

MnO ist auch aufgrund der besonderen elektronischen Eigenschaften interessant. Mit der Elektronenkonfiguration von Mn  $3d^5$  O  $2p^6$  gibt das Mn zwei Elektronen an den Sauerstoff ab und erreicht damit im ionischen Bild eine Neon-Konfiguration. Das besondere an den 3d-Übergangsmetalloxiden ist, dass d-Orbitale zuerst mit Elektronen parallelen Spins besetzt werden. Das bedeutet, dass bei einer Konfiguration mit fünf d-Elektronen sich eine 5/2-high-spin Konfiguration ausbildet. Die Ursache liegt in der Wechselwirkung der fünf orthogonalen d-Orbitale des Mn mit den O p-Orbitalen, wobei das Mn-Atom sich in oktaedrischer Koordination zu den O-Atomen befindet. Das erste Modell, die Kristallfeld-Theorie, basierte auf der reinen elektrostatischen Störung der d-Orbitale des Metalions durch die umgebenden Anionen. Die spätere Liganden-Feld-Theorie beschreibt die Kristall-Feld-Aufspaltung anspruchsvoller über den Überlapp der Orbitale und die kovalenten Wechselwirkungen. Durch die Symmetrieeigenschaften des Drehimpulsanteils des d-Orbitals ergibt sich eine energetische Aufspaltung des Orbitals zu zwei verschiedenen Energieniveaus. Diesen Zusammenhang stellt Abbildung 2.13 dar. Das energetisch höhere Niveau hat  $e_g$  Symmetrie und das niedrigere Niveau  $t_{2g}$  Symmetrie. Normal füllen im Grundzustand die Elektronen entsprechend der Hundschen Regel das d-Orbital, so dass die Elektronen soweit möglich zuerst mit parallelen Spin eingesetzt werden. Da das d-Orbital aufspaltet hängt die günstigste Spinbesetzung nun von der relativen Stärke der Kristall-Feld-Aufspaltung im Vergleich zur Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung ab. Bei einer starken Aufspaltung ist es günstiger zuerst das niedrigere  $t_{2g}$ -Niveau mit Elektronen aufzufüllen, wodurch sich eine Low-Spin-Konfiguration ergibt. MnO besitzt eine geringe Kristall-Feld-Aufspaltung, so dass sich mit fünf d-Elektronen eine  $t_{2g}^3 e_g^2$  High-Spin-Konfiguration mit  $S = 5/2$  bildet. Eine ausführliche Beschreibung der Eigenschaften von Übergangsmetalloxidionen in oktaedrischer Koordination findet sich in [34].

## 2 Grundlagen

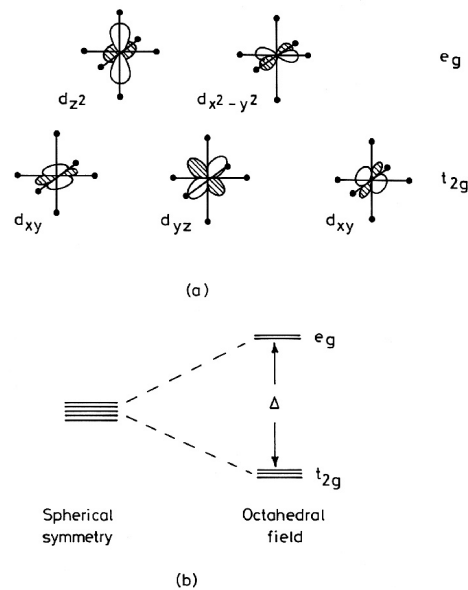


Abbildung 2.13: (a) 3d-Orbitale eines Übergangsmetallions in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung (aus [34]). (b) resultierende Energieniveaufspaltung.

Ein für 3d-Übergangsmetalloxide charakteristischer elektronischer Effekt ist die Aufspaltung der 3s Photoemissionslinie. Dafür gibt es zwei Ursachen. Zum Einen den Ladungstransfer vom Sauerstoff und zum Anderen die Spin-Wechselwirkung zwischen s- und d-Orbital. Im Fall eines Ladungstransfers geht ein Elektron aus der Grundzustandskonfiguration des Valenzbandes des Liganden L in das d-Band über. Wenn das durch den Photoemissionsprozess entstehende Rumpfloch im s-Orbital mit  $s-1$  bezeichnet wird, dann gibt es den klassischen Endzustand  $s-1d^nL$  und einen zweiten Endzustand durch den Ladungstransfer mit  $s-1d^{n+1}L^{-1}$ . Untersuchungen von Hermsmeier et al. zeigen jedoch, dass sich die  $d^5$ -Konfiguration von MnO beim Photoemissionsprozess aus dem 3s-Niveau nicht ändert [35]. Rechnungen von de Vries et al. mit der nichtorthogonalen Konfigurationswechselwirkungsmethode zu MnO ergeben eine zusätzliche Linie, die durch einen Beitrag des Ladungstransfers um 10 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist [36]. Das prominenteste Satellitenmerkmal der Mn 3s Photoemissionslinie ist jedoch nur etwa 6 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben und wird der Spinwechselwirkung des s- mit dem d-Niveau zugeordnet. Dabei wechselwirkt das freie Photoelektron aus dem 3s-Niveau mit dem Spin des dort verbleibenden Elektron und den Spins der Elektronen im 3d-Niveau. Die Energieaufspaltung der 3s-Photoemissionslinie ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen paralleler und antiparalleler Spinkonfiguration. Nach dem *van Vleck Theorem* ist diese Energiedifferenz proportional zum 3d-Gesamtspin:  $\Delta E \propto E(3d \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow 3s \uparrow) - E(3d \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow 3s \downarrow) \propto A(2S_{3d} + 1)$ , wobei A dem Austauschintegral entspricht [37]. Dabei hat MnO durch die 5/2-high-spin Konfiguration die größte Aufspaltung und die höheren Manganoxide eine entsprechend geringere. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick mit Werten aus der Literatur. Aufgrund der direkten Abhängigkeit der

	a	b	c	d	e	f
MnO	6,15	5,8	6,1	-	5,9	6,1
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	5,3	-	-	4,6	5,3
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7	5,2	5,5	5,4	5,2	5,4
MnO <sub>2</sub>	-	4,7	4,5	-	4,5	4,5
Mn	-	-	4,1	-	3,6	3,7

Tabelle 2.1: Energieaufspaltung der Mn-3s-Photoemissionslinie von Mn und seinen Oxiden (aus [38]).

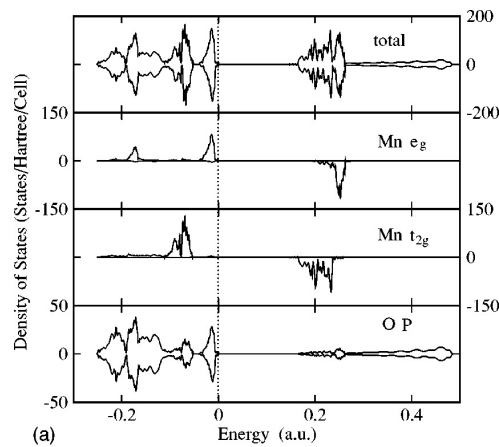


Abbildung 2.14: Von Feng et al. mit B3LYP berechnete projizierte spinaufgelöste Zustandsdichte von MnO [40]. Positive Werte entsprechen Spin-up und negative Werte Spin-down Zustandsdichten.

Energiedifferenz von der Spinbesetzung und damit vom Oxidtyp kann diese Eigenschaft zur Identifikation des vorliegenden Manganoxids genutzt werden. Wird von einer Aufspaltung nur durch Spin-Wechselwirkung ausgegangen, so ergibt sich das Intensitätsverhältnis der Mn 3s Linien aus der Spin-Multiplizität. Für MnO ist das Intensitätsverhältnis  $I(3d \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow 3s \uparrow) : I(3d \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow 3s \downarrow) = S_{3d+1} : S_{3d} = 7:5$ .

Als Bandlücke wurde für MnO in verschiedenen Arbeiten experimentell 3,6-4,3 eV bestimmt [39]. Berechnungen der Volumen-MnO Zustandsdichte von Feng et al. mit der B3LYP-Methode ergeben eine Bandlücke von 3,57 eV, die nahe an den experimentell bestimmten Werten liegt [40]. Abbildung 2.14 zeigt die von Feng et al. spinaufgelöst berechneten projizierten Zustandsdichten von MnO.

Bei  $T_N = 118$  K wechselt MnO von der bei Raumtemperatur vorliegenden paramagnetischen Phase in eine antiferromagnetische Phase [41]. Dabei wird die kubische Struktur leicht verzerrt, so dass sich eine rhomboedrische Struktur ergibt. Bei 85 K liegt die Verzerrung bei  $90,47^\circ$  und die Gitterkonstante bei 0,4433 nm [42]. Eine deutlich höhere Néel-Temperatur von  $T_N = 150-155$  K wurde für dünne Schichten gefunden [43]. Die antiferromagnetische Phase ordnet sich in der AF-II Struktur. In dieser Struktur liegen Ebenen mit gleich orientierten Spins entlang der (111)-Flächen, wobei sich entgegengesetzt

orientierte Ebenen abwechseln [44].

### 2.4.4 $\text{Mn}_3\text{O}_4$

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  kommt als natürliches Mineral als Hausmannit vor. Es bildet eine Spinell-Struktur die durch eine Jahn-Teller-Verzerrung tetragonal verzerrt ist. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle, die Abbildung 2.15 zeigt, sind  $a = 5,762 \text{ \AA}$  und  $c = 9,470 \text{ \AA}$  [45]. Die O-Atome befinden sich in einem fcc-artigen Untergitter und die Mn-Atome besetzen darin gegenüber den O-Atomen tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Positionen. Im ionischen Bild sind entsprechend dieser Koordination in  $1/8$  der Tetraederlücken des O-Untergitters  $\text{Mn}^{2+}$  und in  $1/2$  der Oktaederlücken  $\text{Mn}^{3+}$ -Atome. Neben dieser Phase, die  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  genannt wird, existiert auch ein  $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ . Der Phasenübergang wird bei Temperaturen oberhalb  $1450 \text{ K}$  vorausgesagt, wobei dann die Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben ist und die Spinell-Struktur kubisch mit  $a = 8,55 \text{ \AA}$  wird [46]. Zwar wurden bei dieser hohen Temperatur in dieser Arbeit keine Untersuchungen durchgeführt, jedoch können Eigenschaften, die an Volumenkristallen im Gleichgewicht bestimmt werden, bei sehr dünnen Schichten durch den Einfluss des Substrats stark abweichen. Für  $100 \text{ nm}$  dicke Schichten von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  konnten Gorbenko et al. zeigen, dass die tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung durch Wechselwirkung mit dem Substrat aufgehoben wurde [45].

Für Schichten im Bereich weniger Monolagen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Ag}(001)$  ist zu erwarten, dass die Struktur der Lagen sich zuerst partiell aus der Spinell-Struktur, die aus acht Atomlagen besteht, zusammensetzt. In einem einfachen Modell kann man die Spinell-Einheitszelle ab einer bestimmten Atomlage abschneiden. Geht man von einer nicht verzerrten Spinell-Einheitszelle aus, würden sich Lagen mit  $(2 \times 1)$ - und  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion abwechseln. Entsprechend würden die Lagen mit dem O-Untergitter diejenigen mit der  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion sein.

Auch  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hat eine magnetische Phase und wird unter einer Temperatur von  $41 \text{ K}$  ferrimagnetisch [47]. Diese Temperatur ist wesentlich tiefer als unsere verwendeten Temperaturen und es kann davon ausgegangen werden, dass Effekte, die durch diesen Phasenübergang induziert werden, bei den Untersuchungen keine Rolle spielen.

### 2.4.5 Platin

Platin ist ein silbrig weißes Edelmetall mit der Ordnungszahl 78. Als Übergangsmetall hat es eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ . Strukturell kristallisiert es als kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von  $a = 0,3924 \text{ nm}$  (vgl. Kugelmodell von Ag in Abb. 2.11). Die Schmelztemperatur reinen Platins liegt bei  $2041 \text{ K}$ . Als Edelmetall ist es sehr inert gegenüber der Oxidation durch Sauerstoff, wodurch es sich zur Präparation von Oxidschichten eignet.

Präpariert man nach den üblichen Methoden durch Zyklen von sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen und anschließenden Heizen der Pt-Einkristall-Probe die  $\text{Pt}(001)$ -Oberfläche so bildet diese eine  $(5 \times 20)$ -Oberflächenrekonstruktion. Diese Rekonstruktion kann verhindert werden, wenn der Pt-Kristall unter Anwesenheit von Adsorbaten im Restgas abgekühlt wird [48]. Aufgrund der hohen Schmelztemperatur von Platin eignet es sich als Substrat für Schich-

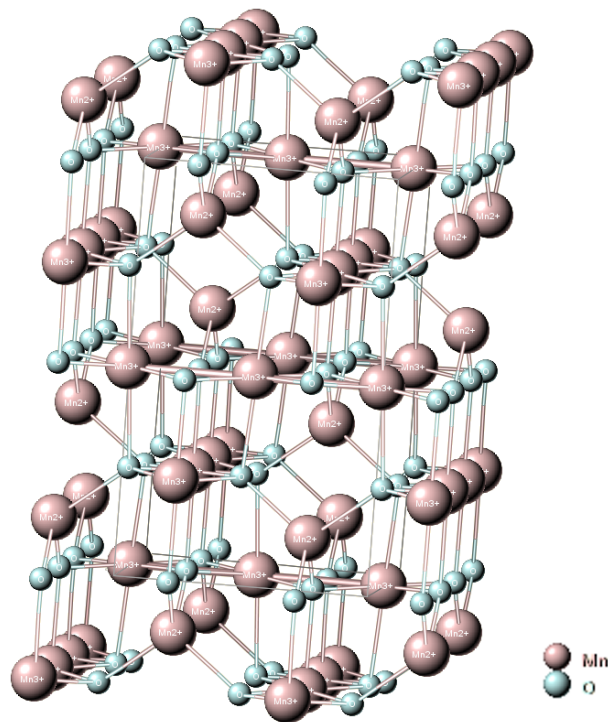


Abbildung 2.15: Kugelmodell der Spinell-Struktur von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Die Einheitszelle ist als Box eingezeichnet. Mn-Atome besetzen im ionischen Bild als  $\text{Mn}^{3+}$  die oktaedrisch und als  $\text{Mn}^{2+}$  die tetraedrisch koordinierten Gitterplätze.

ten wie Bariumtitanat, die eine hohe thermische Stabilität haben und wo zu erwarten ist, dass sich durch Heizen die strukturelle Qualität der aufgetragenen Schicht verbessern lässt. So kann die aufgetragene Schicht ohne Substratveränderung bei hoher Temperatur und gleichzeitig hohem  $\text{O}_2$ -Druck geheizt werden.

### 2.4.6 Bariumtitanat

Mit der chemischen Formel  $\text{BaTiO}_3$  wird eine ferroelektrische Keramik bezeichnet, die in fünf verschiedenen Phasen vorkommen kann. Als Volumenkristall bildet  $\text{BaTiO}_3$  bei 300 K eine tetragonal verzernte Perowskit-Struktur, die bei 393 K in eine kubische Perowskit-Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 4,012 \text{ \AA}$  übergeht. Die kubische Perowskit-Struktur ist als Kugelmodell in Abbildung 2.16 dargestellt. In der kubischen Phase befindet sich das Titanion im Zentrum des Oktaeders der Sauerstoffionen. In der tetragonal verzernten Struktur ist  $a = 3,992 \text{ \AA}$  und  $c = 4,036 \text{ \AA}$ , d.h. die  $a$ -Achse ist 0,5 % gegenüber der kubischen Phase gestaucht und die  $c$ -Achse um 0,6 % gestreckt. In dieser Phase ist das Titanion leicht gegenüber den Sauerstoffionen in  $z$ -Richtung verschoben, so dass eine spontane Polarisation entsteht. Bei 1730 K existiert ein weiterer Phasenübergang in eine hexagonale Phase, jedoch sind alle Untersuchungen in dieser Arbeit bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt worden.

## 2 Grundlagen

Das dielektrische Verhalten von  $\text{BaTiO}_3$  hängt direkt mit der Verschiebung des  $\text{Ti}^{4+}$ -Titanions in Bezug zum  $\text{O}^{2-}$ -Sauerstoffgitter zusammen. In der klassischen Beschreibung der makroskopischen Polarisation auf mikroskopischer Ebene wird ein Dipolmoment durch die Ladungsverschiebung der Ionen in der Einheitszelle erzeugt. Dieses einfache mikroskopische Modell besitzt jedoch das Problem, dass die effektive Polarisation in einem unendlichen periodischen Gitter von der Definition der Einheitszelle abhängt. Ein neueres theoretisches Modell beschreibt die spontane makroskopische Polarisation über Berry's Phasen von Blochfunktionen der Ladungsverteilung im Kristall [49, 50]. Damit lassen sich Polarisationsänderungen zwischen zwei Zuständen des Kristalls berechnen, was analog zur experimentellen Vorgehensweise der Bestimmung von Hysteresekurven entspricht. Die spontane Polarisation, die zur Ausbildung von ferroelektrischen Domänen an der Oberfläche führt, ist nach diesem neuen Modell ein reiner Effekt der Grenzfläche.

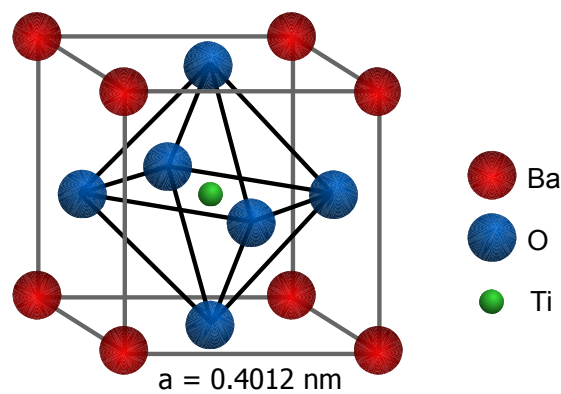


Abbildung 2.16: Kugelmodell der kubischen Perowskit-Struktur von  $\text{BaTiO}_3$ .

Bei tetragonal verzerrten  $\text{BaTiO}_3$  treten sowohl Domänen senkrecht zur Oberfläche als auch parallel zur Oberfläche auf. Bei dünnen Schichten von  $\text{BaTiO}_3$  auf einem Substrat mit abweichender Gitterkonstante induziert die Grenzfläche eine Verzerrung. Da die Richtung dieser Gitterverzerrung durch die Grenzfläche festgelegt wird, schränkt dies auch die möglichen Richtungen für eine Polarisation in der  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht ein.

In idealer Stöchiometrie ist  $\text{BaTiO}_3$  ein Isolator mit einer Bandlücke von  $3,83 \text{ eV}$  [51]. Durch Defekte in Form von O-Fehlstellen kann  $\text{BaTiO}_3$  jedoch ein Halbleiter werden [52]. Durch Heizen des  $\text{BaTiO}_3$ -Kristall auf ausreichend hohe Temperaturen wird die Oberflächendiffusion aktiviert. Wird gleichzeitig O angeboten hängt es vom Druck ab, ob sich O-Fehlstellen bilden oder diese ausgeglichen werden. Unter Bedingungen, bei denen ein O-Defizit entsteht, werden bei hohen Temperaturen Fehlstellenordnungen beobachtet die von der  $(1 \times 1)$ -Struktur abweichen. So entsteht bei  $1050 \text{ K}$  in  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  eine  $(4 \times 4)$ -Struktur und ab  $1100 \text{ K}$  bei gleichem Druck eine  $(3 \times 3)$ -Struktur. Erhöht man den O-Druck weiter geht man in den Bereich über, in dem eventuell vorhandene Sauerstoffdefizite wieder ausgeglichen werden.



### 3 LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse

Seit in den 1960er und 1970er Jahren die LEED-Theorie entwickelt wurde, sind LEED-I(V)-Messungen mit anschließender Struktursimulation an vielfältigen Oberflächen durchgeführt worden. Erste Aufnahmeverfahren für die lokale Streuintensität setzten als Detektor einen beweglichen Faradaybecher ein, der in den Elektronenstrahl des aufzunehmenden elastisch gestreuten Beugungsreflexes positioniert wurde [53, 54]. Über den Faradaybecher wurde der Strom des Reflexes direkt gemessen, wobei für jede Energie zusätzlich der Sekundärelektronenuntergrund an einer reflexfreien Stelle bestimmt werden musste. Der Faradaybecher wurde später durch ein Photometer ersetzt, mit dem ausserhalb des Vakuums die Intensität eines Reflexes auf dem LEED-Schirm ermittelt wurde [55]. Die Nachteile dieser Methoden waren, dass die Messungen für jeden Reflex wiederholt werden mussten und unempfindlich auf die Größe der Reflexe waren. Schon 1976 gab es von Heilmann et al. aus der Gruppe um K. Heinz erste Ansätze, LEED I(V) Kurven mit einer TV-Kamera aufzunehmen [56]. Jedoch waren die damals verfügbaren AD-Wandler noch nicht in der Lage, das Bildsignal pixelgenau umzusetzen. Mitte der 90er Jahre kamen die ersten kommerziellen Lösungen, wie AIDA 95 (VSI GmbH) auf den Markt, die eine TV-Kamera mit Framegrabber Karte verwendeten, um den gesamten Schirm aufzunehmen und zu digitalisieren. Die Intensitätsbestimmung erfolgte dabei während der Messung mit einem einfachen Algorithmus, der im Prinzip einen Faradaybecher nachbildete.

Die rasante technische Entwicklung der letzten Jahre ermöglicht einen qualitativen Sprung bei der Datenaufnahme und Analyse. Heute sind CCD-Kameras für wissenschaftliche Anwendungen verfügbar, die ein lineares Photonen zu Zählratenverhältnis garantieren, bis zu 14 Bit Genauigkeit bieten und Auflösungen jenseits von einem Megapixel haben. Weiterhin ist es möglich, vollständige LEED-I(V)-Datensätze zu speichern und unabhängig von der Messung zu analysieren. Die Geschwindigkeit der aktuellen Rechentechnik und die vollständig vorliegenden Datensätze mit höherer Dynamik und Auflösung bei geringerem Rauschen ermöglichen es, wesentlich verbesserte aber auch rechenintensivere Algorithmen zur Intensitätsbestimmung zu verwenden. So kann die Datenanalyse I(V)-Kurven mit besseren Signal-Rausch Verhältnis und weniger Artefakten liefern.

Die LEED Experimente in dieser Arbeit wurden an einem 4 Gitter-Erlangen-LEED-System durchgeführt. Zur Bildaufnahme wurde eine hochempfindliche wissenschaftliche CCD-Kamera mit 12 Bit Dynamik und 640 x 480 Auflösung verwendet (PCO, Pixelfly). Die LEED Steuereinheit und Bildaufnahme wurde mit einem eigenen Computerprogramm angesteuert (siehe Abb. 3.1). Es wurde ein Programm erstellt für die automatisierte Aufnahme von LEED-I(V) Datensätzen mit einer Energieschrittweite bis zu 0,24 eV und einer Summation von bis zu 16 Bildern pro Energieschritt. Die sinnvolle Energieschritt-

### 3 LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse

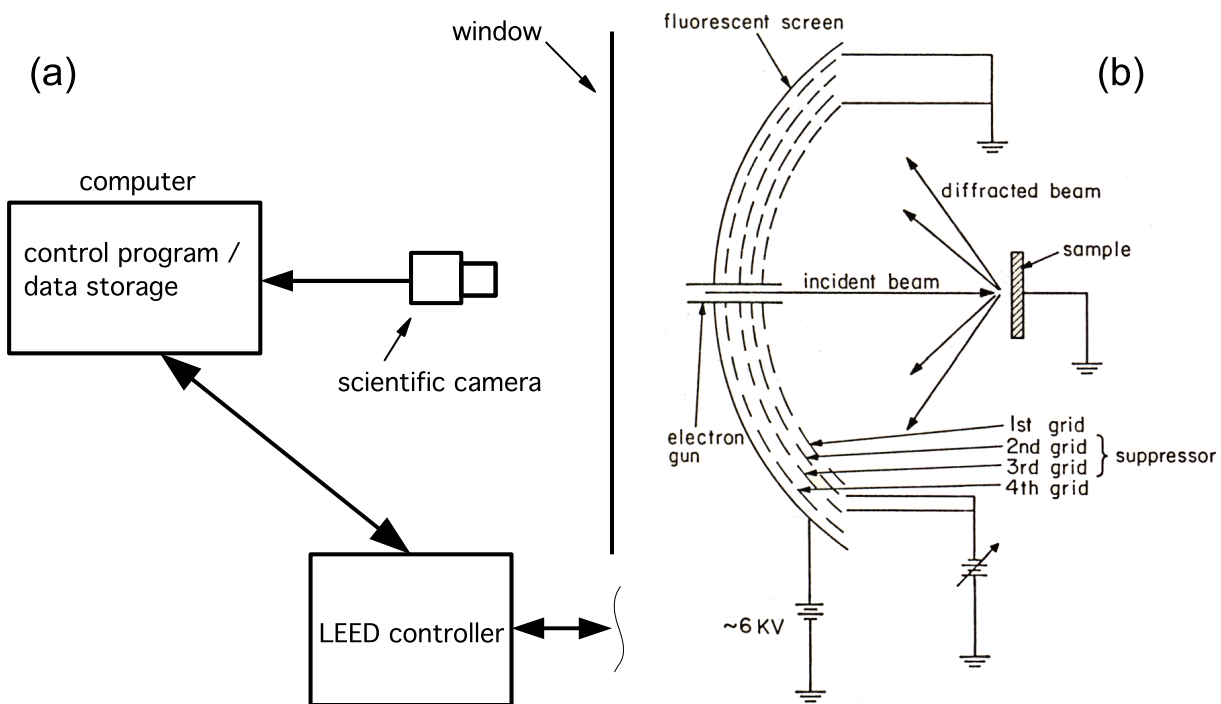


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der computergestützten LEED Aufnahme (a) und 4-Gitter LEED Optik (b) [18]

weite wird durch die Energiebreite der Elektronen aus der Elektronenkanone des LEEDs bestimmt, die bei thermischer Anregung hauptsächlich von der Temperatur des Filaments abhängt. Die Elektronen aus den häufig verwendeten thorierten Wolframkathoden haben eine Energiebreite von etwa 0,5 eV und die Elektronen aus kälteren  $LaB_6$  Kathoden von etwa 0,25 eV [57]. Eine noch geringere Energieschrittweite erhöht für übliche LEED-Systeme somit nicht die Energieauflösung und ist wenig sinnvoll. Zur Kalibrierung der Optik und als Hilfe zur optimalen Ausrichtung der Probe vor dem LEED-System wurden im Steuerprogramm noch zusätzliche Funktionen implementiert, wie Autolevel, Anzeige von Intensitätsübersteuerung und Histogrammfunktionen.

Vor der Aufnahme eines LEED-I(V)-Datensatzes muss die Probe sehr sorgfältig ausgerichtet werden, da kleine Winkelabweichungen von weniger als  $1^\circ$  schon gravierende Änderungen in den I(V)-Kurven verursachen können. Dies wird an einem Beispiel im Kapitel 4 gezeigt. Das verwendete Simulationsprogramm setzt eine symmetrische Streugeometrie voraus, in der die Reflexe gleicher Ordnung, z.B. (01), (10), (0 $\bar{1}$ ) und ( $\bar{1}$ 0), identische Streupfade besitzen. Dazu muss die Probe so ausgerichtet werden, dass der Primärstrahl der LEED Elektronenkanone parallel zur Probenormalen ist. Das ist genau dann der Fall, wenn die Maxima in den I(V) Kurven symmetrischer Reflexe jeweils bei derselben Energie erscheinen. Als Näherung dieser Bedingung wird oft die Probe so ausgerichtet, dass die Intensitäten symmetrischer Reflexe bei einer festen Energie gleich sind. Das kann aber unmerklich stark fehleranfällig sein, da die Fehlverkipfung des Probenkristalls sich genau so auswirken kann, dass die Intensität eines symmetrischen Reflexes vor und die

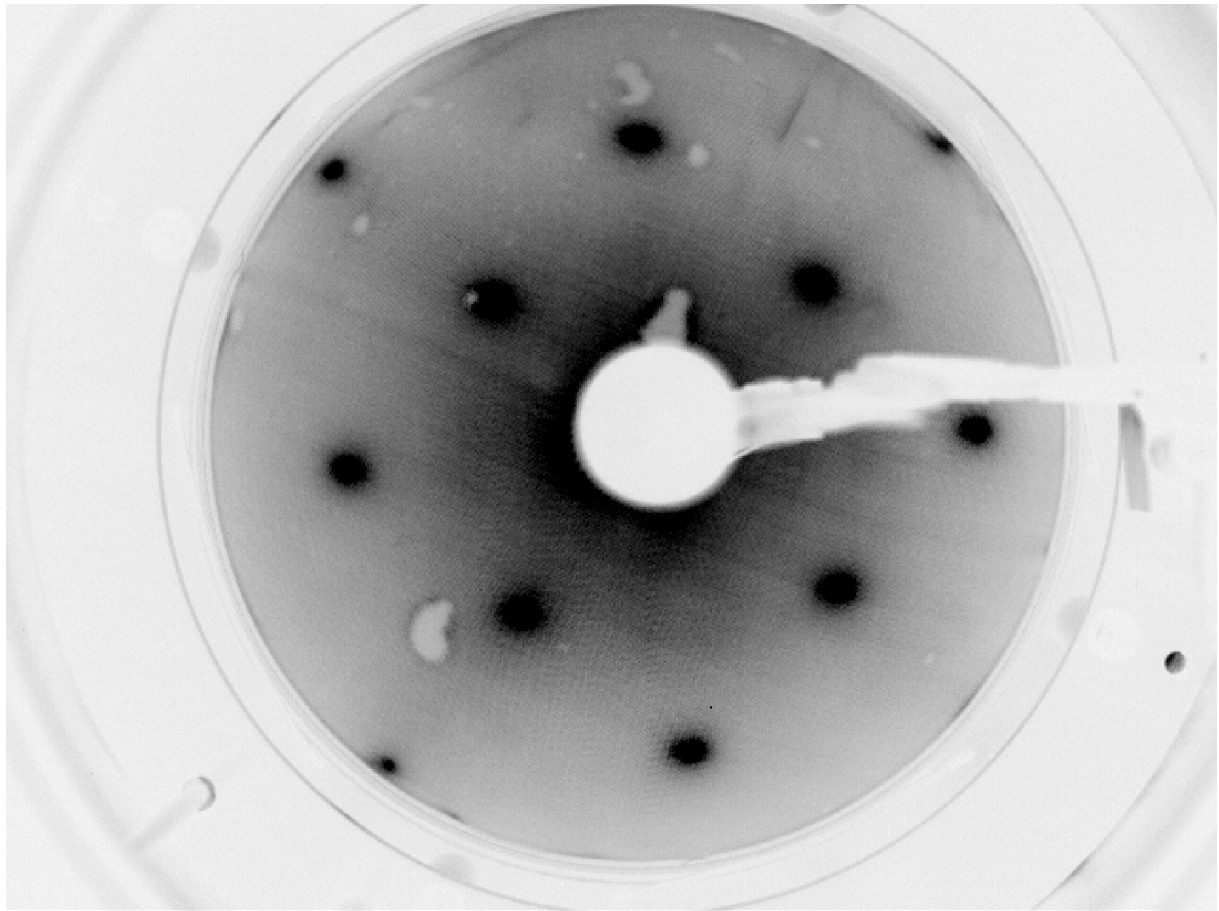


Abbildung 3.2: Invertierte Aufnahme des LEED-Schirms mit Reflexen einer Schicht mit  $(1 \times 1)$ -Struktur von vier ML  $BaTiO_3$  auf Pt(100). Der apparativ entstehende strukturierte Intensitätsuntergrund ist mit einer Grauwertanpassung hervorgehoben.

des gegenüberliegenden hinter dem Intensitätsmaximums der  $I(V)$  Kurve liegt.

Abbildung 3.2 zeigt eine invertierte Aufnahme des LEED Schirms mit der Kamera. Die Bereiche die nicht zum Phosphorschirm gehören, werden vor der Datenanalyse ausmaskiert. Auf dem Schirm ansich sind lokale Inhomogenitäten sichtbar, sowie Intensitätsstrukturen, die durch die Gitteroptik hervorgerufen werden. Jede Masche des Gitters wirkt durch den dort vorhandenen Felddurchgriff wie eine kleine Elektronenlinse, die energieabhängig bricht. Es entstehen so die in Abb. 3.2 sichtbaren Moiré Effekte auf dem Untergrund. Eine weitere Fehlerquelle sind Inhomogenitäten des LEED Schirms, bei denen sich über den Schirm der Umsatz von Elektronen zu Photonen bei der Anregung der Phosphorschicht ändert. Das wirkt sich direkt auf die absoluten Intensitäten der Reflexe aus. Stellt man den Probenwinkel so ein, dass in diesem Fall die absoluten Intensitäten der symmetrischen Reflexe gleich sind, bekommt man in jedem Fall eine Fehlverkipfung. Deshalb eignet sich die einfache Methode gleicher absoluter Intensitäten nicht, die Probe

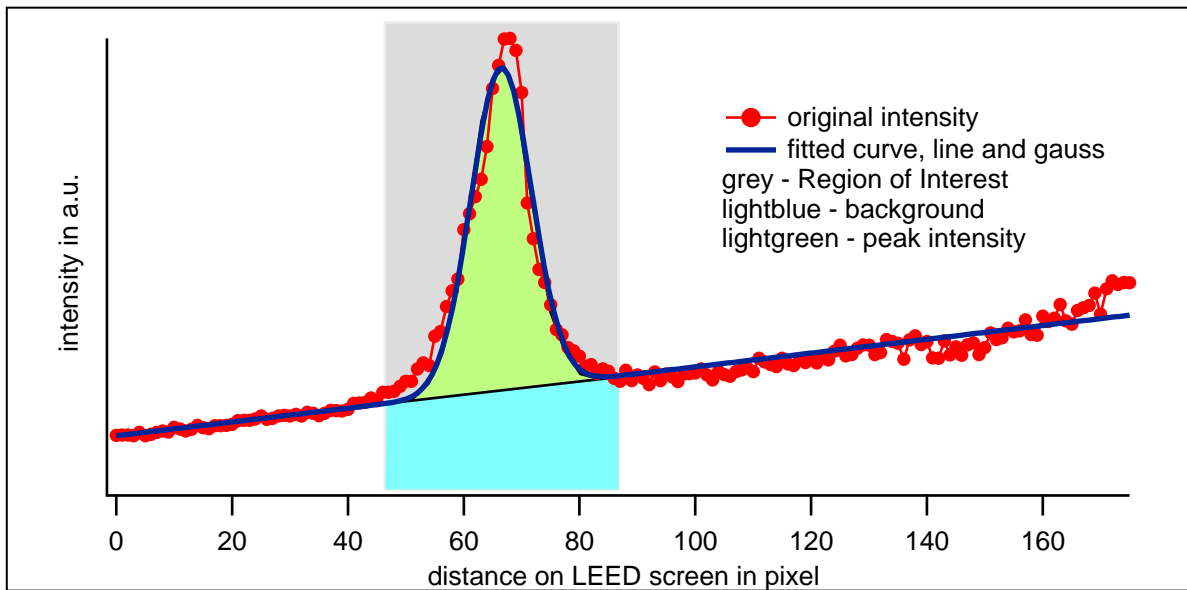


Abbildung 3.3: Intensitätskurve des eindimensionalen Schnitts durch den linken (11) Reflex aus Abb. 3.2. Zusätzlich eingezeichnet ist die angepasste Kurve und die Bereiche, die zu Reflex- und Untergrundintensität zugeordnet werden.

genau senkrecht vor dem LEED auszurichten. Zum Finden der Intensitätsmaxima wurde das Aufnahmeprogramm um die Möglichkeit erweitert, die Intensität der Reflexe in Echtzeit zu bestimmen. So können kurze  $I(V)$ -Kurven aufgenommen werden, bis die Maxima symmetrischer Reflexe bei derselben Energie gemessen werden und damit der Einfall des Elektronenstrahls normal zur Oberfläche der Probe ist.

Die anschließende Analyse der Datensätze zur Bestimmung der  $I(V)$ -Kurven soll möglichst exakt und ohne Artefakte geschehen. Dazu soll der Analysealgorithmus folgende Funktionen umsetzen:

- Bestimmung der Reflexintensität und des darunterliegenden Untergrunds mit möglichst hoher Empfindlichkeit und Exaktheit auch bei geringen Intensitäten.
- Verfolgung des Reflexes während der Energievariation, inklusive wiederfinden nach längerer Phase niedriger Intensität.
- Verwerfen von Ergebnissen, die ausserhalb eines zur Laufzeit erstellten Vertrauensintervalls liegen.

Die bisherigen Algorithmen mussten in den Grenzen der experimentellen Vorgaben arbeiten. So kam beim in der Gruppe vorhandenen AIDA 95 ein einfacher Algorithmus zum Einsatz, der innerhalb eines vorgegebenen quadratischen Bereichs die Intensität summierte. Die den Bereich begrenzenden Pixel wurden dem Untergrund zugeordnet. Entsprechend der anteiligen Fläche von inneren Pixeln der Reflexintensität und Randpixeln

der Untergrundintensität wurde die Summe der Randpixel normiert und von der Reflexintensität subtrahiert. Der Reflex wurde anhand des numerischen Maximums innerhalb des quadratischen Bereichs verfolgt. Aufgrund des Dunkelrauschens, das eine Eigenschaft von CCD Sensoren ist, führte dies bei niedrigen Reflexintensitäten zu einer fehlerhaften Reflexverfolgung und damit zu falschen Intensitätskurven. Dieser Algorithmus ist schnell und war zur Applikation während der Messung zweckmässig. Im Jahr 1994 wurde von Watson et al. ein Ansatz publiziert, der auf der Anwendung eines Operators vom Laplace Typ basiert, um die Pixel in einem vorgegebenen quadratischen Bereich in zwei Klassen zu unterteilen, nämlich die zum Reflex gehörenden und die restlichen Pixel [58]. Da dieser Ansatz sehr anfällig auf Intensitätsrauschen war, musste ein weiterer Schritt eingeführt werden, der den ermittelten Reflex glättet. Als Untergrund wurde der Mittelwert der nicht zum Reflex zugeordneten Pixel verwendet.

Aufgrund der höher aufgelösten Daten, die gleichzeitig ein geringeres Rauschen haben, lässt sich ein verbesserter Algorithmus zur Verfolgung und Intensitätsbestimmung der Reflexe anwenden. Der Algorithmus zur Intensitätsanalyse der LEED-I(V)-Daten, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, nutzt aus, dass durch die Auflösung der Kamera immer mehrere Pixel zu einem Reflex beitragen und das Intensitätsrauschen so niedrig ist, dass es keine signifikante Störung bei der Analyse darstellt. Dadurch lassen sich effektiv zweidimensionale Fits anwenden, deren Ergebnis von vergleichsweise vielen Datenpunkten abhängt. Gleichzeitig besteht keine Notwendigkeit mehr, die Bildpunkte um einen Reflex in dem Reflex zugehörige Bereiche und Untergrundbereiche zuzuordnen. Die Intensitätsanteile lassen sich direkt aus dem Ergebnis der kombinierten Fitfunktion ermitteln. Diese Methode verwendet von vornherein weniger Annahmen über die Eigenschaften des Reflexes, da jedes Pixel mathematisch identisch behandelt wird. Zur Vorbereitung der Intensitätsanalyse werden manuell die Bereiche im Bild ausmaskiert, die nicht zum LEED-Schirm gehören. Damit werden fehlerhafte Fits vermieden, wenn der Reflex sich nahe dem Rand oder des Schattens der Elektronenkanonenaufhängung befindet. Ein günstiger Nebeneffekt des Ausmaskierens ist, dass partiell verdeckte Reflexe am Rand durch das Fitten mit einer symmetrischen Funktion bis zu einem gewissen Grad vervollständigt werden. Damit bekommt man an den Grenzen des sichtbaren Energiebereichs noch einige zusätzliche vertrauenswürdige Datenpunkte.

$$I(x, y) = a_0 + x * a_1 + y * a_2 + a_3 * e^{\left( \frac{-1}{2 * (1 - a_4^2)} * \left( \frac{(x - a_5)^2}{a_6} + \frac{(y - a_7)^2}{a_8} - \frac{2 * a_4 * (x - a_5) * (y - a_7)}{a_6 * a_8} \right) \right)} \quad (3.1)$$

$$fwhm = 2 * \sqrt{\ln(2)} \frac{(\|a_6\| + \|a_8\|)}{2}. \quad (3.2)$$

Als Fitfunktion zum Trennen der Untergrund- und Reflexintensität wurde die Kombination aus einer Ebene und einer zweidimensionalen Gaußkurve 3.1 gewählt. Die region of interest (ROI) um die Position des Maximums der Gaußkurve wird kreisförmig gewählt. Ein Kreis ist die Umgebung mit der höchsten Symmetrie, die einerseits die Symmetrie der Fitfunktion für die Reflexintensität widerspiegelt und gleichermassen die typischen Symmetrien der zweidimensionalen Reflexprofile beinhaltet. Der Radius des Kreises, der die ROI definiert, muss so groß gewählt werden, dass neben dem eigentlichen Reflex ein signifi-

### 3 LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse

kanter Anteil des Untergrunds innerhalb der ROI liegt. Es wurde empirisch bestimmt, dass ein Umgebungsradius von der vierfachen Halbwertsbreite des Gaußkurvenanteils (Formel 3.2) eine ausreichend große ROI darstellt, so dass eine Ebene als Untergrund noch eine gute Näherung darstellt. Die Bestimmung erfolgt in einem Mehrschrittverfahren, in dem zuerst mit einem 20 % größeren Radius für die ROI als bei der vorherigen Energie angefitet wird. In diesem Schritt wird sowohl die Position als auch die Halbwertsbreite des Reflexes bestimmt und die ROI entsprechend angepasst. Ausgehend von den Ergebnissen eines zweiten Anfitens wird die Ebene von den Punkten abgezogen und die verbleibende Intensität aufsummiert.

Um die Gültigkeit des Fits beurteilen zu können, hat es sich als praktisch erwiesen, das Ergebnis gegen ein für den speziellen Reflex charakteristisches Eigenschaftsprofil zu prüfen, das bei der Spotverfolgung erstellt wird. Dabei fließen die Ergebnisse der bisherigen Spotverfolgung ein, sowohl aus den Fits der Intensität (Position, Halbwertsbreite) als auch aus dem bisherigen Verhalten (Änderung der Position und Intensität). Daraus ergibt sich wiederum eine Wichtung, die für die zukünftigen Tests verwendet wird. Die Länge der für die aktuelle Beurteilung wirksamen Vorgeschichte in Bezug zur Energieachse kann festgelegt werden und entscheidet, wie empfindlich der Algorithmus auf kurzfristige Änderungen reagiert. Die Verfolgung des LEED-Reflexes an sich geschieht, indem der Algorithmus den Ort mit maximaler Intensität bei der nächsten Energie vorhersagt. Dazu wird zu Beginn vom Anwender grob der Reflex bei der Startenergie und der Endenergie markiert und das Programm bestimmt durch ein einmaliges Anfiten die Start- und Endposition. Die Reflexposition muss sich während der Verfolgung von der Start zur Endposition bewegen und darf nicht weiter als ein vorgegebener Abstand senkrecht von diesem Pfad abweichen. Weitere Nebenbedingungen ergeben sich aus dem Abstand zum nächsten Reflex und Einschränkungen bei der zugelassenen Bewegung auf dem Schirm. Die Positionsvorhersage wird durch eine gleitende gewichtete Extrapolation der bisherigen gültigen Positionen berechnet.

Abbildung 3.4 zeigt LEED-I(V)-Kurven des (01) Strahls von Ag(001), die mit dem kom-

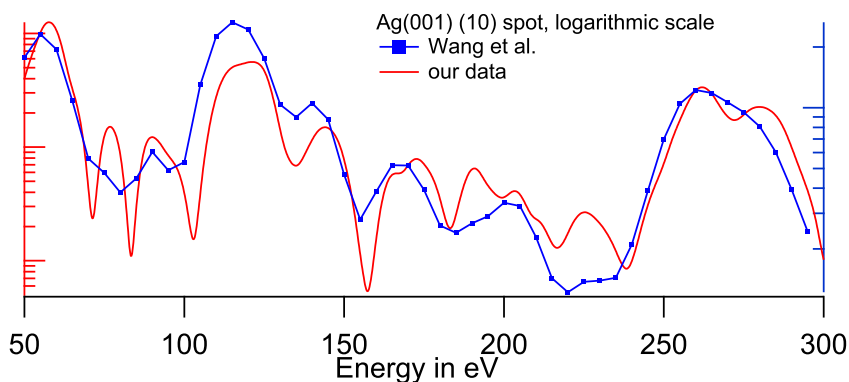


Abbildung 3.4: LEED-I(V)-Kurven des (01)-Reflexes von Ag(001) auf logarithmischer Skala; blau Datenanalyse mit AIDA 95 [59]; rot verbesserter Algorithmus

merziellen Programm AIDA 95 analysiert wurden und dem verbesserten Algorithmus. Im Vergleich zeigt sich, dass der neue Algorithmus bei wesentlich niedrigeren Intensitäten glatte Kurven liefert. Durch die kleinen Energieschrittweiten von bis zu 0,24 eV erhält man einen weichen Kurvenverlauf und nicht nur Informationen über die Positionen der Maxima und Minima in den LEED-I(V)-Kurven, sondern auch über deren Kurvenform. Im Gegensatz zur kinematischen Streutheorie sagt die Mehrfachstreuungstheorie eine komplexere Kurvenform voraus, wobei sich häufig Bereiche mit Intensitätsmaxima überlappen. Das hat zur Folge, dass die Kurven viele charakteristische Details haben, die Informationen für den Vergleich mit theoretischen Kurven besitzen.

Es existieren noch weitere Aspekte, die bei der Intensitätsbestimmung berücksichtigt werden müssen. Ein idealer LEED-Reflex hat ausgehend vom Modell der einfachen Interferenz am Gitter die Verteilung einer Lorentzkurve. Bei einem realen LEED-System kommen dazu noch vier Hauptanteile, nämlich die Energiebreite des einfallenden Elektronenstrahls, die Apertur des Detektors, die Ausdehnung der Elektronenquelle und der Durchmesser des Elektronenstrahls. Wenn man im einfachsten Ansatz gaußförmige Anteile annimmt, so ist das reale Reflexprofil eine Faltung all dieser Anteile [18]. Zusätzlich tragen anisotrope Intensitätsanteile durch Inhomogenitäten der Kristalloberfläche bei, die von der Verteilung von Störstellen, Stufenkanten und Facetten abhängen. Eine weitere Gerätefunktion kommt durch die Auslegung der LEED Optik hinzu. Durch die Gitter erhält man auf dem LEED Schirm strukturierte, moiréartige Schatten, die sich energieabhängig verändern. Die im Analysealgorithmus verwendete Gaußfunktion ist eine Näherung für die Gerätefunktion. Die Näherung hat zur Folge, dass die gewählte Kombination von Fitfunktionen mit einem systematischen Fehler behaftet ist, der nur mit erheblichen Mehraufwand verkleinert werden kann. Empirische Untersuchungen zeigen, dass der systematische Fehler von der Halbwertsbreite der angepaßten Gaußkurve abhängt und sich auf die Intensitätsanteile der Untergrundebene zur Gaußkurve auswirkt. Bei vielen Präparationen, die zur Strukturbestimmung mittels LEED-I(V)-Analyse interessant sind, wird versucht, eine perfekte Kristalloberfläche herzustellen. Dabei variiert die Halbwertsbreite der Reflexe kaum, wodurch der systematische Fehler konstant bleibt. Da die I(V)-Kurven Intensität prinzipiell nur relativ bestimmt wird, spielt ein konstanter Skalierungsfaktor keine Rolle. Untersuchungen an weniger gut geordneten Oberflächen zeigen Variationen der ermittelten Halbwertsbreiten während der Verfolgung eines Reflexes, insbesondere wenn dieser sehr niedrige Intensitäten hat. Der Einfluss dieser Variationen auf die ermittelten Reflexintensitäten wurde mit einem Experiment überprüft, bei dem die Halbwertsbreite des Reflexes bei konstanter Intensität variiert wurde. Als effektiv für die Minimierung des systematischen Fehlers für die Wahl einer Gaußfunktion erwies sich eine Normierung der Intensität mit  $I_{Norm} = I/fwhm^2$ .

Nachdem der verbesserte Algorithmus die I(V)-Kurven ermittelt hat, werden offensichtlich fehlerhafte Punkte entfernt und die Kurven symmetrisch äquivalenter Strahlen entsprechend ihrer Intensität gewichtet gemittelt. Kurven mit einem beträchtlich stärkeren Rauschen als andere äquivalente Strahlen werden verworfen. Der Pendry r-Faktor ist besonders empfindlich auf Rauschen, da er über logarithmische Ableitungen berechnet wird. Um das Rauschen weiter zu unterdrücken, war es bisher üblich auf die I(V)-Kurve mehrfach einen gleitenden Mittelwert Algorithmus anzuwenden. Dies ist nichts weiter als ein

### 3 LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse

FIR-Tiefpassfilter mit  $N$  Gliedern und gleichen Faktoren für jedes Glied [60]. Ein solcher FIR-Filter mit unangepassten Koeffizienten hat eine frequenzabhängige Phasenverschiebung. Bei der Anwendung auf eine I(V)-Kurve kann sich damit die Position der Maxima verschieben, die jedoch eine massgebliche Strukturinformation tragen. Dieser Fehler war bisher eher klein im Vergleich zu dem Fehler, der durch eine grobe Energieschrittweite entsteht. Um diese Artefakte bei den I(V)-Kurven mit kleiner Energieschrittweite auszuschliessen, wurde zur Glättung der Kurven das Smoothing Spline Verfahren verwendet, das keine Änderungen an den I(V)-Kurven verursacht, die Strukturinformationen zerstören [61]. Im speziellen wurde die Implementation des Smoothing Spline Verfahrens aus dem Datenanalyse Paket Igor Pro von Wavemetrics verwendet.

Die anschließende Mehrfachstreuung wurde mit dem *Symmetrized Automated Tensor LEED Package (SATLEED)* von Barbieri und van Hove durchgeführt [24]. Die neueste verfügbare Version 4.1 des Pakets ist von 1999 und für die Verwendung unter AIX Unix auf einer IBM RS/6000 Workstation ausgelegt. Durch die Fortschritte in der Informationstechnologie ist heute jeder übliche Arbeitsplatz PC wesentlich schneller. Daher wurde der Programmcode des Pakets so geändert, dass er mit dem weitverbreiteten GFORTRAN Compiler der GNU Compiler Collection kompilierbar ist. Gleichzeitig funktioniert damit die I(V) Kurvenanalyse und Simulation auf dem gleichen Betriebssystem, was die Datenverarbeitung vereinfacht. Den Kern des mit der Programmiersprache Fortran 77 entwickelten Pakets bilden Unterprogramme, die in den 70er Jahren entstanden. Entsprechend dem damaligen Stand der Anwendungsentwicklung ist das gesamte Programm auf eine statische Speicherverwaltung ausgelegt und der Speicherbedarf für Datenfelder des Hauptprogramms und jedes Unterprogramms muss vor dem Kompilieren im Quelltext festgelegt werden. In Anbetracht der damals verfügbaren Speichergrößen sind diese Vorgaben im Quelltext sehr klein gehalten, so dass allein die Anzahl der Datenpunkte der I(V) Kurven, die mit der aktuellen Technik aufgenommen und analysiert wurden, die Feldgrößen des Simulationspakets bei weitem überstiegen. Damit das Simulationspaket den neuen Anforderungen gerecht werden konnte, mussten alle Programmteile überprüft und die Feldgrößen entsprechend erweitert und davon abhängige Algorithmen entsprechend angepasst werden. In einem weiteren Schritt wurde der Quelltext so geändert, dass die Simulation mit einem maximalen Drehimpuls  $L = 12$  rechnen kann [REF Grundlegend LEED Simulation Kapitel]. Ein höherer Drehimpulsanteil erhöht die Genauigkeit der Simulation, da die Streuung an den Muffin-Tin Potentialen der Atome genauer berechnet wird. Das ursprüngliche LEED Paket rechnete für  $L > 9$  falsch, da die numerische Genauigkeit für große Fakultäten nicht ausreichte. Das Simulieren mit einem hohen Drehimpulsanteil erhöht insbesondere bei der Streuung von Elektronen mit einer Energie von mehr als 350 eV die Genauigkeit, wodurch eine Simulation auch in einem größeren Energiebereich möglich ist. Eine weitere Fehlerquelle stellte die Parametrisierung der Eingabedateien dar. Alle Eingabedateien des LEED Pakets mussten im Fortran 77 üblichen Festbreitenformat vorliegen, so dass schon ein fehlplatziertes Leerzeichen ausreichte, um eine fehlparametrisierte Simulation rechnen zu lassen. Um diesen Fehlertyp zu verhindern, wurden Gültigkeitsprüfungen für einen Großteil der Eingabedaten im Quelltext ergänzt. Weiterhin bietet der Fortran 90 Standard von 1991 Sprachelemente, die kein Format fester Breite beim Einlesen von Parametern aus Dateien voraussetzen. Für Parameter, die



häufiger Änderung unterliegen, wie z.B. die Atompositionen des Modells der Oberfläche, wurden die Einleseroutinen durch modernere aus Fortran 90 ersetzt. Nach jeder Änderung am Quelltext wurde eine Simulation anhand einer Referenzstruktur durchgeführt, um das korrekte Rechnen des Pakets zu gewährleisten.

Trotz dieser Verbesserungen am SATLEED Simulationspaket war das Erstellen eines Parametersatzes für eine Struktursimulation sehr mühsam und fehleranfällig, insbesondere weil ein Teil der Parameter direkt im Quelltext zu ersetzen sind. Der bisher dazu nötige Aufwand verhinderte die umfangreiche Variation von Parametern, die nicht im störungstheoretischen Berechnungsteil variiert werden. Um dies auf Basis des SATLEED Pakets zu ermöglichen, wurde im Datenanalyse Programm Igor Pro (Wavemetrics Inc.) eine grafische Benutzeroberfläche implementiert, die die Eingabe vieler wichtiger Simulationsparameter erlaubt. In den Eingabedateien und im Quelltext des Simulationspakets wurden für diese Parameter Schlüsselzeichenketten eingetragen, die von Igor Pro beim Aufsetzen einer Simulation durch die vorgegebenen Werte im korrekten Format ersetzt werden. Danach wird der Quelltext des Simulationsprogramms automatisch kompiliert. Als Erweiterung dieser automatischen Simulationsparametrisierung wurde in Igor Pro ein Programm geschrieben, das eine automatische Variation von einem oder mehreren Parametern erlaubt und die davon abhängigen Simulationen automatisch durchführt. Die Simulationsrechnungen werden dabei auf verfügbare Prozessorkerne bzw. Computer verteilt, was die Berechnung erheblich beschleunigt. Nach einem Lauf werden die Ergebnisse gespeichert und grafisch dargestellt.

Der zweite Programmteil, der die Struktur störungstheoretisch optimiert, ist nur bis zu einer Positionsabweichung von etwa  $0,2 \text{ \AA}$  sinnvoll. Deshalb wird bei Strukturergebnissen mit Atomverschiebungen  $> 0,1 \text{ \AA}$  die Struktur nochmals als Startmodell für eine erneute Tensor LEED Berechnung eingesetzt. Bisher war das Übertragen des Ergebnismodells in ein neues Startmodell ein manueller und damit fehleranfälliger Schritt. Ein weiterer neu entwickelter Programmteil für Igor Pro unterstützt nun dieses iterative Annähern an die beste Struktur ausgehend von einem Startmodell. Dazu wird das aus der störungstheoretischen Berechnung resultierende Modell eingelesen und wieder in ein Startmodell für die Mehrfachstreu Tensor LEED Berechnung konvertiert. Dann wird ein weiterer Zyklus simuliert und ausgewertet, bis ein vorgegebenes Abbruchkriterium erreicht ist.

Die Automatisierung der Simulationen beschleunigt das Erstellen von Parametersätzen für Strukturmodelle erheblich bei gleichzeitig weniger Fehleranfälligkeit. Die Variation von beliebigen Parametern, wie z.B. der Debye Temperaturen von Atomlagen, ermöglicht mehrdimensionale r-Faktor Karten zu erstellen, die Korrelationen zwischen Parametern aufzeigen.

Die Änderungen und Erweiterungen des Tensor LEED Simulationspakets beziehen sich hauptsächlich auf die verbesserten experimentellen Eingangsdatensätze, erhöhte Genauigkeit und einfachere Handhabbarkeit. Ein für die theoretische Rechnung massgeblicher Beitrag sind die sogenannten Streuphasen, die vorher mit einem unabhängigen Programm errechnet werden und als theoretische Eingangsdaten mit in die Simulation einfließen. Zur Berechnung der Streuphasen wurde das *Barbieri/Van Hove phase shift calculation package* verwendet, das auf mehreren einzelnen FORTRAN Programmen beruht, die zwischen

### 3 LEED-I(V)-Experiment und Datenanalyse

1969 und 1973 entwickelt wurden [62]. Im ursprünglichen Paket wurden Streuphasen zwischen 20 eV und 300 eV berechnet, mit einer Schrittweite von 5 eV. Für Energien über 300 eV wurden die Streuphasen bisher im SATLEED Simulationspaket inter- und extrapoliert. Bei kleinen Energien ändern sich die Streuphasen noch stark, so dass eine kleinere Schrittweite günstig ist. Damit Streuphasen für größere Energiebereiche und gleichzeitig kleineren Schrittweiten berechnet werden können, wurde in allen Programmen des Streuphasenpakets eine entsprechende Anpassung der Feldgrößen in den Quelltexten vorgenommen. So kann man Streuphasen bis 600 eV mit 1 eV Energieschrittweite ausrechnen und im Simulationspaket verwenden.

## 4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

Während die Ag(001) Oberfläche, deren Modell in der Seitenansicht in Abbildung 4.1 dargestellt ist, schon oft theoretisch und experimentell untersucht wurde, bleibt der Nachweis einer signifikanten Oberflächenrelaxation eine Herausforderung. Deshalb bietet das System eine geeignete Kombination von bekannten Strukturinformationen und unbekanntem kleinen Relaxation der Oberfläche.

Ergebnisse von Rechnungen und einiger Experimente zeigt Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1. Alle Rechnungen sagen eine Kontraktion des Abstands zwischen erster und zweiter Lage ( $d_{12}$ ) voraus [63, 64, 65, 66, 67, 78, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Obwohl die Werte verschiedener Berechnungsmethoden stark voneinander abweichen, liegen die aktuelleren DFT-Rechnungen (seit 2001) im Bereich von 1,2% bis 2,0% [69, 70, 71, 72, 74]. Zur Veranschaulichung wurde das Gebiet als graue Fläche in der Abbildung markiert. Mit Ausnahme der jüngsten experimentellen Untersuchung mit Röntgenbeugung (XRD) [8] konnte bisher keine signifikante Relaxation der Oberfläche experimentell nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit der Experimente war zu gering, so dass die Fehlerbalken so groß wurden, dass eine unrelaxierte Oberfläche nicht ausgeschlossen werden konnte [75, 76, 77]. Die jüngste Untersuchung von Stierle et al. ergab eine Kontraktion um  $(1.6 \pm 0.4 \%)$ , welche gut mit den Ergebnissen aus DFT Rechnungen übereinstimmt.

Betrachtet man die Ergebnisse zum Abstand zwischen der zweiten und dritten Lage, dann sagen die DFT-Rechnungen eine Expansion des Lagenabstands von 0,4 % bis 0,9 % voraus. Das XRD-Experiment von Meyerheim et al. hat eine Vergrößerung des Abstand von  $(1,0 \pm 0,8 \%)$  gefunden, wobei der Fehlerbalken in der gleichen Größenordnung wie der gefundene Wert ist [77]. Das aktuellste XRD-Experiment konnte keine signifikante Aussage über eine Änderung des Lagenabstand im Vergleich zum Volumenabstand zwischen der zweiten und dritten Atomlage machen [8]. Auch bei den älteren LEED-Experimenten

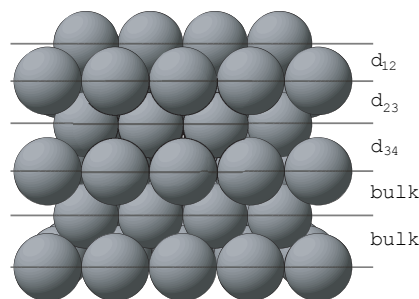


Abbildung 4.1: Seitenansicht der Ag(001)-Oberfläche mit Lagenabstandsnotation

4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

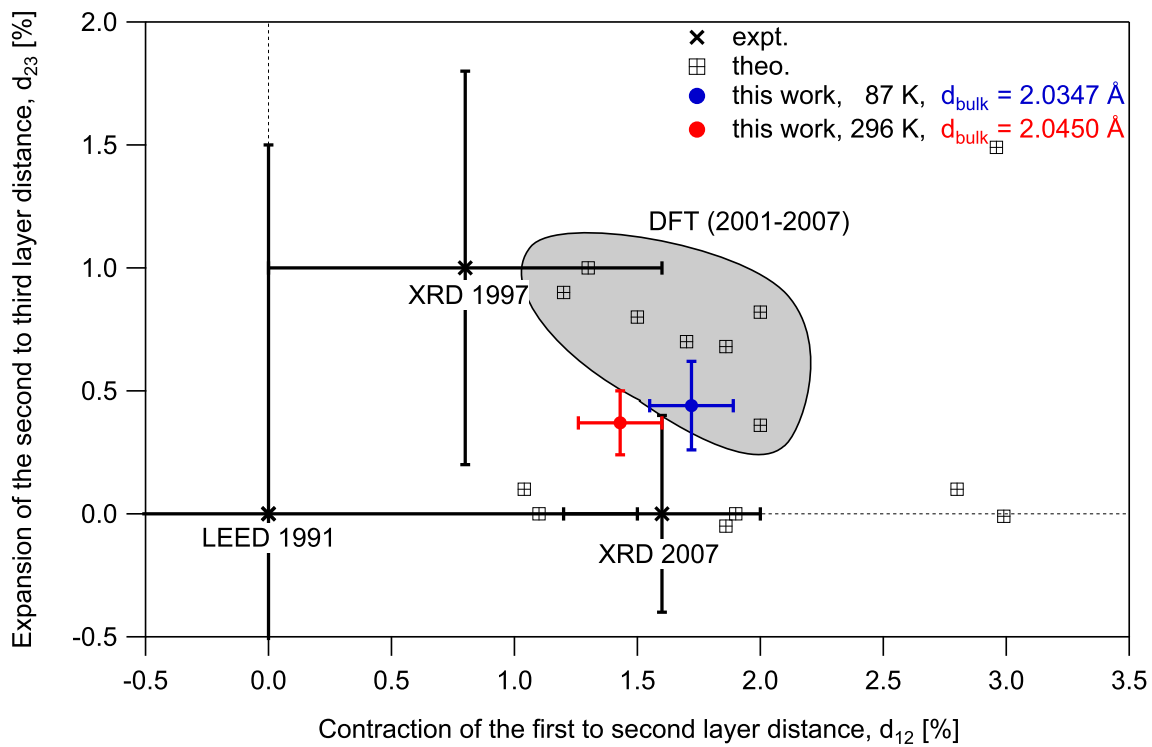


Abbildung 4.2: Relaxationen der obersten zwei Lagen von Ag(001) aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen. (siehe auch Tabelle 4.1).

Method <sup>1</sup>	$d_{12}$ (%)	$d_{23}$ (%)	$d_{34}$ (%)	Author	Year
EAM	-1.86	-0.05	-	Foiles	1986 [63]
EAM	-2.99	-0.01	0.01	Ting	1988 [64]
DFT	-1.3	1.0	0.8	Bohnen	1991 [65]
DFT	-1.9	-	-	Methfessel	1992 [66]
ECT	-2.96	1.49	-	Rodriguez	1993 [67]
SMP	-1.1	-	-	Rodriguez	1993 [67]
TP	-2.8	0.1	0.0	Lee	2001 [68]
DFT	-1.86	0.68	-	Clarke	2001 [69]
DFT	-1.7	0.7	0.2	Wang	2002 [70]
DFT	-2.0	0.36	-	Cipriani	2002 [71]
"	"	0.82	-	"	
DFT	-1.5	0.8	0.9	Gajdoš	2003 [72]
EAM	-1.04	0.1	0.02	Zhang	2006 [73]
DFT	-1.2	0.9	0.9	Hanuschkin	2007 [74]
LEED	-	-	-	Jepsen	1973 [75]
LEED	0.0±1.5	0.0±1.5	-	Li	1991 [76]
XRD	-0.8±0.8	1.0±0.8	-	Meyerheim	1997 [77]
XRD	-1.6±0.4	-	-	Stierle	2007 [8]
LEED	-2.05±0.37	1.52±0.19	0.00±0.19	this work	2008
LEED LT	-1.41±0.15	0.41±0.11	-0.14±0.18	this work	2008

Tabelle 4.1: Relaxationen der obersten drei Lagenabstände von Ag(001)

<sup>a</sup>Methods:

DFT: density-functional theory

EAM: embedded atom method

ECT: equivalent crystal theory

SMP: semi-empirical many-body potential

TP: tight binding potential

LEED: low-energy electron diffraction

XRD: x-ray diffraction

#### 4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

sind die Fehlerbalken so groß, dass kein Unterschied zum Volumen nachgewiesen werden konnte. Die DFT-Rechnungen stimmen mit den aktuellsten XRD-Experiment von Stierle et al. für  $d_{12}$  gut überein, jedoch weicht  $d_{23}$  stark ab. Bei dem älteren XRD-Experiment von Meyerheim et al. verhält es sich genau andersherum.

Der Abstand  $d_{34}$  zwischen dritter und vierter Lage wurde bisher aufgrund von begrenzter Empfindlichkeit überhaupt nicht experimentell untersucht. Neuere DFT-Rechnungen sagen eine Expansion von 0,9 % voraus. Die Ergebnisse widersprechen dem gängigen Modell, dass der Abstand zwischen den obersten beiden Atomlagen kontrahiert und dann zwischen den weiteren Lagen abwechselnd expandiert und kontrahiert ist, mit abnehmender Amplitude zum Volumen hin.

Neben den Lagenabständen lassen sich in der LEED-I(V)-Struktursimulation auch sekundäre Strukturparameter, wie die Oberflächen-Debyetemperatur, bestimmen. Die thermische Schwingung der Atome, die über das Debye-Modell beschrieben werden kann, bewirkt eine Dämpfung der Intensität der Beugungsreflexe. Durch die niedrigere Koordination mit Nachbaratomen wird eine erhöhte thermische Schwingung an der Oberfläche erwartet mit einer Verringerung hin zum Volumenwert, je weiter man sich von der Oberfläche entfernt. Die Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung aus der Ruhelage wird in der LEED-Simulation in den Imaginärteil der komplexen Streuphasen einbezogen. Dies bewirkt eine stärkere Dämpfung der Intensitäten für größere Schwingungsamplituden. Eine Dämpfung der Intensität kann jedoch auch andere Ursachen haben. So zerstören Fehlstellen oder eine gestörte Ordnung der Oberfläche die Kohärenz, was sich auch als eine Dämpfung der Intensität bemerkbar macht. Da sich die Empfindlichkeit der experimentellen Messgeräte und der Auswertemethoden (siehe Kapitel 3) erheblich verbessert haben, lohnt sich eine erneute LEED-(V)-Untersuchung der Ag(001)-Oberfläche. Die LEED-Experimente wurden in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von  $2 * 10^{-10}$  mbar durchgeführt. Die Ag(001)-Probe wurde mit Sputtern von  $Ar^+$ -Ionen gesäubert. Zum Ausheilen der Sputterdefekte wurde der Kristall nach jedem Sputterzyklus für 15 min auf 620 K geheizt. Frühere Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop auf dieser Probe zeigten eine für LEED-I(V) geeignete Oberflächenqualität. Die Ausrichtung der Probenormale in Richtung des Elektronenstrahls wurde mit der in Kapitel 3 beschriebenen Methode realisiert.

Als LEED-Optik kam ein 4-Gitter-Erlangen-LEED-System zum Einsatz, wie in Kapitel 3 ausführlich beschrieben. Das Steuergerät wurde über einen PC mit einem selbst implementierten Programm gesteuert, das synchron die Bildaufnahme mit einer wissenschaftlichen Kamera mit 12-Bit-Dynamik durchführte. Komplette Datensätze wurden zwischen 50 eV und 400 eV mit einer Schrittweite von 0,24 eV und Summation über 16 Einzelbilder pro Energiewert aufgenommen. Die Probe konnte mit Flüssigstickstoff gekühlt werden, so dass Datensätze bei Raumtemperatur und 87 K aufgenommen wurden. Zur anschließenden Datenanalyse kam der im Kapitel 3 beschriebene Algorithmus zum Einsatz. Dabei war das Rauschen der I(V)-Kurven des Datensatzes bei 87 K so gering, dass die Anwendung des Smoothing-Spline-Verfahrens nicht notwendig war. Es war weder ein sichtbarer Unterschied festzustellen, noch ein Unterschied im r-Faktor zu den berechneten Kurven. Die I(V)-Kurven des Raumtemperatur-Datensatzes wurden mit dem Smoothing-Spline-Verfahren geglättet [61]. Dabei wurde der Smoothing-Faktor so gewählt, dass keine

künstlichen Artefakte entstanden.

## 4.1 Der Einfluß der Probenverkipfung

Durch experimentelle Grenzen hat man immer eine, wenn auch kleine, Probenverkipfung vor der LEED-Optik. Den Einfluß auf die Intensitätsverläufe der Reflexe findet man in den  $I(V)$ -Kurven wieder. Eine typische Methode bei der Datenanalyse ist es, die  $I(V)$ -Kurven symmetrisch äquivalenter Reflexe zu mitteln. Das Ziel ist, das Rauschen zu reduzieren und eine eventuelle kleine Verkipfung zu korrigieren. Die Annahme dabei ist, dass eine kleine Verkipfung die Intensitätsverläufe der Kurven symmetrisch äquivalenter Reflexe nur in geringen Maße ändert. So kann man mit einer linearen Approximation zwischen den verkippten Intensitäten die Intensität bei senkrechten Einfall annähern. Da die Beugungsgeometrie die größte Symmetrie aufweist ergeben sich verschiedene Streuwege mit identischen Interferenzbedingungen wodurch eine stark modulierte  $I(V)$ -Kurve entsteht. In einer verkippten Geometrie ergeben sich für jeden Streuweg andere Interferenzbedingungen und damit auch unterschiedliche  $I(V)$ -Kurven mit geringerer Modulation. Um herauszufinden, wie groß die Probenverkipfung sein darf, um die Mittelung noch sinnvoll anwenden zu können, wurden die  $I(V)$ -Kurven von  $\text{Ag}(001)$  in Abhängigkeit einer kleinen Verkipfung von  $+1^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $-1^\circ$  untersucht. Während die  $I(V)$ -Kurven im Allgemeinen nur geringfügige Unterschiede zeigten, änderte sich die Charakteristik der Kurve des (22)-Reflexes im Energiebereich zwischen 250 eV und 330 eV stark. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf mit senkrechtem Einfall und jeweils unter einem Winkel von  $+1^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $-1^\circ$ . Die Drehachse lag dabei senkrecht zur Probennormalen. Die oberen und unteren Kurven gehören Reflexen, deren Verbindungslinie senkrecht zur Drehachse liegt. Die Verbindungslinie der Reflexe der mittleren Kurve liegen parallel zur Drehachse. Die Kurven der Reflexe bei senkrechten Einfall zeigen den gleichen Kurvenverlauf, mit Maxima bei gleichen Energien. Bei den Reflexen, die senkrecht zur Drehachse liegen, ist eine starke Änderung zu erkennen, wohingegen die Intensitätsverläufe der Reflexe parallel zur Drehachse sich kaum verändern. Die Symmetrie der Probenrotation spiegelt sich in der Ähnlichkeit der linken oberen zur rechten unteren bzw. rechten oberen zur linken unteren Kurve wieder.

Die Details der Intensitätsstruktur sind nicht minder interessant. Bei normalen Einfall lassen sich zwei Maxima mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 identifizieren, deren Position und Intensität sich bei Verkipfung stark ändern. Diese hohe Empfindlichkeit durch eine Änderung der Streugeometrie deutet auf einen speziellen Fall hin, in dem die Interferenzbedingung der gestreuten Welle zur einfallenden Welle gerade so ist, dass im hochsymmetrischen Fall eine Auslöschung stattfindet. In einem einfachen Modell wäre das der Fall, wenn zwei starke Partialwellen eine Phasenverschiebung von  $\pi$  haben. Die starke Auslöschung durch destruktive Interferenz findet nur bei dem spezifischen Phasenbezug statt, so dass sich eine hohe Empfindlichkeit auf Verkipfung und damit auf Änderungen der Streugeometrie ergibt.

Mittelt man die  $I(V)$ -Kurven für die um  $\pm 1^\circ$  verkippte Probe, so entspricht das Ergebnis nicht dem Verlauf für senkrechten Einfall. Abbildung 4.4 zeigt den theoretisch vorhergesagten Verlauf der  $I(V)$ -Kurve des (22)-Reflexes mit zwei prägnanten Maxima und einem

4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

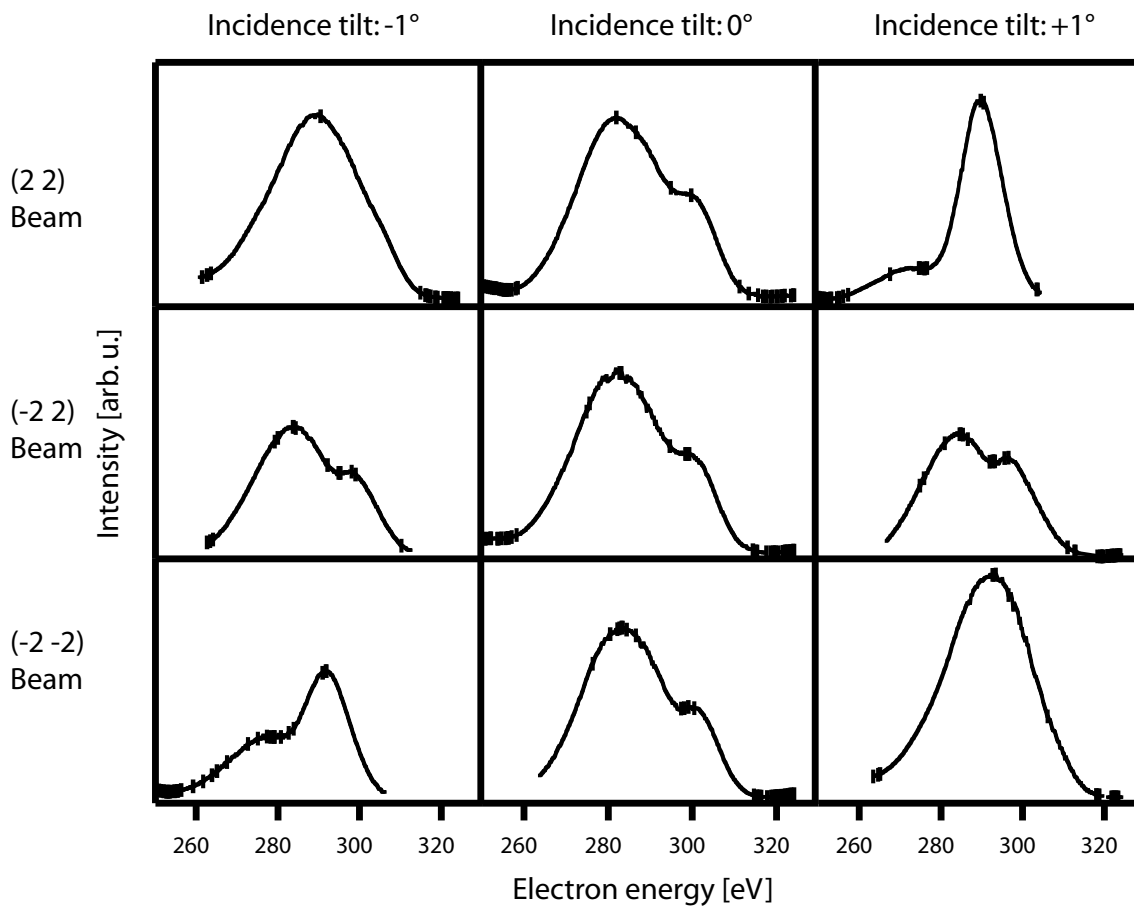


Abbildung 4.3: Einfluss der Probenausrichtung auf die I(V)-Kurven am Beispiel des (2 2)-Reflexes.

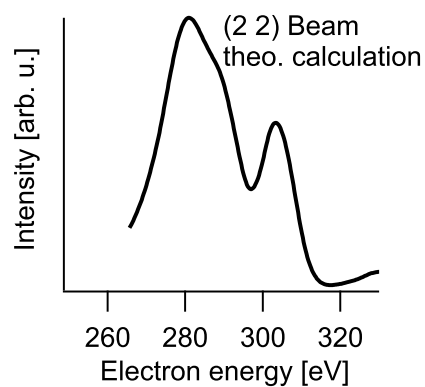


Abbildung 4.4: I(V)-Kurve des (2 2)-Reflexes aus der LEED-I(V)-Rechnung.



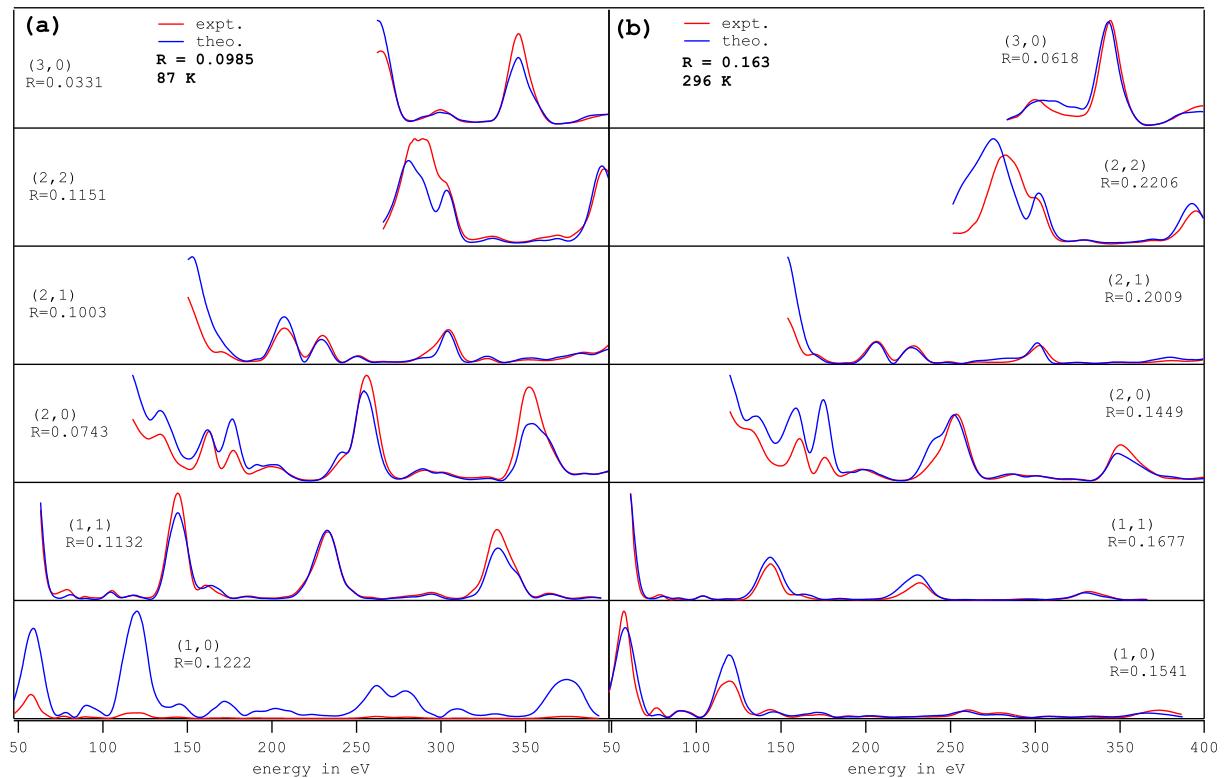


Abbildung 4.5: Experimentelle und theoretische LEED-I(V)-Kurven der Ag(001)-Oberfläche. (a) bei 87 K, (b) bei 296 K. Die Intensität wurde auf dem Elektronenstrahlstrom normiert.

Minimum bei 295 eV. Würde man die experimentelle I(V)-Kurve einer ungünstigen Mittelung als Referenz für eine Simulation nutzen, ergibt sich für diesen Reflex ein markant schlechterer r-Faktor als für die Kurven der anderen Reflexe. Umgekehrt bedeutet das, wenn in der I(V)-Simulation eine Kurve besonders stark von der theoretischen abweicht, nochmals auf eventuelle Artefakte durch eine Probenverkipfung zu prüfen.

## 4.2 Die Mehrfachstreurechnungen

Für die Mehrfachstreu-Rechnungen wurde das für aktuelle Datensatzgrößen überarbeitete *Symmetrized Automated Tensor LEED* Paket SATLEED 4.1 von Barbieri und van Hove [24] verwendet. Die übliche Vorgehensweise zur Strukturbestimmung ist es, ein geeignetes Startmodell vorzugeben, das in weiteren Schritten angepasst und optimiert wird. Dazu werden anhand von bekannten Eigenschaften der Oberfläche wahrscheinliche Testmodelle entwickelt, die sich in den Atompositionen unterscheiden. Die primären Strukturparameter sind die, deren Änderung die theoretische I(V)-Kurve und damit den r-Faktor stark beeinflussen. Das sind insbesondere die Atompositionen, die mehr als 0,5 Å von einem anderen Modell abweichen. Diese starken Verschiebungen werden nicht von der

#### 4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

störungstheoretischen Rechnung erfaßt und erfordern eine jeweilige vollständige Mehrfachstreurechnung. Parameter mit geringeren Einfluss auf die I(V)-Kurven, wie die optimale Debye-Temperatur, werden erst anschließend optimiert. Bei der Optimierung der Parameterwerte in der störungstheoretischen Rechnung, die zu einem kleineren r-Faktor führen, werden numerische Verfahren der n-dimensionalen Optimierung angewendet. Das Ziel ist es, innerhalb von vorgegebenen sinnvollen Grenzen das globale Minimum zu finden. Numerische Optimierungsmethoden, wie simulierte Abkühlung oder Genetische Algorithmen, die globale Minima finden, sind um Größenordnungen rechenaufwendiger als Methoden, die das lokale Minimum finden. Eine aktuelle Implementierung im SATLEED Simulationspaket von Viana et al. mit Genetischen Algorithmen benötigte bei Teststrukturen wie  $Ni(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Sn$  etwa die 20-fache Rechenzeit im Vergleich zum bisherigen Powell-Algorithmus, der sehr effizient das lokale Minimum findet [79]. Die resultierenden r-Faktoren waren vergleichbar. Ein Vorteil der Genetischen Algorithmen ist die einfache Parallelisierbarkeit, was in naher Zukunft den Nachteil des erhöhten Rechenaufwands aufwiegen wird. Solange die Dimensionalität des Parameterraums überschaubar ist und die Abhängigkeiten von den einzelnen Parametern gutartig sind, bietet sich ein Kompromiss an. Dabei wird eine effiziente Optimierungsmethode für lokale Minima verwendet und das Minimum für verschiedene Startmodelle bestimmt [80]. Erscheint eine Struktur physikalisch sinnvoll, kann diese mit sekundären Parametern weiter optimiert werden.

Bei Ag(001) gestaltet sich die Situation einfacher. Es ist bekannt, dass die Relaxation der oberen Lagen klein ist und damit der Variationsbereich der Atompositionen von 0,2 Å der störungstheoretischen Rechnung den Bereich der Relaxation einschließt. Die Ag(001) Oberfläche ist nicht rekonstruiert, womit ein sinnvolles Startmodell der Oberfläche die Volumenstruktur ist. Da die relaxierte Oberfläche nur wenig von der Volumenstruktur abweicht, wurde zur r-Faktor-Minimierung die im SATLEED Paket vorgesehene konjugierte Gradientenmethode verwendet. Insgesamt wurden fünf strukturelle und ein nicht struktureller Parameter optimiert: Die Abstände der obersten drei Lagen, die Debye-Temperatur der obersten zwei Lagen und der Realteil des inneren Potentials. Die für die Simulation benötigten Phasenverschiebungen wurden mit dem *Barbieri-van-Hove Phase Shift Package* bis zu  $L_{max} = 12$  und einer Energie von 400 eV berechnet. Als Modell bei der Berechnung der Streuphasenwerte wurde die Volumenstruktur verwendet. Da die zu erwartende strukturelle Relaxation klein ist, unterscheiden sich die Streuphasenwerte nicht signifikant von denen der optimierten Struktur. Im Startmodell der Ag(001)-LEED-I(V)-Simulation wurde weiterhin die thermische Ausdehnung des Volumengitters berücksichtigt und die entsprechenden Gitterkonstanten für  $T = 296$  K und  $T = 87$  K parallel zur Oberfläche eingesetzt. Die Debye-Temperatur der obersten Lage wurde in der ersten Rechnung mit 144 K für das Referenzmodell abgeschätzt. Für die zweite und dritte Lage wurde die Volumendebyetemperatur von 225 K angenommen. Der Imaginärteil des inneren Potentials, der die Dämpfung bestimmt, wurde auf -4 eV gesetzt.

In der ersten Rechnung wurden die optimierten Lagenabstände und der Realteil des inneren Potentials mit 7,63 eV bestimmt. In einem zweiten Schritt wurden diese vier Werte festgehalten und die Debye Temperatur der obersten Lage optimiert. Das Optimum liegt bei 112 K, was etwas niedriger ist als die zu Beginn angenommenen 144 K.

## 4.3 Die Debye-Temperatur

Unter der Annahme, dass die Atome unabhängig voneinander schwingen, ergibt sich die Abhängigkeit der Intensität vom gestreuten Elektronenstrahl mit

$$I \propto |\langle F \rangle|^2 = I_0 \exp [(\Delta k)^2 \cdot \langle u^2 \rangle], \quad (4.1)$$

wobei  $\Delta k$  der Streuvektor und  $\langle u^2 \rangle$  die mittlere quadratische Auslenkung der Atome ist. Nach der Debye-Theorie kann man die mittlere quadratische Auslenkung der Atome über die Debye-Temperatur  $\theta_D$ , mit  $m$  als Atommasse und  $k_B$  als Boltzmannkonstante beschreiben:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3h^2}{4\pi^2 m k_B} \cdot \frac{T}{\theta_D} \quad (4.2)$$

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zur Intensität, die durch die thermische Bewegung der Atome gedämpft wird:

$$I = I_0 \cdot e^{-\left[ \frac{12h^2}{m k_B} \cdot \left( \frac{\cos\varphi}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{T}{\theta_D} \right]} \quad (4.3)$$

Die Elektronenwellenlänge  $\lambda$  ist über die De-Broglie-Beziehung gegeben

$$\lambda = \frac{h}{m_e \sqrt{\frac{2U q_e}{m_e}}} \quad (4.4)$$

und der Winkel  $\varphi$  der auslaufenden Elektronenwelle über die einfache geometrische Beziehung

$$\varphi = \arcsin \left( \frac{\lambda}{\frac{a_0}{\sqrt{2}}} \right) \quad (4.5)$$

mit  $a_0$  als Gitterkonstante von Ag(001). Die Beziehung 4.3 zwischen Debye-Temperatur und Intensität setzt absolute Intensitäten voraus, wohingegen sich mit dem LEED-System nur relative Intensitäten messen lassen. Jedoch lässt sich mit relativen Intensitäten bei zwei verschiedenen Temperaturen die absolute Intensität in Formel 4.3 durch ein Verhältnis der Intensitäten ersetzen. Es ergibt sich aus Formel 4.3 für die Debye-Temperatur  $\theta_D$  aus zwei I(V)-Kurven mit relativen Intensitäten bei unterschiedlichen Temperaturen  $T$ :

$$\theta_D = \sqrt{\frac{(T_{LT} - T_{RT}) \cdot \left( \frac{\cos\varphi}{\lambda} \right)^2}{\left( \frac{m_{Ag} k_B}{12h^2} \right) \cdot \ln \left( \frac{I_{LT}(U)}{I_{RT}(U)} \right)}} \quad (4.6)$$

Dazu wurden LEED-I(V)-Datensätze bei 87 K und 296 K aufgenommen, deren relative Intensitäten zuvor zueinander kalibriert wurden. Mit den I(V)-Kurven der (10)-, (11)- und (20)-Reflexe wurden die Debye-Temperaturen in Abhängigkeit von der Energie von 50 eV bis 400 eV bestimmt. In Abbildung 4.6 sind die resultierenden Debye-Temperaturen in Abhängigkeit von der Energie für die Auswahl von Reflexen dargestellt. Durch die Mehrfachstreuung sind die Kurven stark strukturiert, jedoch ist ein genereller Trend zu

#### 4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

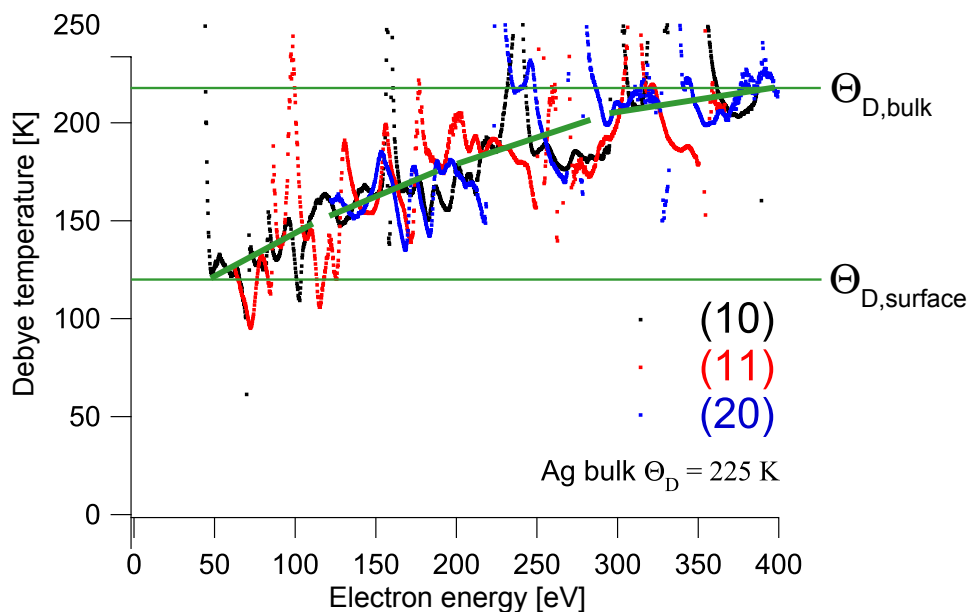


Abbildung 4.6: Kinematische Berechnung der Debye-Temperaturen in Abhängigkeit von der Energie für die (10)-, (11)- und (20)-Reflexe.

niedrigeren Debye-Temperaturen für kleinere Energien vorhanden. Im Debye-Modell ist die Debye-Temperatur eine Konstante, die über die größtmögliche Schwingungsfrequenz der Atome definiert wird. Damit gibt es in diesem Modell keine Abhängigkeit von der Elektronenenergie, so dass der Trend zu einer niedrigeren Debye-Temperatur bei kleinen Energien andere Ursachen haben muss. Die Elektronenenergie bestimmt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper [14]. Die höchste Oberflächenempfindlichkeit ist bei 50 eV. Das Signal des Ag(001)-Volumens steigt mit höherer Elektronenenergie an, bei der die Kurven in Abbildung 4.6 sich alle  $\approx 225\text{K}$ , also dem Wert der Debye-Temperatur im Volumen von Ag(001) nähern. Der Wert von  $\approx 115\text{K}$  bei 50 eV als effektive Debye-Temperatur korrespondiert sehr gut mit der ersten Optimierung für die oberste Lage in der LEED-Simulation.

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, dass die Atomschwingung in den obersten Atomlagen an der Oberfläche anisotrop ist. Somit ist die effektive Debye-Temperatur senkrecht zur Oberfläche niedriger, als die parallel zur Oberfläche. Morabito et al. gibt als effektive Debye-Temperatur von Ag(001) senkrecht zur Oberfläche 100 K an [81]. Dies ist 12 K niedriger als die optimierte isotrope Debye-Temperatur der LEED Simulation. Die aus der kinematischen Rechnung erhaltenen effektiven Debye-Temperaturen sind etwas höher als die effektive senkrechte Debye-Temperatur, da aufgrund der Mehrfachstreuung und der Beugungsordnung sowohl senkrechte als auch parallele Schwingungsanteile einen Einfluss haben. Aber auch in der LEED-Simulation sind die optimierten Debye-Temperaturen größer, da die thermische Schwingung der Atome als isotrop angenommen wird. Eine aussagekräftige Trennung der senkrechten und parallelen Komponenten der Debye-Temperatur ist mit dem verwendeten kinematischen Ansatz durch den Einfluss der Mehrfachstreuung nicht möglich. Es gibt jedoch theoretische Ansätze, die anisotrope

Tabelle 4.2: Optimierte Debye-Temperaturen der obersten Ag(001)-Lagen

Layer	Morabito et al. [81]	kinematic approx.	LEED calc. expt. T=87 K	LEED calc. expt. T=87 K	LEED calc. expt. T=296 K
1	100 K $\theta_{D\perp}$	115 K	<b>112 K</b>	<b>137 K</b>	<b>137 K</b>
2	-	-	225 K	<b>195 K</b>	<b>185 K</b>
3	-	-	225 K	225 K	225 K
bulk	225 K	225 K	225 K	225 K	225 K

LEED calculation: optimized values are denoted bold

Schwingungen im Rahmen der Mehrfachstreu-Tensor-LEED-Rechnung einzubinden [82]. Der Unterschied in der LEED-Simulation zwischen der optimierten Debye-Temperatur von 112 K für die oberste Lage von Ag(001) und fest gesetzten 225 K für die anderen Lagen, wirft die Frage auf, ob die zweite Lage auch eine signifikante Abweichung von der Debye-Temperatur des Volumens hat. Dazu wurden die Debye-Temperaturen der obersten und zweiten Lage variiert und der optimierte r-Faktor der LEED-Simulation aufgetragen. Für die Experimenttemperatur von 87 K und 296 K ergeben sich die Diagramme in Abbildung 4.7. Da die Debye-Temperatur ein Strukturparameter zweiter Ordnung ist, sind die Minima vergleichsweise flach. Kleine Variationen lassen sich über eine Parabel beschreiben. Deshalb wurde über die Debye-Temperaturkarten ein Konturdiagramm eines zweidimensionalen Polynomfits zweiter Ordnung gelegt. Bei der Experimenttemperatur von 87 K liegt das Minimum der Debye-Temperatur der obersten Lage bei 137 K und der zweiten Lage bei 195 K. Bei 296 K Experimenttemperatur ergibt sich auch 137 K als Debye-Temperatur der obersten Lage und 185 K für die zweite Lage. Die Differenz von 10 K für die Debye-Temperatur der zweiten Lage zwischen den beiden Experimenten ist bei der flachen Krümmung der r-Faktor Hyperfläche im Rahmen des Fehlers.

Tabelle 4.2 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse zur Bestimmung der Debye-Temperatur. Wird die zweite Lage in die Optimierung aufgenommen, so steigt die Debye-Temperatur der obersten Lage von 112 K um 25 K auf 137 K. Die Differenz zwischen der von Morabito et al. bestimmten  $\theta_{D\perp} = 100$  K zu dem Ergebnis von 112 K aus LEED-Simulation in der nur die oberste Lage einbezogen wird, ist nur halb so groß. Das bedeutet, dass die Einbeziehung der zweiten Lage in die Optimierung wesentlich wichtiger ist als ein anisotroper Ansatz.

Wenn man als parallele Komponenten der Debye-Temperatur 225 K annimmt, dann könnte man in einer einfachen Abschätzung die X,Y und Z Komponenten gleich wichten und damit die isotrope Debye-Temperatur durch Mittelung der Einzelkomponenten bestimmen. Mit 137 K als isotrope Temperatur würde sich so für  $\theta_{D\perp}$ :  $3 \cdot 137 K - 2 \cdot 225 K = -39 K$  ergeben. Das Ergebnis ist offensichtlich physikalisch nicht sinnvoll und viel zu klein. In der LEED-Simulation wird die Debye-Temperatur über die Anpassung der Streuphasen prinzipiell isotrop eingesetzt, jedoch geht aufgrund der Richtungen der Streuwege, deren Interferenz zur Intensität beitragen, ihre Wirkung nicht isotrop ein. Indem man mit dem LEED-System in der Normalenrichtung der Oberfläche einstrahlt, gibt man Vorwärts- und Rückwärtsstreuprozessen eine Präferenz. Weiterhin trifft man mit dem Raumwinkel-

4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

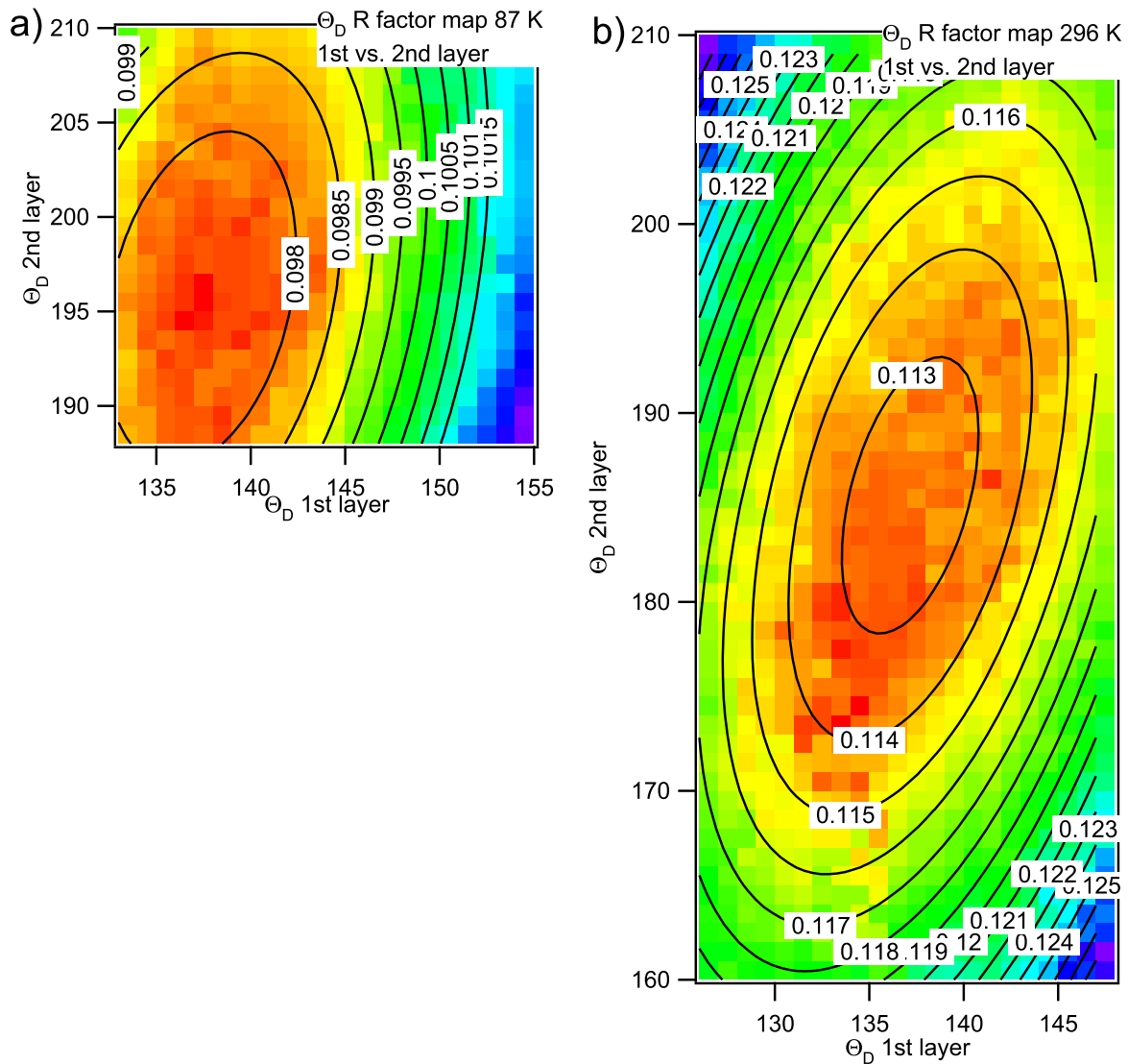


Abbildung 4.7: r-Faktor Karte der Variation der Debye-Temperaturen der obersten und zweiten Atomlage. Überlagert ist das Konturdiagramm eines zweidimensionalen Polynomfits zweiter Ordnung. a) für 87 K und b) für 296 K.

bereich des LEED-Schirms eine Auswahl von Streureflexen, deren Elektronen im Mittel Streupfade durchlaufen haben mit einer starken Komponente in Normalenrichtung. Daher wird die optimierte Debye-Temperatur aus der LEED-Simulation durch einen starken Anteil der senkrechten Komponente dominiert.

## 4.4 Die Strukturoptimierung

Nach der Optimierung dieser Parameter zweiter Ordnung wurde ein weiterer Simulationslauf durchgeführt, in dem die Parameter erster und zweiter Ordnung gleichzeitig optimiert wurden. Dabei wurde im störungstheoretischen LEED-Programm ein konjugiertes Gradientenverfahren verwendet. Tabelle 4.3 zeigt die endgültigen Ergebnisse der

Tabelle 4.3: Ergebnisse der LEED-I(V)-Struktursimulation der Ag(001)-Oberfläche

I(V)-curve shift in r-factor calculation*	0%	5%
experimental temperature 87 K		
interlayer distance	relaxation relative to 87 K bulk lattice constant	
$d_{12}$	$-1.41\% \pm 0.15\%$	$-1.47\% \pm 0.19\%$
$d_{23}$	$+0.41\% \pm 0.11\%$	$+0.38\% \pm 0.12\%$
$d_{34}$	$-0.14\% \pm 0.18\%$	$-0.09\% \pm 0.18\%$
experimental temperature 296 K		
interlayer distance	relaxation relative to 296 K bulk lattice constant	
$d_{12}$	$-2.05\% \pm 0.37\%$	$-2.00\% \pm 0.34\%$
$d_{23}$	$+1.52\% \pm 0.19\%$	$+1.22\% \pm 0.26\%$
$d_{34}$	$0.00\% \pm 0.19\%$	$-0.06\% \pm 0.31\%$
	1st layer	2nd layer
debye temperature	137 K	195 K

\* the shift influences the I(V)-curve feature weighting in the r-factor calculation, for details see text

Strukturoptimierung der Ag(001)-Oberfläche für 87 K und 296 K. Es wurden jeweils die Lagenabstände  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{34}$  und die Debye-Temperaturen der obersten beiden Lagen bestimmt. Die Abweichungen von Null sind erstmals für die erste und zweite atomare Lage signifikant. Das allgemeine Verhalten, dass der Lagenabstand  $d_{12}$  kontrahiert und  $d_{23}$  expandiert, entspricht dem erwarteten Verhalten einer abklingenden Relaxation mit oszillatorischen Verhalten für eine dicht gepackte Metalloberfläche. Bei tiefen Temperaturen ist die Relaxation der Oberfläche mit -1,4 % geringer als bei Raumtemperatur mit -2,0

%. Das gilt in gleicher Weise für die Expansion des Lagenabstands  $d_{23}$ . Für den Abstand der  $d_{34}$  deuten die experimentellen Ergebnisse bei 87 K eine sehr kleine Kontraktion von etwa -0,14 % (0,0028 Å) an, die jedoch nicht signifikant nachgewiesen werden konnte. Das experimentelle Ergebniss des obersten Lagenabstands liegt im Bereich der aktuelleren DFT-Rechnungen. So geben Hanuschkin et al. eine Relaxation von -1,2 % an und Rechnungen von Gajdos et al. ergeben -1,5 % [74, 72]. Dagegen ist der Abstand  $d_{23}$  etwas geringer als mit 0,9 % [74] bzw. 0,8 % [72] vorausgesagt.

Die Unterschiede in der Relaxation zwischen 87 K und 296 K ergeben sich mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Anharmonizität des Potentials, in denen die Oberflächenatome schwingen. Bei tiefen Temperaturen schwingen die Atome näher am Minimum des Potentials, während bei Raumtemperatur sich die zeitlich gemittelte Position durch die asymmetrische Form des Potentials verschiebt.

Der Fehler der Ergebnisse aus den LEED-Simulationen wurde wie in Kapitel 2.3 beschrieben bestimmt. Ein wichtiger Punkt ist dabei die Krümmung der Parabel des r-Faktors im Minimum, die man in erster Näherung bei der Variation eines Parameters erhält. Mit der Krümmung wird eine Aussage darüber getroffen, wie scharf das Minimum in Abhängigkeit von dem spezifischen Parameter ist und damit auch wie groß der Fehler ist. Zur Berechnung des r-Faktors wird die Y-Funktion nach Pendry verwendet [26]. Die Y-Funktion ist eine Hilfsfunktion bei der r-Faktor Berechnung, mit der die experimentelle und theoretische I(V)-Kurve verglichen wird. Dabei werden lorentzförmige Maxima und Minima der I(V)-Kurve zwischen Null und der Maximalintensität gewichtet. Bei der bisherigen Ermittlung von I(V)-Kurven waren häufig die Minima aufgrund der geringen Intensität stärker verrauscht. Zur Verbesserung der numerischen Stabilität wurde daher im Tensor-LEED-Simulationspaket vor der Berechnung der Y-Funktion die I(V)-Kurve um 5 % der Maximalintensität zu größeren Intensitäten verschoben. Damit verringerte sich die Wichtung der experimentellen I(V)-Kurven Merkmale bei geringen Intensitäten bei der Bestimmung des r-Faktors. Daher sind in Tabelle 4.3 die Ergebnisse für eine 5 % Verschiebung und ohne Verschiebung der I(V)-Kurve angegeben. Die geringeren Fehlerbalken der Simulationsergebnisse ohne künstliche I(V)-Kurven Verschiebung untermauern, dass die experimentellen Daten von einer Qualität sind, die die Anwendung der Näherung nicht mehr rechtfertigen.

## 4.5 Die Parameterkorrelation

Zur Bestimmung von Korrelationen zwischen den Lagenabständen wurden vollständige Mehrfachstreurechnungen durchgeführt, bei denen jeweils zwei Lagenabstände variiert wurden. Für die Variation wurde ein Gitter von 100 x 100 Punkten um den optimalen Abstand benutzt. Die geringe Relaxation der Ag(001)-Oberfläche ermöglichte es für alle Variationen gleich große Bereich mit identischer Schrittweite zu nutzen, wodurch sich Positionsunterschiede im zweidimensionalen Diagramm direkt vergleichen lassen. Die sekundären Parameter, wie die Debye-Temperatur und der Realteil des inneren Potentials wurden festgehalten. Abbildung 4.8 zeigt die r-Faktor-Karten der Lagenabstandsvariationen. Um die Form des Verlaufs zu verdeutlichen, wurden zusätzlich Konturlini-



en eines zweidimensionalen Polynomfits zweiter Ordnung darübergerlegt. Die zugehörigen Positionen der Volumengitterkonstante und die Position der relaxierten Lagenabstände mit Fehlerbalken sind eingezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass die zugrunde liegenden Simulationen nicht direkt vergleichbar sind. Die relaxierten Lagenabstände wurden mit einer störungstheoretischen Tensor-LEED-Rechnung mit einer Referenzstruktur als Ausgangsmodell bestimmt. Jeder Punkt der r-Faktor Karte hingegen ist das Ergebnis einer vollständigen Tensor-LEED-Rechnung einer eigenen Referenzstruktur ohne weitere störungstheoretische Parameteroptimierung. Dadurch ergeben sich die leichten Abweichungen, die in den r-Faktor-Karten für 296 K sichtbar sind.

Die r-Faktor-Karten zeigen, dass für jeden Lagenabstand genau ein globales Minimum existiert. Betrachtet man die Form der Minima, so gibt es zwischen den Abständen der obersten beiden Ag(001)-Lagen  $d_{12}$  und  $d_{23}$  eine Antikorrelation. Zwischen den Abständen der zwei tieferen Lagen  $d_{23}$  und  $d_{34}$  ist auch eine Antikorrelation zu sehen, die jedoch schwächer ausgeprägt ist als die direkt an der Oberfläche. In den jeweils untersten Karten, die die Beziehung zwischen dem Abstand der obersten beiden Lagen und  $d_{34}$  darstellen, hat das Minimum eine Kreisform und somit ist keine Korrelation zwischen den Parametern vorhanden.

Die Beziehung zwischen den obersten beiden Lagenabständen ist besonders interessant. Betrachtet man die Bestimmung der Fehlerbalken bei der Variation eines Parameters, so geht dabei der Wert des minimalen r-Faktors, die Anzahl der charakteristischen Merkmale der I(V)-Kurve und die Krümmung einer Parabel im Minimum ein. Das Vertrauensintervall des r-Faktors ist

$$RR = \frac{1}{k_r} R_{min} \frac{1}{\sqrt{\frac{N}{8}}} \quad (4.7)$$

mit  $k_r$  als Parabelkrümmung,  $R_{min}$  als Wert des r-Faktors im Minimum und N als die Anzahl der Merkmale der I(V)-Kurve bestimmt. Diese drei Größen sind bei der Variation eines einzelnen Parameters genau festgelegt. Überträgt man dies auf eine zweidimensionale r-Faktor-Karte, so ist zwar die Position von  $R_{min}$  festgelegt, jedoch ist die Richtung, in der man die Parabel durch das Minimum legt frei wählbar. Auf der r-Faktor-Karte läßt sich die Form des Minimums entsprechend der Äquipotentialkontur erkennen, die direkt mit der Krümmung im Minimum zusammenhängt. In dem Diagramm mit der Beziehung zwischen den zwei obersten Lagenabständen ist die Form eine Ellipse, deren grosse Halbachse um etwa 45 Grad gedreht ist. Diese diagonale Richtung entlang der grossen Halbachse der Ellipse in der r-Faktor-Karte entspricht einer Geraden, die durch den Summenabstand  $d_{12} + d_{23} = d_{13}$  beschrieben wird. Die Richtung der kleinen Halbachse entspricht einer Geraden, die durch die Differenz des Abstands  $d_{23}$  minus  $d_{12}$  beschrieben wird. Abbildung 4.9 stellt den Abstand der ersten zur dritten Lage im Abhängigkeit zur relativen Position der zweiten Atomlage bei 87 K dar. Die Halbachsen der elliptischen Form des Minimums liegen nun fast genau parallel zu den Achsen des Diagramms. Das Verhältnis der Halbachsen ist dabei 2,3 : 1. Setzt man dies in die Formel zur Berechnung der Krümmung im Minimum ein, so ergibt sich ein Verhältnis der RR-Werte in den Achsenrichtungen von 5,3 : 1. Das bedeutet, dass die Simulation wesentlich empfindlicher auf den Abstand der ersten zur dritten Atomlage ist, als auf die Position der zweiten. Gleichzeitig ist damit der Fehler des Abstands zwischen erster und dritter Lage geringer,

4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

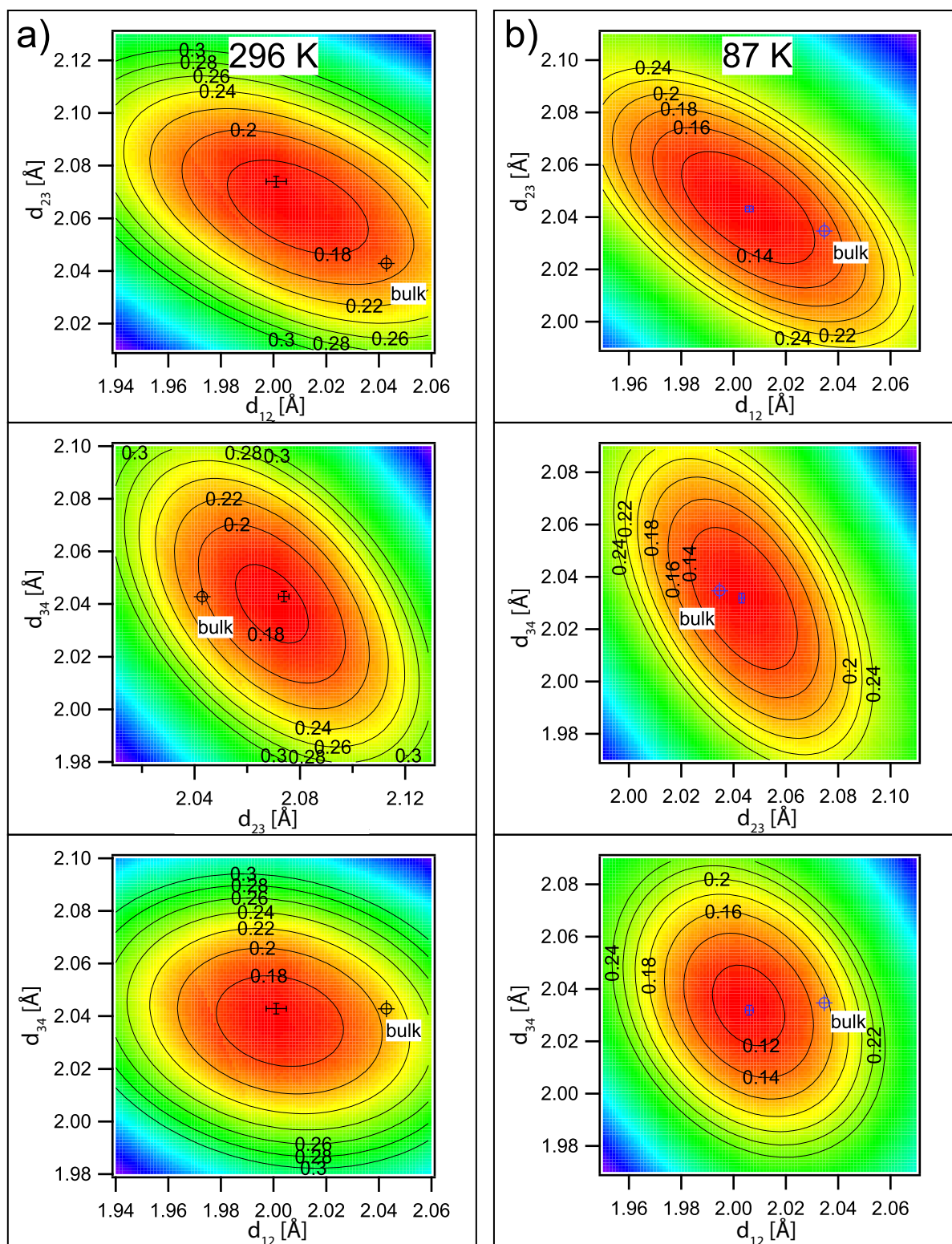


Abbildung 4.8: r-Faktor-Karten der Variation der Abstände von jeweils zwei, der obersten drei Atomlagen. Darübergelegt ist das Konturdiagramm eines zweidimensionalen Polynomfits zweiter Ordnung. Für jede Variation wurden auf einem Gitter von 100 x 100 Punkten r-Faktoren mit vollständiger Mehrfachstreurechnung simuliert. Die Volumenabstände und relaxierten Abstände mit Fehlerbalken sind eingezeichnet. a) für 296 K und b) für 87 K.

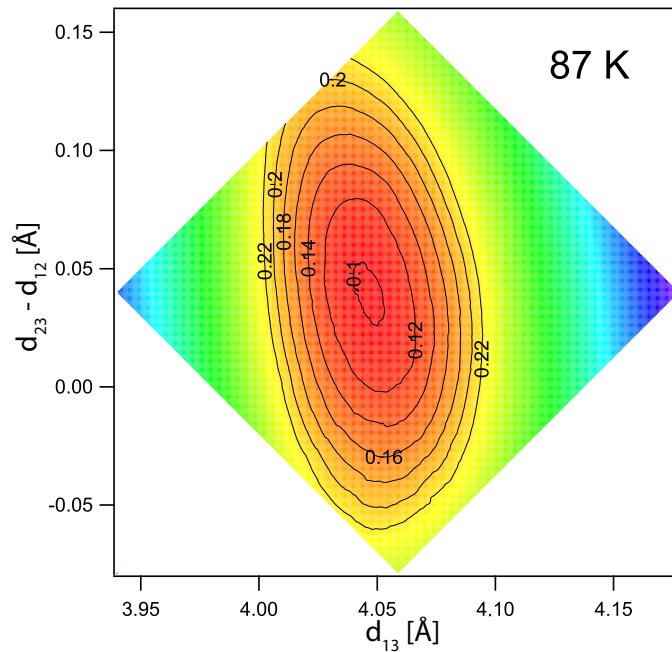


Abbildung 4.9: r-Faktor-Karte der Abhängigkeit des Abstands zwischen erster und dritter Atomlage in Bezug zur relativen Position der zweiten Atomlage bei 87 K.

als der fortgepflanzte Fehler von erster zu zweiter und zweiter zu dritter Lage. Das lässt sich einfach an der ursprünglichen r-Faktor-Karte aus Abbildung 4.8 verdeutlichen. Der Fehler bestimmt sich dort aus der Krümmung der Schnittparabeln durch das Minimum in der Richtung der Achsen des Diagramms. Diese Richtungen, die der Abhängigkeit vom Abstand der ersten zur zweiten bzw. zweiten zur dritten Lage entsprechen, liegen jedoch nicht entlang der kleinen Halbachse der Ellipse. So ergibt sich schon für eine Parabel in Richtung der Achsen des Diagramms eine geringere Krümmung als entlang der kleinen Halbachse. Berechnet man unter Berücksichtigung der Korrelation aus Abbildung 4.9 den Fehler für  $d_{13}$  bei 87 K so ergibt sich eine Relaxation von  $\Delta d_{13} = -1,00\% \pm 0,12\%$ . Der Fehler ist kleiner als der der Relaxation der obersten Lage aus Tabelle 4.3.

Die Ursache findet man in der Geometrie des Ag(001)-Gitters und dem Verhalten des Streuprozesses. Ag(001) als fcc-Kristall kann man wie zwei Untergitter mit kubischer Geometrie betrachten, die um eine halbe Raumdiagonale verschoben ineinandergesetzt sind. Wenn man von einem Atom an der Oberfläche ausgeht, ist in Vorwärtsstreurichtung das nächste Atom in der dritten Lage. Da die Vorwärtsstreuung über andere Streuwege dominiert, beeinflussen die interferierenden Partialwellen in dieser Richtung die Intensitäten der  $I(V)$ -Kurve stark. Damit steht der Aufbau des Kristallgitters in direkten Zusammenhang mit den erzielbaren Genauigkeiten zwischen den Strukturparametern aus der Simulation.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die hier experimentell bestimmten Relaxationen der Ag(001)-Oberfläche mit -1,4 % für 87 K für den obersten Lagenabstand aktuelle DFT-Rechnungen von Hanuschkin et al. (-1,2 %) und Gajdos et al. (-1,5 %) bestätigen

#### 4 LEED-I(V)-Strukturanalyse von Ag(001)

[74, 72]. Jedoch sind die theoretisch vorausgesagten Relaxationen für den Lagenabstand  $d_{23}$  noch etwa doppelt so groß, wie der hier bestimmte Wert von 0,4 %. Für 296 K wurde eine stärkere Relaxation von 2,0 % für  $d_{12}$  ermittelt, was an der oberen Grenze des von Stierle et al. mit XRD bestimmten Bereichs von  $-1,6 \pm 0,4$  % liegt [8]. Damit liegt die bisher genaueste experimentelle Strukturbestimmung der Ag(001)-Oberfläche vor.

## 5 Sauerstoffadsorption auf Ag(001)

Silber spielt bei der Herstellung von Ethenoxid aus Ethen und von Methanal aus Methanol eine bedeutende Rolle als Katalysator [83]. Aus diesem Grund ist die Wechselwirkung von Silber mit Sauerstoff von großem Interesse. Erste Untersuchungen des Ag(001)-O-Systems wurden von Engelhardt et al. mit LEED bei einer Temperatur zwischen 300 K und 500 K und nach einem O<sub>2</sub>-Angebot von 1500 Langmuir vorgenommen. Sie ergaben aber nur, dass die Reflexe der Ag(001)-(1×1)-Struktur etwas diffuser wurden [84]. Untersuchungen in den letzten Jahren zeigten jedoch, dass sich abhängig von Druck und Temperatur verschiedene geordnete Oberflächenstrukturen ausbilden. Einen aktuellen Überblick geben Costina et al. [85]. Demnach adsorbiert O<sub>2</sub> bei Temperaturen < 120 K molekularer in den vierfach koordinierten Muldenplätzen der Ag(001)-Oberfläche. Ab einer Temperatur von 130 K dissoziieren die O<sub>2</sub>-Moleküle an der Oberfläche [86, 87]. Costina et al. konnten mit dem STM zeigen, dass sich bei einem O<sub>2</sub>-Angebot von 6000 Langmuir die O-Atome irregular auf der Oberfläche verteilen. Dabei betrug die effektive Bedeckung trotz des hohen O<sub>2</sub>-Angebots nur 4,5%, was sich auf den niedrigen dissoziativen Haftfaktor von O<sub>2</sub> auf Ag(001) von 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-6</sup> zurückführen lässt. Bei 180 K konnten Fang et al. eine c(2×2)-Rekonstruktion auf Ag(001)-O nachweisen, die mit HREELS untersucht wurde [88]. Bei 190 K konnten Rocca et al. die c(2×2)-Rekonstruktion mit LEED reproduzieren und mit XPS untersuchen. Als Struktur wurde eine (2√2 × √2)R45°-Anordnung vorgeschlagen, die sich aus einer gleichzeitigen Rekonstruktion des Ag(001)-Substrats mit fehlenden Atomreihen entlang der (100)-Richtung ergeben soll, auf der O in c(2×2)-Anordnung in den dreifach koordinierten Muldenplätzen an den Rändern der fehlenden Atomreihen sitzt. Abbildung 5.1 zeigt das Modell dieser Struktur. Die zur (2√2 × √2)R45°-Rekonstruktion gehörigen (1/4 1/4)-LEED-Reflexe waren jedoch nicht zu beobachten [89, 90]. Beim Heizen über 300 K wurde die c(2×2)-Rekonstruktion aufgehoben und im LEED-Experiment erschienen die Reflexe einer p(1×1)-Struktur. LEED- und STM-Untersuchungen, die von Costina et al. bei höheren Sauerstoffdrücken von 10 mbar bei 300 K durchgeführt wurden, zeigten für 10<sup>10</sup> Langmuir eine p(1×1)-Struktur mit kleinen, ca. 3 × 3 nm<sup>2</sup> großen Inseln einer p(2×2)-Struktur [85]. Bei 470 K war eine c(4×6)-Rekonstruktion zu beobachten. Stierle et al. untersuchten den für die industrielle Anwendung interessanten Hochdruckbereich mit Oberflächenröntgenbeugung (SXR) genauer. Sie konnten bei 1 bar und 400 K ebenfalls die schon von Rocca et al. beobachtete c(2×2)-Überstruktur nachweisen. Dabei wurde eine relative Ag-Dichte von 0,75 in der obersten Ag-Lage gefunden, die einer lokalen (2√2 × √2)R45°-Fehlreihen-Rekonstruktion des Ag(001)-Substrats zugeordnet wird. Allerdings konnten auch Stierle et al. keine (1/4 1/4)-Reflexe der (2√2 × √2)R45°-Rekonstruktion beobachten, was wie bei Rocca et al. als nicht vorhandene langreichweitige Ordnung der Fehlreihen-Rekonstruktion interpretiert wird. In Abbildung 5.2 sind die gefundenen Ag(001)-O-Phasen in Abhängigkeit von Druck und chemischem O<sub>2</sub>-Potential

## 5 Sauerstoffadsorption auf Ag(001)

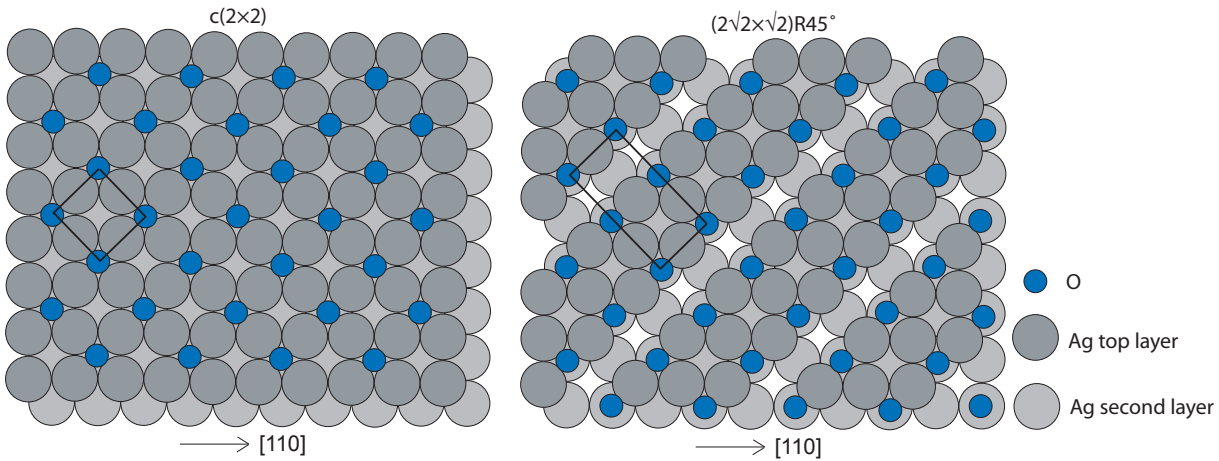


Abbildung 5.1: Strukturmodell der  $c(2 \times 2)$ -Struktur und der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion von Ag(001)-O. Die jeweiligen Einheitszellen sind eingezeichnet.

(a) und von Druck und Temperatur im hohen Druckbereich (b) dargestellt [85, 8]. Die Experimente sind inzwischen mit DFT-Rechnungen begleitet, die die spezifischen Oberflächenenergien für verschiedene Phasen berechnen [71]. Die Linien im Phasendiagramm trennen die Bereiche der stabilen Strukturen.

Diskussionswürdig scheint aber immer noch die Interpretation der  $c(2 \times 2)$ -Struktur, die bei der katalytischen Anwendung des O-Ag-Systems eine wichtige Rolle spielen könnte. Folgt man dem Phasendiagramm für O auf Ag(001), so sollte die  $c(2 \times 2)$ -Struktur, die Stierle et al. bei Temperaturen von 440 K und hohen Drücken von 1 bar beobachtet haben, eigentlich die gleiche sein, die sich bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken in einer UHV-Kammer einstellt.

Der Vorschlag einer einhergehenden  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion des Ag(001)-Substrats von Rocca et al. wurde ursprünglich damit begründet, dass O auf Cu ebenfalls eine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion induziert. Da anzunehmen ist, dass sich Ag und Cu ähnlich verhalten, liegen sie doch direkt übereinander in Gruppe 11 des Periodensystems, lässt sich in der Tat davon ausgehen, dass sich auch vergleichbare O-induzierte Rekonstruktionen einstellen können. So existiert auf Cu zum einen die bereits diskutierte  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur mit  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ -LEED-Reflexen bei hoher  $O_2$ -Exposition, zum anderen eine einfache  $c(2 \times 2)$ -Struktur bei niedriger  $O_2$ -Exposition (300 Langmuir bei RT) ohne  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ -LEED-Reflexe, bei der keine Fehlreihen des Substrats vorliegen (siehe Strukturmodell Abb. 5.1). In den Untersuchungen von Rocca et al. zu O auf Ag(001) wurden, anhand der chemischen Verschiebung der O-1s-Linie in XPS, zwei bevorzugte O-Spezies identifiziert. So finden Rocca et al. über der  $O_2$ -Dissoziationstemperatur auf Ag(001) von 130 K bis zu einer Temperatur von 300 K eine O-Spezies mit einem Maximum der O-1s-Linie bei 530,3 eV. Über 300 K ändert sich die Umgebung des O-Atoms, so dass das Maximum der O 1s-Linie bei 528,3 eV liegt. Diese zwei Spezies werden mit O530 bzw. O528 beschrieben. Weiterhin wird nur für die O530-Spezies eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur mit LEED beobachtet. Wenn man im Falle des Ag(001)-Systems weiterhin von einem

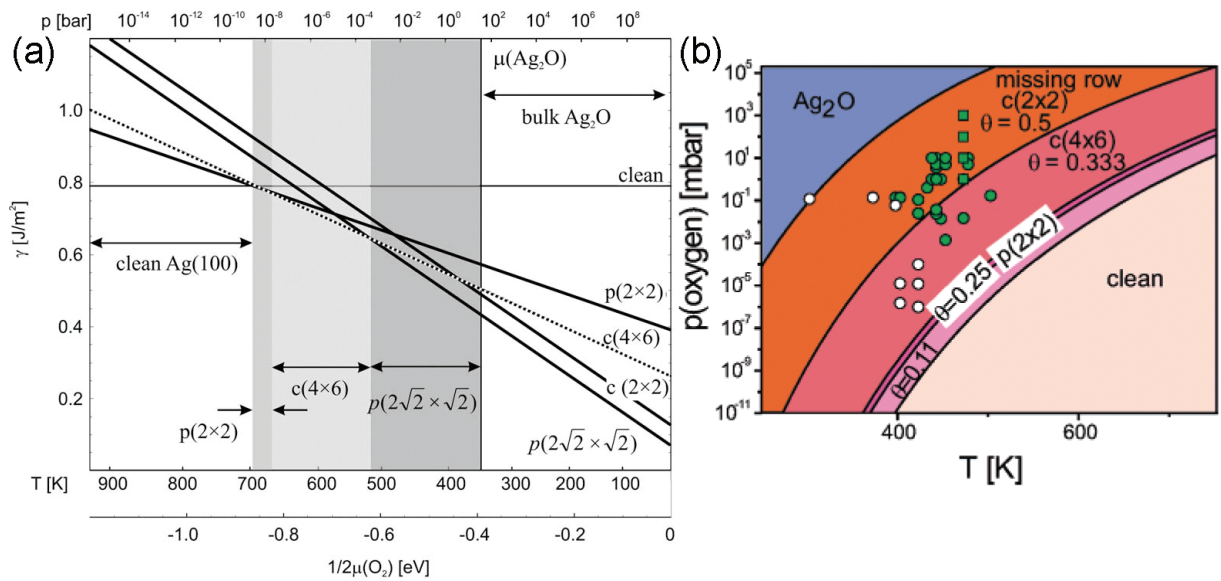


Abbildung 5.2: Phasendiagramme von Ag(001)-O-Überstrukturen. (a)  $\gamma$  ist die allgemeine Oberflächenenergie,  $p$  auf der oberen Achse bezieht sich auf  $T = 470$  K und  $T$  auf der unteren Achse auf  $p = 10$  mbar [85]. (b) Ag(001)-O-Phasen bei höheren Temperaturen und  $\text{O}_2$ -Druck. Die Punkte geben die Bedingungen wieder, bei denen SXR-Untersuchungen durchgeführt wurden [8].

ähnlichen Verhalten wie bei Cu(001) ausgeht, so würde man konsequenterweise für niedrige  $\text{O}_2$ -Exposition und Temperatur im Gegensatz zu Rocca et al. mithin eher eine  $c(2\times 2)$ -Struktur statt einer  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur bei Ag(001)-O erwarten. Dies würde auch mit der im Vergleich zu Cu deutlich geringeren O-Ag-Wechselwirkung ( $\text{O}_2$ -Haftfaktor für dissoziative Adsorption auf Ag um Faktor  $10^4$  kleiner als bei Cu) in Einklang stehen. Ob es dann bei hohen  $\text{O}_2$ -Drücken und Temperaturen tatsächlich einen Übergang zur vorgeschlagenen lokal geordneten  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Fehlreihen-Rekonstruktion wie bei Cu(001) kommt, ist nicht geklärt. Theoretische Rechnungen mit DFT (LDA) ergeben, dass die un-rekonstruierte  $c(2\times 2)$ -Oberfläche nur eine 10,5 % größere Oberflächenenergie hat wie eine O-stabilisierte  $(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion [72]. Damit können schon geringe Abweichungen vom Gleichgewicht wie sie häufig bei experimentellen Untersuchungen auftreten dazu führen, dass eine der beiden Rekonstruktionen bevorzugt wird. Weitere Rechnungen zu den Atompositionen der Fehlreihen-Rekonstruktion stehen teilweise im Widerspruch zu experimentellen Daten. So finden Cipriani et al. keine laterale Relaxation der O-Atome in Richtung Graben, während experimentelle Ergebnisse von Rocca et al. zur O530-Spezies auf eine Verschiebung von  $+0,36$  Å hindeuten [89, 71].

Die Aufklärung der tatsächlichen Ag(001)-O- $c(2\times 2)$ -Struktur, die sowohl bei hohen wie auch bei niedrigen Drücken beobachtet wird, bleibt damit völlig offen. Die Lösung dieses Problems ist aber von besonderer Wichtigkeit. Denn es geht immerhin darum, aufzuklären, ob es möglich ist, mit den etablierten UHV-Oberflächenmethoden eine industriell relevante Hochdruckstruktur in einer Art Brücke über das 'pressure gap' analytisch zugänglich zu machen.

Von diesem Problem motiviert wurde in der Arbeitsgruppe das Tieftemperaturverhalten von O auf Ag(001) mit UHV-Analysemethoden erneut untersucht. In einem ersten Schritt wurden aufwendige LEED-Untersuchungen vorgenommen [91]. Dabei wurde bei 155 K und 2700 Langmuir O<sub>2</sub>-Exposition, wie erwartet, die c(2×2)-Struktur gefunden. Erneut waren keine  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Reflexe auffindbar. Selbst mit einer detaillierten Profilanalyse der  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ -Reflexpositionen mit Daten hoher Empfindlichkeit bei verschiedenen Energien konnten keine signifikanten Intensitäten über dem Sekundärelektronenuntergrund festgestellt werden. Wenn unter diesen Bedingungen dennoch eine zusätzliche  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion des Ag-Substrats vorliegen sollte, so kann diese nur lokal vorhanden sein. Dies bedeutet, dass nur eine Strukturbestimmungsmethode mit lokaler Empfindlichkeit geeignet ist, um die Umgebung des O-Atoms genauer zu bestimmen. Dabei ist PED im Vergleich zu LEED oder XRD sehr gut geeignet, denn bei LEED und XRD wirkt das O-Atom nur als schwacher Streuer und trägt mit einem geringen Anteil bei der Intensitätsstruktur der Elektronenbeugung bei. Bei PED an der O 1s-Linie hingegen wird das O-Atom als Elektronenquelle genutzt. Damit bestimmen die Abstände zu den nächsten Ag-Atomen in der Umgebung des O-Atoms, die im Vergleich zu O wesentlich größere Streufaktoren besitzen, die Modulationen. Das Ziel des Beugungsexperiments ist somit primär die Bestimmung der senkrechten Position des O-Atoms über der Ag-Oberfläche. Weiterhin stellt sich die Frage, ob der Beugungsdatensatz ausreichend groß ist, um im Rahmen der Struktursimulation als weiteren Parameter eine eventuelle laterale Verschiebung des O-Atoms zu bestimmen, was im speziellen für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion von Rocca et al. postuliert wurde.

### 5.1 Das Experiment

Zur Bestimmung der lokalen Struktur von adsorbiertem O auf Ag(001) wurde Photoelektronenbeugung (PED) eingesetzt. Diese Methode erfordert für energieabhängige Aufnahmen das synchrone Durchfahren des Strahlrohr-Monochromators mit der Energie des Elektronenanalysators. Die PED-Messungen wurden am Strahlrohr UE56/2 PGM1 der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Die Erzeugung der Synchrotronstrahlung aus dem Speicherring erfolgt bei diesem Strahlrohr mit einem gekoppelten Doppel-Undulator, der im Vergleich zu einer klassischen Dipolaukopplung eine wesentlich höhere Intensität liefert und es desweiteren zulässt, die Polarisation beliebig vorzugeben [92]. Insbesondere der hier gegebene hohe Photonenfluss ist für PED von Vorteil, da man für die Bestimmung der Intensitätsmodulation der Photoemissionslinie eine hohe Anzahl an Spektren aufnehmen muss.

Die Untersuchungen wurden in einer UHV-Kammer des Fritz-Haber-Instituts durchgeführt (Basisdruck  $< 5 \times 10^{-10}$  mbar). Die Oberfläche des Ag(001)-Kristalls wurde mit mehrfachen Zyklen von Ar<sup>+</sup>-Ionensputtern und anschließendem Heizens auf 620 K gereinigt. Die Oberflächenqualität wurde mit LEED überprüft. Zur weiteren Präparation und der gesamten anschließenden Messreihe wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf 175 K gekühlt. Bei abgekühlter Probe wurden  $2 \times 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> für 2,5 min angeboten, was 2300 Langmuir entspricht. Die daraus resultierende absolute O-Bedeckung lässt sich mit



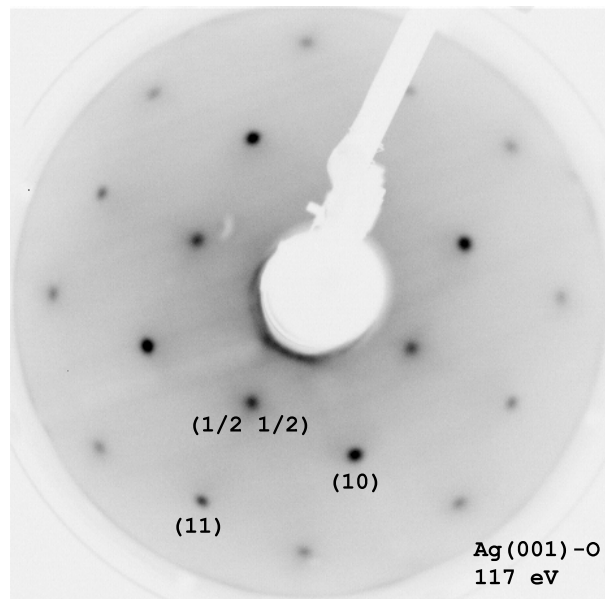


Abbildung 5.3: Invertierte 117 eV LEED-Aufnahme von Ag(001)-O nach 2700 Langmuir O<sub>2</sub>-Exposition bei 155 K. Die (10)- und der (11)-Reflexe des Ag(001)-Gitters sind gekennzeichnet. Deutlich sieht man die halbzahligen Reflexe der c(2×2)-Struktur. Viertelzahlige Reflexe einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion sind nicht erkennbar.

Angaben aus Untersuchungen zur Langmuir- und temperaturabhängigen O-Bedeckung von Ag(001) von Rocca et al. ermitteln. So geben Rocca et al. für 700 L eine Bedeckung von 0,175 ML bei  $T = 150$  K an und einen Haftkoeffizienten bei  $T = 150$  K von  $S = 7,4 \times 10^{-4}$  und  $T = 250$  K von  $S = 1,3 \times 10^{-4}$ . Als Bezug wird eine mit ausreichend O<sub>2</sub>-Angebot präparierte Ag-Oberfläche genutzt, die mit LEED eine c(2×2)-Struktur zeigt, so dass von einer Bedeckung von 0,5 ML ausgegangen werden kann. Ausgehend von diesen Werten ergibt sich für die hier durchgeführte Präparation eine O-Bedeckung von 0,46 ML. Somit entspricht der Bedeckungsgrad nahezu der vollständigen Bedeckung mit einer c(2×2)-O-Struktur. Für die Struktur überschüssige O-Atome, die unter der Ag-Oberfläche diffundieren und einen zusätzlichen Einfluss auf die Oberflächenstruktur haben könnten, sind damit unwahrscheinlich. Direkt nach der Präparation war mit LEED daraufhin die bekannte c(2×2)-Überstruktur erkennbar. Abbildung 5.3 zeigt eine Aufnahme der Reflexe bei einer Energie von 117 eV. Deutlich sind die  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ -Reflexe der c(2×2)-Rekonstruktion zu erkennen, jedoch viertelzahlige Reflexe der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion konnten nicht beobachtet werden, auch nicht bei anderen Energien. Im XPS-Spektrum ist das Maximum der O-1s-Linie bei  $E_B = 530,8$  eV, so dass die analysierte O-Spezies der von Rocca et al. mit O530 beschriebenen entspricht. Die Kalibrierung wurde anhand der Position der Ag 3d<sub>5/2</sub>-Linie bei  $E_B = 368$  eV durchgeführt.

Für PÉD wurde die O-1s-Photoemissionslinie bei 530,8 eV ausgewählt und mit Emission in Probennormalenrichtung bei Photonenenergien von 570-970 eV mit 2 eV Schrittweite aufgenommen. Für eine weitere Messung wurde die Probe um einen Winkel von 5° aus der

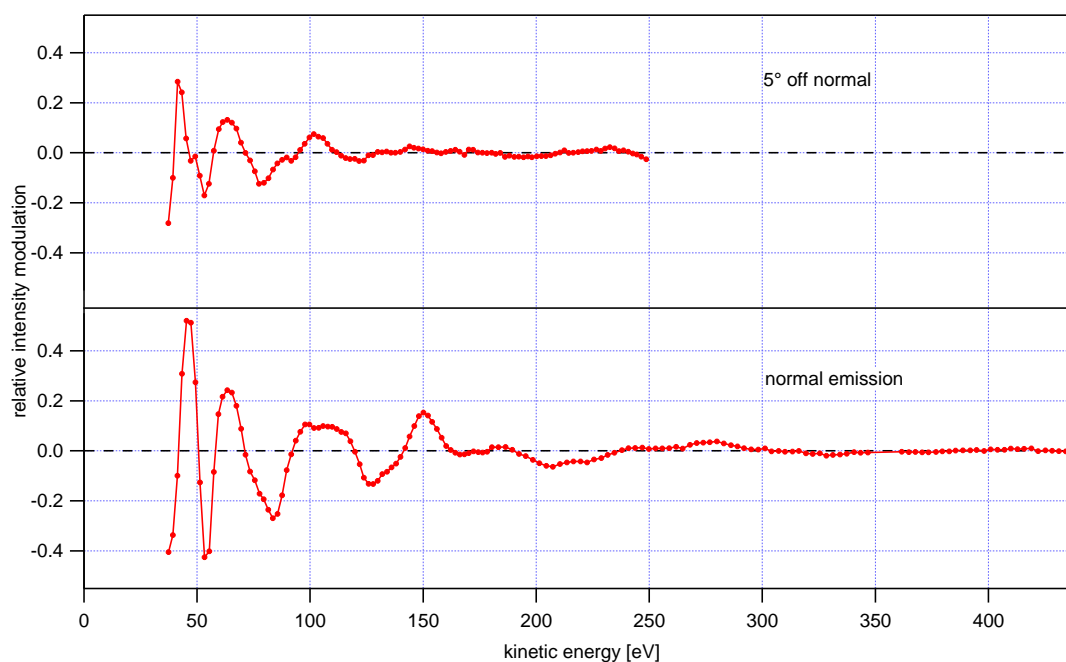


Abbildung 5.4: PED-Modulationskurven der O-1s-Photoemissionslinie von Ag(001)-O- $c(2 \times 2)$ , gemessen in normaler Emission und bei einer Probenverkipfung von  $5^\circ$ .

Normalen gekippt und bei einer Photonenenergie von 570-785 eV analysiert. Abbildung 5.4 zeigt die resultierenden Modulationskurven der Intensität der O-1s-Linie. Die Rohdaten wurden entsprechend der in Kapitel 2.2 vorgestellten Methoden ausgewertet. Auf den ersten Blick ist eine starke Modulation der Intensität in Richtung normaler Emission erkennbar, die oberhalb 170 eV kinetischer Energie abklingt. Ab 250 eV zeigt die Modulationskurve nur noch wenig Struktur. Wird die Probe um  $5^\circ$  verkippt, verringert sich die Modulationsamplitude um 50% und die Kurve verläuft schon ab 120 eV flach.

## 5.2 Struktursimulation und Diskussion

Die Simulation von PED-Beugungskurven ist ausgesprochen aufwendig, womit sich die Frage stellt, ob sich eine der Strukturen schon vorher ausschließen lässt. Rocca et al. begründen ihren Strukturvorschlag der Fehlreihenrekonstruktion mit dem ähnlichen Verhalten von Cu und Ag. Da erscheint es plausibel, die energieabhängige Modulationskurven von Ag mit den von Cu zu vergleichen. Der Vorteil ist, dass beim Cu(001)-O-System sowohl die Fehlreihenrekonstruktion als auch die  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion bei niedrigerer O-Bedeckung existiert und Beugungsdaten zu beiden Strukturen vorliegen. Abbildung 5.5 zeigt energieabhängige PED-Kurven von Asensio et al. für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur, die in der Originalveröffentlichung als 'four-spot' bezeichnet ist, und Kurven für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion von Cu(001)-O [93]. Darunter ist die eigene PED-Modulationskurve von

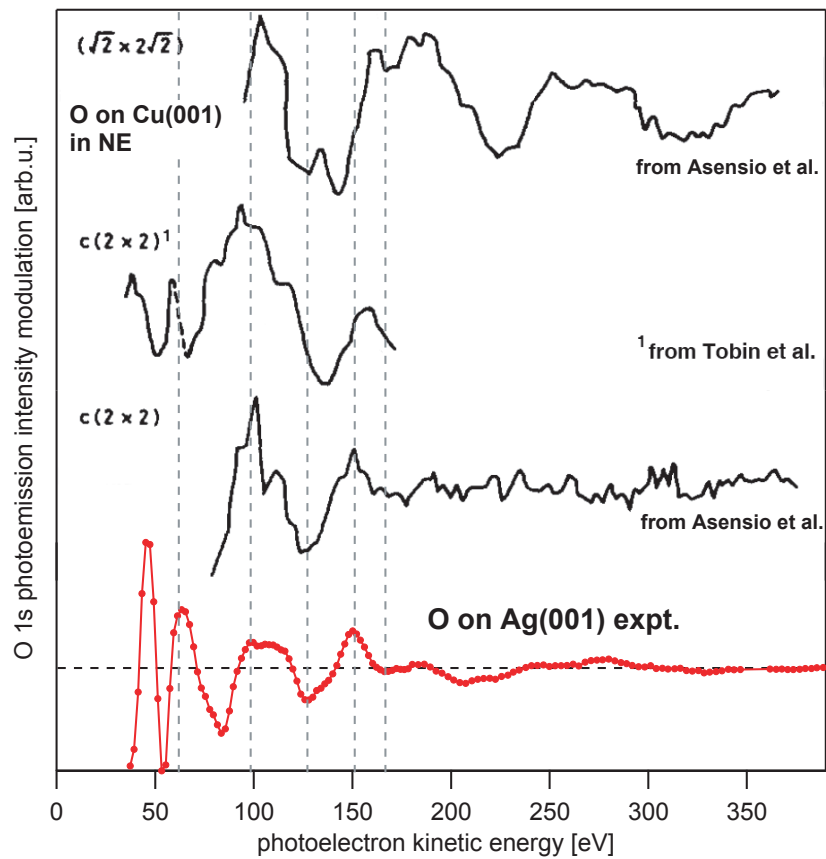


Abbildung 5.5: Vergleich von experimentellen O-1s-PED-Modulationskurven von unterschiedlichen Cu(001)-O-Rekonstruktionen zu unserer PED-Modulationskurve von Ag(001)-O (aus [93, 94]). Für den Vergleich charakteristischer Merkmale der Ag(001)-O- und Cu(001)-O-Kurven sind gestrichelte Hilfslinien eingezeichnet.

## 5 Sauerstoffadsorption auf Ag(001)

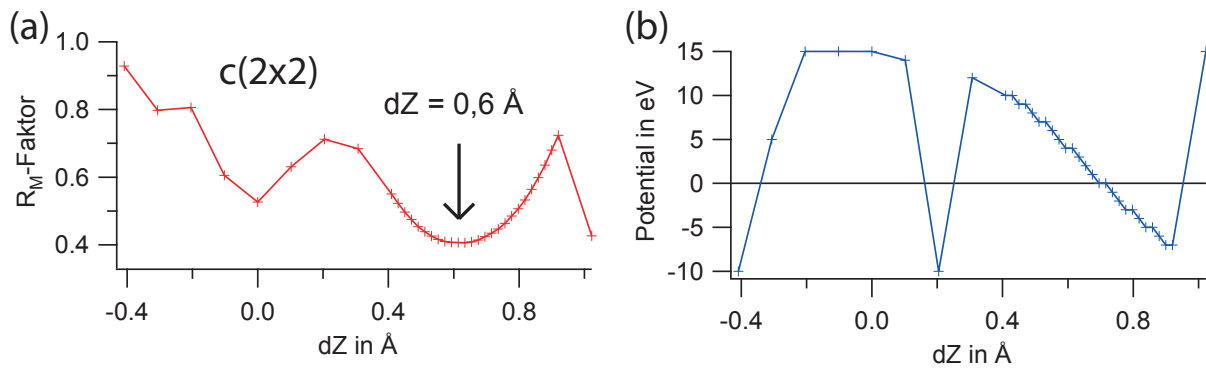


Abbildung 5.6:  $R_M$ -Faktor als Funktion der Variation der senkrechten Position des O-Atoms  $dZ$  und zugehöriger optimaler Realteil des inneren Potentials für die  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Ag(001)-O- $c(2 \times 2)$  dargestellt. Vergleicht man die Cu(001)-O-Kurven der  $c(2 \times 2)$ - und  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion, so zeigt die letztere ein breites, zweifaches Minimum bei 125 eV und 145 eV, wonach ein breites Maximum folgt mit einem anschließenden Minimum bei 225 eV. Diese Modulation setzt sich auch bei hohen Energien fort, wo bei 300 eV nochmals ein Übergang von einem Maximum zu einem Minimum vorliegt. Die Kurve der  $c(2 \times 2)$ -Struktur verhält sich anders. Hier gibt es zwar bei 125 eV auch ein kleines Minimum, diesem folgt jedoch bei 150 eV ein Maximum. Im weiteren Verlauf treten nur noch geringe Modulationen auf. Betrachtet man nun die Modulationskurve von Ag(001)-O, so entspricht deren Modulationsverhalten in vielen Merkmalen ganz eindeutig der Cu(001)-O- $c(2 \times 2)$ -Struktur. Das Doppelmaximum zwischen 100 eV und 115 eV ist genauso vorhanden, wie das einzelne Minimum bei 125 eV und das Maximum bei 150 eV. Die leichte Verschiebung der Merkmale bei niedrigen Energien kann durch die kleinere Gitterkonstante von Cu (361 pm) im Vergleich zu Ag (409 pm) erklärt werden, was sich insbesondere im unteren Energiebereich bei den durch Rückwärtsstreuung dominierten Maximapositionen auswirken sollte. Geht man von den gefundenen Übereinstimmungen aus, so könnte man zu dem Schluss kommen, dass die bei Ag(001) gefundene Struktur der  $c(2 \times 2)$ -Struktur auf Cu(001) entspricht. Daher wurden in der Struktursimulation sowohl die  $c(2 \times 2)$ - als auch die von Rocca et al. für O530 vorgeschlagene ungeordnete bzw. lokale  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion gerechnet, die von Christian Langheinrich aus der Theorie-Gruppe von Angelika Chassé durchgeführt wurde [95]. Die Strukturmodelle der zwei in Frage kommenden Oberflächenrekonstruktionen zeigt Abb. 5.1. In der Simulation wurde ein Cluster mit O an der Oberfläche und drei Ag-Lagen verwendet. Nur die Position der O-Atome wurde variiert und die Ag-Atome wurden als unrelaxierte Oberfläche in den Cluster übernommen. Von Interesse bei der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ist insbesondere die senkrechte Position des O-Atoms über der Oberfläche. Bei der Fehlreihenrekonstruktion kommt zusätzlich noch die Position in (010)-Richtung, d.h. senkrecht zu den angenommenen Fehlreihen der Ag-Atome, hinzu. Für den Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Kurven wurde der R-Faktor nach Schindler et al. verwendet ( $R_M$ ) [96]. Dieser R-Faktor ist, im Vergleich zum verbreiteten Pendry R-Faktor, nicht nur auf die

Position der Maxima bzw. Minima empfindlich, sondern auch auf die Größe der Modulation. Da die Fehlreihenrekonstruktion  $90^\circ$ -Domänen besitzt, wurde für den Vergleich mit den experimentellen Daten eine Domänenmittelung durchgeführt.

Abbildung 5.6 stellt für die  $c(2 \times 2)$ -Struktur den  $R_M$ -Faktor in Abhängigkeit der variierten Position (a) und dem zugehörigen numerisch optimierten Realteil des inneren Potentials (b) dar. Der Wert des optimierten Potentials bildet die Verschiebung des theoretischen Modellpotentials zum realen Potential ab. Während sich das Modellpotential auf 'muffin-tin' Null bezieht, ist dieser Nullpunkt im Experiment die Fermienenergie (vgl. auch Abb. 2.9). In der Strukturoptimierung gibt der Wert die Verschiebung der theoretischen Kurve auf der Energieachse gegenüber der experimentellen Kurve an. Sinnvolle Werte sind im Bereich von -5 bis +7 eV. In der Strukturoptimierung wurde diese Verschiebung auf den Bereich von -10 bis +15 eV begrenzt.

Zuerst wurde für die symmetrische  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion die senkrechte Position  $dZ$  des O-Atoms variiert. Die beste Übereinstimmung mit  $R_M = 0,41$  ergibt sich für eine Position von  $dZ = 0,6 \text{ \AA}$  über der Ag-Oberfläche. Der Verlauf der  $R_M$ -Kurve zeigt eine für eine konvergierende Optimierung charakteristische Parabel um das Minimum und der Realteil des inneren Potentials hat mit 4 eV eine sinnvolle Größe. Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion drei feste senkrechte Positionen ausgewählt und die Position des O-Atoms in Richtung Fehlreihenmitte variiert. Die berechneten  $R_M$ - und Potential-Kurven zeigt Abb. 5.7. Als erste senkrechte Position wurde die optimale Position der  $c(2 \times 2)$ -Struktur mit  $dZ = 0,61 \text{ \AA}$  gewählt. Wenn das Ergebnis der optimalen senkrechten Position von  $dZ = 0,6 \text{ \AA}$  bei der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion auf eine charakteristische Bindungslänge zu den nächsten Ag-Atomen hinweist, müsste für einen kleineren senkrechten Abstand bei der Fehlreihenrekonstruktion das O-Atom in Richtung Graben relaxieren, so dass der nächste Nachbarabstand wieder  $0,6 \text{ \AA}$  ist. Daher wurde als zweite senkrechte Position ein etwas geringeres  $dZ = 0,5 \text{ \AA}$  gewählt. Als dritte senkrechte Position wurde mit  $-0,3 \text{ \AA}$  eine Position der O-Atome unter der Ag-Oberfläche verwendet. Dabei soll die Vermutung geklärt werden, ob sich bei einer eventuellen Fehlreihenrekonstruktion die O-Atome in den Gräben befinden [89]. Betrachtet man die  $R_M$ -Kurve (a) für das O-Atom  $0,3 \text{ \AA}$  unter der Ag-Oberfläche, so ergibt die Rechnung ein flaches Minimum mit  $R_M = 0,51$ , wenn die O-Atome  $0,8 \text{ \AA}$  zur Grabenmitte verschoben werden. Gleichzeitig ist das optimale innere Potential für diese Struktur aber mit 11 eV unphysikalisch groß. Das flache Minimum von  $R_M$  und das gegenläufige Verhalten des Potentials deuten darauf hin, dass das Minimum nicht das Ergebnis einer passenden Struktur sondern ein Artefakt der Optimierung ist. Die zugehörige berechnete Modulationskurve stellt Abb. 5.8 dar. Die Kurve reproduziert zwar die Modulationen zwischen 60 eV und 100 eV, jedoch fehlt die erste Modulation bei 50 eV und auch die Doppelstruktur bei 100 eV in der experimentellen Kurve findet sich nicht in der berechneten Modulationskurve wieder. Ab einer Energie von 125 eV findet sich keine Gemeinsamkeit der Kurven mehr. Die numerische Optimierung war hauptsächlich auf das Maximum bei 60 eV und das Minimum bei 80 eV empfindlich. Die restliche Modulationskurve entspricht nicht der experimentellen Kurve. Somit kann eine Rekonstruktion, bei der sich die O-Atome im Graben und unter der obersten Ag-Lage befinden, ausgeschlossen werden.

Die  $R_M$ -Kurven für die Fehlreihenrekonstruktion mit einer Position des O-Atoms über den

5 Sauerstoffadsorption auf Ag(001)

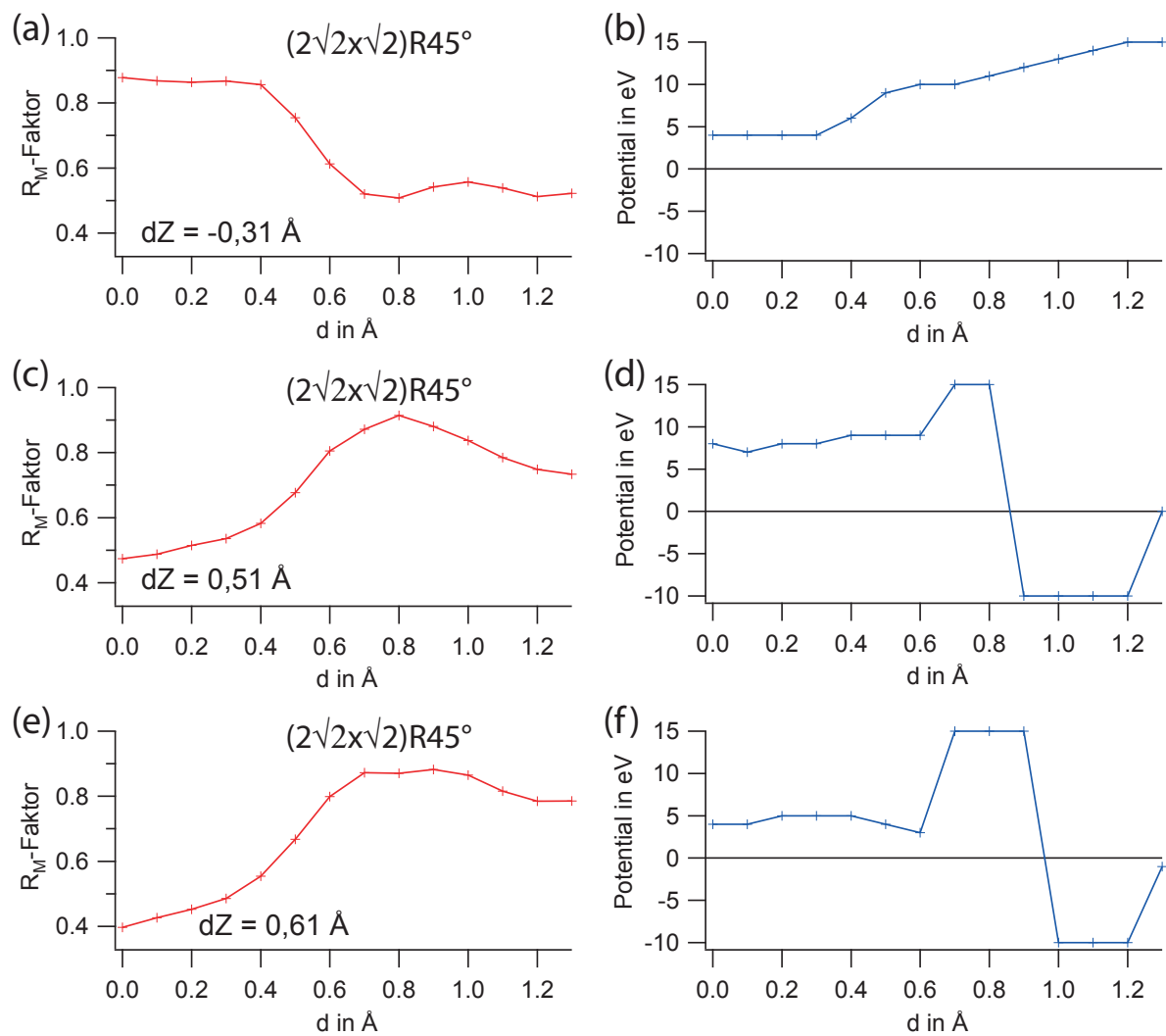


Abbildung 5.7:  $R_M$ -Faktor als Funktion der Variation der lateralen Position des O-Atoms  $d$  und zugehöriger optimaler Realteil des inneren Potentials für die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion. Die Variation wurde für drei feste senkrechte Positionen  $dZ$  berechnet.

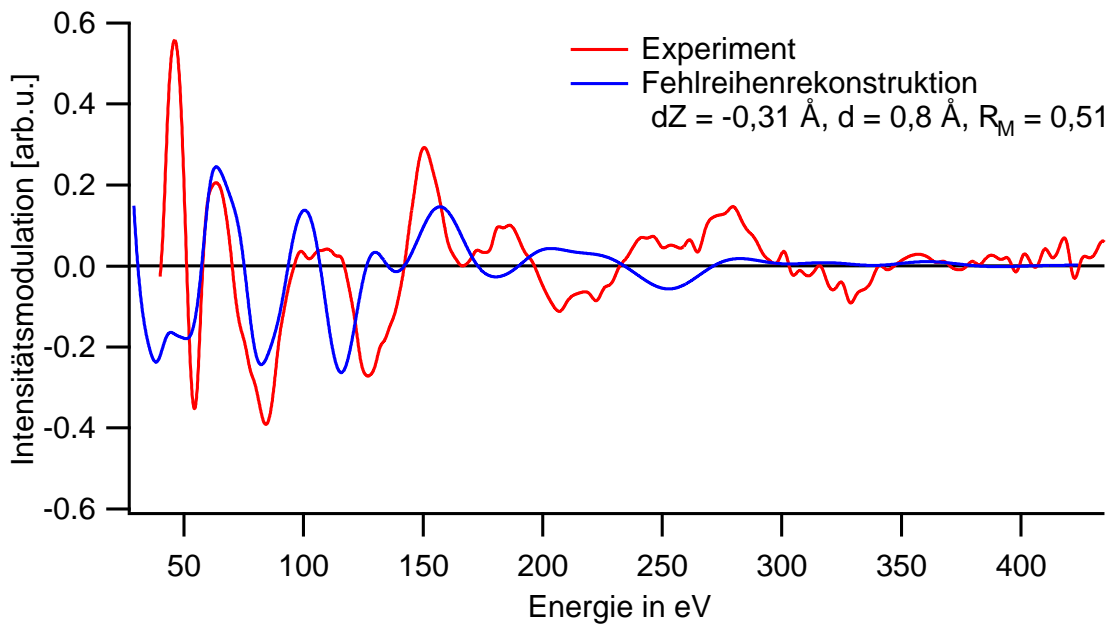


Abbildung 5.8: Berechnete Modulationskurve für die O-Atome im Graben der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur  $0,3 \text{ \AA}$  unter der Ag-Oberfläche. Die eher schlechte Übereinstimmung im Vergleich zu O-Atomen über der Ag-Oberfläche lässt diese Position unwahrscheinlich erscheinen.

Ag-Atomen ergeben sowohl für  $dZ = 0,61 \text{ \AA}$  als auch für  $dZ = 0,51 \text{ \AA}$  ein Minimum, wenn das O-Atom nicht aus dem dreifach Muldenplatz in Richtung Graben relaxiert (Abb. 5.7 (c) und (e)). Eine Verschiebung des O-Atoms zum Graben aufgrund einer vermuteten charakteristischen Bindungslänge, die bei einer Verkürzung des senkrechten Abstandes auf  $0,51 \text{ \AA}$  zu erwarten wäre, bestätigt die Rechnung nicht. Im direkten Vergleich hat das Ergebnis für  $dZ = 0,61 \text{ \AA}$  mit  $R_M = 0,4$  ein niedrigeres Minimum als für  $dZ = 0,51 \text{ \AA}$ . Auch ist das optimale innere Potential mit  $4 \text{ eV}$  zu  $8 \text{ eV}$  bei der geringeren senkrechten Höhe physikalisch sinnvoller. Die Modulationskurven für die beste Übereinstimmung des O-Atom  $0,6 \text{ \AA}$  über der Oberfläche zeigt Abb. 5.9 für die  $c(2 \times 2)$ - und  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass beide berechneten Kurven trotz der unterschiedlichen Strukturen fast identisch sind. In beiden Kurven finden sich alle Merkmale der experimentellen Kurve bis  $175 \text{ eV}$  wieder. Die Abweichung bei hohen Energien ist durch das einfache Strukturmodell bedingt, welches die obersten Ag-Lagen unrelaxiert verwendet. Durch die adsorbierten O-Atome ist jedoch anzunehmen, dass auch der Abstand der obersten Ag-Lagen verändert wird. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist im Bereich über  $175 \text{ eV}$  so groß, dass auch die Streupfade zwischen den Ag-Atomen beitragen. Demnach steigt der Einfluss der senkrechten Ag-Ag-Abstände auf die Modulation der Intensität. Die Einführung der obersten Ag-Lagenabstände als weitere zu bestimmende Strukturparameter hätte einen größeren Datensatz mit Modulationskurven erfordert, um eine sinnvolle Genauigkeit zu erreichen. Beide berechneten Kurven bilden alle wichtigen Merkmale der experimentellen Kurve bis  $175 \text{ eV}$  ab, ähneln sich untereinander

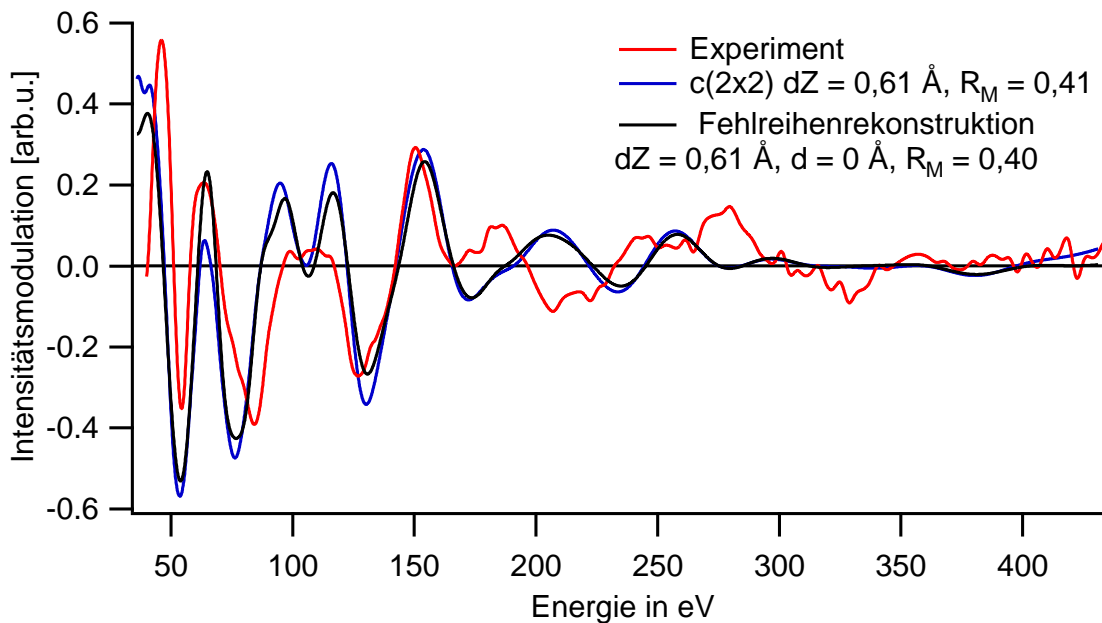


Abbildung 5.9: Simulierte Modulationskurven für die optimale O-Atomposition der  $c(2 \times 2)$ - bzw.  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion im Vergleich zum Experiment.

dabei jedoch stark. Damit gibt es keinen signifikanten Unterschied, der aus theoretischer Sicht eine Aussage zur Rekonstruktion der Ag-Oberfläche zulässt. Da die PED-Messung in senkrechter Emission aufgenommen wurde, liegt die strukturelle Empfindlichkeit vor allem senkrecht zur Oberfläche vor. Betrachtet man nur die nächste Umgebung des emittierenden O-Atoms, dann ist das nächste Ag-Atom in direkter Rückwärtstreue bei beiden Strukturen das Ag-Atom in der nächsten Atomlage. Der Hauptunterschied zwischen der  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion und der Fehlreihenrekonstruktion ist das im Vergleich zum vierfach-Muldenplatz fehlende Ag-Atom. Befindet sich das O-Atom nun  $0,6 \text{ \AA}$  über der Oberfläche, so entspricht dieses fehlende Ag-Atom einem fehlenden Streupfad in  $73,6^\circ$ -Richtung zur Oberflächennormalen. Entsprechend gering ist die Empfindlichkeit auf dieses Ag-Atom, was sehr ähnliche Modulationskurven für normale Emission zur Folge hat. Testrechnungen zur Abschätzung der Größenordnung der Relaxation ergeben, dass die Relaxation der obersten Ag-Lage zur zweiten Ag-Lage mehr als 2 % des Gitterabstands sein müsste, um eine entsprechende Änderung der Modulationskurven ab  $175 \text{ eV}$  zu bekommen.

Der Vergleich zu den Strukturergebnissen aus der Beugungsrechnung zur O530-Spezies bei  $150 \text{ K}$  von Rocca et al. ergibt keine Übereinstimmung. So wurde von Rocca et al. die  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur gerechnet, was eine senkrechte Position des O-Atoms über der Ag-Oberfläche von  $0,15 \text{ \AA}$  und eine Verschiebung von  $0,36 \text{ \AA}$  in Richtung Graben ergab. Die benachbarten sich am Grabenrand befindenden Ag-Atome sollen in dieser Struktur mit  $+0,3 \text{ \AA}$  in senkrechter Richtung stark relaxieren. Rocca et al. machen keine Aussage zu einer eventuellen  $c(2 \times 2)$ -Struktur mit O-Atomen über der Ag-Oberfläche zu dieser



Präparation. Jedoch zeigen die HREELS-Daten von Rocca et al. einen Energieverlust der O530-Spezies, der bei 150 K bei 32 meV auftritt und bei einer Temperatur von 190 K zu 36 meV verschiebt. Diese Verschiebung des Energieverlusts deutet auf einen Übergang der O530-Spezies zu einer weiteren Phase mit einer anderen Struktur hin, der zwischen 150 K und 190 K stattfindet. Leider machen Rocca et al. keine weitere Aussagen zu dieser Phase. Die Präparation und Messung in dieser Arbeit wurde bei 175 K durchgeführt und das Maximum der O-1s-Linie in XPS liegt bei 530,8 eV. Die Ergebnisse der in der vorliegenden Untersuchung gerechneten  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur zeigen starke Unterschiede zu der von Rocca et al. bestimmten Struktur. Dies lässt nur den Schluss zu, dass bei der hier durchgeführten Präparation eine andere Struktur vorliegt. Aufbauend auf den Untersuchungen von Rocca et al. kommt für die hier verwendete Temperatur von 175 K und ermittelte Energie des O-1s-Maximums in XPS von 530,8 eV nur die zweite Struktur der O530-Spezies in Frage, die in HREELS einen Energieverlust bei 36 meV zeigt [89]. Offensichtlich ist die Übergangstemperatur nicht nur zwischen 150 K und 190 K, sondern kann auf 150 bis 175 K eingegrenzt werden. Damit liegen erste Strukturergebnisse zu dieser bisher wenig beachteten Phase vor, die in LEED auch das Beugungsbild einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur zeigt.

DFT-Rechnungen von Cipriani et al. ergeben für die  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion von O auf Ag(001) einen senkrechten Abstand des O-Atoms von 0,75 Å, der damit geringfügig größer als der hier experimentell ermittelte Abstand ist [71]. Die DFT-Rechnungen zur  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur ergeben hingegen eine senkrechte Position 0,3 Å über der Ag-Oberfläche und keine signifikante Relaxation des O-Atoms in Richtung des Grabens. Damit weicht die senkrechte Position des O-Atoms in der theoretischen Fehlreihenrekonstruktion doppelt so stark wie das Ergebnis für die  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion vom hier experimentell gefundenen Wert mit 0,6 Å ab. Dies lässt letztere Rekonstruktion wahrscheinlicher erscheinen. Die DFT-Rechnung der Fehlreihenrekonstruktion ergibt, genauso wie im Experiment, eine nicht vorhandene Relaxation in Richtung Graben. Cipriani et al. interpretieren dieses Ergebnis so, dass eigentlich eine laterale Relaxation des O-Atoms durch thermische Effekte zu erwarten ist, jedoch die DFT-Rechnungen für das 0 K-Regime durchgeführt wurden. Das Experiment widerspricht demnach dieser Interpretation. Vielmehr kann elektrostatische Abstoßung zwischen den O-Atomen, die eine hohe Elektronegativität besitzen, eine Relaxation in Richtung Grabenmitte verhindern.

Zusammenfassend wurden 2300 Langmuir O<sub>2</sub> bei einer Temperatur von T = 175 K auf Ag(001) dosiert und mit XPS als die O530-Spezies von Rocca et al. identifiziert. Eine anschließend durchgeführte energieabhängige PED-Messung mit Strukturberechnung bestimmte einen senkrechten Abstand des O-Atoms über der Ag(001) Oberfläche von 0,6 Å für das Modell der einfachen  $c(2 \times 2)$ -Struktur. Die Berechnung der  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur ergab als beste Übereinstimmung eine identische senkrechte Position von 0,6 Å und keine laterale Relaxation des O-Atoms in Richtung Graben. Berechnungen zu O-Atomen, die sich eventuell im Graben unter der obersten Ag-Lage befinden, ergaben einen wesentlich schlechteren R<sub>M</sub>-Faktor, so dass es keinen Hinweis auf eine solche Struktur gibt. Der Widerspruch zu der experimentell von Rocca et al. bestimmten Struktur der O530-Spezies bei 150 K deutet auf die Existenz einer zweiten O530-Struktur bei höheren Temperaturen hin. Diese wurde mit HREELS mit einem Energieverlust bei 36 meV beobachtet

[89]. Der HREELS-Energieverlust der Struktur zu der Rocca et al. Strukturdaten lieferten, liegt jedoch bei 32 meV. Demnach handelt es sich bei der hier untersuchten Struktur um die O530-Phase, die zwischen 175 K und 300 K entsteht. Aufgrund der eingeschränkten lateralen Empfindlichkeit der hier aufgenommenen Beugungsdaten in normaler Emission kann die hier durchgeführte Strukturberechnung keine signifikante Aussage treffen, ob es sich bei dieser bisher wenig beachteten Phase um eine  $c(2 \times 2)$ - oder  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur handelt. Der direkte Vergleich der PED-Modulationskurve mit der Kurve der  $c(2 \times 2)$ -Struktur von O-Cu(001) zeigt jedoch auffallende Übereinstimmungen. Weiterhin zeigt das LEED-Beugungsbild nach der Präparation eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur ohne die zusätzlichen  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4})$ -Reflexe, die bei einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Rekonstruktion vorhanden sein müssten.

Geht man vom einfachsten Modell aus, so bildet O auf Ag(001) bei 175 K eine  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus. Dies steht auch in einem interessanten Zusammenhang mit der O528-Phase, die bei Temperaturen oberhalb von 300 K als ungeordnete  $c(2 \times 2)$ -Struktur vorhanden ist und als Vorstufe der O530-Phase postuliert wurde [89]. Ergebnisse aus PED-Daten von Rocca et al. zur O528-Phase bei 150 K ergeben eine gute Übereinstimmung mit einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur, bei der sich das O-Atom 0,6 Å über dem vierfachen Muldenplatz der Ag-Oberfläche befindet. Somit ist naheliegend, dass die bei 300 K ungeordnete  $c(2 \times 2)$ -Struktur bei Abkühlung zu einer geordneten  $c(2 \times 2)$ -Struktur übergeht. Offen bleibt die Frage, ob bei wesentlich höheren  $O_2$ -Drücken der Übergang zu einer  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur stattfindet. Präparationen bei diesen Drücken waren an der genutzten UHV-Synchrotronapparatur nicht möglich. Zur Klärung dieser Fragen bieten sich Untersuchungen mit STM an, bei denen eine eventuelle Fehlreihenrekonstruktion eindeutig identifizierbar sein sollte. Dabei kann Rastertunnelspektroskopie auch den Einfluss von eventuell vorhandenen, unter der Oberfläche eingebauten O-Atomen aufklären. Zudem könnten umfassendere PED-Untersuchungen, die insbesondere flache Winkel zur Oberfläche einschließen, genauere Strukturdaten liefern.

# 6 Manganoxidschichten auf Ag(001)

## 6.1 Bisherige Arbeiten

Dünne Manganoxidschichten auf Ag(001) sind seit längerem Gegenstand intensiver Studien. Allerdings konzentrierten sich die Untersuchungen bisher auf das Wachstum von NaCl-artigen MnO-Schichten. So haben Müller et al. Schichten von 5-7 ML Dicke mit XPS, LEED und winkelaufgelösten PED analysiert, die mittels reaktiver Deposition von Mn in O<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellt wurden [38]. Direkt nach der Präparation bei RT zeigten diese Schichten ein diffuses (1×1)-Beugungsbild. Mit schrittweisem Heizen ordnete sich die Schicht weiter. Bei 850 K konnten Müller et al. ein Aufreißen der MnO-Schicht beobachten, wodurch freie Ag-Bereiche entstanden. Mit LEED waren die (1×1)-Struktur von Ag(001) und die 8,6 % größere (1×1)-Struktur von MnO als getrennte scharfe Reflexe erkennbar. Die von Müller et al. empfohlenen Präparationsbedingungen für eine Ko-Deposition wurden mit einem O<sub>2</sub>-Druck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar bis  $5 \times 10^{-7}$  mbar bei einer Aufdampftrate von 1 ML/min angegeben. Untersuchungen zur elektronischen Struktur von dünnen MnO-Schichten bis 10 ML Dicke auf Ag(001) von Nagel et al. [97] mit XAS ergeben eine ausgeprägte Dickenabhängigkeit der elektronischen Struktur. Dies wurde mit der geometrischen Struktur in Zusammenhang gebracht, die mit zunehmender Schichtdicke von einer tetragonal verzerrten Struktur in eine kubische übergehen soll. LEED-I(V)-Untersuchungen von Soares et al. zu relaxierten MnO-Schichten auf Ag(001) ergeben für eine 4 ML dicke Schicht eine Oberflächenrelaxation von +1 % [98]. Trotz dieser Untersuchungen konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob die MnO-Schichten anfangs pseudomorph verspannt, d.h. mit dem Gitterparameter des Ag-Substrats aufwachsen. Dies lag insbesondere daran, dass die Schichten erst bei nachfolgender Temperung hinreichend scharfe LEED-Reflexe zeigten. Da bei der Temperung aber auch die Schicht aufriss und gleichzeitig dreidimensionale MnO-Inseln entstanden, lag deren lokale Dicke wahrscheinlich deutlich oberhalb der kritischen Schichtdicke bei der die MnO-Schicht relaxiert und ihren eigenen Gitterparameter annimmt. Desweiteren kamen bisher nur integrale Oberflächenmethoden zum Einsatz, d.h. es fehlen noch Untersuchungen der lokalen atomaren Struktur der Manganoxidschicht. Daher wurden in der Arbeitsgruppe eigene Untersuchungen am MnO-Ag(001)-System vorgenommen. Erste Experimente zum Wachstum von Manganoxid im Submonolagenbereich wurden von Roman Shantyr [100] und Konrad Gillmeister [99] präsentiert. Sie präparierten die Schichten mittels reaktiver Mn-Deposition in O<sub>2</sub>-Atmosphäre ( $p_{O_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar) bei RT und untersuchten sie mit LEED, STM und Rastertunnelspektroskopie (STS). Abbildung 6.1 (a) zeigt die STM-Aufnahme nach Deposition von 0,8 ML MnO. Auf dem Ag(001)-Substrat sind zwei Typen von Inseln erkennbar. STS-Untersuchungen ergeben, dass die helleren Inseln aus Ag und die kleineren dunkleren Inseln aus MnO bestehen. Die MnO-Inseln sind sowohl in das Ag(001)-

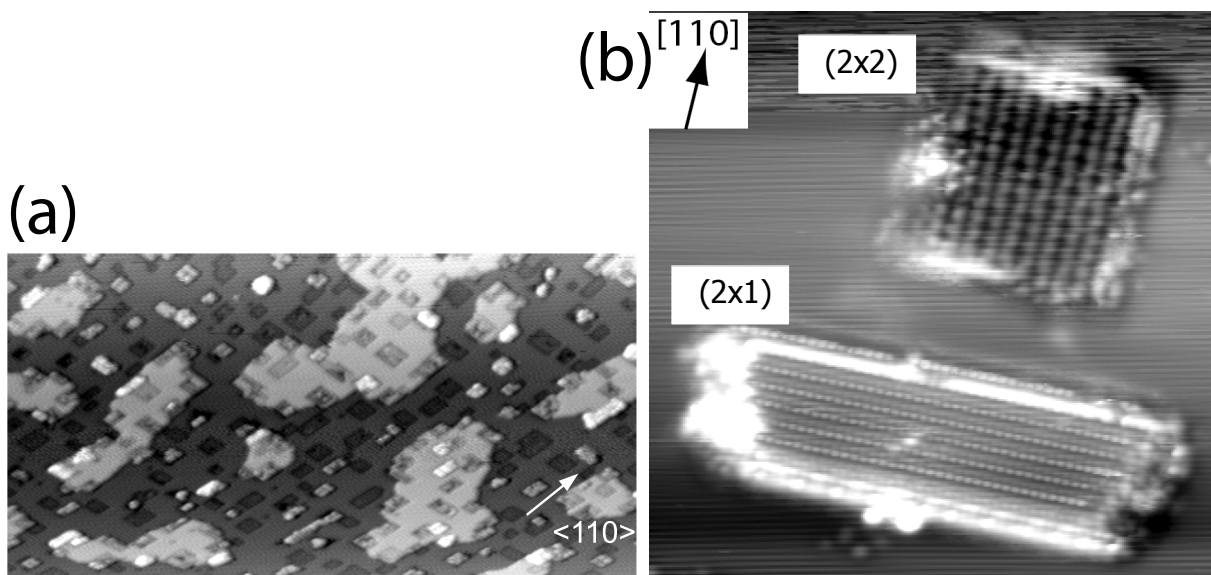


Abbildung 6.1: (a) Präparation von 0,8 ML MnO auf Ag(001). Im STM-Bild sind kleine rechteckige eingebettete dunklere MnO-Inseln und hellere Ag-Inseln auf dem Ag(001)-Substrat zu erkennen [99], 70 nm × 36 nm, U = 2 V, I = 0,7 nA. (b) 2 Spinell-Sublagen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf Ag(001) getempert bei 430 K, 15 nm × 15 nm, U = -0,2 V, I = 0,7 nA [100].

Substrat als auch in die Ag-Inseln eingebettet und gleichmässig über die gesamte Oberfläche verteilt. Die bei der Präparation entstehenden Ag-Inseln weisen darauf hin, dass das in die Oberfläche eingebettete MnO die Ag-Atome verdrängt. Die Ausrichtung der eingebetteten MnO-Inselkanten ist parallel zur  $\langle 110 \rangle$ -Richtung des Ag(001)-Substrats. Das entspricht der polaren Kante der NaCl-Struktur in der auch MnO wächst. Nach Tasker et al. kann eine Einbettung von Inseln in das Substrat eine Stabilisierung der energetisch ungünstigeren polaren Kantenorientierung induzieren [101]. Unter bestimmten Präparationsbedingungen, d.h. insbesondere beim Wachstum bei tiefen Temperaturen mit nachfolgender Temperung wurden zudem auch eingebettete dreieckige MnO-Inseln mit hexagonaler Atomanordnung gefunden, die (111)-orientierten MnO zugeordnet wurden (hier nicht gezeigt).

Präparationen von 0,3 ML Manganoxid auf Ag(001) bei höheren O<sub>2</sub>-Drücken von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-6</sup> mbar von Shantyr et al. ergaben ebenfalls eingebettete Inseln, die jedoch verschiedene Strukturen aufwiesen [100]. Abbildung 6.1 (b) zeigt eine STM-Aufnahme dieser Strukturen. Die gefundenen rechteckigen in das Ag(001)-Substrat eingebetteten Inseln zeigten (2×1)- und (2×2)-Rekonstruktionen mit einer Kantenorientierung in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die gefundenen Rekonstruktionen konnten eindeutig einem spinellartigen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) zugewiesen werden, dessen Einheitszelle um 45° verdreht auf dem Ag(001)-Substrat aufliegt, wobei sich eine sehr geringe Gitterfehlpassung von 0,5 % einstellt (siehe Modell Abb. 6.7).

Aufbauend auf diesen Vorarbeiten wurden die Untersuchungen auf höhere Bedeckungen von 1 bis 10 ML ausgedehnt. Die Untersuchungen wurden in drei verschiedenen Apparatu-

ren durchgeführt. Für LEED-Untersuchungen wurde dieselbe Apparatur genutzt mit der auch die Strukturbestimmung von Ag(001) erfolgte. Sie ist in Kapitel 4 beschrieben. Zudem wurde eine Eigenbau-Apparatur genutzt, die neben STMs auch ein Auger- und SPA-LEED-System besitzt [102]. Für Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurde wieder die Apparatur des Fritz-Haber-Instituts genutzt, die bereits für die Strukturuntersuchungen von O auf Ag(001) verwendet wurde. Eine Beschreibung der Synchrotronapparatur ist in Kapitel 5 zu finden.

## 6.2 Präparation und Identifikation

Die reproduzierbare Präparation der verschiedenen Manganoxide stellt eine nicht zu unterschätzende Herausforderung dar. Da Mn Oxide mit verschiedenen Oxidationsstufen bilden kann, ist es nötig, die korrekten thermodynamischen Bedingungen zur Präparation von MnO bzw.  $Mn_3O_4$  zu gewährleisten. Während dieser Arbeit wurden Manganoxidschichten in unterschiedlichen Kammern präpariert. Dabei stellte sich heraus, dass die Manganoxid-Schichtbildung in den einzelnen Kammern je nach Bedampfungsgeometrie und realisierbarer Bedampfungsrate bei gleichem Sauerstoffdruck unterschiedlich verläuft. Die in der früheren Arbeit angegebenen optimalen Wachstumsbedingungen konnten daher nur als grobe Richtwerte genutzt werden. So arbeiteten Müller et al. mit einer Depositionsrate von 1 ML/min bei einem optimalen  $O_2$ -Druck von  $p_{O_2}=2 \times 10^{-7}$  mbar [38]. Die in dieser Arbeit präparierten Manganoxidschichten wurden mit einer Depositionsrate von 0,2 ML/min und niedriger aufgewachsen. In den ersten Experimenten zur Präparation von MnO/Ag(001) bei Raumtemperatur wurde der von Müller et al. empfohlene Sauerstoffdruck verwendet. Die präparierten Schichten bestanden jedoch überwiegend aus dem höheren Manganoxid  $Mn_3O_4$ , so dass der genutzte  $O_2$ -Partialdruck unter  $p_{O_2}=5 \times 10^{-8}$  mbar reduziert werden musste, um die gewünschten MnO-Schichten zu erhalten. Weitere Experimente von Benjamin Bochmann in der eigenen Gruppe, bei denen die Schichtbildung von Manganoxiden auf Pt(111) bei noch geringeren Aufdampfraten von 0,017 ML/min untersucht wurde, erforderten einen noch geringeren  $O_2$ -Druck von  $p_{O_2}=1 \times 10^{-8}$  mbar [105]. Dieser ausgeprägte Zusammenhang zwischen Depositionsrate und Sauerstoffdruck weist auf einen starken Einfluss der Wachstumskinetik bei der Präparation von Manganoxiden auf Ag(001) hin. Zudem zeigte es sich, dass nach mehrfacher Präparation dickerer Schichten bei deren Temperung erhebliche Mengen an Sauerstoff ins Ag-Substrat eindiffundieren. Der im Substrat gelöste Sauerstoff führte dazu, dass bei den anfänglich gewählten Präparationsbedingungen statt MnO das höhere Oxid  $Mn_3O_4$  entstand. Dies ließ sich direkt anhand des AES-Signals des Sauerstoffs erkennen, das auch nach längerem Sputterabtrag, wenngleich mit geringer Intensität, zu beobachten war. Somit bestimmt das Zusammenspiel des O-Eintrags von der  $O_2$ -Atmosphäre und aus dem Ag-Volumen bei gegebener Aufdampftrate den konkreten Verlauf der Oxidbildung.

Bei den Untersuchungen stellte sich damit die Herausforderung einer sicheren Unterscheidung der chemischen Zusammensetzung der Mn-Oxide. Hierzu wird häufig die Analyse der chemischen Verschiebung des Mn-2p-Rumpfniveaus in XPS genutzt. Da die chemische Umgebung des Mn in MnO und  $Mn_3O_4$  ähnlich ist, liegt der Unterschied der chemischen Verschiebung im 100 meV-Bereich. Damit ist eine eindeutige Oxidbestimmung mit die-

6 Manganoxidschichten auf Ag(001)

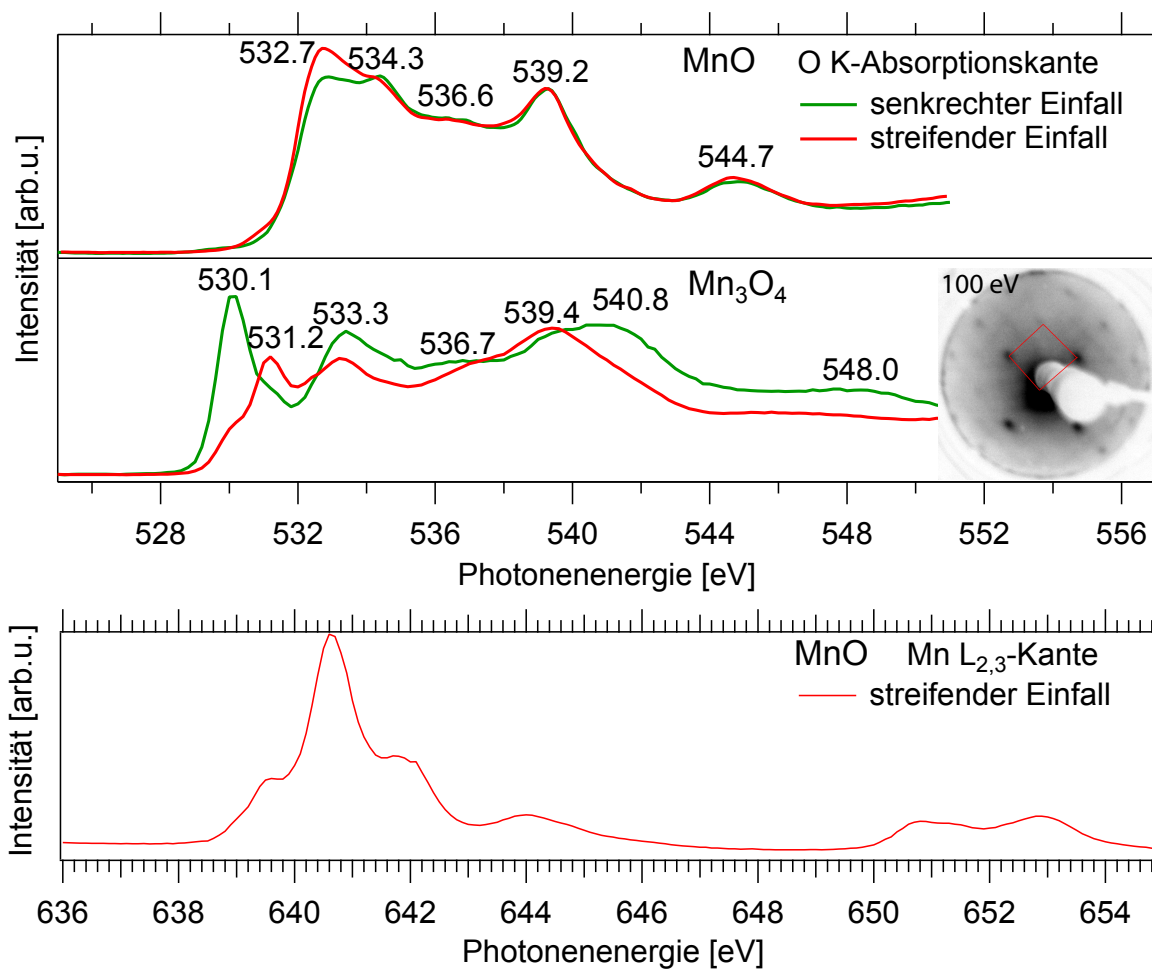


Abbildung 6.2: NEXAFS-Spektren von 4 ML MnO bzw.  $\geq 20$  ML Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf Ag(001) bei senkrechten und streifenden Einfall. Für Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist das zugehörige LEED-Bild bei 100 eV mit der  $(2 \times 2)$ -Struktur gezeigt.

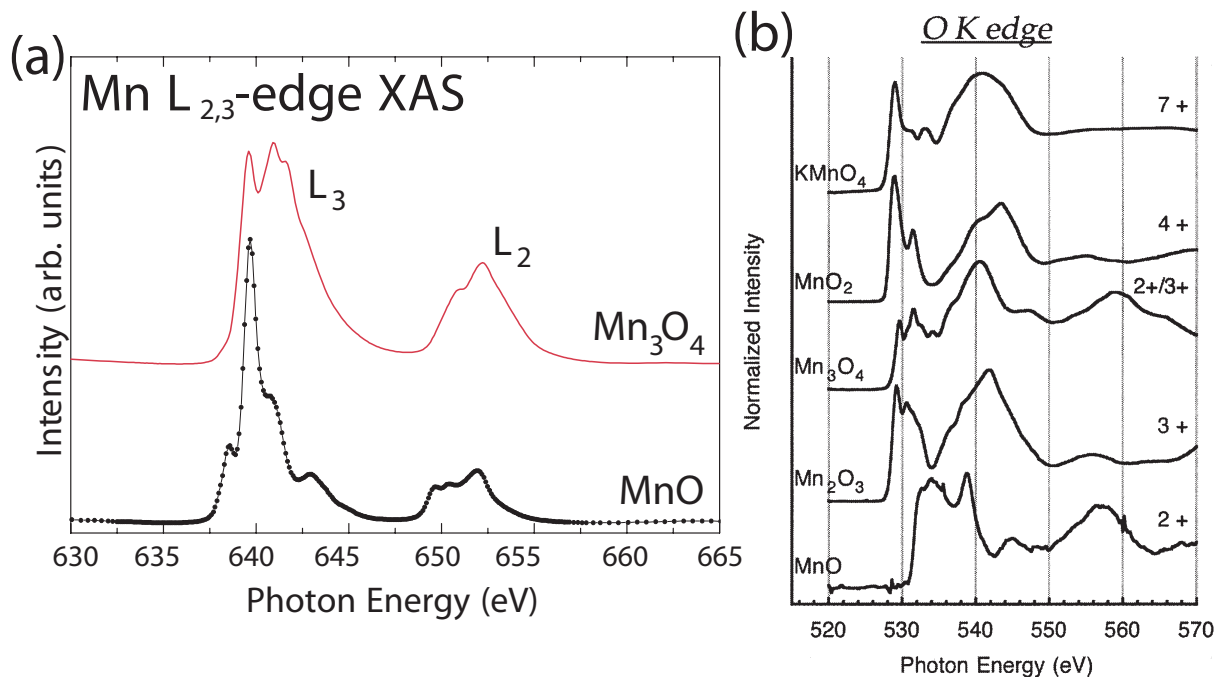


Abbildung 6.3: NEXAFS-Spektren aus der Literatur von Volumen Manganoxiden. (a) Mn  $L_{2,3}$ -Absorptionskante von MnO und  $Mn_3O_4$  [103]. (b) O-K-Absorptionskante von verschiedenen Manganoxiden [104].

ser Methode nicht möglich. Charakteristisch für die Oxidspezies ist die Größenordnung der Aufspaltung der Mn-3s-Photoemissionslinie. Entsprechend der Tabelle 2.1 aus Kapitel 2.4.3 ist der Satellit für MnO zwischen 5,8 eV und 6,15 eV von der Hauptlinie verschoben. Bei  $Mn_3O_4$  kann die Aufspaltung von 4,6 bis 5,3 eV jedoch nicht mehr zur eindeutigen Identifikation verwendet werden, da  $Mn_2O_3$  eine Linienaufspaltung im gleichen Bereich hat. Auch LEED scheidet für eine eindeutige Identifikation aus, da man mit dem einfachen Beugungsbild keine chemische Empfindlichkeit auf die Oberflächenzusammensetzung hat. Eine eindeutige Identifikation des aufgewachsenen Oxids wurde mit NEXAFS realisiert. NEXAFS ist als Methode zur lokalen Strukturaufklärung empfindlich für die lokale Umgebung um das angeregte Atom. In Abb. 6.2 sind die experimentellen Kurven von 4 ML MnO bzw. einer dicken  $\geq 20$  ML  $Mn_3O_4$ -Schicht auf Ag(001) dargestellt. Dabei wurde die O-K-Absorptionskante anhand der O-KLL-Augerlinie bei 510,4 eV und die Mn-L-Absorptionskante anhand der Mn-LMM-Augerlinie bei 583 eV aufgenommen. Zum Vergleich sind in Abb. 6.3 NEXAFS-Kurven von Volumen Manganoxiden angegeben [97, 104], wobei jedes Oxid eine charakteristische Kurvenform aufweist. Die Absorptionskurven der Mn-L-Kante von MnO (Abb. 6.2) stimmen, bis auf die Position der scharfen Resonanz bei 640 eV Photonenenergie, mit denen von Bayer et al. überein [103]. Die Verschiebung von -150 meV gegenüber der Kurve von Volumen-MnO wird durch die geringe Dicke der MnO-Schicht verursacht [97]. Dies bestätigt die Ergebnisse von Nagel et al., die 0,28 nm und 3,9 nm dicke Schichten von relaxierten MnO auf Ag(001) untersucht haben. Bei der O-K-Kante hingegen sind die Absorptionskurven für senkrechten und streifenden Ein-

fall aufgrund der Symmetrie der NaCl-Struktur von MnO nahezu identisch. Die geringe Abweichung an der Absorptionskante kann durch eine Verzerrung der Einheitszelle der komprimierten MnO(001)-Schicht auf Ag(001) hervorgerufen werden. Die Kurven der O-K-Kante von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigen im Vergleich zu den Kurven von MnO die charakteristische Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigerer Photonenenergie, die bei den höheren Manganoxiden vorliegt. Dieses Verhalten wurde auch von Gilbert et al. (siehe Abb. 6.3b) für Volumen-Manganoxide gefunden [104]. Weiterhin zeigt die hohe Intensität der Resonanz an der Absorptionskante, dass Mn-Atome mit höherer Oxidationszahl als 2+ vorhanden sind, die eine geringere Besetzung im 3d-Niveau haben. Damit steigt die Intensität der Resonanz in die unbesetzten d-Zustände. Geht man bei Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von der kubischen Spinell-Struktur aus, so würde man aus Symmetriegründen idealerweise identische Kurven für senkrechten und streifenden Einfall erwarten. Die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> O-K-Kurve bei streifenden Einfall (60°) unterscheidet sich jedoch von der Kurve mit Photoneneinstrahlrichtung in Normalenrichtung der Probenoberfläche. Da in einer kubischen Spinell-Struktur nur eine O-Spezies existiert, muss eine Verzerrung, ähnlich der Jahn-Teller-Verzerrung bei Volumen-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, der Spinellzelle vorliegen. Eine Verzerrung bewirkt eine Aufhebung der Entartung des Mn-3d-Niveaus, so dass dieses nochmal aufspaltet. Strahlt man normal zur Probenoberfläche ein, ist das anregende Röntgenlicht parallel zur Oberfläche linear polarisiert. Damit entsteht bei der Anregung eine p-artige Elektronenwelle am O-1s-Niveau, die aufgrund der Symmetrie bevorzugt Resonanzen in unbesetzte d-Zustände parallel zur Oberfläche anregt. Bei streifenden Einfall ist das Röntgenlicht senkrecht zur Oberfläche linear polarisiert, so dass bevorzugt Resonanzen in unbesetzte d-Zustände senkrecht zur Oberfläche anregt werden. Wird die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinellzelle durch die Gitterfehlpassung zum Substrat 0,5 % komprimiert, entsteht eine tetragonale Verzerrung senkrecht zur Oberfläche. Somit wird die Entartung zwischen den d-Zuständen parallel zur Oberfläche und senkrecht zur Oberfläche aufgehoben. Dies zeigt das Intensitätsverhalten der Resonanzen an der Absorptionskante der O-K-Kurven von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Bei Einfall in Richtung Probennormale ist die Intensität der Resonanz bei 530,1 eV hoch und bei 531,2 eV niedrig. Bei streifenden Einfall verringert sich die Intensität der Resonanz bei 530,1 eV stark und die der Resonanz bei 531,2 eV steigt.

Zusammenfassend ergaben die verschiedenen Präparationen mit anschließender Identifikation, dass bei einer Depositionsrate von 0,2 ML/min und einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $p_{O_2}=1\times 10^{-8}$  mbar bis  $5\times 10^{-8}$  mbar MnO aufwächst. Bei gleicher Verdampferate und einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von  $p_{O_2}=1\times 10^{-7}$  mbar wächst die Schicht als Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf. Für die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht erscheint in LEED ein (2×2)-Beugungsbild. Das Wachstum und die sich daraus ergebenden Oberflächenstrukturen wurden im Folgenden mit STM und SPA-LEED analysiert.



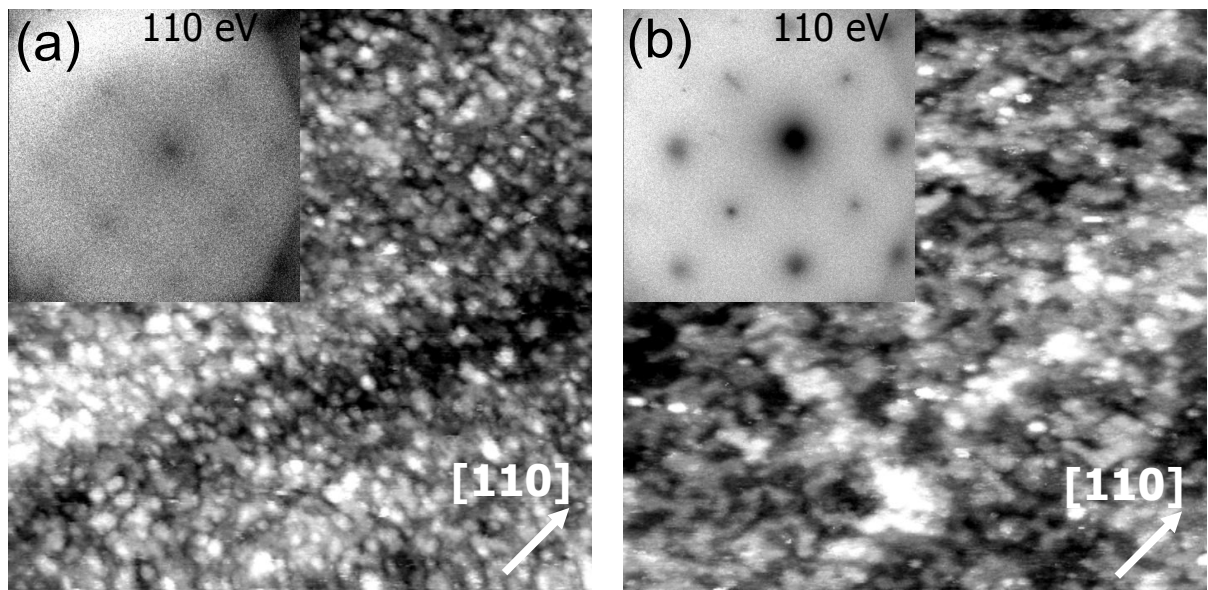


Abbildung 6.4: STM- und zugehörige SPA-LEED-Bilder von epitaktischen MnO auf Ag(001). (a) 4 ML MnO/Ag(001) bei 300 K,  $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ ,  $I = 0,2 \text{ nA}$ ,  $U = 1,8 \text{ V}$ . (b) 3 ML MnO/Ag(001) nach Tempern bei 500 K,  $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ ,  $I = 0,7 \text{ nA}$ ,  $U = 0,7 \text{ V}$ .

## 6.3 Morphologie und Struktur dickerer Manganoxidschichten

### 6.3.1 Untersuchungen mit STM, SPA-LEED und AES

Zur Untersuchungen von Schichten der Dicke  $\geq 1 \text{ ML}$  wurde bei  $2 \times 10^{-8} \text{ mbar O}_2$ -Druck 4 ML MnO auf Ag(001) bei Raumtemperatur durch Ko-Deposition mit einer Wachstumsrate von  $0,2 \text{ ML/min}$  präpariert. Abbildung 6.4 (a) gibt das STM-Bild und das mit SPA-LEED aufgenommene zugehörige Beugungsbild wieder. Die Messungen zeigen, dass die Schicht das Ag(001)-Substrat vollständig bedeckt. Allerdings ist die Schicht nicht sehr gut geordnet. Das STM-Bild lässt erkennen, dass die Schicht eine hohe Rauigkeit aufweist bedingt durch Multilagenwachstum mit hoher Keimdichte. Im SPA-LEED erscheint eine diffuse  $(1 \times 1)$ -Struktur mit beträchtlichem Untergrund. Durch Tempern lässt sich die Ordnung der MnO-Schicht deutlich erhöhen, wie Abb. 6.4 (b) erkennen lässt. Im STM-Bild ist zu sehen, dass sich die Rauigkeit der Schicht deutlich verringert hat. Es bildet sich eine Multilagenstruktur mit erkennbaren Terrassen und im SPA-LEED erscheint ein deutlich verbessertes Beugungsbild, das dem des Ag-Substrats entspricht. Aus dem Beugungsbild ergibt sich, dass die MnO-Schicht pseudomorph aufgewächst und damit um ca. 9 % komprimiert ist. Die Stufenkanten der Terrassen der Schicht laufen bevorzugt entlang der polaren  $[110]$ -Richtung ähnlich wie bei den Submonolageninseln. Demnach wachsen die ursprünglich eingebetteten MnO-Inseln, deren Kanten vom Ag(001)-Substrat stabilisiert sind in  $[110]$ -Richtung auch bei höheren Bedeckungen in dieser Form weiter. Die

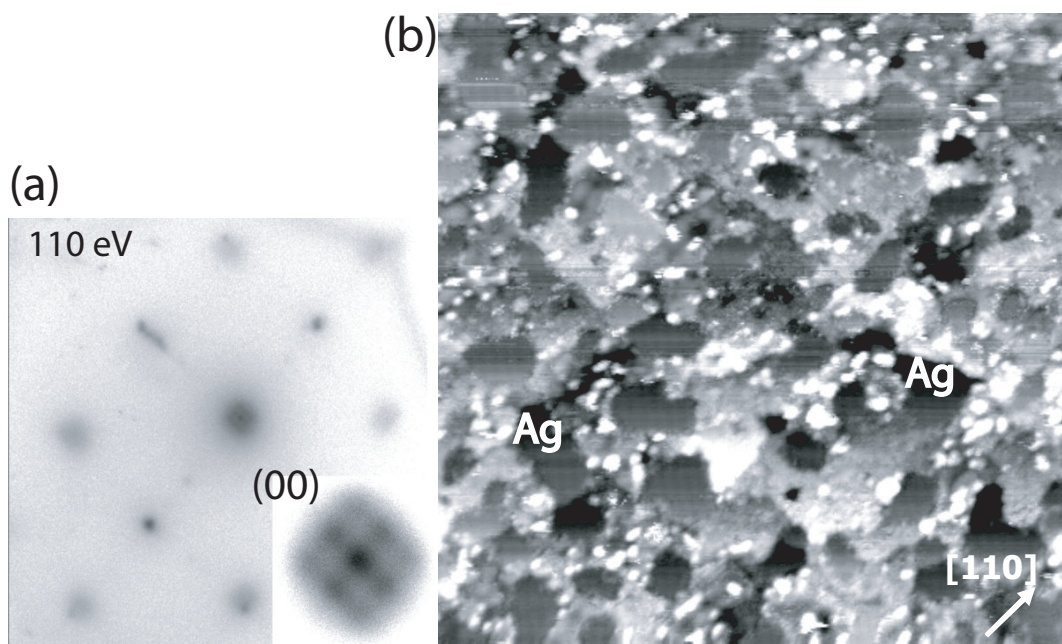


Abbildung 6.5: SPA-LEED- (a) und zugehöriges STM-Bild von 4 ML MnO auf Ag(001) nach Tempern bei 630 K, 120 nm  $\times$  120 nm,  $I = 1$  nA,  $U = 2$  V.

wahrscheinlichste Terminierung für eine Stufenkante entlang der [110]-Richtung auf MnO wäre eine Reihe von O-Atomen. Ob diese Struktur tatsächlich stabilisierend wirkt, kann jedoch nur eine theoretische Rechnung z.B. mit DFT bestätigen.

Zur weiteren Verbesserung der strukturellen Ordnung der MnO-Schicht wurde diese bei höheren Temperaturen, d.h. bei 630 K getempert. Es zeigte sich aber, dass sich bei dieser Temperatur die Morphologie der Schicht nicht verbessern lässt. Wie Abb. 6.5 (a) erkennen lässt, reißt die Schicht auf und es erscheinen Bereiche freiliegenden Ag-Substrats. Im SPA-LEED erkennt man insbesondere um den (00)-Reflex, dass sich bei der Temperung Moiré-Reflexe entwickelt haben (siehe vergrößertes Inset). Die Analyse des Moirés ergibt eine Relaxation um etwa 9 %. Das Aufreißen der MnO-Schicht und die damit einhergehende lokale Zunahme der Schichtdicke bei 630 K ist somit ein thermisch angeregter Übergang von einer substratinduzierten zur MnO eigenen Gitterkonstante. Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass die MnO-Schichten trotz der relativ großen Fehlanpassung anfänglich pseudomorph aufwachsen und erst durch thermische Anregung relaxieren. Verblüffend bleibt die [110]-Orientierung der Stufenkanten (vgl. Abb. 6.4 (b)), d.h. die Ausbildung polarer Stufenstrukturen. Während im Submonolagenbereich die [110]-Ausrichtung durch die Ag-Einbettung verständlich ist [101], bleibt im Falle geschlossener MnO-Schichten unklar, welcher Effekt die [110]-Stufen stabilisieren könnte. Die [110]-Orientierung der Stufenkanten wurde auch in anderen STM-Messungen beobachtet, jedoch konnten Hinweise auf eine eindimensionale Rekonstruktion der Stufenkanten nicht gefunden werden.

Wird der  $O_2$ -Druck bei der Präparation erhöht, so erhält man wie bereits von Shantyr et al. für den Submonolagenbereich gezeigt eine  $Mn_3O_4$ -Schicht [106]. Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der in dieser Arbeit präparierten dickeren Mangan-

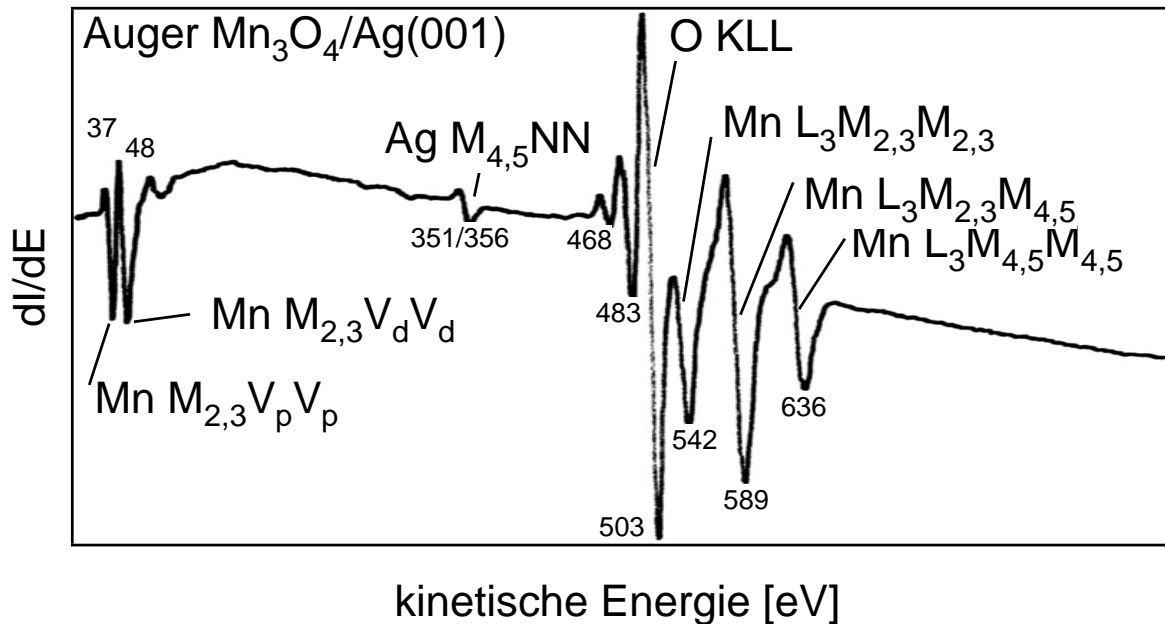


Abbildung 6.6: Auger-Spektrum von ca. 5,0 nm (entspricht ca. 24 Spinell-SL) dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf  $\text{Ag}(001)$ .

oxidschicht wurde mit Auger-Spektroskopie (AES) vorgenommen. Abbildung 6.6 zeigt das Auger-Spektrum einer ca. 30 Å dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schicht. Neben den Mn- und O-Linien ist die Ag-Linie des Substrats mit stark gedämpfter Intensität (Faktor 0,02) zu erkennen. Dieser Wert wurde aus dem exponentiellen Dämpfungsgesetz 6.1 mit einer mittleren freien Weglänge für den inelastischen Verlust von 10 Å bestimmt [14].

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-d}{\cos \alpha \cdot 10 \text{Å}}\right) \quad (6.1)$$

Hierbei ist  $I$  die jeweilige Intensität,  $d$  die Schichtdicke und  $\alpha$  der Akzeptanzwinkel des Analysator, der beim genutzten CMA  $42,3^\circ$  war. Der Faktor 0,02 wäre gerade der Wert, den man aus dem Stöchiometrieverhältnis erwarten würde. Diese Übereinstimmung sollte jedoch nicht überbewertet werden, da dies nur gilt, wenn die Form des Augermaximums unverändert bleibt. Über das Verhältnis der Intensitäten der Mn- und O-Linien lässt sich auf den Typ des präparierten Oxids schließen. Weiterhin spaltet die Mn-MVV-Augerlinie der Oxide in charakteristischer Weise auf, was durch den Überlapp des Mn-3d- mit dem O-2p-Orbital des Oxids entsteht [107]. Im Vergleich zu AES-Spektren der MnO-Schichten (hier nicht gezeigt) ergibt sich bei den  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schichten ein etwa um den Faktor 4/3 erhöhtes Verhältnis der O/Mn-Augerintensität.

Abbildung 6.7 zeigt das von Shantyr eingeführte Strukturmodell einer spinellartigen  $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ -Schicht auf  $\text{Ag}(001)$ -Substrat, das aus der Spinell-Volumenstruktur abgeleitet wurde. Es besteht aus einer Lage O-Atomen, die on-top auf den (001)-Substrat-Atomen

## 6 Manganoxidschichten auf Ag(001)

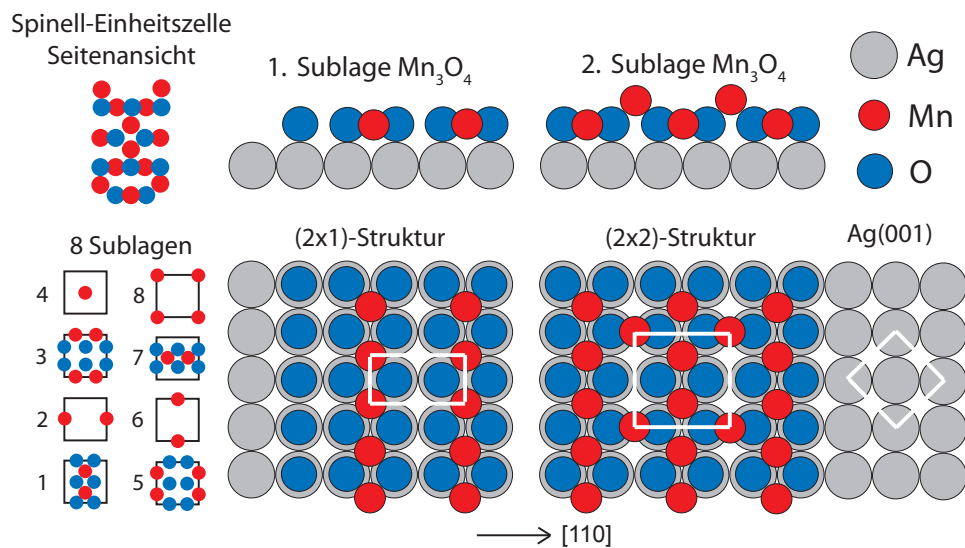


Abbildung 6.7: Kugelmodell der  $Mn_3O_4$ -Spinellzelle mit 8 Sublagen und Modell des Wachstums der ersten und zweiten Sublage auf  $Ag(001)$  mit entsprechender Struktur.

sitzen mit Mn-Atomen in jeder zweiten Reihe, so dass eine  $(2 \times 1)$ - $Mn_2O_4$ -Struktur entsteht. Die darauffliegende atomare Sublage besteht nur aus Mn-Atomen, die sich in einer  $(2 \times 2)$ -Struktur in den freien O-Brückenplätzen befinden. Die nun folgende Sublage ist wieder die  $(2 \times 1)$ -Struktur der ersten Lage, jedoch mit Reihen von Mn-Atomen, die  $90^\circ$  rotiert verlaufen und um einen Gitterplatz verschoben sind. Dies setzt sich mit einer verschobenen Sublage der  $(2 \times 2)$ -Struktur fort, bis nach acht Spinell-SL die Komplettierung der Spinell-Einheitszelle erreicht ist. Danach wiederholt sich dieses Stapelschema. Abbildung 6.7 zeigt das Kugelmodell der Spinell-(001)-Stapelung der Einheitszelle und die Strukturen der ersten zwei Lagen in Bezug zum entsprechenden  $Ag(001)$ -Substrat. Wie man sieht, liegt im Strukturmodell die Einheitszelle der spinellartigen  $Mn_3O_4(001)$ -Schicht um  $45^\circ$  rotiert auf der Einheitszelle des  $Ag(001)$ -Substrats. Bei dieser Stapelorientierung ergibt sich mit den Volumengitterkonstanten von  $Mn_3O_4$  (0,576 nm) und Ag (0,409 nm) eine nahezu verschwindende Gitterfehlpassung von 0,5 %. Damit wäre  $Ag(001)$  ein wesentlich besseres Substratmaterial als beispielsweise  $MnO(001)$  bzw.  $Pd(001)$ , die bisher zur Präparation spinellartiger Manganoxidschichten herangezogen wurden [103]. Abbildung 6.8 zeigt das STM- und LEED-Bild einer 1,3 nm dicken  $Mn_3O_4$ -Schicht bei der ca. 11 Spinell-SL übereinander gestapelt sind. Im Beugungsbild erkennt man eine  $p(2 \times 1)$ -Struktur, deren charakteristisches Streifenmuster auch im STM-Bild erscheint. Eine  $p(2 \times 1)$ -Struktur wurde auch von Shantyr et al. auf den Oberflächen ultradünner  $Mn_3O_4$ -Schichten mit STM nachgewiesen (siehe auch Abb. 6.1). Dort ist sie in Koexistenz mit einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur zu beobachten. Die gefundene  $p(2 \times 1)$ -Struktur würde nach dem Modell von Abb. 6.7 eine oxidische  $Mn_2O_4$ -Terminierung anzeigen, während die  $p(2 \times 2)$ -Struktur einer reinen Mn-Terminierung in tetraedrischen Plätzen entsprechen würde. Allerdings ist das Auftreten der reinen Mn-Terminierung allenfalls bei ultradünnen Schichten verständlich. Für dickere Schichten sollte sich eine oxidische Terminierung ein-

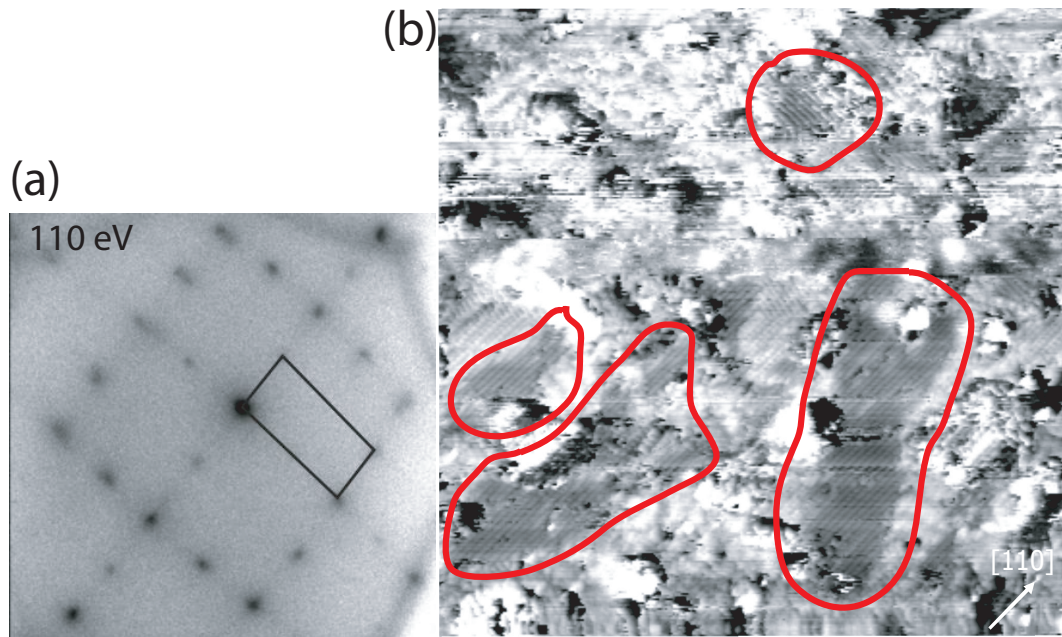


Abbildung 6.8: SPA-LEED- (a) und STM-Bild (b) einer 11 Spinell-SL dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schicht auf  $\text{Ag}(001)$  nach 630 K Temperatur, die  $(2 \times 1)$ -Struktur ist in den rot umrandeten Bereichen hervorgehoben,  $65 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$ ,  $0,7 \text{ nA}$ ,  $2,2 \text{ V}$ .

stellen, da diese eine deutlich geringere Oberflächenenergie besitzt. Dies wurde von Bayer et al., die  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schichten auf  $\text{MnO}(001)$  untersuchten, mit DFT berechnet [103]. Die bei der 11 Spinell-SL dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schicht gefundene  $p(2 \times 1)$ -Struktur ist demnach in Übereinstimmung mit der Theorie. Die Ordnung der Schicht ist allerdings sehr gering. Dies lässt sich auf Stapelprobleme beim Schichtwachstum zurückführen. So liegen die  $p(2 \times 1)$ -Strukturen in zwei um  $90^\circ$  rotierten Domänen vor. Weiterhin können Domänen existieren, die die gleiche Richtung der Mn-Reihen besitzen, diese aber um eine Gitterkonstante senkrecht zu den Reihen verschoben sind, wie in Abb. 6.9 gezeigt ist. Es kommt daher zur Ausbildung entsprechender Domänengrenzen, die die Perfektion der Schicht begrenzen. Zudem ist durch die Ag-Diffusion die Grenzfläche aufgeraut. Die Schicht wächst daher lokal auf verschiedenen Substratterrassen, wobei die vertikale Fehlanpassung ins Spiel kommt. Beide Effekte, d.h. die Domänenbildung und die vertikale Fehlanpassung erklären, warum die Schicht trotz der verschwindenden lateralen Gitterfehlanpassung strukturell so uneinheitlich strukturiert erscheint. Interessant ist indes, dass die  $p(2 \times 1)$ -Terminierung in reiner Ausprägung nur bei relativ dünnen Schichten beobachtet wird, nämlich bis zu einer Schichtdicke von 11-13 Spinell-SL. Bei dickeren  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schichten werden im Beugungsbild zusätzliche Reflexe sichtbar, wie aus Abb. 6.10 hervorgeht, bei der die Messungen einer 14 Spinell-SL dicken Schicht zusammengestellt sind. Das gefundene LEED-Bild lässt sich entweder als Kombination von  $p(2 \times 1)$ - und  $c(2 \times 2)$ -Struktur oder als  $p(2 \times 2)$ -Struktur interpretieren. Letztere würde einer reinen Mn-Oberflächenterminierung entsprechen, was aber aufgrund der wesentlich höheren Energie auszuschließen ist (vgl. Bayer et

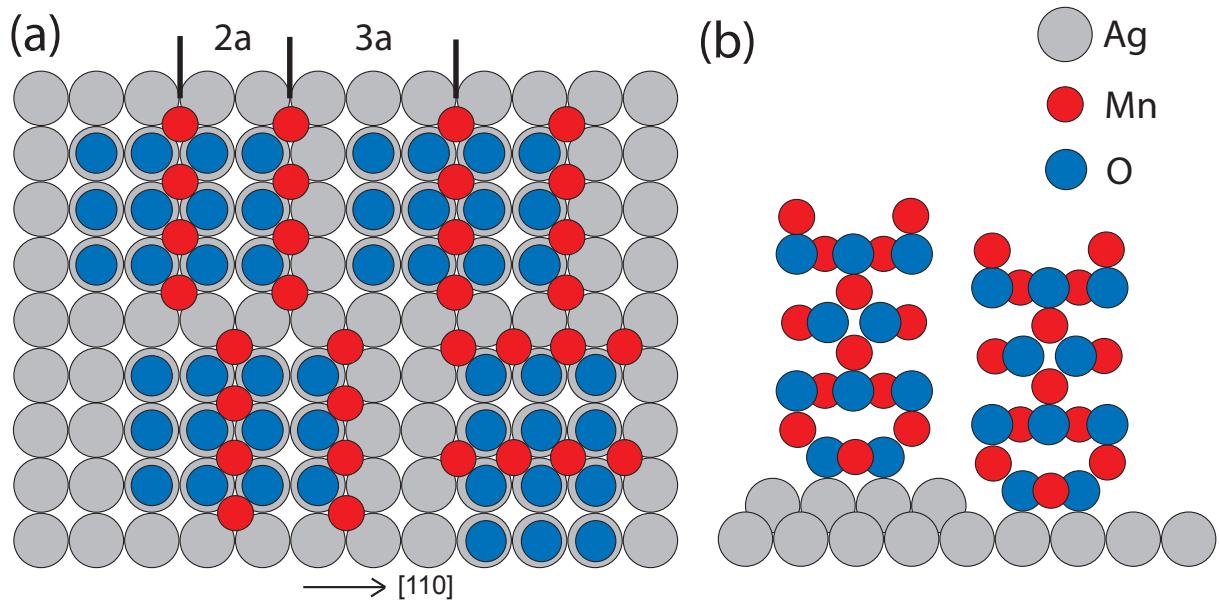


Abbildung 6.9: Stapel- und Gitteranpassungsprobleme einer Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-(001)-Schicht auf Ag(001) in (a) lateraler und (b) vertikaler Richtung.

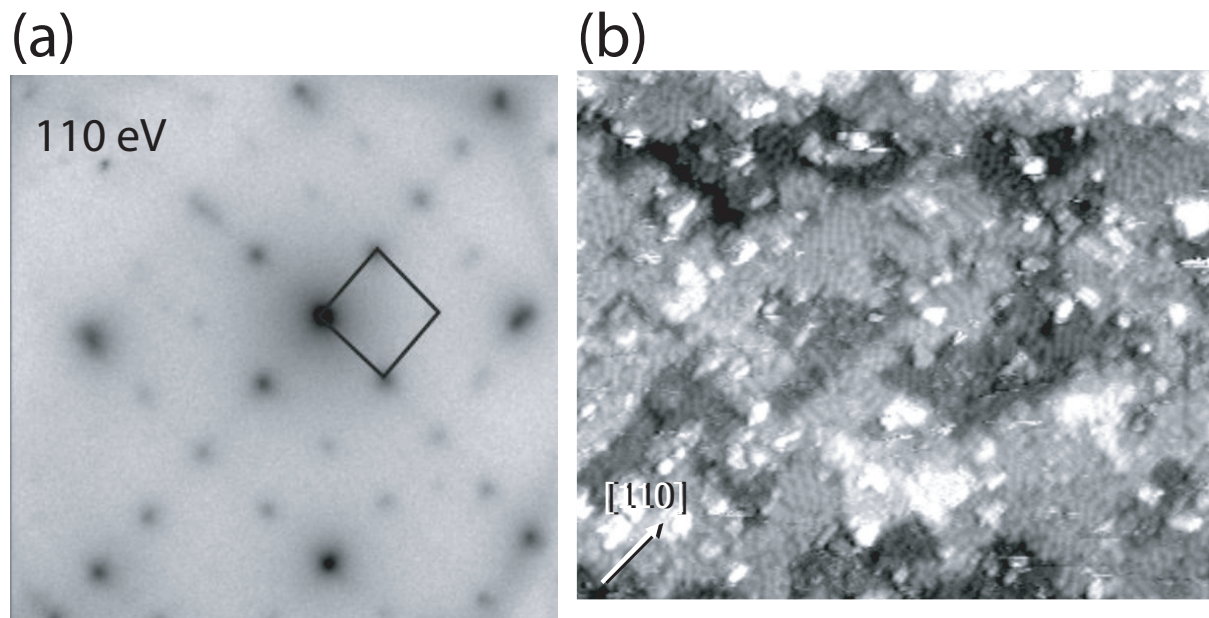


Abbildung 6.10: SPA-LEED- (a) und STM-Bild (b) einer 14 Spinell-SL dicken Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht auf Ag(001) nach 630 K Temperung, 70 nm × 53 nm, 0,4 nA, 2,0 V.

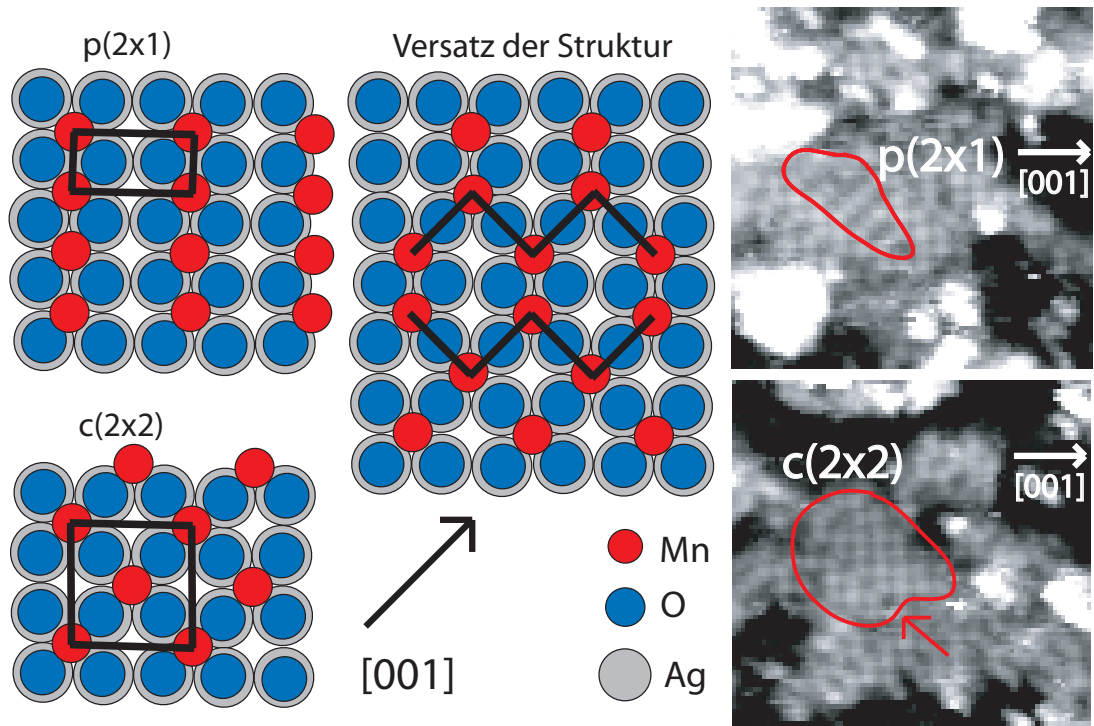


Abbildung 6.11: Modell der  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Oberflächenterminierung dickerer  $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ -Schichten, entwickelt nach der hochauflösenden STM-Messung von Abb. 6.10 (die Bilder rechts zeigen Ausschnitte). In der Oberfläche befinden sich sowohl streifenartige  $p(2 \times 1)$ -Domänen als auch  $c(2 \times 2)$ -Domänen (rot umrandet). Letztere können entlang  $[110]$  gegeneinander um einen Ag-Atomabstand versetzt sein (Pfeil im Bild unten rechts), so dass größere Mn-Maschen entstehen (Zick-Zack-Linien im Modell).

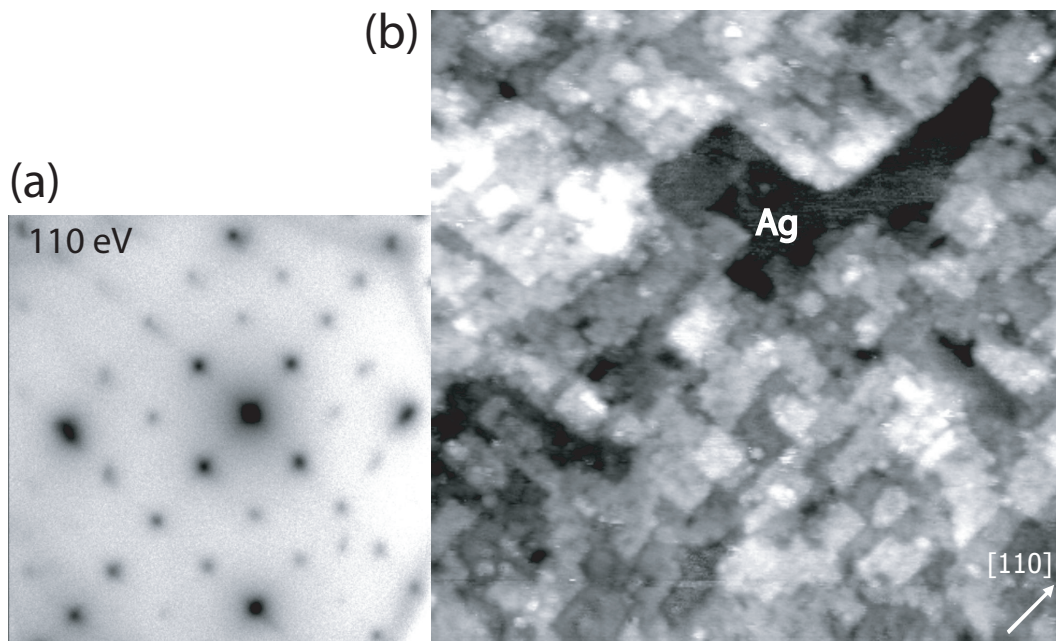


Abbildung 6.12: SPA-LEED- (a) und STM-Bild (b) von 28 Spinell-SL  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf Ag(001) nach Tempern auf 740 K,  $120 \text{ nm} \times 120 \text{ nm}$ , 0,5 nA, 2,2 V.

al. [103]). In der Tat sind im STM-Bild von Abb. 6.10, das nahezu atomare Auflösung zeigt, nirgends Andeutungen einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur zu erkennen. Die Messung erfasst koaleszierende Inseln der obersten Spinelllage und freiliegende Bereiche der darunterliegenden Spinelllage. Beide Lagen zeigen kleine Domänen der streifenförmigen  $p(2 \times 1)$ -Struktur. Dazwischen aber lassen sich eindeutig Domänen mit quadratischer Struktur erkennen, wobei deren Einheitszelle parallel zur [001]-Richtung ausgerichtet ist. Diese Strukturen entsprechen einer  $c(2 \times 2)$ -Anordnung, die sich bei gleicher Stöchiometrie einfach aus der oxidischen  $(2 \times 1)$ -Terminierung entwickeln lässt, wenn man jedes zweite Mn-Atom der  $(2 \times 1)$ -Mn-Reihen entlang der [110]-Richtung um jeweils einen Ag-Atomabstand auf den benachbarten Muldenplatz verschiebt, wie im Modell in Abb. 6.11 veranschaulicht. Die  $c(2 \times 2)$ -Domänen bleiben aber, zumindest bei der Präparation von Abb. 6.10, relativ klein und weisen zudem charakteristische Versetzungen auf, wobei sich insbesondere entlang der [110]-Richtung lokal größere Maschenweiten ergeben können.

Die strukturelle Änderung der  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Toplage dürfte auch von einer leichten Änderung der darunterliegenden Mn- $p(2 \times 2)$ -Lage begleitet sein. Bei dieser Stapelung wird der Abstand jedes zweiten Mn-Atoms der obersten Lage, das in einem Muldenplatz sitzt, zu einem Mn-Atom in der folgenden Lage auf einem Brückenplatz ungünstig klein. So ist anzunehmen, dass die dort ursprünglich in den O-Brückenlagen sitzenden Mn-Atome den aufliegenden zentralen Mn-Atomen der  $c(2 \times 2)$ -Masche in Richtung der freien O-Muldenplätze ausweichen werden. Andeutungen einer derartigen  $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion, d.h. einem Mn-Atomwechsel von Brücken- zu Muldenplätzen, wurde im Submonolagenbereich bei terminierenden  $p(2 \times 2)$ -Strukturen gefunden [106]. Eine alternative Möglichkeit, den Mn-Mn-Abstand zu vergrößern wäre die Ausbildung eines Stapelfehlers an der Ober-



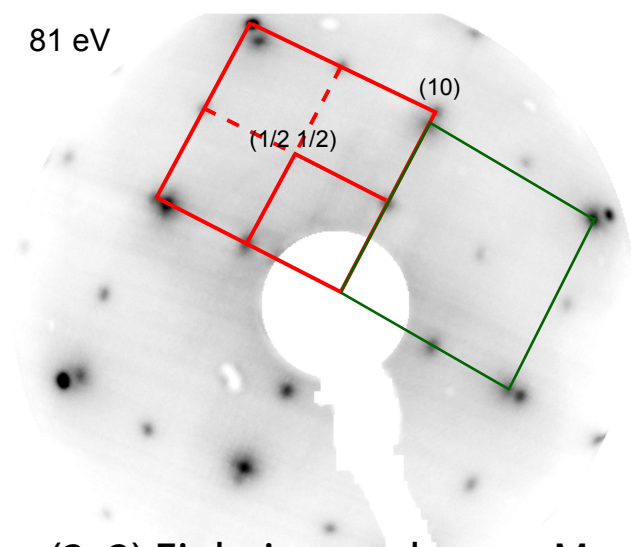
### 6.3 Morphologie und Struktur dickerer Manganoxidschichten

fläche. Ein ähnliches Verhalten wurde schon bei CoO auf Ir(001) beobachtet [108]. Der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Stapelfehler könnte derart sein, dass sich unter den  $c(2\times 2)$ -Bereichen der obersten Spinell-SL keine reine  $(2\times 2)$ -Mn-Spinell-SL befindet, sondern direkt die nächste oxidische Spinell-SL.

Triebkraft der gefundenen  $c(2\times 2)$ -Struktur in der  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Toplage dürfte die Verringerung der Oberflächenenergie sein. Mit wachsender Ausdehnung und Perfektion der  $c(2\times 2)$ -Bereiche reduziert sich deutlich die Dichte der Grenzgebiete zwischen den rotierten bzw. versetzten  $p(2\times 1)$ -Domänen, so dass die  $c(2\times 2)$ -Strukturierung eine deutliche Einsparung an Domänengrenzenenergie mit sich bringen sollte. Damit stellt sich die Frage, ob im Grenzfall bei hoher Temperatur und Schichtdicke bzw. bei kompakten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Kristallen die (001)-Flächen in Gänze die  $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion ausbilden und die  $p(2\times 1)$ -Domänen vollständig verdrängt werden.

Abbildung 6.12 zeigt das STM- und SPA-LEED-Bild einer 28 Spinell-SL dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schicht. Derart dicke Schichten bleiben beim Tempern auf höhere Temperaturen länger stabil. Die Schicht von Abb. 6.12 wurde bei 740 K getempert. Bei dieser Temperatur bilden sich erste Löcher in der Schicht, d.h. teilweise wird Ag(001) an der Oberfläche sichtbar. Demnach besteht ähnlich wie bei MnO eine Tendenz zu dreidimensionalem Wachstum. Die Ordnung der Schicht ist aber über weite Bereiche sehr gut. Sie erscheint deutlich glatter als die von Abb. 6.10 und die Terrassen sind besser geordnet. Auch ist die [110]-Stufenkantenausrichtung ausgeprägter. Allerdings war es aufgrund der hohen Schichtdicke nicht möglich, die atomare Struktur der Oberfläche abzubilden. Nach dem Beugungsbild bestehen trotz der relativ hohen Temperungstemperatur und Schichtdicke neben den  $c(2\times 2)$ -Bereichen immer noch  $p(2\times 1)$ -Domänen. Nach der Brillianz des Beugungsbildes hat ihre Größe bzw. strukturelle Perfektion bei der Temperung eher zugenommen. Dies deutet darauf hin, dass die Gleichgewichtsstruktur ebenfalls aus einer Mischung von  $c(2\times 2)$ - und  $p(2\times 1)$ -Domänen besteht. Auch ist denkbar, dass kinetische Prozesse die  $p(2\times 1)$ -Struktur stabilisieren.

Während dieser Arbeit wurde auch versucht, LEED-I(V)-Messungen der Mn-Oxidschichten in der LEED-Apparatur vorzunehmen. Hierzu wurden 30 Spinell-SL von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf Ag(001) bei  $p_{\text{O}_2}=8\cdot 10^{-8}$  mbar und einem Fluss von 1 ML/min aufgewachsen. Da das LEED-Beugungsbild daraufhin nur eine sehr schwache  $(2\times 2)$ -Struktur zeigte, wurde bei RT für 10 min  $\text{O}_2$  bei einem Druck  $p_{\text{O}_2}=1\cdot 10^{-7}$  mbar angeboten. Anschließend wurde die Schicht zum Ordnen in UHV bei 800 K für 15 min getempert. Das LEED-Bild der entstandenen Struktur zeigt Abb. 6.13. In Bezug zum ursprünglichen Ag(001)-Gitter erscheint eine  $(2\times 2)$ -Struktur und gleichzeitig eine  $(1\times 1)$ -Struktur, die eine 9 % kleinere reziproke Gitterkonstante besitzt. Dies bedeutet, dass das vorhandene  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei 800 K teilweise zu MnO reduziert wurde. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei 800 K die Schicht aufgerissen ist und kleine Bereiche mit Ag(001) an der Oberfläche sichtbar sind. Somit ist anzunehmen, dass die Intensität der ganzzahligen Reflexe Anteile von Ag(001) hat. Das MnO ordnet sich zu Inseln mit der relaxierten Volumen-Gitterkonstante von MnO, die mit 0,444 nm 9 % größer ist als die von Ag(001) (409 pm). Da im Beugungsbild die Gitter von MnO und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ohne zusätzliches Moiré erscheinen, kann die Reduktion kein Prozess sein, der lagenweise abläuft. Es müssen auf der Oberfläche getrennte Bereiche mit MnO und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  existieren. Eine genauere Aussage zur strukturellen Verteilung auf



rot - (2x2) Einheitsmasche von  $Mn_3O_4(001)$   
 grün- (1x1) Einheitsmasche von  $MnO(001)$

Abbildung 6.13: LEED-Bild von  $Mn_3O_4$  und  $MnO$  auf  $Ag(001)$ .

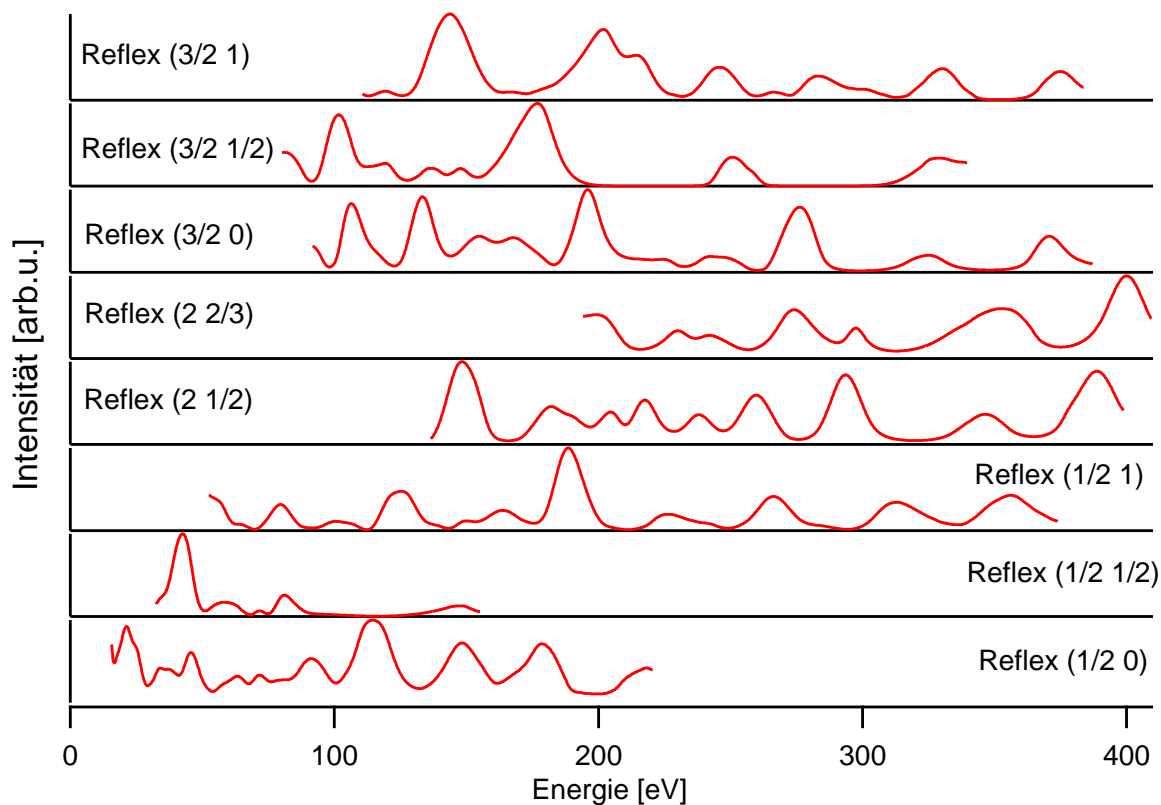


Abbildung 6.14: LEED-I(V)-Kurven von  $Mn_3O_4$  auf  $Ag(001)$ .

der Oberfläche lässt sich anhand des Beugungsbildes nicht machen. Dies erfordert den Einsatz lokal abbildender Methoden, wie beispielsweise STM, die jedoch bei diesen Experimenten und der dabei genutzten Apparatur nicht zur Verfügung standen. Für eine Strukturbestimmung können aber die halbzahligen Beugungsreflexe von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und die Reflexe von MnO unabhängig voneinander betrachtet werden. Hierzu wurde ein LEED-I(V)-Datensatz von 12 eV bis 420 eV aufgenommen. Erschwerend war dabei, dass die Reflexe mit ganzzahliger Ordnung der verschiedenen Oxide sehr nahe beieinander liegen. Somit stellte sich die Aufgabe die Intensität der Einzelreflexe von überlappenden Reflexen zu bestimmen. Dies erfordert neben der simultanen Verfolgung mehrerer Reflexe eine Entfaltung der angepassten zweidimensionalen Funktionen. Der Algorithmus zur Bestimmung der Intensitätskurven leistet aber diese ausgesprochen anspruchsvolle datenanalytische Aufgabe noch nicht. Daher wurden nur I(V)-Kurven der halbzahligen Reflexe vom  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bestimmt. Abbildung 6.14 stellt die LEED-I(V)-Kurven von  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Ag}(001)$  der halbzahligen Reflexe von  $(1/2\ 0)$  bis  $(3/2\ 1)$  dar. Die Kurven sind sehr strukturiert, was für komplexere Strukturen typisch ist. Nur die Kurven der Reflexe mit halbzahliger Ordnung für eine Struktursimulation zu verwenden, ist ungünstig, da alle Informationen aus den Streuwegen der Haupttrichtungen fehlen. Da die vergleichsweise komplexe Struktur von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  viele zu bestimmende Strukturparameter besitzt, was prinzipiell einen großen I(V)-Datensatz erfordert, wurde von einer aufwendigen Struktursimulation abgesehen. Jedoch bieten die I(V)-Kurven eine Möglichkeit ohne größeren experimentellen Aufwand mit einem üblichen LEED-System Präparationen von relaxierten  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schichten mit identischer Struktur zu identifizieren. Eine Präparation einer wohlgeordneten reinen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Phase, die nur getrennte Reflexe in LEED zeigt und damit mit dem vorhandenen Verfahren analysiert werden kann, steht bisher noch aus.

## 6.4 Spinpolarisierte Photoelektronenbeugung an MnO

Spinpolarisierte Photoelektronenbeugung (SPPD) wird seit einigen Jahren als Methode zur Bestimmung von kurzreichweitiger magnetischer Ordnung an Oberflächen diskutiert [35, 109, 110]. Dabei wird eine Photoemissionsanregung genutzt, die spinpolarisierte Photoelektronen erzeugt. Die Richtung der Spins steht in direkten Bezug zum lokalen magnetischen Gitter. Da die Quelle der spinpolarisierten Elektronen Atome in der Probenoberfläche selbst sind, wird keine externe spinpolarisierte Elektronenquelle und kein Spin-Detektor benötigt. Durch die interne Spin-Referenz lassen sich auch kompliziertere Systeme wie Antiferromagnete untersuchen.

Bei MnO bietet sich die Mn 3s Photoemissionslinie als spinpolarisierte Elektronenquelle an. Wie schon in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, wechselwirkt das auslaufende Mn 3s Photoelektron mit dem Spin der Elektronen im 3d-Niveau. Das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion im Endzustand mit dem 3s-Loch  $[3s^1 3p^6 3d^5]$  wechselwirkt mit dem resultierenden Spin von  $\frac{5}{2}$  ( $^5\text{S}$ ) und  $\frac{7}{2}$  ( $^7\text{S}$ ), wodurch eine Energieaufspaltung von 6 eV entsteht. Dabei sind die 3s-Photoelektronen bezüglich der Spinachse der Mn-3d-Elektronen des emittierenden Mn-Atoms polarisiert. Durch die 5/2 High-Spin-Konfiguration von Mn in MnO ist diese L-S Aufspaltung im Endzustand besonders stark und kann experimentell gut aufgelöst werden. Rechnungen

## 6 Manganoxidschichten auf Ag(001)

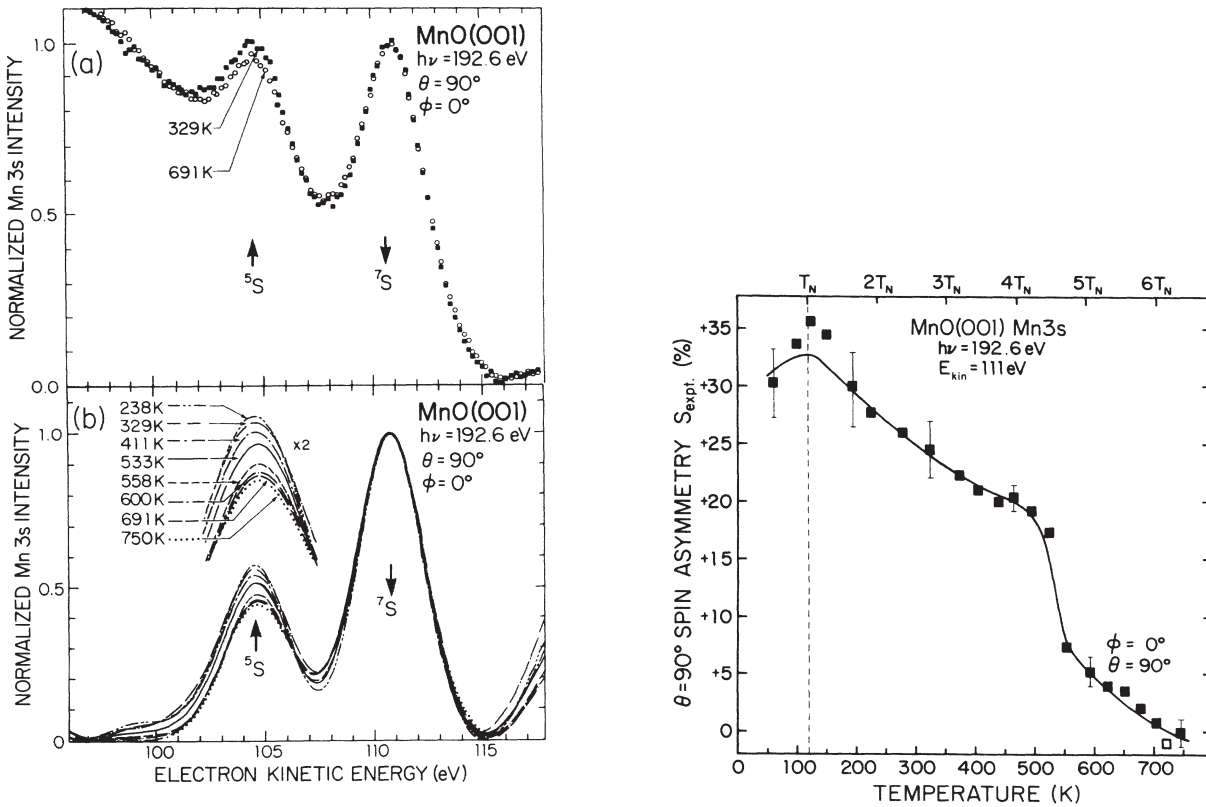


Abbildung 6.15: Intensitätsänderung der Mn-3s-Linien von Volumen-MnO in Abhängigkeit von der Temperatur [113].

mit dem Endzustandskonfigurations-Wechselwirkungs-Ansatz von Rothberg et al. ergeben eine Spinpolarisation von 100 % für die  $^5S$ -Linie und 71 % für die  $^7S$ -Linie [111]. Rechnungen von Sinkovic et al. zu spinabhängiger Photoelektronenbeugung an  $\text{KMnF}_3$  ergeben eine Änderung des Intensitätsverhältnisses der Mn-3s-Linien von 8 % bei 50 eV kinetischer Energie und 1 % bei 400 eV [112]. Im System  $\text{KMnF}_3$  ist der Oxidationszustand des Mn  $2+$ , genauso wie in MnO.

Volumen-MnO wurde mit SPPD bereits 1989 von Hermsmeier et al. untersucht [113]. Dabei wurde unter anderem die Spin-Asymmetrie der Mn-3s-Linien in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 6.15 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis nimmt über der Néel-Temperatur  $T_N$  langsam ab und bei 530 K zeigt die Kurve einen Sprung. Die Interpretation von Hermsmeier et al. ist, dass bei Temperaturen  $<T_N$  eine langreichweitige magnetische Ordnung vorherrscht. Bei Temperaturen über  $T_N$  bleibt eine kurzreichweitige magnetische Ordnung bestehen, die aufgrund der schwächer werdenden Korrelation zu benachbarten Spins langsam abnimmt. Bei 530 K bricht die kurzreichweitige Ordnung abrupt zusammen und das MnO geht vollständig in die paramagnetische Phase über. Der Sprung im Intensitätsverhältnis wird einer plötzlichen temperaturabhängigen Änderung des spinabhängigen Streupotentials zugeordnet.

### 6.4.1 SPPD-Experiment und Ergebnisse

Die SPPD-Untersuchungen an MnO auf Ag(001) wurden an einer Apparatur des Fritz-Haber-Instituts durchgeführt, die in Kapitel 5 beschrieben wurde. Zur Aufnahme von energieabhängigen PED-Kurven ist eine variable Primärenergie notwendig, so dass für die Messung die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II genutzt wurde. Es wurde eine Schicht von 5 ML MnO bei RT auf Ag(001) präpariert. Der Fluss beim Aufdampfen betrug 1 ML/min bei  $p_{O_2}=8 \cdot 10^{-8}$  mbar. Anschließend wurde die Probe auf  $T = 105$  K gekühlt und Photoelektronenbeugungskurven der Mn 3s-Linie von 50 eV bis 125 eV kinetischer Energie in normaler Emission aufgenommen. Ob ultradünne MnO-Schichten auf Ag(001) eine magnetische Ordnung ausbilden ist nicht bekannt. Die Temperatur  $T = 105$  K liegt noch unter der Néel-Temperatur von Volumen-MnO von  $T = 118$  K, so dass für die 9 % komprimierte MnO-Schicht eine Spinordnung zu erwarten ist. Die geo-

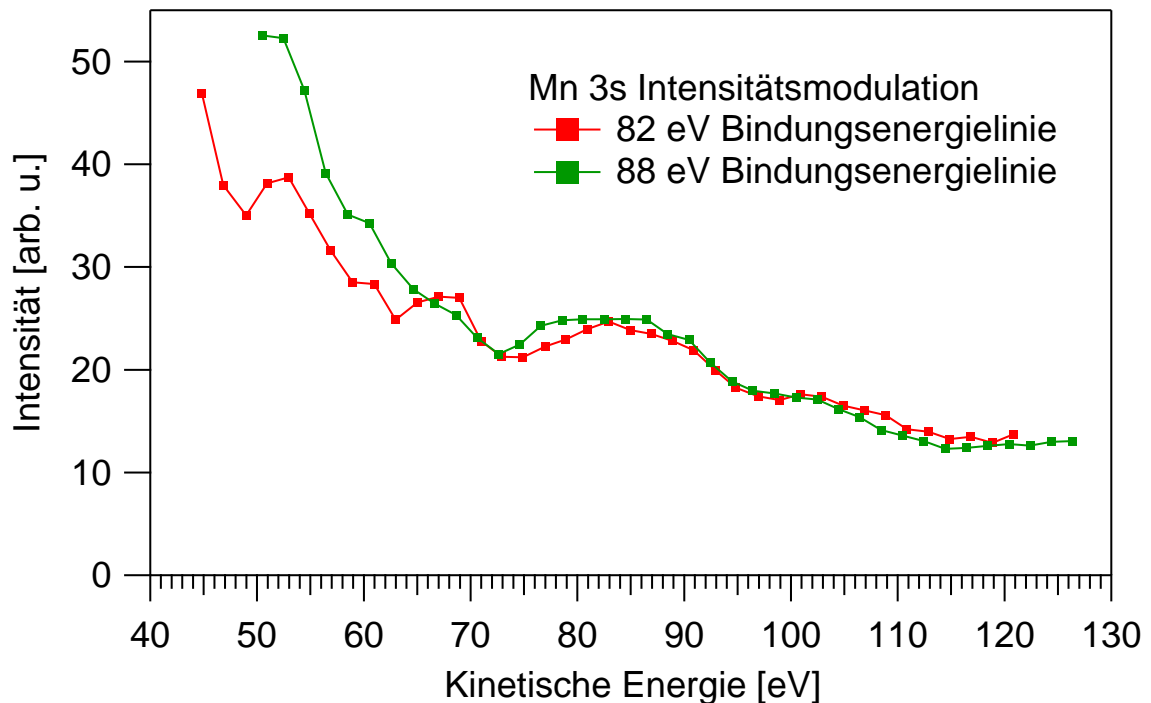


Abbildung 6.16: Skalierte Intensitätskurven der Maxima der Mn-3s-Linien.

metrische Kompression hat auch Einfluß auf die elektronische Struktur. Im Allgemeinen ist die Spinordnung dünner magnetischer Schichten bevorzugt parallel zur Oberfläche oder senkrecht zur Oberfläche [114]. Abbildung 6.16 stellt die normierten PED-Kurven beider Mn-3s-Maxima gegenüber. Ohne Berücksichtigung des Spins sollten beide Mn-3s-Maxima bei gleicher Energie identische Intensitätsmodulationen zeigen. Bei Photonenenergien unter 65 eV sind jedoch deutliche Unterschiede sichtbar. Es scheint also eine spinabhängige Beugung vorzuliegen, die auf eine kurzreichweitige magnetische Ordnung schließen lässt. Bei der kinetischen Energie von 111 eV, bei der die frühere temperaturabhängige Untersuchung von Hermsmeier et al. durchgeführt wurde, ist kein ausgeprägter

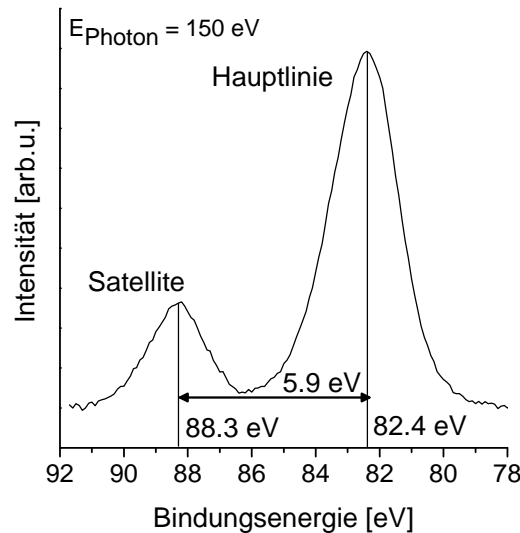


Abbildung 6.17: XPS-Aufnahme der Mn-3s-Linien von MnO bei  $E_{\text{photon}} = 150 \text{ eV}$ .

Intensitätskontrast sichtbar. Somit könnte die dort beobachtete Intensitätsvariation zwischen den Mn-3s-Maxima nicht durch eine Änderung der lokalen magnetischen Ordnung hervorgerufen sein, sondern durch geringe temperaturabhängige Strukturänderungen. Bei energieabhängigen Messungen und kleinen Intensitätsvariationen der Photoemissionslinien muss besonders darauf geachtet werden, dass dieses Signal nicht als Artefakt von Satelliten anderer elektronischer Anregungen entsteht. Ein Indiz, dass die Intensität der Mn-3s-Maxima nicht allein über die 3s-Loch- zu 3d-Niveau-Wechselwirkung erklärt werden kann, lieferte das Intensitätsverhältnis der Maxima. Theoretisch sollte das Intensitätsverhältnis der Spin-Multiplizität der Maxima entsprechen  $I(3d \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow 3s \uparrow) : I(3d \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow 3s \downarrow) = S_{3d} + 1 : S_{3d} = 7 : 5$ . Durch eine starke Elektron-Elektron-Korrelation im Endzustand des Ions ist das experimentell beobachtete Intensitätsverhältnis bei etwa  $2 : 1$  [111]. Abbildung 6.17 zeigt die Mn 3s-Linien bei einer Anregungsenergie von 150 eV. Das Intensitätsverhältnis der Maxima beträgt  $3 : 1$ , was dem von Rothberg et al. beschriebenen Verhalten entspricht.

Unter der Annahme, dass der Intensitätskontrast zwischen den Mn-3s-Beugungskurven nicht durch spinabhängige Beugung an einem Nachbaratom entsteht, ergeben sich zwei Möglichkeiten. Zum Einen kann die starke Elektron-Elektron-Korrelation im Endzustand energieabhängig und spinabhängig sein, wodurch sich das Intensitätsverhältnis der Mn-3s-Linien verändern würde. Ein dabei zu erwartender Anregungskanal wären zusätzliche d-d-Anregungen. Offen bleibt in welcher Größenordnung der zu erwartende Intensitätsverlust ist, da es bisher noch keine theoretische Beschreibung zu dieser energie- und spinabhängigen korrelierten Anregung gibt. Eine andere Möglichkeit ist, dass ein höherenergetisches Photoelektron einen Energieverlust erleidet der als resultierende kinetische Energie genau der Energie eines der Mn-3s-Photoelektronen entspricht. Die einzige scharfe Photoemissionslinie mit geringerer Bindungsenergie und vergleichsweise hoher Intensität ist Mn-3p.

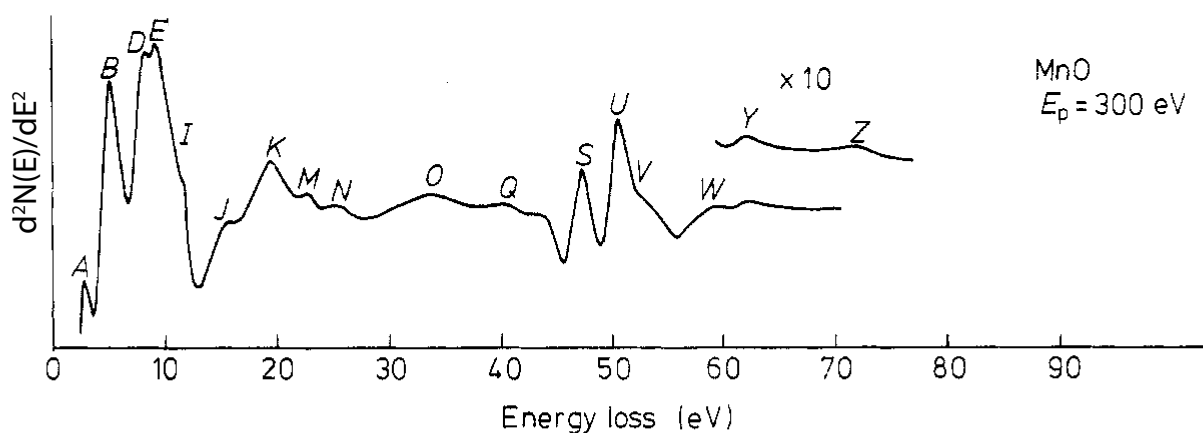


Abbildung 6.18: EELS-Kurve der elektronischen Verluste von Volumen-MnO [115].

Untersuchungen zu XPS-Satelliten von MnO von Mayer et al. bei hohen Anregungsenergien von 1486 eV (Al  $K\alpha$ ) haben gezeigt, dass die Mn-3p-Photoemissionslinie Satelliten mit ähnlichen Intensitäten wie die  $^5S$ -Mn-3s-Linie aufweist. Zur Erzeugung eines Satelliten unter einer Mn-3s-Linie müsste ein Photoelektron von Mn 3p einen Energieverlust erleiden, der genau der Differenz von 35 eV bzw. 41 eV der Bindungsenergie von Mn 3p mit  $E_B = 48$  eV zu den Mn-3s-Linien mit  $E_B = 83$  eV bzw. 89 eV entspricht. In Frage kommende Verlustprozesse wären die Anregung eines Elektrons von Mn 3p in einen unbesetzten Zustand wie Mn 3d oder Mn 4s. Elektronische Verluste bis  $E_L = 80$  eV an Volumen-MnO wurden mit Elektronen-Verlust-Spektroskopie (EELS) von Akimoto et al. bestimmt [115]. Abbildung 6.18 zeigt das Verlustspektrum. Im interessanten Energiebereich befinden sich die schwach ausgeprägten Maxima O (33,7 eV) und Q (40,8 eV). Akimoto et al. geben eine ausführliche Zuordnung der Verluste an. So werden O und Q auf die zweite harmonische Plasmonenanregung  $2\hbar\omega_p(2p)$  und  $2\hbar\omega_p(2p + 3d)$  zurückgeführt. Die Anregung aus Mn 3p in die unbesetzten Zustände 3d bzw. 4s wird den scharfen Verlusten S und U zugeordnet, die jedoch abseits des Energiebereichs liegen, der für einen Satelliten unter einer Mn-3s-Linie von Interesse ist. Es stellt sich die Frage, ob die zweite Harmonische der Plasmonenanregungen so stark ist, dass sie die Intensität einer Mn-3s-Linie signifikant verfälschen kann. Untersuchungen von Mayer et al. zu XPS-Satelliten bei Volumen-MnO ergeben eine zusätzliche Intensität bei 40,5 eV niedrigerer kinetischer Energie [116]. Dieser Satellit entspricht dem Energieverlust Q aus der EELS-Messung. Abbildung 6.19 zeigt die Messungen der XPS-Satelliten für verschiedene Rumpfniveaus von MnO, die von Mayer et al. mit einer Al  $K\alpha$ -Laborröntgenquelle durchgeführt wurden [116]. Die Photoemissionslinien befinden sich bei 0 eV und die Energieachse stellt den Bereich niedrigerer kinetischer Energie dar. Der Satellit bei 40,5 eV geringerer kinetischer Energie, der in den Spektren von Mayer et al. mit E bezeichnet ist, erscheint sowohl bei Mn 2p als auch bei Mn 3s. Für eine Anregung in einen unbesetzten Zustand würde dies bedeuten, dass die Anregung nur bei einer Photoemissionslinie mit geringerer Bindungsenergie stattfinden kann. Da nur Mn 3p als Niveau mit vollständiger Besetzung verbleibt, dessen niedrigste Anregungsenergie in ein unbesetztes Niveau entsprechend der EELS-Kurve von Akimoto et al. aber erst ab 48 eV ist, kann eine solche Anregung ausgeschlossen werden. Leider geben Mayer et al. keine

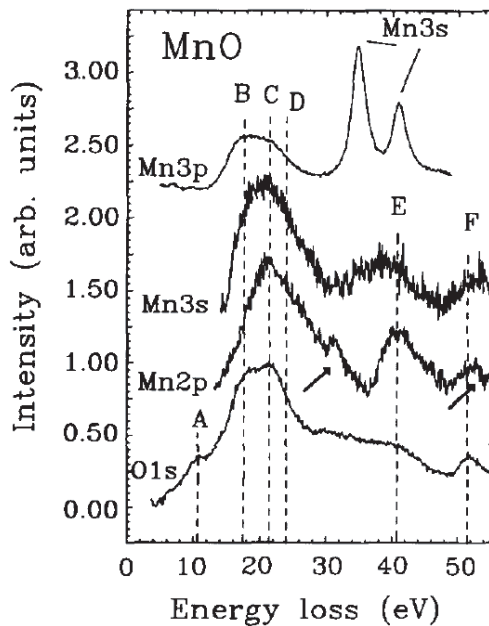


Abbildung 6.19: XPS-Satelliten verschiedener MnO-Rumpfniveaus [116].

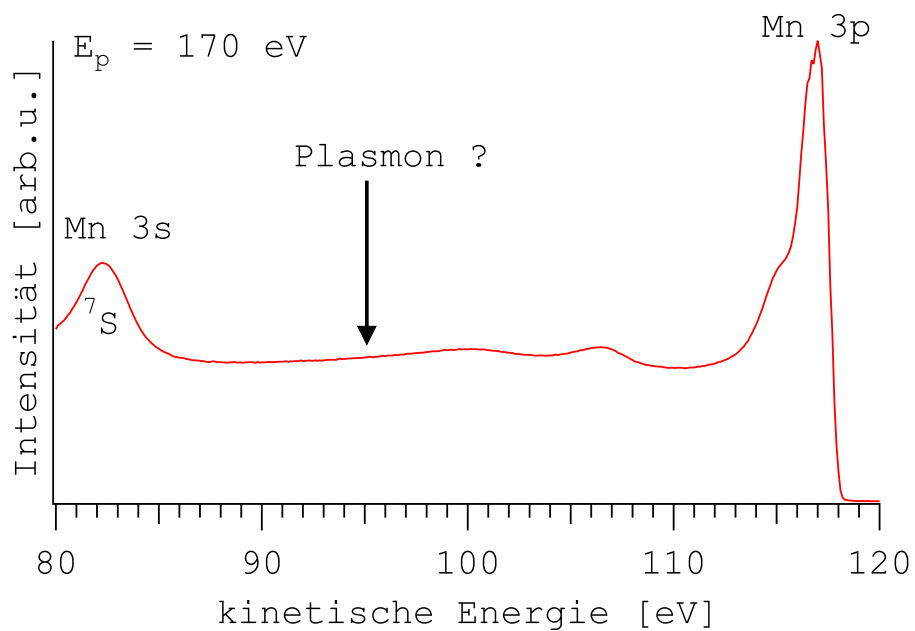


Abbildung 6.20: XPS-Spektrum im Energiebereich zwischen Mn-3p- und Mn-3s-Linie.



Angaben zu den Intensitätsverhältnissen des Satelliten zur Hauptlinie der Photoemission. Da die Photonenenergien von Mayer et al. mit  $E_p = 1486$  eV und den von uns genutzten Bereich bei der SPPD von  $E_p = 215 - 140$  eV stark voneinander abweichen, wurde mit XPS der Energiebereich zwischen Mn 3p und Mn 3s bei einer Anregungsenergie von  $E_p = 170$  eV aufgenommen. Das Spektrum zeigt Abb. 6.20. Da die in Frage kommende zweite harmonische Plasmonenanregung als Verlust an der Mn-3p-Linie direkt bei der Energie der  $^5S$  Mn-3s-Linie auftritt, lässt sich zumindest die Intensität bei der Energie der ersten harmonischen Plasmonenanregung bestimmen. Diese liegt laut Akimoto et al. bei einer Verlustenergie von  $E_L = 21,9$  eV. Abbildung 6.20 zeigt ein XPS-Spektrum des Energiebereichs zwischen der Mn-3s- und Mn-3p-Linie, die von der MnO-Schicht aufgenommen wurde. In Bezug auf die Mn-3p-Linie zeigt der Pfeil auf die 21,9 eV niedrigere kinetische Energie, bei der eine Intensität durch den ersten harmonischen des Plasmonenverlust zu erwarten ist. Offensichtlich ist keine signifikante Intensität über dem Untergrund zu erkennen. Da die zweite harmonische Anregung dieses Plasmons eine noch wesentlich geringere Intensität besitzt, kann ein Einfluß durch diesen Energieverlust ausgeschlossen werden. Der sichtbare Intensitätskontrast der Mn 3s-Linien in der SPPD wird also nicht durch ein Artefakt beeinflusst, sondern entsteht durch eine spinabhängige Beugung. Damit gibt es zumindest eine kurzreichweitige magnetische Ordnung in der MnO-Schicht auf Ag(001). Für weiterführende Untersuchungen zur magnetischen Ordnung bei konstanter kinetischer Energie bietet sich insbesondere der Bereich um 67 eV an, da dort der größte Intensitätsunterschied der spinpolarisierten Mn 3s-Linie auftritt. Genauere Aussagen zur Beschaffenheit der magnetischen Nahordnung, die zu dem gemessenen Intensitätskontrast führt, muss eine theoretische Rechnung liefern.



# 7 Bariumtitanat (001)

Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) ist bei Raumtemperatur eine ferroelektrische Keramik. Der Effekt der spontanen Polarisierung, der direkt mit der Raumstruktur des Kristalls zusammenhängt, wurde schon früh an  $\text{BaTiO}_3$  untersucht [117]. In jüngerer Zeit stieg das Interesse an dünnen ferroelektrischen Schichten durch die Herstellung von nicht-flüchtigen Speicherbausteinen (NVRAM), die die permanenten Polarisationszustände des ferroelektrischen Dielektrikums nutzen. Im Rahmen der anhaltenden Miniaturisierung der Halbleiterstrukturen stellt sich die Frage, wie dünn eine solche ferroelektrische Schicht sein kann, ohne die Eigenschaft der schaltbaren Polarisierung zu verlieren. Dabei spielt die Grenzfläche zwischen Elektrode und ferroelektrischem Material eine entscheidende Rolle. Durch die vorhandene Gitterfehlpassung zwischen Elektrode und Ferroelektrikum wird eine Verzerrung der Einheitszelle des Ferroelektrikums induziert, wodurch sich ein fester Polarisationszustand ausbildet. Diese induzierte feste Polarisierung kann sich über viele Einheitszellen entfernt von der Elektrode fortsetzen und somit die minimale Dicke einer schaltbaren Schicht begrenzen.

Ab-initio Rechnungen mit DFT zu Clustern von  $\text{BaTiO}_3(001)$  ergeben als energetisch günstigste Oberflächenterminierung die  $\text{TiO}_2$ -Lage [118, 119]. Gleichzeitig geht aus den Rechnungen hervor, dass die  $\text{TiO}_2$ -Oberflächenlage eine starke senkrechte Polarisierung ausbildet. Zwar gibt es viele experimentelle Untersuchungen zu  $\text{BaTiO}_3(001)$ , insbesondere zu den ferroelektrischen Eigenschaften, jedoch keine zur Oberflächenstrukturaufklärung von ultradünnen Schichten. Vor diesem Hintergrund wurde eine ultradünne Schicht  $\text{BaTiO}_3$  auf einem  $\text{Pt}(001)$ -Einkristall aufgebracht und mit STM und LEED-I(V) analysiert.

## 7.1 Experimentelles

Die Experimente wurden in einer multifunktionalen Oberflächenanalyse-Apparatur (Omicron) durchgeführt. Die Apparatur besteht aus zwei getrennten Kammern zur Präparation und Analyse der Oberflächen. In beiden Unterkammern war ein Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar vorhanden. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden als Analysemethoden LEED, XPS und STM verwendet. Zur Reinigung und Präparation der Oberfläche wurde eine Ionensputterkanone, ein heizbarer Probenhalter, ein Gaseinlasssystem und ein RF-Magnetron-Sputtersystem genutzt. Das LEED-System ist ein Back-View-LEED mit einer 3-Gitter-Optik. Das XPS-System besteht aus einer Röntgenquelle mit Al- und Mg-Anode. Bei den hier vorgestellten  $\text{BaTiO}_3$ -Untersuchungen wurde ausschließlich die nicht monochromatisierte 1486,6 eV Al- $K\alpha$ -Strahlung genutzt. Der zugehörige Elektronenanalysator ist ein  $127.5^\circ$  Zylinder-Sektor-Analysator mit einem Channeltron-Detektor. Als Datenaufnahmeprogramm kam Scala Pro V2.2. zum Einsatz und zur Auswertung wurde

das selbsterstellte Programm JSTML genutzt [120]. In den STM-Messungen wurden chemisch geätzte Wolfram-Tunnelspitzen verwendet. Beim Heizen erfolgte die Bestimmung der Proben temperatur mit einem Infrarot-Pyrometer, das eine berührungslose Temperaturmessung ex-situ erlaubt. Da der Manipulator in der Analyse-Kammer es nicht zuließ, die Probe genau in Normalenrichtung zur LEED-Optik auszurichten, wurde die Probe zur Aufnahme von LEED-I(V)-Datensätzen mit einem UHV-Transfersystem in eine andere Apparatur transferiert. Dabei handelt es sich um die gleiche Apparatur, die bei der Aufnahme der LEED-I(V)-Datensätze für Ag(001) zum Einsatz kam. Die spezifischen apparativen Möglichkeiten sind in Kapitel 4 beschrieben.

Der Pt(001)-Einkristall wurde, wie schon von Hohage et al. beschrieben [121], durch wiederholte Zyklen von Ar<sup>+</sup>-Ionensputtern und anschließendem Heizen gereinigt. Zum Sputtern wurden Ionen mit 1 kV kinetischer Energie und ein Winkel von 45 ° verwendet. Der erste Heizschritt nach dem Sputtern diente dem Entfernen von C-Verunreinigungen. Dazu wird in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar bei 873 K geheizt, wobei C auf der Pt-Oberfläche zu CO reagiert und desorbiert. Abschließend wurde die Probe kurz auf 1173 K in UHV geheizt, damit eventuelle Schwefelverunreinigungen desorbieren und die Oberfläche wieder ausheilt. Beim nachfolgenden Abkühlen bildet die Pt(001)-Oberfläche eine (5×20)-Rekonstruktion [122]. Dabei bildet sich eine hexagonale (111)-artige Decklage aus. Da diese für die Präparation von BaTiO<sub>3</sub>(001)-Schichten eher ungünstig sein dürfte, wurde die (5×20)-Rekonstruktion durch Abkühlen in O<sub>2</sub>-Atmosphäre ( $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar) mittels O<sub>2</sub>-Adsorbatbelegung unterdrückt [48]. Die Qualität der Oberfläche wurde mit LEED, STM und XPS überprüft.

Die Präparation der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurde mit dem Verfahren der RF-Magnetron-Sputterdeposition vorgenommen, das von S. Förster in der Gruppe etabliert wurde [123]. Beim RF-Magnetron-Sputtern wird Ar als Sputtergas genutzt und mit Mikrowellen ein Ar-Plasma erzeugt. Mit einer Offsetspannung werden die Ar<sup>+</sup>-Ionen auf ein aus BaTiO<sub>3</sub>-Pulver gesintertes Target beschleunigt. Die dort herausgeschlagenen neutralen Atome bewegen sich durch das Sputtergas zur gegenüber positionierten Pt(001)-Probe und kondensieren dort. Untersuchungen zur Zusammensetzung der aufgewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ergaben, dass partielles Ersetzen des Ar-Sputtergases mit O<sub>2</sub> als Reaktionsgas die Stöchiometrie der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht verbessert [124]. Als optimales Ar : O<sub>2</sub> Verhältnis stellte sich 35 % : 65 % heraus bei einem Gesamtdruck von  $p = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die Wachstumsrate der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht wurde mit STM-Untersuchungen bestimmt. Sie lag bei Werten um 0,2 ML/min. Der Fokus der Arbeit lag auf einer LEED-I(V)-Analyse einer nach diesem Verfahren von S. Förster präparierten Schicht.

## 7.2 Ergebnisse

Für die LEED-I(V)-Untersuchungen wurde eine 4 ML dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(001) bei 300 K aufgewachsen. Direkt nach der Präparation konnte mit LEED keine geordnete Struktur beobachtet werden. Zum Ordnen der Schicht wurde die Probe entsprechend der Vorschrift von S. Förster bei  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>-Druck für 45 min bei 900 K getempert. Die Anwesenheit eines ausreichend hohen O<sub>2</sub>-Partialdrucks ist notwendig, da beim Heizen in

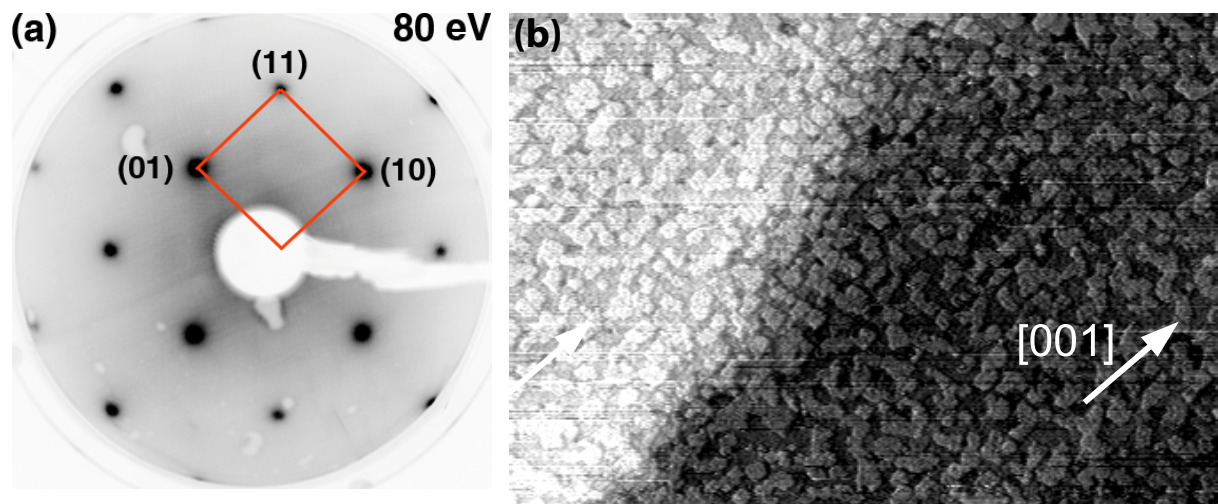


Abbildung 7.1: Die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach der Präparation. (a) LEED Bild mit (1×1)-Struktur. (b) STM-Bild, 500 nm x 350 nm, U = 4 V, I = 0,25 nA

UHV in der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht O-Leerstellen entstehen, die eine Rekonstruktion der Oberfläche induzieren [125]. Nach dem O<sub>2</sub>-Tempern erschien in LEED eine (1×1)-Struktur, die scharfe Reflexe bis Energien >500 eV zeigt. Die scharfen Reflexe bei hohen Energien bedeuten, dass sich die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nicht nur langreichweitig geordnet hat, sondern auch lokal geringe Unordnung aufweist. Aus den Positionen der Reflexe ergibt sich, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht pseudomorph auf dem Pt(001)-Substrat aufwächst. Ausgehend von der tetragonalen Struktur bei 300 K von Volumen-BaTiO<sub>3</sub> mit  $a = 3,992 \text{ \AA}$  und  $c = 4,036 \text{ \AA}$  wird das Gitter dabei auf  $a = 3,92 \text{ \AA}$  gestaucht, was dem Misfit von 1,9 % entspricht. Mit der Annahme, dass mit der Verringerung der lateralen Gitterlängen eine Streckung in senkrechter Richtung einhergeht, erwartet man eine verstärkte tetragonale Verzerrung der Einheitszelle. Untersuchungen mit XPS von S. Förster ergaben, dass die Stöchiometrie der auf Pt(001) aufgewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten vergleichbar mit der eines Volumen-BaTiO<sub>3</sub>-Kristalls ist. Die Elementverhältnisse wurden dabei über die Intensität der XPS-Linien bestimmt, wobei eine realistische Schätzung des Fehlers bei 5 % liegt und auf Ti normiert wurde. Für die aufgewachsene Schicht ergab sich ein Verhältnis der Ba-3d-, Ti-2p- und O-1s-Linien von 1,3 : 1 : 2,9, während für den Volumenkristall 1 : 1 : 3,2 ermittelt wurde. Unter Berücksichtigung der Oberflächenempfindlichkeit von XPS, könnte der erhöhte Ba-Anteil in den Elementverhältnissen der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ein Hinweis auf eine mögliche BaO-Terminierung sein.

Neben LEED und XPS wurde die Oberfläche mit STM charakterisiert. Abbildung 7.1 (a) zeigt ein STM-Bild der Schicht nach der Präparation. Man erkennt einen geschlossenen Film der die Pt(001)-Oberfläche vollständig bedeckt. Die Oberfläche erscheint relativ glatt, man erkennt 2D-Inseln bzw. 2D-Löcher. Die mit STM gemessene mittlere Stufenhöhe entspricht etwa einer BaTiO<sub>3</sub>-Gitterkonstante. Im STM-Bild befindet sich unter der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ein Pt(001)-Substrat Stufenstapel. Die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht bildet selbst keine Stufenkante aus, sondern wächst im 'carpet-mode'-Wachstum auf [126]. Dabei setzt sich die Stufenkante nicht in der aufgewachsenen Schicht fort, sondern wird durch eine

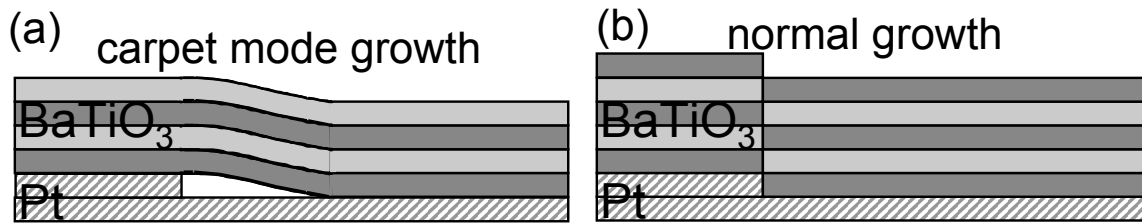


Abbildung 7.2: Schema der BaTiO<sub>3</sub>-Lagen bei normalen (b) und 'carpet-mode' Wachstum (a) an einer Pt-Stufenkante.

Streckung bzw. Stauchung der Schicht ausgeglichen. Das weist auf eine starke Bindung innerhalb der Schicht hin und auf dem STM-Bild scheint die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht über die Pt(001)-Stufenkante zu 'fließen'. Die Höhe einer Pt(001)-Stufenkante entspricht der Länge einer halben BaTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle. Geht man davon aus, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht mit der gleichen Lage auf dem Pt(001) zu wachsen beginnt, so ergibt sich bei einer Pt(001)-Stufenkante, dass in der Schicht eine BaO- an eine TiO<sub>2</sub>-Sublage grenzt. Prinzipiell ist die Ausbildung einer solchen senkrechten Grenzfläche nicht auszuschließen, jedoch wäre zu erwarten, dass sich diese in den ultradünnen Schichten bis zur Oberfläche fortsetzt. Abbildung 7.2 stellt die zwei Wachstumsmodi gegenüber. Im STM-Bild ist aber weder ein Kontrast noch eine strukturelle Kante in der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht an der Position der Pt(001)-Stufenkante erkennbar. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass sich die BaTiO<sub>3</sub>-Sublagen ohne senkrechte Grenzfläche über die Pt(001)-Stufenkante fortsetzen. Aus dem Wachstum im 'carpet-mode' ergibt sich, dass an der Pt(001)-Substrat-Grenzfläche eine bevorzugte BaTiO<sub>3</sub>-Sublage vorliegt.

Bezüglich der Oberflächenterminierung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht lassen sich erste Aussagen anhand der Ergebnisse von theoretischen Untersuchungen von Kolpak et al. ableiten [127]. Sie analysieren mit DFT-Rechnungen die Stabilität möglicher Oberflächenstrukturen von BaTiO<sub>3</sub>-Volumenkristallen. Dabei ergab sich das in Abbildung 7.3 gezeigte Phasendiagramm. Die Achsen beziehen sich auf die freie Enthalpie von O bzw. Ba. Die schwarze bzw. blaue gestrichelte Linie gibt den thermodynamischen Bereich an, bei dem der BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall bei  $T = 1000$  K bzw.  $T = 1400$  K noch stabil sein soll. Die weißen Markierungen auf dem schwarzen Pfeil geben Punkte an, bei denen Kolpak et al. die Struktur mit STM untersucht haben. Schneidet man in einem einfachen Bild einen BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall entlang der (001)-Fläche, so würde man eine TiO<sub>2</sub> oder BaO terminierte Oberfläche mit einer (1×1)-Struktur erhalten. Das Phasendiagramm, was die Terminierungen eines Volumenkristalls im Gleichgewicht darstellt, beinhaltet die einfachen Schnittoberflächen nicht. Alle sich dort ergebenden BaTiO<sub>3</sub>-Oberflächenstrukturen sind rekonstruiert. Bei hohem Ba- und O-Potential wird eine (1×1)-BaO-Doppellage (blau) vorhergesagt, die bei reduzierten Ba- bzw. O-Potential in eine c(2×2)-BaO-Terminierung übergeht. Sinkt das Ba- bzw. O-Potential weiter entstehen TiO<sub>2</sub> terminierte Oberflächen. Die experimentell mit LEED sichtbare (1×1)-Struktur kann, unter Berücksichtigung unserer Präparationsbedingungen, im Phasendiagramm der theoretisch vorhergesagten (1×1)-BaO-Doppellage zugeordnet

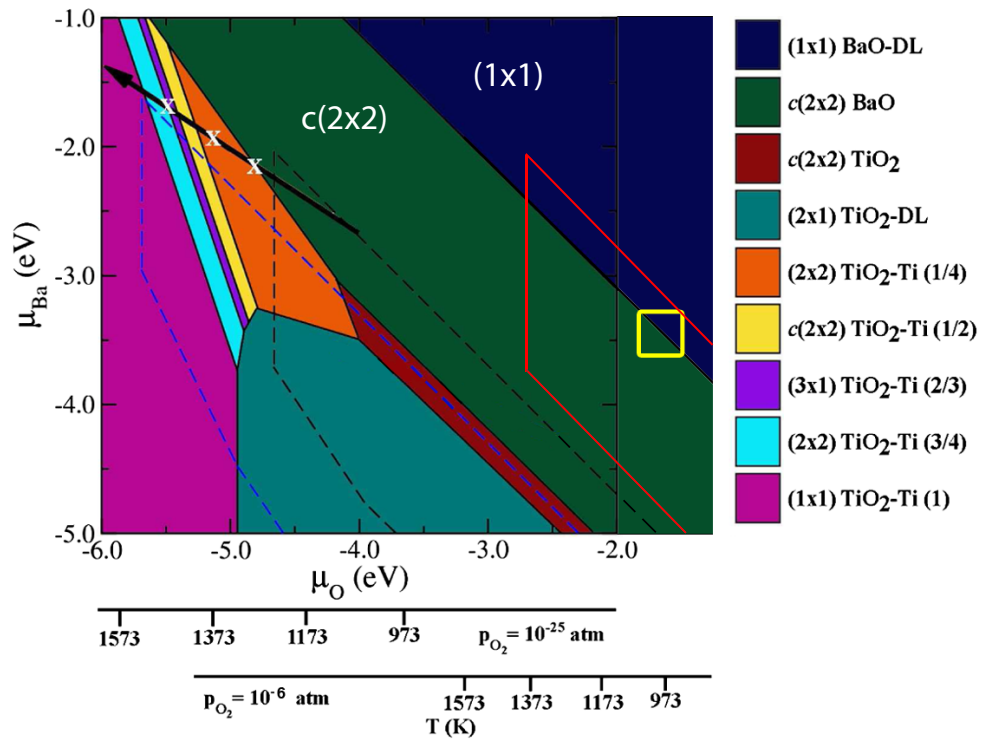


Abbildung 7.3: Phasendiagramm für Oberflächenstrukturen von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen, berechnet mit DFT von Kolpak et al. [127]. Das Diagramm wurde für die Bedingungen bei einem Heizzyklus bei  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar  $\text{O}_2$ -Druck und  $T = 1023$  K erweitert. Das gelbe Rechteck markiert den in dieser Arbeit relevanten Bereich, wo die Oberfläche von einer  $(1 \times 1)$ - zu einer  $c(2 \times 2)$ -Struktur übergeht.

werden. Die Frage, ob die Oberflächenstruktur der ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht der Gleichgewichtsstruktur eines BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalls entspricht, war Ausgangspunkt der folgenden Strukturuntersuchung.

### 7.2.1 LEED-I(V)-Strukturuntersuchungen

Zur genaueren Strukturbestimmung wurden LEED-I(V)-Datensätze von 35 eV bis 500 eV aufgenommen. Die Energieschrittweite betrug 0,5 eV und es wurden pro Energie die Intensitäten von zwei Bildern aufsummiert. Für die Messung wurde die Probe auf 77 K abgekühlt. Die Messung bei tiefen Temperaturen hat den Vorteil, dass die Dämpfung durch die thermische Schwingung der Atome geringer ist und damit auch bei größeren Energien das Beugungsbild eine hohe Dynamik liefert. Für einen BaTiO<sub>3</sub>-Volumenkristall wäre der Übergang in die trigonale Phase für Temperaturen unter 203 K zu erwarten. Dieser Übergang konnte für die ultradünne BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(001) nicht beobachtet werden. Das I(V)-Kurven-Verhalten bei 300 K und 77 K war bis auf die geringere Dämpfung bei höheren Energien gleich. Mit der Erniedrigung der strukturellen Symmetrie wäre beim Übergang zur trigonalen Struktur eine starke Änderung der I(V)-Charakteristik zu erwarten, was aber nicht beobachtet wurde. Somit muss die Wechselwirkung mit dem Pt(001)-Substrat so stark sein, dass trotz Abkühlung unter die Temperatur des Phasenübergangs die tetragonale Struktur von BaTiO<sub>3</sub> fixiert bleibt. Die Analyse der Datensätze entsprach der in Kapitel 3 beschriebenen Prozedur. Als Simulationssoftware kam die angepasste Version des SATLEED-Pakets zum Einsatz, die in Kapitel 3 erläutert wurde. Die benötigten relativistischen Phasenverschiebungen für Ba, Ti und O wurden mit dem PHASESHIFT-Paket von Tong und van Hove bis zu einem Drehimpuls von  $L = 12$  berechnet [128].

Ausgehend von der in LEED sichtbaren (1×1)-Struktur und der in XPS sichtbaren Pt-Intensität kommen nur bestimmte Modellstrukturen in Frage. Die plausibelsten Modelle entsprechen zwei bis vier geschlossenen Monolagen BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001). Dabei gibt es die Möglichkeit, die Struktur mit einer BaO-Lage oder einer TiO<sub>2</sub>-Lage abzuschliessen. Dazu kommt die BaTiO<sub>3</sub>/Pt(001)-Grenzfläche, bei der auch eine BaO-Lage oder eine TiO<sub>2</sub>-Lage in der Modellstruktur gewählt werden kann. Dabei befinden sich die O-Atome direkt über den Pt-Atomen. Weiterhin lässt sich die Dicke der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht durch Hinzufügen von Volumenlagen variieren. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Empfindlichkeit auf eine spezielle Grenzflächenkonfiguration ab. Als laterale Gitterkonstante der BaTiO<sub>3</sub>-Struktur wurde entsprechend der LEED-Beugungsbilder die des Pt(001)-Substrats verwendet. Als senkrechte Abstände wurden die Volumenwerte von BaTiO<sub>3</sub> als Startwerte verwendet, da die zu erwartende tetragonale Verzerrung kleiner ist als der Bereich von 0,2 Å, in der die Tensor-LEED-Näherung zuverlässig ist. Alle Atome in den Modellen konnten in senkrechter Richtung relaxieren. Diese Modellvarianten wurden in Schichtdicken von einer Monolage BaTiO<sub>3</sub> bis fünf Monolagen BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001) simuliert. Es stellte sich heraus, dass in keinem Fall eine Übereinstimmung der gemessenen mit der gerechneten Struktur erreicht werden konnte. Der Pendry r-Faktor lag stets oberhalb von 0,5. Aber erst bei Werten unterhalb von 0,5 gilt eine Übereinstimmung von I(V)-Kurven als signifikant.

Daraufhin wurden weitere Modellstrukturen überprüft. Zuerst wurde das von Kolpak et



al. für Volumen-BaTiO<sub>3</sub> vorgeschlagene Modell mit einer doppelten BaO-Lage an der Oberfläche simuliert [127]. Auch dies ergab keine Übereinstimmung mit dem Experiment im Rahmen sinnvoller Modellparameter. Neben diesen Modellen, die auf der volumenäquivalenten Terminierung aufbauen, existieren noch sechs weitere Oberflächenrekonstruktionen, die zu einer (1×1)-Struktur im LEED-Beugungsbild führen. Diese wurden exemplarisch von Herger et al. für theoretische Rechnungen der SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche zusammengefasst [129]. Die dort diskutierten Oberflächenterminierungen wurden analog für BaTiO<sub>3</sub>-Modelle übernommen und für unterschiedliche Schichtdicken simuliert. Jedoch ergab sich auch in diesen Fällen keine Übereinstimmung.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Ergebnisse einer LEED-I(V)-Untersuchung zur Strukturbildung von BaTiO<sub>3</sub> auf SrRuO<sub>3</sub> von Shin et al. veröffentlicht [130]. Ausgangssubstrat war dabei eine SrTiO<sub>3</sub>(001)-Oberfläche, auf die durch Laserablation (PLD) zunächst eine 15 nm dicke SrRuO<sub>3</sub>-Schicht aufgebracht wurde. Auf diese Schicht wurde dann wieder mit PLD eine 4 bzw. 10 ML dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht aufgebracht. Dieses System ist praktisch direkt vergleichbar mit dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten BaTiO<sub>3</sub>/Pt(001)-System. Denn SrRuO<sub>3</sub> hat ebenfalls metallischen Charakter wie Pt und bei 14 nm dicken SrRuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> liegt der laterale Gitterparameter bei 3,91 Å [131], was mit dem Pt(001)-Substrat (3,917 Å) praktisch identisch ist. Shin et al. stellten uns freundlicherweise ihre Daten für einen quantitativen Vergleich zur Verfügung. Sie sind in Abb. 7.4 mit unseren Messungen zusammengestellt. Schon visuellen Vergleich der Kurven sind Intensitätsmaxima und -minima zu erkennen, die bei den jeweiligen Kurven bei der gleichen Elektronenenergie sind. Die höhere Dynamik der in dieser Arbeit gemessenen I(V)-Kurven (rot) im Vergleich zu den Kurven von Shin et al. (grün) bei höheren Energien ergibt sich aus der geringeren Dämpfung durch die Experimenttemperatur von 77 K. Die höhere Dynamik ermöglicht auch die Bestimmung der I(V)-Kurven bis zu größeren Elektronenenergien, was besonders bei den Reflexen höhere Ordnung sichtbar ist. Der quantitative Vergleich der Messungen wurde über Analyse der r-Faktoren vorgenommen.

Die Übereinstimmung der Strukturen der zwei unabhängig durchgeführten Experimente ist mit einem r-Faktor von 0,36 überaus gut. Bei der Bewertung des r-Faktors sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass bei der üblichen Vorgehensweise der Strukturbestimmung mit LEED-I(V) die theoretischen Modellparameter optimiert werden, so dass sich die Struktur mit dem geringsten r-Faktor ergibt. Da die I(V)-Kurven sehr empfindlich auf die Position der streuenden Atome sind, kann sich unsere Struktur der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nur geringfügig von dieser Struktur unterscheiden. Wie stark die Änderung eines Strukturparameters die I(V)-Kurve verändert, hängt von der Stärke der Streuer und allen anderen Parametern des Modells ab. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass schon eine Abweichung von wenigen Zehntel Å eine r-Faktor Erhöhung von mehr als 0,36 ergeben kann. Daraus lässt sich schließen, dass das von Shin et al. angegebene Strukturmodell auch unsere Schicht beschreiben kann.

Shin et al. ist eine Strukturkonvergenz mit der Standardimplementation des SATLEED-Simulationspakets auch nicht gelungen. Als Hauptgrund wird angegeben, dass ionische Strukturen wie BaTiO<sub>3</sub> durch den Ladungstransfer vom Kation zum Anion eine, im Vergleich zu Metallen, stark unterschiedliche Ladungsverteilung an den Ionen ausbilden. Daraufhin wurde eine neue optimierte Methode verwendet, um den Muffin-Tin Potenti-

7 Bariumtitanat (001)

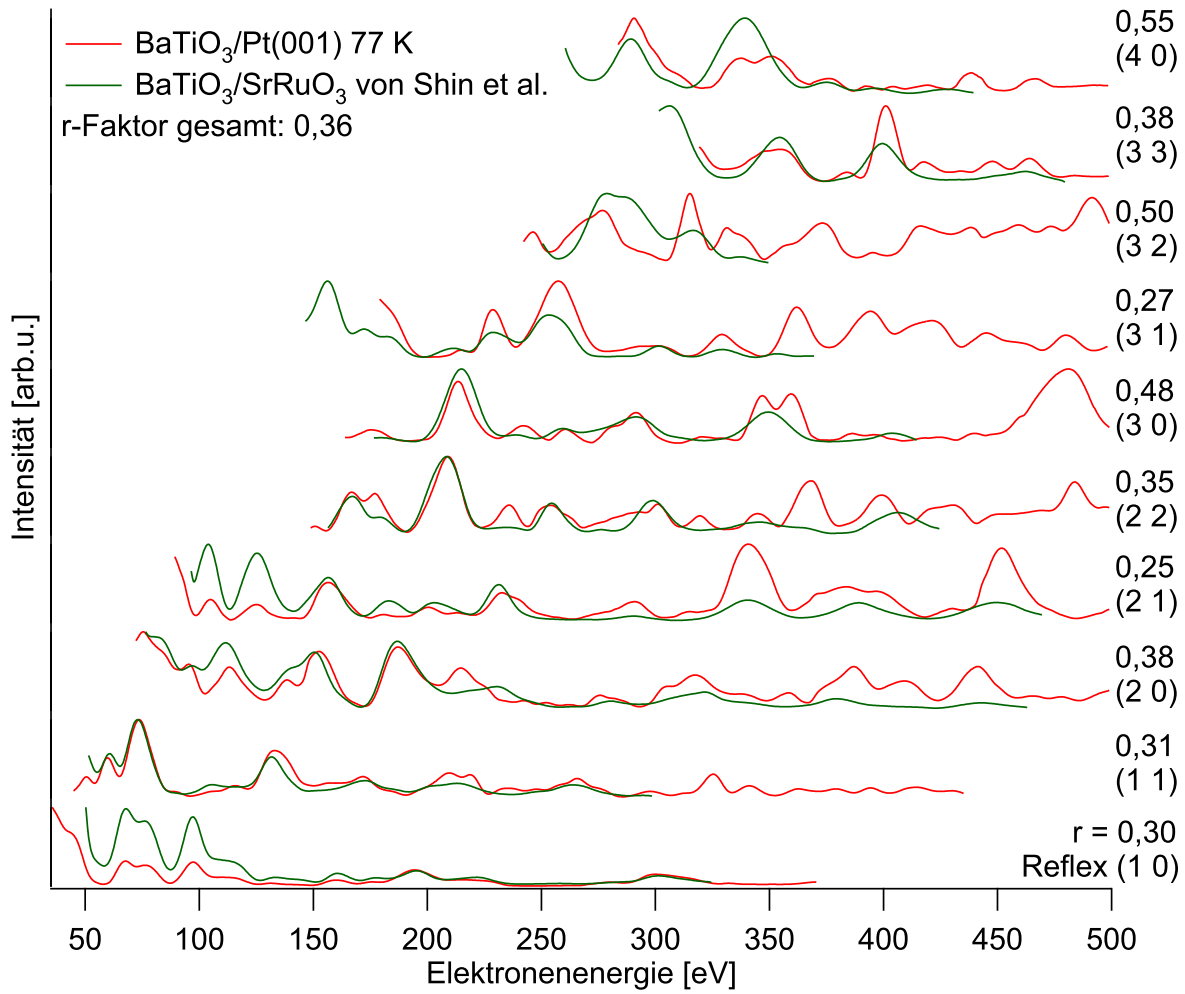


Abbildung 7.4: LEED-I(V)-Kurven von BaTiO<sub>3</sub>/Pt(001) im Vergleich zu der Präparation von Shin et al. mit 4 ML BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> [130].

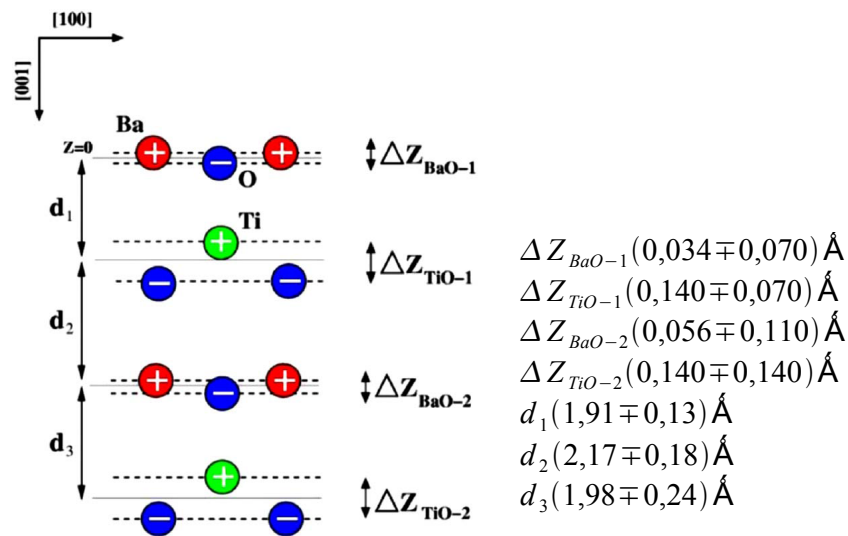


Abbildung 7.5: Von Shin et al. angegebenes Strukturmodell für 4 ML BaTiO<sub>3</sub> auf SrRuO<sub>3</sub> [130].

alverlauf zur Berechnung der Phasenverschiebungen zu modellieren [132]. Hierbei wurde eine ausgeglichene Ladungsdichte für jede Elektronenenergie optimiert. Damit ändern sich auch für jede Energie die Radien der Muffin-Tin Kugeln um die Atome der Modellstruktur, damit ein kontinuierlicher Übergang zum Potential zwischen den Atomen gewährleistet ist. Daraus ergibt sich ein energieabhängiger Realteil des inneren Potentials, der direkt mit dem konstanten Potential zwischen den Atomen zusammenhängt. Erst mit diesen Erweiterungen des SATLEED-Pakets konnten Shin et al. einen r-Faktor von 0,30 für die Struktur der dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht erreichen. Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit war es aber nicht möglich, unsere angepasste Version von SATLEED mit der erweiterten Version von Shin et al. zu verbinden. Die nicht erreichte Übereinstimmung unserer Simulationen mit SATLEED zum Experiment bestätigt jedoch die Annahme, dass der Ansatz eines klassischen Muffin-Tin-Potentials nach der Mattheiss-Beschreibung [133] für ein Oxid mit ionischer Ladungsverteilung nicht für ein ausreichend genaues Modell genügen kann.

Nach der Theorie von Kolpak et al. sollte in der Tat bei BaTiO<sub>3</sub> eine BaO-Terminierung vorliegen. Allerdings wird in den Experimenten eine einfache BaO-Terminierung gefunden, während Kolpak et al. eine BaO-Doppellage vorhersagen [127]. Die Bedingungen der untersuchten Schichtpräparation entsprechen im Phasendiagramm in Abb. 7.3 der rechten oberen Ecke des gelb markierten Rechtecks, die im blauen Bereich liegt.

### 7.2.2 Elektroneninduzierte Strukturänderung

Bei den LEED-I(V)-Aufnahmen der ultradünnen Filme wurde festgestellt, dass die LEED-Reflexe unter dem Einfluß des Elektronenstrahls der Elektronenkanone mit der Zeit an Intensität verlieren. Differenzbilder von Aufnahmen nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten ergeben, dass die Intensität bei diesem Prozess von den elastischen Reflexen in den

## 7 Bariumtitanat (001)

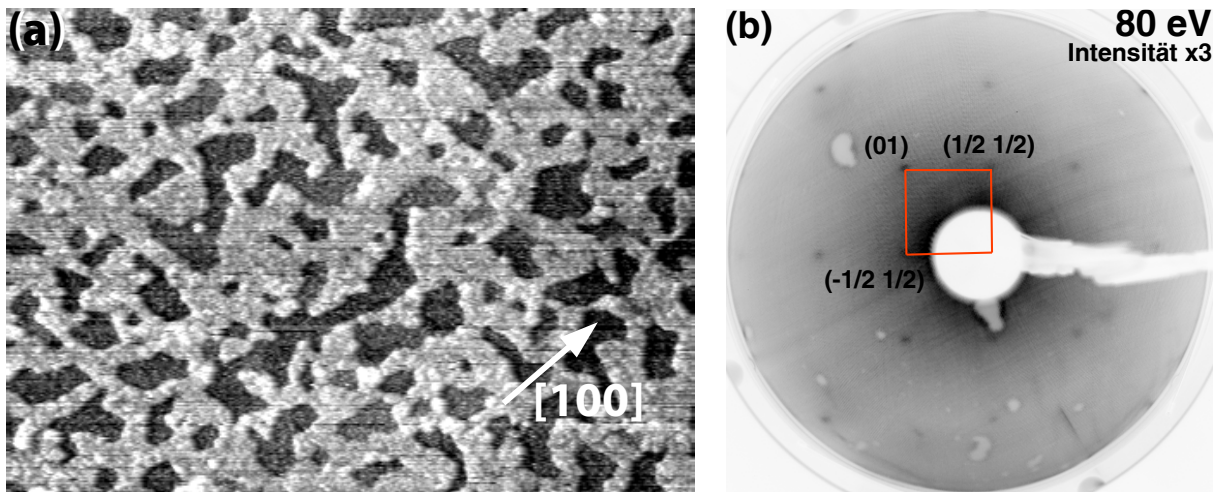


Abbildung 7.6:  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht nach Heizen bei  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $T = 1023$  K. (a) STM-Bild,  $500$  nm x  $350$  nm, Grauwertbereich  $dZ = 2$  nm,  $U = 4$  V,  $I = 0,3$  nA (b) LEED Bild der  $c(2 \times 2)$ -Struktur.

Elektronenuntergrund übergeht. Eine Ausbildung von geordneten Defektstrukturen, wie sie bei Heizen in UHV beobachtet werden, konnte auch nach längerer Bestrahlung nicht mit LEED beobachtet werden.

Erste Vermutungen, dass sich die vier ML dicke  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht lokal auflädt konnten schnell verworfen werden, da sich eine Aufladung durch die geringe Schichtdicke durch Tunnelprozesse in kurzer Zeit abbaut. Stattdessen zeigte sich auch nach  $170$  h in UHV bei  $300$  K keine Veränderung des vorher mit Elektronen bestrahlten Bereichs auf der Probe.

Eine genaue Aussage zu Stöchiometrieänderungen an der bestrahlten Position konnte nicht gemacht werden. Zwar wurden nach der Bestrahlung XPS-Messungen durchgeführt, jedoch konnte keine eindeutige Änderung der Probenzusammensetzung nachgewiesen werden.

Allerdings stellte der Elektronenstrahl-induzierte Intensitätsverlust der LEED-Reflexe eine Herausforderung zur Aufnahme von LEED-I(V)-Kurven dar, da die mit der Zeit geringer werdende Dynamik die Analyse der Daten stark einschränken würde. Abbildung 7.7 zeigt den Abklingverlauf der Hauptreflexe der  $4$  ML  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht auf  $\text{Pt}(001)$  bei einer Elektronenenergie von  $200$  eV und einem Strahlstrom von  $20 \mu\text{A}$ . Bei  $300$  K zeigen die Reflexintensitäten einen exponentiellen Abfall, der nach  $30$  min abflacht und in eine lineare Abschwächung übergeht. Bei  $77$  K ist das Abklingverhalten ähnlich, jedoch der Übergang vom exponentiellen Abfall zum linearen Abfall später. Außerdem gibt es innerhalb der ersten  $4$  Minuten einen Anstieg der Intensität der Reflexe bevor die Intensitätsverringerung einsetzt. So steigt die Fluenz des  $(10)$ -Reflexes um  $7,4$  % und die des  $(11)$ -Reflexes um  $7,1$  %, während der Anstieg beim  $(20)$ -Reflex kaum sichtbar ist. Dieses Merkmal ist im Ansatz auch beim  $(10)$ -Reflex bei  $300$  K zu erkennen. Vergleicht man die Abklingkurven der Reflexe untereinander, so sind die Zeiten nach denen sich die Intensität halbiert stark unterschiedlich. Bei  $77$  K fällt die Intensität des  $(11)$ -Reflexes etwa

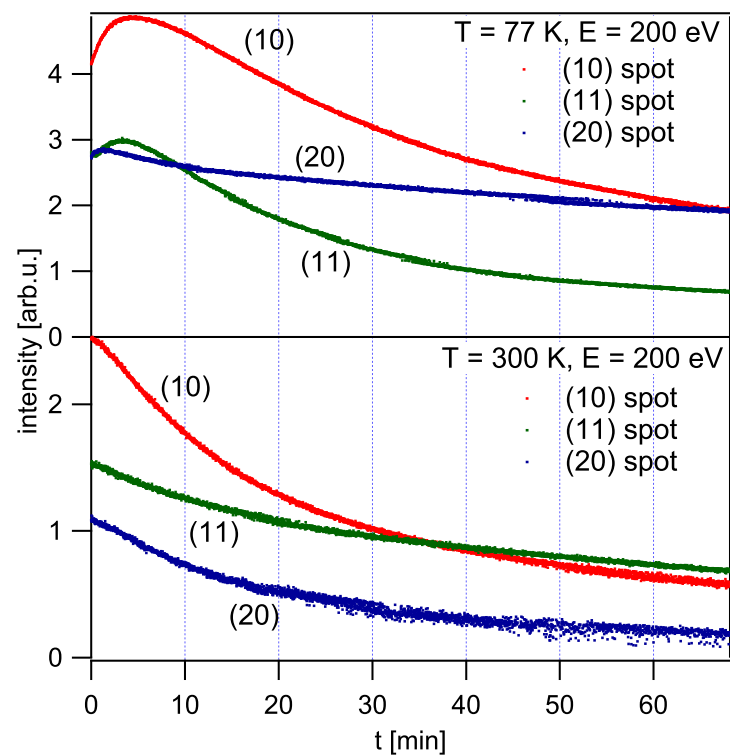


Abbildung 7.7: Zeitabhängige Beugungsintensität mit Elektronenbeschuss  $I(t)$  der (10)-, (11)- und (20)-Reflexe von 4 ML BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001), bei 200 eV und jeweils bei 77 K und 300 K.  $I_{Beam} = 20 \mu A$ .

doppelt so schnell ab, wie die des (10)-Reflexes. Bei 300 K ist das zeitliche Abklingverhalten des (10)- und (11)-Reflexe umgekehrt. Offensichtlich sind mehrere konkurrierende Prozesse an der Intensitätsabschwächung beteiligt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Eine Ursache kann in den unterschiedlichen Streufaktoren der Komponenten des BaTiO<sub>3</sub>-Systems liegen. Durch die elektroneninduzierte Strukturänderung verschiebt sich das Verhältnis der Intensitätsbeiträge der Atome. Dies wirkt sich bei unterschiedlichen Reflexen verschieden aus. Gleichzeitig bedeutet dies jedoch auch, dass die zu Beginn vorhandene Struktur sich unter Elektronenbeschuss ändert. Für die LEED-I(V)-Messung zur Strukturbestimmung ergab sich aus dem zeitlichen Verlauf der Intensitätsabnahme, dass die Messposition nach einer bestimmten Zeit unter dem Elektronenstrahl zu einer bisher unbestrahlten Position bewegt werden musste. Um sich während der Messdatenaufnahme immer im annähernd linearen Bereich zu Beginn des Intensitätsverlustes zu befinden, wurde die Probe während der LEED-I(V)-Aufnahme alle 150 s zu einer neuen Position bewegt. Intensitätssprünge, die in den I(V)-Kurven durch die kurzzeitige Probenbewegung zu einer vorher unbestrahlten Position entstanden, wurden mit einer linearen Regression eines Skalierungsfaktors über den vorherigen 150 s Bereich stetig gemacht. Die Annahme eines linearen Zusammenhangs innerhalb der ersten 150 s ist in Bezug auf das angenommene Zeitverhalten vertretbar und fügt der Kurve keine Artefakte durch die Datenanalyse hinzu. Die Qualität der so aufgenommenen I(V)-Kurven dürfte die der von Shin et al. aufgenommenen Meßkurven noch übertreffen, da diese einen möglichen Strahleinfluss nicht beobachtet bzw. dokumentiert haben. Um zu prüfen, ob die elektroneninduzierte Strukturveränderung eventuell reversibel ist, wurde die Probe in O<sub>2</sub>-Atmosphäre geheizt. Mit der Annahme, dass die Intensitätsverringerng durch eine ungeordnete O-Fehlstellenbildung hervorgerufen wird, wäre zu erwarten, dass die Fehlstellen bei O<sub>2</sub>-Tempern wieder aufgefüllt werden. Als Parameter wurden T = 1023 K und der maximal erreichbare O<sub>2</sub>-Druck in der UHV-Apparatur von p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1\*10<sup>-3</sup> mbar für 45 min gewählt. Abbildung 7.6 zeigt ein STM- und ein LEED-Bild der Probe, die nach dieser Präparation aufgenommen wurden. Das STM-Bild (a) zeigt, dass sich die Schicht deutlich geglättet hat (vgl. Abb. 7.1). Man erkennt zweidimensionale koaleszierende Inseln, deren Stufenhöhe der Dicke der BaTiO<sub>3</sub>-Monolage entspricht. Das LEED-Bild zeigt keine Verbesserung der Reflexintensität an der zuvor bestrahlten Position. Es erscheint jedoch eine schwache c(2×2)-Struktur. Da ausgehend von der (1×1)-terminierten Oberfläche keine sauerstoffreiche c(2×2)-Rekonstruktion bekannt ist, ist anzunehmen, dass es sich hierbei um die von Kolpak et al. vorhergesagte c(2×2)-BaO-Struktur handelt [127]. Dies wäre dann eine geordnete O-Fehlstellenstruktur. Entsprechend unseren Heizbedingungen von 1023 K und p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1\*10<sup>-3</sup> mbar wurde der in Frage kommende Übergangsbereich mit einem gelben Rechteck markiert (siehe Abb. 7.3). Die Ausbildung einer geordneten Defektstruktur von O-Fehlstellen weist auf einen nicht ausreichend hohen O<sub>2</sub>-Druck zum Ausheilen eventueller elektroneninduzierter Defekte hin. Die XPS-Intensitätsanalyse ergab zwar einen Zuwachs von etwa 10% O bei gleichbleibenden Ba:Ti Verhältnis mit Ba 3d:Ti 2p:O 1s von 1,3 : 1 : 3,3. Dies kann nur so verstanden werden, dass der hinzugekommene O sich in der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht eingebaut hat, während gleichzeitig die c(2×2)-BaO-Rekonstruktion an der Oberfläche erhalten bleibt. Die Beobachtung, dass die Schicht bei 1023 K stabil bleibt, wird auch von den DFT-Rechnungen von Kolpak et al. gestützt.

Bildet man den von Kolpak et al. gegebenen stabilen Hochtemperaturbereich bei  $T = 1000$  K und  $p_{O_2} = 10^{-22}$  mbar, der im Phasendiagramm durch den schwarz gestrichelten Bereich markiert wird, auf die Bedingungen bei  $p_{O_2} = 10^{-3}$  mbar ab, so ergibt sich der im Phasendiagramm 7.3 rot markierte Bereich. Die Existenz der theoretisch von Kolpak et al. vorhergesagten  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der  $BaTiO_3$ -Oberfläche konnte damit erstmals experimentell bestätigt werden. Ein weiteres Ergebnis ist, dass das Gleichgewicht zwischen O-Desorption und Adsorption bei der ultradünnen  $BaTiO_3$ -Schicht bei 900 K und  $p_{O_2} > 10^{-4}$  mbar liegt und erst bei noch höheren  $O_2$ -Drücken der Übergang in Bereiche stattfindet, bei denen O-Fehlstellen aufgefüllt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass unter dem Einfluß eines Elektronenstrahls es eine elektroneninduzierte Desorption von O gibt, die bei Raumtemperatur ungeordnete Bereiche zurücklässt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind erfolgversprechende Bedingungen zum Ausheilen von O-Fehlstellen erst bei Temperaturen  $T \geq 900$  K, bei denen die Oberflächendiffusion des  $BaTiO_3$  aktiviert ist, zu erwarten. Zudem sind  $O_2$ -Atmosphären mit  $p_{O_2} > 1 \cdot 10^{-3}$  mbar erforderlich. Die Bereitstellung derartiger Präparationsbedingungen innerhalb eines UHV-Systems ist sehr anspruchsvoll und apparativ ausgesprochen aufwendig. Dies konnte bisher in der genutzten Apparatur noch nicht realisiert werden. Die Klärung der Frage, ob es möglich ist die elektroneninduzierten Defektstrukturen bei diesen Bedingungen auszuheilen, stehen damit noch aus.





## 8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung und Bestimmung der Struktur von ultradünnen Oxidschichten auf einkristallinen Metalloberflächen (Manganoxid auf Ag(001) und BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001)). Dabei wurden verschiedene Oberflächenmethoden zur Strukturbestimmung, wie die Analyse von LEED-I(V)-Kurven, PED und STM, erfolgreich eingesetzt. Als methodische Arbeit für LEED-I(V) wurde der gesamte Prozess von der Datenaufnahme bis zur Simulation neu betrachtet und an mehreren Stellen Verbesserungen eingeführt. So wurde die Datenaufnahme mittels einer modernen hochempfindlichen CCD-Kamera durchgeführt, die über ein selbst entwickeltes Programm angesteuert wurde. Das Programm erlaubt flexiblere Einstellungen, wie beispielsweise die Summation über beliebig viele Bilder bei konstanter Energie, und eine gleichzeitige Fernsteuerung der LEED-Steuerelektronik zur automatisierten vollständigen Aufnahme von Datensätzen. Im Gegensatz zu älteren Aufnahmeverfahren, die eine einfache Extraktion von I(V)-Kurven während der Aufnahme durchführen, liegen als Datensätze komplette LEED-Bilder für jede Elektronenenergie vor, so dass die Analyse unabhängig von der Aufnahme durchgeführt werden kann. Unter dieser Voraussetzung wurde ein erheblich aufwendigerer Algorithmus zur Extraktion der I(V)-Kurven von Reflexen entwickelt, der mehr Details der Kurvenstruktur und besser definierte Intensitätsminima ermittelt. Das LEED-I(V) Struktur-Simulations-Programmpaket SATLEED basiert in großen Teilen auf Programmcode aus den 70iger Jahren, so dass zur Nutzung der I(V)-Kurven mit wesentlich mehr Datenpunkten das SATLEED-Paket überarbeitet wurde.

Die Wirksamkeit dieser umfassenden Methoden-Überarbeitung wurde am System Ag(001) getestet. Es konnte bei 296 K eine Relaxation von  $\Delta d_{12} = -2,05 \pm 0,37 \%$ ,  $\Delta d_{23} = 1,52 \pm 0,19 \%$ ,  $\Delta d_{34} = 0,00 \pm 0,19 \%$  nachgewiesen werden, die sich bei niedriger Temperatur von 87 K reduziert ( $\Delta d_{12} = -1,41 \pm 0,15 \%$ ,  $\Delta d_{23} = 0,41 \pm 0,11 \%$ ,  $\Delta d_{34} = -0,14 \pm 0,18 \%$ ). Für Ag(001) gab es schon frühere experimentelle Untersuchungen, wobei die hier vorliegenden Ergebnisse etwa um den Faktor zwei genauer sind, als die letzte bisherige Untersuchung [8] an Ag(001) mit XRD. Es konnte sogar erstmals der experimentelle Nachweis einer Relaxation der zweiten Lage erbracht werden. Weiterhin wurde die Debye-Temperatur der obersten beiden Ag-Lagen bestimmt und die Korrelation von Strukturparametern bei der Optimierung.

Mit PED wurde die Struktur von O auf Ag(001) bei 175 K bestimmt. Die Rechnungen ergeben, dass sich eine  $c(2 \times 2)$ -Struktur bildet, in der das O-Atom 0,6 Å über dem vierfachen Muldenplatz der Ag-Oberfläche sitzt. Bisherige Untersuchungen ergaben ein komplexes Bild von O-Phasen auf Ag(001). Für zwei Tieftemperaturphasen wurden eine  $c(2 \times 2)$ - bzw.  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur nachgewiesen. Die in dieser Arbeit bestimmte Struktur kann einer dritten Tieftemperaturphase zugeordnet werden, die bisher nur mit HREELS beobachtet wurde.

Ultradünne Schichten von MnO und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf Ag(001) wurden mit NEXAFS, STM und SPA-LEED untersucht. Vier ML dicke MnO-Schichten wachsen bei RT epitaktisch auf und sind somit 9 % lateral in Bezug zur MnO-Volumengitterkonstante komprimiert. Bei MnO konnte eine charakteristische Verschiebung der L-Absorptionskante beobachtet werden, die mit der aufgewachsenen Schichtdicke zusammenhängt [97]. Die STM-Aufnahmen ergeben ein lagenweises Wachstum, jedoch ist die komprimierte MnO-Schicht schlecht geordnet. Tempern bei 500 K erhöht die Ordnung der Schicht und im STM zeigt sich eine Multilagenstruktur. Die Stufenkanten der MnO-Schicht laufen entlang der polaren [110]-Richtung, die aus energetischer Sicht aufgrund des an der Kante entstehenden Dipols ungünstig erscheint. Der Grund für die Bevorzugung der polaren [110]-Stufenkantenrichtung in der Multilagenstruktur ist noch nicht vollständig geklärt. Wird die MnO Schicht auf 630 K getempert, ist die Grenze der thermischen Stabilität der komprimierten Schicht erreicht und sie reißt auf und relaxiert vollständig zur Volumengitterkonstante. Dies zeigt sich als Moiré des (00)-Reflexes im SPA-LEED Beugungsbild, das der Gitter-Fehlanpassung entspricht.

Die NEXAFS-Aufnahmen der dünnen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht ergeben bei der O-K-Kante vom Einfallswinkel abhängig unterschiedliche Absorption. Der starke Unterschied an der Absorptionskante der dünnen Schicht wird auf eine Jahn-Teller-Verzerrung in der Schicht zurückgeführt. Die SPA-LEED-Beugungsbilder ergeben für Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schichten, die dünner als 11 atomare Lagen sind, eine p(2×1)-Struktur. Dies entspricht einer Oberflächenterminierung mit einer Atomlage, die eine Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Stöchiometrie aufweist. Eine Atomlage gleicher Struktur ist Teil der Spinell-Zelle von Volumen-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Bezogen auf die Ag(001)-Einheitszelle wächst die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001)-Schicht um 45° rotiert auf, wodurch sich eine verschwindende Gitterfehlanpassung von 0,5 % ergibt. Die Terminierung mit der oxidischen Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sublage entspricht der Vorhersage von Bayer et al., die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf MnO gewachsen und mit DFT berechnet haben [103]. Bei Schichtdicken von 14 atomaren Lagen und mehr bildet sich auf der Oberfläche zusätzlich zur p(2×1)-Rekonstruktion eine c(2×2)-Rekonstruktion. Dies ist eine Modifikation der p(2×1)-Struktur, bei der jede zweite Atomreihe um eine halbe Einheitszelle verschoben ist, wodurch die Anzahl von Domänengrenzen minimiert wird. Eine offene Frage bleibt, inwiefern noch weitere Faktoren bestimmen, ob lokal eine c(2×2)- oder p(2×1)-Struktur vorliegt. Die Komplexität der acht Sublagen umfassenden Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Einheitszelle führt zur einer hohen Dichte von vertikalen Fehlanpassungen. Die thermische Stabilität der Schichten ist ähnlich wie bei MnO. Bei Tempern auf 740 K reißt die Schicht auf und es werden Bereiche mit freiem Ag an der Oberfläche sichtbar.

Zur Beurteilung, ob eine MnO-Schicht unter der Volumen-Néel-Temperatur von T = 118 K eine lokale magnetische Ordnung ausbildet, wurden bei T = 105 K Untersuchungen mit spinaufgelöster Photoelektronenbeugung durchgeführt. Dazu wurde die Spinpolarisation der aufgespalteten Mn-3s-Photoemissionslinie ausgenutzt. Die energieabhängigen Intensitätsmodulationskurven zeigen unter 65 eV kinetischer Energie einen signifikanten Kontrast. Vermutete parasitäre Intensitäten, die durch einen Satelliten der Mn-3p-Photoemissionslinie bei der Energie einer der Mn 3s-Linien vorhanden sein sollen [116], konnten widerlegt werden. Damit liegt bei T = 105 K in der 4 ML dünnen MnO-Schicht auf Ag(001) eine lokale magnetische Ordnung vor.

Im letzten Teil der Arbeit wurden ultradünne BaTiO<sub>3</sub>(001)-Schichten auf Pt(001) untersucht. Die mehrkomponentigen Schichten wurden mit Magnetron-Sputter-Deposition in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgebracht und durch nachträgliches Tempern in O<sub>2</sub>-Atmosphäre geordnet. Die Charakterisierung der Schichten mit LEED, XPS und STM ergab, dass BaTiO<sub>3</sub> als geschlossene Schicht in einem 'carpet-mode'-Wachstum aufwächst. Das Beugungsbild zeigt eine (1×1)-Struktur der Oberfläche und die Stöchiometrie, die aus den XPS-Linien ermittelt wurde, entsprach der von Volumen-BaTiO<sub>3</sub>. Durch Vergleich der I(V)-Kurven bei RT und LT wurde sichergestellt, dass kein Phasenübergang in der Schicht stattfindet. Somit konnten LEED-I(V)-Datensätze bei LT aufgenommen werden, deren Analyse mit dem kleineren Debye-Waller-Faktor I(V)-Kurven mit besserer Dynamik ergab. Aufgrund von Limitierungen des theoretischen Modells bei der Beschreibung von BaTiO<sub>3</sub> im SATLEED-Simulationspaket ließ sich keine Struktur errechnen. Jedoch wurde zeitgleich eine Arbeit zur Strukturbestimmung von BaTiO<sub>3</sub> auf SrRuO<sub>3</sub> mit LEED-I(V) veröffentlicht, in der eine erweiterte Version des SATLEED-Pakets genutzt wurde [130]. Der quantitative Vergleich der LEED-I(V)-Kurven beider Experimente ergab einen r-Faktor von 0,36. Damit sind die Strukturen des BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>-Systems und des BaTiO<sub>3</sub>/Pt(001)-System strukturell gleich. Das Ergebnis zeigt weiterhin, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(001) durch eine BaO-Einzellage terminiert ist, wohingegen die Theorie eine BaO-Doppellage vorhergesagt hatte [127]. Beim Versuch elektronenstrahl-induzierte O-Leerstellen durch Tempern in O<sub>2</sub>-Atmosphäre auszuheilen, wurde erstmals experimentell eine c(2×2)-Struktur nachgewiesen, die schon theoretisch vorhergesagt wurde [127].

Die in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Schichten gehören zu den ferroelektrischen und ferromagnetischen Schichten, die als Grundbausteine neuer funktionaler Heterostrukturen gelten. Es zeigt sich, dass sowohl Manganoxid- als auch BaTiO<sub>3</sub>-Schichten die Grundvoraussetzungen erfüllen, die zum Wachstum von Heterostrukturen nötig sind. Die bisherigen Arbeiten zeigen, dass diese oxidischen Schichten besondere Eigenschaften besitzen, die Rechnungen mit bisherigen theoretischen Modellen erschweren. Daher ist es notwendig die LEED-I(V)- und Beugungsrechnungen weiter zu entwickeln.



# Literaturverzeichnis

- [1] O. W. *Über Katalyse*. Annalen der Naturphilosophie, 9 (1910), 1–25.
- [2] H. CONRAD, G. ERTL und J. KÜPPERS. *Interactions between oxygen and carbon monoxide on a Pd(111) surface*. Surface Science, 76 (1978), 2, 323 – 342. ISSN 0039-6028.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46MTNWD-3T/2/0d80fd82c45380283c8d022ed4ca8bcd>
- [3] P. GRÜNBERG, R. SCHREIBER, Y. PANG, M. B. BRODSKY und H. SOWERS. *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*. Phys. Rev. Lett., 57 (1986), 19, 2442–2445.
- [4] M. N. BAIBICH, J. M. BROTO, A. FERT, F. N. VANDAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDRICH und J. CHAZELAS. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Phys. Rev. Lett., 61 (1988), 21, 2472–2475. ISSN 0031-9007.
- [5] J. JUNQUERA und P. GHOSEZ. *Critical thickness for ferroelectricity in preovskite ultrathin films*. Nature, 422 (2003), 506–509.
- [6] C. H. AHN, T. TYBELL, L. ANTOGNAZZA, K. CHAR, R. H. HAMMOND, M. R. BEASLEY, O. FISCHER und J. M. TRISCONE. *Local, nonvolatile electronic writing of epitaxial Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> heterostructures*. Science, 276 (1997), 5315, 1100–1103. ISSN 0036-8075.
- [7] R. BEZ und A. PIROVANO. *Non-volatile memory technologies: emerging concepts and new materials*. Mater. Sci. Semicond. Process., 7 (2004), 4-6, 349–355. ISSN 1369-8001. Symposium on New Materials in Future Silicon Technology Held at the E-MAR 2004 Spring Meeting, Strasbourg, FRANCE, 2004.
- [8] A. STIERLE, I. COSTINA, S. KUMARAGURUBARAN und H. DOSCH. *In situ X-ray diffraction study of Ag(100) at ambient oxygen pressures*. J. Phys. Chem. C, 111 (2007), 29, 10998–11002. ISSN 1932-7447.
- [9] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL. *Tunneling Through a Controllable Vacuum Gap*. Appl. Phys. Lett., 40 (1982), 2, 178–180. ISSN 0003-6951.
- [10] J. TERSOFF und D. R. HAMANN. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 50 (1983), 25, 1998–2001. ISSN 0031-9007.

- [11] J. BARDEEN. *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*. Phys. Rev. Lett., 6 (1961), 2, 57–59.
- [12] J. TERSOFF und D. R. HAMANN. *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B, 31 (1985), 2, 805–813.
- [13] C. NORDLING, E. SOKOLOWSKI und K. SIEGBAHN. *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*. Phys. Rev., 105 (1957), 5, 1676–1677. ISSN 0031-899X.
- [14] M. P. SEAH und W. A. DENCH. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces*. Surf. Interface Anal., 1 (1979), 2.
- [15] J. F. MOULDER, W. F. STICKLE, P. E. SOBOL und K. D. BOMBEN. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [16] M. THOMPSON, M. D. BAKER, J. F. TYSON und A. CHRISTIE. *Auger Electron Spectroscopy*. Wiley, John & Sons, Inc., 1985.
- [17] J. STÖHR. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-verlag, 1996.
- [18] M. A. VAN HOVE, W. H. WEINBERG und C.-M. CHAN. *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination*, Bnd. 6. Springer-Verlag, 1986.
- [19] M. E. ROSE und W. H. FURRY. *Relativistic Electron Theory*, Bnd. 29. AAPT, 1961, 866-866 S.  
URL <http://link.aip.org/link/?AJP/29/866/1>
- [20] R. FEDER und W. MORITZ. *Relativistic Effects on LEED Intensities from Au(111)*. Surf. Sci., 77 (1978), 3, 505–512. ISSN 0039-6028.
- [21] S. C. LOVATT, B. L. GYORFFY und G. Y. GUO. *Relativistic spin-polarized scattering theory for space-filling potentials*. J. Phys. Condens. Matter, 5 (1993), 43, 8005–8030. ISSN 0953-8984.
- [22] J. RUNDGREN. *Elastic electron-atom scattering in amplitude-phase representation with application to electron diffraction and spectroscopy*. Phys. Rev. B, 76 (2007), 19, 195441. ISSN 1098-0121.
- [23] J. L. BEEBY. *Diffraction of Low-Energy Electrons by Crystals*. J. Phys. C: Solid State Phys., 1 (1968), 1, 82–87.
- [24] M. A. VAN HOVE und A. BARBIERI. *Symmetrized Automated Tensor LEED Package* ([http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)). (2007).  
URL [http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)

- [25] J. B. PENDRY. *Low Energy Electron Diffraction*. London: Academic Press, 1974.
- [26] J. B. PENDRY. *Reliability Factors for LEED Calculations*. J. Phys. C: Solid State Phys., 13 (1980), 5, 937–944. ISSN 0022-3719.
- [27] D. L. ADAMS, V. JENSEN, X. F. SUN und J. H. VOLLESEN. *Multilayer relaxation of the Al(210) surface*. Phys. Rev. B, 38 (1988), 12, 7913–7931.
- [28] M. A. VAN HOVE, W. MORITZ, H. OVER, P. J. ROUS, A. WANDER, A. BARBIERI, N. MATERER, U. STARKE und G. A. SOMORJAI. *Automated Determination of Complex Surface Structures by LEED*. Surf. Sci. Rep., 19 (1993), 3-6, 191–229. ISSN 0167-5729.
- [29] R. METSELAAR, R. E. J. VANTOL und P. PIERCY. *The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at High Temperatures*. J. Solid State Chem., 38 (1981), 3, 335–341. ISSN 0022-4596.
- [30] E. M. OTTO. *Equilibrium Pressures of Oxygen over MnO<sub>2</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Various Temperatures*. J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 4, 367–370. ISSN 0013-4651.
- [31] P. SCHIEFFER, C. KREMBEL, M.-C. HANF, G. GEWINNER und Y. GAUTHIER. *Atomic structure of the Ag(001) c(2x2) Mn surface alloy*. Phys. Rev. B, 65 (2002), 23, 235427–.  
URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v65/e235427>
- [32] O. ELMOUHSSINE, G. MORAITIS, J. C. PARLEBAS, C. DEMANGEAT, P. SCHIEFFER, M. C. HANF, C. KREMBEL und G. GEWINNER. *Growth and magnetism of one Mn monolayer on Ag(100)*. J. Appl. Phys., 83 (1998), 11, 7013–7015.  
URL <http://link.aip.org/link/?JAP/83/7013/1>
- [33] P. SCHIEFFER, C. KREMBEL, M. C. HANF und G. GEWINNER. *Room-temperature instability of the Mn/Ag(100) interface in the monolayer range*. Phys. Rev. B, 55 (1997), 20, 13884–.  
URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v55/p13884>
- [34] P. A. COX. *Transition Metal Oxides*. Clarendon Press Oxford, 1995.
- [35] B. HERMSMEIER, J. OSTERWALDER, D. J. FRIEDMANN, B. SINKOVIC, T. TRAN und C. S. FADLEY. *Spin-polarized photoelectron diffraction and valence-band photoemission from MnO(001)*. Phys. Rev. B, 42 (1990), 18, 11895–11913. ISSN 0163-1829.
- [36] A. H. DE VRIES, L. HOZOI, R. BROER und P. S. BAGUS. *Importance of interatomic hole screening in core-level spectroscopy of transition metal oxides: Mn 3s hole states in MnO*. Phys. Rev. B, 66 (2002), 3, 035108.
- [37] J. H. VAN VLECK. *The Dirac Vector Model in Complex Spectra*. Phys. Rev., 45 (1934), 6, 405–419.

- [38] F. MÜLLER, R. DE MASI, D. REINICKE, P. STEINER, S. HÜFNER und K. STOWE. *Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films*. Surf. Sci., 520 (2002), 3, 158–172. ISSN 0039-6028.
- [39] B. FROMME, U. BRUNOKOWSKI und E. KISKER. *d-d excitations and interband transitions in MnO: A spin-polarized electron-energy-loss study*. Phys. Rev. B, 58 (1998), 15, 9783–9792. ISSN 0163-1829.
- [40] X. B. FENG. *Electronic structure of MnO and CoO from the B3LYP hybrid density functional method*. Phys. Rev. B, 69 (2004), 15, 155107. ISSN 1098-0121.
- [41] A. L. GOODWIN, M. G. TUCKER, M. T. DOVE und D. A. KEEN. *Magnetic structure of MnO at 10 k from total neutron scattering data*. Phys. Rev. Lett., 96 (2006), 4, 047209. ISSN 0031-9007.
- [42] B. MOROSIN. *Exchange Striction Effects in MnO and MnS*. Phys. Rev. B, 1 (1970), 1, 236–243.
- [43] W. NEUBECK, L. RANNO, M. B. HUNT, C. VETTIER und D. GIVORD. *Epitaxial MnO thin films grown by pulsed laser deposition*. Appl. Surf. Sci., 138 (1999), 195–198. ISSN 0169-4332.
- [44] W. L. ROTH. *Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO*. Phys. Rev., 110 (1958), 6, 1333–1341. ISSN 0031-899X.
- [45] O. Y. GORBENKO, I. E. GRABOY, V. A. AMELICHEV, A. A. BOSAK, A. R. KAUL, B. GUTTLER, V. L. SVETCHNIKOV und H. W. ZANDBERGEN. *The structure and properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films grown by MOCVD*. Solid State Commun., 124 (2002), 1-2, 15–20. ISSN 0038-1098.
- [46] H. J. VAN HOOK und M. L. KEITH. *The System Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Amer. Mineral, 43 (1958), 69–83.
- [47] G. B. JENSEN und O. V. NIELSEN. *The magnetic structure of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Hausmannite) between 4.7 K and the Néel point, 41 K*. J. Phys. C: Solid State Phys., 7 (1974), 2, 409–424. ISSN 0022-3719.
- [48] N. A. DESKINS, J. LAUTERBACH und K. T. THOMSON. *Lifting the Pt{100} surface reconstruction through oxygen adsorption: A density functional theory analysis*. J. Chem. Phys., 122 (2005), 18, 184709. ISSN 0021-9606.
- [49] R. RESTA. *Theory of the Electric Polarization in Crystals*. Ferroelectrics, 136 (1992), 1-4, 51–55. ISSN 0015-0193.
- [50] R. RESTA, M. POSTERNAK und A. BALDERESCHI. *Towards a Quantum Theory of Polarization in Ferroelectrics - The Case of KNbO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. Lett., 70 (1993), 7, 1010–1013. ISSN 0031-9007.



- [51] S. H. WEMPLE. *Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub>*. Phys. Rev. B, 2 (1970), 7, 2679–2689.
- [52] J. NOWOTNY und M. REKAS. *Defect Structure, Electrical Properties and Transport in Barium Titanate .III. Electrical Conductivity, Thermopower and Transport in Single Crystalline BaTiO<sub>3</sub>*. Ceram. Int., 20 (1994), 4, 225–235. ISSN 0272-8842.
- [53] C. DAVISSON und L. H. GERMER. *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Phys. Rev., 30 (1927), 6, 705–740.
- [54] H. E. FARNSWORTH. *Electron Emission and Diffraction by a Copper Crystal*. Phys. Rev., 34 (1929), 5, 679–696.
- [55] F. JONA. *The Structure of Clean Crystalline Surfaces and Chemisorbed Overlayers*. Faraday Discuss., 60 (1975), 210–217. ISSN 0301-7249.
- [56] P. HEILMANN, E. LANG, K. HEINZ und K. MÜLLER. *Fast LEED-Intensity Measurements with a Computer Controlled Television System*. Appl. Phys., 9 (1976), 3, 247–251.
- [57] J. C. RIVIÈRE. *Surface analytical techniques*. Oxford University Press, 1990.
- [58] J. TOOFAN und P. R. WATSON. *A new Image Processing Method for Extracting Integrated Intensities from Low Energy Electron Diffraction Spots*. Rev. Sci. Instrum., 65 (1994), 11, 3382–3388. ISSN 0034-6748.
- [59] J. WANG. *Low Energy Electron Diffraction Studies of Transition Metal Oxide Surfaces and Films*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [60] B. A. SHENOI. *Introduction to Digital Signal Processing And Filter Design*. Wiley-Interscience, 2005, 423 S..
- [61] C. H. REINSCH. *Smoothing by Spline Functions*. Numerische Mathematik, 10 (1967), 3, 177–183. ISSN 0029-599X.
- [62] M. A. VAN HOVE und A. BARBIERI. *Phase Shift Program Package* ([http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)). (2007).  
URL [http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/leed/leedpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/leed/leedpack.html)
- [63] S. M. FOILES, M. I. BASKES und M. S. DAW. *Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*. Phys. Rev. B, 33 (1986), 12, Part 1, 7983–7991. ISSN 0163-1829.
- [64] T. NING, Q. L. YU und Y. Y. YE. *Multilayer Relaxation at the Surface of fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al*. Surf. Sci., 206 (1988), 1-2, L857–L863. ISSN 0039-6028.

- [65] T. RODACH, K. P. BOHNEN und K. M. HO. *1st Principles Calculations of Lattice Relaxation at Low Index Surfaces of Cu*. Surf. Sci., 286 (1993), 1-2, 66–72. ISSN 0039-6028.
- [66] M. METHFESSEL, D. HENNIG und M. SCHEFFLER. *Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals*. Phys. Rev. B, 46 (1992), 8, 4816–4829. ISSN 0163-1829.
- [67] A. M. RODRIGUEZ, G. BOZZOLO und J. FERRANTE. *Multilayer relaxation and surface energies of fcc and bcc metals using equivalent crystal theory*. Surf. Sci., 289 (1993), 1-2, 100–126. ISSN 0039-6028.
- [68] Y. J. LEE, R. M. NIEMINEN und S. KIM. *Theoretical and computational study of the interlayer relaxation of surfaces and nanocrystals*. Comput. Phys. Commun., 142 (2001), 1-3, 414–417. ISSN 0010-4655.
- [69] S. CLARKE, G. BIHLMAYER und S. BLÜGEL. *Chemical effects in rare gas adsorption: FLAPW calculations for Ag(001)c(2 x 2)-Xe*. Phys. Rev. B, 63 (2001), 8, 085416. ISSN 0163-1829.
- [70] Y. WANG, L. JIA, W. WANG und K. FAN. *O/Ag(100) Surface: A Density Functional Study with Slab Model*. J. Phys. Chem. B, 106 (2002), 14, 3662–3667. ISSN 1520-6106.  
URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp012552p>
- [71] G. CIPRIANI, D. LOFFREDA, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI und S. BARONI. *Adsorption of atomic oxygen on Ag(001): a study based on density-functional theory*. Surf. Sci., 501 (2002), 3, 182–190. ISSN 0039-6028.
- [72] M. GAJDOS, A. EICHLER und J. HAFNER. *Ab initio density functional study of O on the Ag(001) surface*. Surf. Sci., 531 (2003), 3, 272–286. ISSN 0039-6028.
- [73] J. M. ZHANG, Y. SHU und K. W. XU. *Multilayer relaxation of fcc metals (001) surface: A modified embedded atom method study*. Solid State Commun., 137 (2006), 8, 441–445. ISSN 0038-1098.
- [74] A. HANUSCHKIN, D. WORTMANN und S. BLÜGEL. *Image potential and field states at Ag(100) and Fe(110) surfaces*. Phys. Rev. B, 76 (2007), 16, 165417. ISSN 1098-0121.
- [75] D. W. JEPSEN, P. M. MARCUS und F. JONA. *Low-Energy-Electron-Diffraction Intensities from Ag{001}. II. Theory*. Phys. Rev. B, 8 (1973), 12, 5523–5531. ISSN 0163-1829.
- [76] H. LI, J. QUINN, Y. S. LI, D. TIAN, F. JONA und P. M. MARCUS. *Multilayer Relaxation of clean Ag{001}*. Phys. Rev. B, 43 (1991), 9, 7305–7307. ISSN 0163-1829.

- [77] H. L. MEYERHEIM, S. PFLANZ, R. SCHUSTER und I. K. ROBINSON. *Surface X-ray diffraction on clean and Cs-covered Ag(001)*. Z. Kristallogr., 212 (1997), 5, 327–333. ISSN 0044-2968.
- [78] B. D. TODD und R. M. LYNDEN-BELL. *Surface and bulk properties of metals modelled with Sutton-Chen potentials*. Surf. Sci., 281 (1993), 1-2, 191–206. ISSN 0039-6028.  
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVX-46T9NS1-1X/2/08f49e923a6bc7f11f3072e3d9e1eb48>
- [79] M. L. VIANA, W. SIMOES E SILVA, E. A. SOARES, V. E. DE CARVALHO, C. M. C. CASTILHO und M. A. VAN HOVE. *Scaling behavior of genetic algorithms applied to surface structural determination by LEED*. Surf. Sci., 602 (2008), 21, 3395–3402. ISSN 0039-6028.
- [80] W. H. PRESS, B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY und W. T. VETTERLING. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992, 992 S..
- [81] J. M. MORABITO, R. F. STEIGER und G. A. SOMORJAI. *Studies of the Mean Displacement of Surface Atoms in (100) and (110) Faces of Silver Single Crystals at Low Temperatures*. Phys. Rev., 179 (1969), 3, 638–644. ISSN 0031-899X.
- [82] W. MORITZ und J. LANDSKRON. *Anisotropic Temperature Factors in the Calculation of Low-Energy-Electron-Diffraction Intensities*. Surf. Sci., 337 (1995), 3, 278–284. ISSN 0039-6028. International Workshop on Surface Reconstruction - Structure and Dynamics, ERLANGEN, GERMANY, APR 11-13, 1994.
- [83] J. G. SERAFIN, A. C. LIU und S. R. SEYEDMONIR. *Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective*. J. Mol. Catal. A: Chem., 131 (1998), 1-3, 157–168. ISSN 1381-1169.
- [84] H. A. ENGELHARDT und D. MENZEL. *Adsorption of Oxygen on Silver Single-Crystal Surfaces*. Surf. Sci., 57 (1976), 2, 591–618. ISSN 0039-6028.
- [85] I. COSTINA, M. SCHMID, H. SCHIECHI, M. GAJDOS, A. STIERLE, S. KUMARAGURUBARAN, J. HAFNER, H. DOSCH und P. VARGA. *Combined STM, LEED and DFT study of Ag(100) exposed to oxygen near atmospheric pressures*. Surf. Sci., 600 (2006), 3, 617–624. ISSN 0039-6028.
- [86] S. SCHINTKE, S. MESSERLI, M. PIVETTA, F. PATTHEY, L. LIBIOULLE, M. STENGEL, A. DE VITA und W.-D. SCHNEIDER. *Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001)*. Phys. Rev. Lett., 87 (2001), 27, 276801.
- [87] S. MESSERLI, S. SCHINTKE, K. MORGENSTERN, J. NIEMANN und W. D. SCHNEIDER. *Oxygen molecules on Ag(001): superstructure, binding site and molecular orientation*. Chem. Phys. Lett., 328 (2000), 4-6, 330–336. ISSN 0009-2614.

- [88] C. S. ARES FANG. *Surface structural transition of adsorption of oxygen on Ag(100)*. Surf. Sci., 235 (1990), 1, L291–L294. ISSN 0039-6028.
- [89] M. ROCCA, L. SAVIO, L. VATTUONE, U. BURGHAS, V. PALOMBA, N. NOVELLI, F. B. DE MONGEOT, R. GUNELLA, G. CORNELLI, A. BARALDI, S. LIZZIR und G. PAOLUCCI. *Phase transition of dissociatively adsorbed oxygen on Ag(001)*. Phys. Rev. B, 61 (2000), 1, 213–227. ISSN 1098-0121.
- [90] D. LOFFREDA, A. DAL CORSO, S. BARONI, L. SAVIO, L. VATTUONE und M. ROCCA. *Oxygen vibrations in O-Ag(001)*. Surf. Sci., 530 (2003), 1-2, 26–36. ISSN 0039-6028.
- [91] W. MÜNCHGESANG. *Strukturbestimmung mittels niederenergetischer Elektronenbeugung an Adsorbaten und dünnen Filmen*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2007).
- [92] W. MAHLER und B. ZADA. *Beamline UE56/2 Beschreibung*. Techn. Ber., BESSY II (2005).  
URL <http://www.bessy.de/cms.php?idcatart=539>
- [93] M. C. ASENSIO, M. J. ASHWIN, A. L. D. KILCOYNE, D. P. WOODRUFF, A. W. ROBINSON, T. LINDNER, J. S. SOMERS, D. E. RICKEN und A. M. BRADSHAW. *The structure of oxygen adsorption phases on Cu(100)*. Surf. Sci., 236 (1990), 1-2, 1–14. ISSN 0039-6028.
- [94] J. G. TOBIN, L. E. KLEBANOFF, D. H. ROSENBLATT, R. F. DAVIS, E. UMBACH, A. G. BACA, D. A. SHIRLEY, Y. HUANG, W. M. KANG und S. Y. TONG. *Normal Photoelectron Diffraction of O/Cu(001) - A Surface Structural Determination*. Phys. Rev. B, 26 (1982), 12, 7076–7078. ISSN 0163-1829.
- [95] C. LANGHEINRICH. *private Kommunikation*.
- [96] R. DIPPEL, K.-U. WEISS, K.-M. SCHINDLER, D. P. WOODRUFF, P. GARDNER, V. FRITZSCHE, A. W. BRADSHAW und M. C. ASENSIO. *Multiple site coincidences and their resolution in photoelectron diffraction: PF<sub>3</sub> adsorbed on Ni(111)*. Surf. Sci., 287 (1993), Part A, 465–470. ISSN 0039-6028.
- [97] M. NAGEL, I. BISWAS, P. NAGEL, E. PELLEGRIN, S. SCHUPPLER, H. PEISERT und T. CHASSÉ. *Ultrathin transition-metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO*. Phys. Rev. B, 75 (2007), 19, 195426. ISSN 1098-0121.
- [98] E. A. SOARES, R. PANIAGO, V. E. DE CARVALHO, L. E. LOPES, J. P. ABREU und H. D. PFANNES. *Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100)*. Phys. Rev. B, 73 (2006), 3, 035419. ISSN 1098-0121.

- [99] K. GILLMEISTER. *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie an ultradünnen Mangan- und Manganoxidschichten auf Silber(001)*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2009).
- [100] R. SHANTYR. *Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001)*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2004).
- [101] P. W. TASKER. *Stability of Ionic Crystal Surfaces*. J. Phys. C: Solid State Phys., 12 (1979), 22, 4977–4984. ISSN 0022-3719.
- [102] T. BERGHAUS. *Rastertunnelmikroskopie an Si-Einkristalloberflächen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1988).
- [103] V. BAYER, R. PODLOUCKY und C. FRANCHINI. *Formation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) on MnO(001): Surface and interface structural stability*. Phys. Rev. B, 76 (2007), 16, 165428. ISSN 1098-0121.
- [104] B. GILBERT, B. H. FRAZER, A. BELZ, P. G. CONRAD, K. H. NEALSON, D. HASKEL, J. C. LANG, G. SRAJER und G. DE STASIO. *Multiple scattering calculations of bonding and X-ray absorption spectroscopy of manganese oxides*. J. Phys. Chem. A, 107 (2003), 16, 2839–2847. ISSN 1089-5639.
- [105] B. BOCHMANN. *in Vorbereitung*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2009).
- [106] R. SHANTYR. *in Vorbereitung*. (2009).
- [107] R. WEISSMANN, R. KOSCHATZKY, W. SCHNELLHAMMER und K. MÜLLER. *Some Aspects of Auger Electron Spectra of 3d Transition Metal Oxides*. Appl. Phys., 13 (1977), 1, 43–46.
- [108] W. MEYER, D. HOCK, K. BIEDERMANN, M. GUBO, S. MÜLLER, L. HAMMER und K. HEINZ. *Coexistence of rocksalt and wurtzite structure in nanosized CoO films*. Phys. Rev. Lett., 101 (2008), 1, 016103. ISSN 0031-9007.
- [109] B. SINKOVIC, B. HERMSMEIER und C. S. FADLEY. *Observation of Spin-Polarized Photoelectron Diffraction*. Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 11, 1227–1230. ISSN 0031-9007.
- [110] M. T. JOHNSON, H. I. STARNBERG und H. P. HUGHES. *Magnetic interactions in core level photo-emission and photo-electron diffraction from NaCrS<sub>2</sub>*. J. Phys. C: Solid State Phys., 20 (1987), 27, 4385–4395.  
URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/20/4385>
- [111] G. M. ROTHBERG. *A new technique for studying magnetic order and the spin dependence of electron scattering by means of photoemission*. J. Magn. Magn. Mater., 15-8 (1980), JAN-, 323–324. ISSN 0304-8853.

- [112] B. SINKOVIC und C. FADLEY. *Spin-Polarized Photoelectron Diffraction*. Phys. rev. B, 31 (1985), 7, 4665–4668. ISSN 0163-1829.
- [113] B. HERMSMEIER, J. OSTERWALDER, D. FRIEDMANN und C. FADLEY. *Evidence for a High-Temperature Short-Range-Magnetic-Order Transition in MnO(001)*. Phys. Rev. Lett., 62 (1989), 4, 478–481. ISSN 0031-9007.
- [114] N. C. KOON. *Calculations of Exchange Bias in Thin Films with Ferromagnetic/Antiferromagnetic Interfaces*. Phys. Rev. Lett., 78 (1997), 25, 4865–4868.
- [115] K. AKIMOTO, Y. SAKISAKA, M. NISHIJIMA und M. ONCHI. *Electron Energy-Loss Spectroscopy of UHV-cleaved NiO(100), CoO(100), and UHV-cracked MnO clean surfaces*. J. Phys. C: Solid State Phys., 11 (1978), 12, 2535–2548. ISSN 0022-3719.
- [116] B. MAYER, S. UHLENBROCK und M. NEUMANN. *XPS satellites in transition metal oxides*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 81 (1996), 1, 63–67. ISSN 0368-2048.
- [117] A. VON HIPPEL. *Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate*. Rev. Mod. Phys., 22 (1950), 3, 221–237.
- [118] R. I. EGLITIS und D. VANDERBILT. *Ab initio calculations of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (001) and (011) surface structures*. Phys. Rev. B, 76 (2007), 15, 155439. ISSN 1098-0121.
- [119] M. FECHNER, S. OSPANIN und I. MERTIG. *Effect of the surface polarization in polar perovskites studied from first principles*. Phys. Rev. B, 77 (2008), 9, 094112. URL <http://link.aps.org/abstract/PRB/v77/e094112>
- [120] M. HUTH. *JSTML Dokumentation* <http://mail.lipsia.de/enigma/jstml/JSTMLDocumentation.html> (2009).
- [121] M. HOHAGE, T. MICHELY und G. COMSA. *Pt(111) network reconstruction: structure, growth and decay*. Surf. Sci., 337 (1995), 3, 249–267. ISSN 0039-6028.
- [122] C. R. HELMS, H. P. BONZEL und S. KELEMEN. *The effect of surface-structure of Pt on its electronic properties and adsorption of CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> - comparison of Pt(100)-(5x20) and Pt(100)-(1x1)*. J. Chem. Phys., 65 (1976), 5, 1773–1782. ISSN 0021-9606.
- [123] S. FÖRSTER. *in Vorbereitung*.
- [124] M. SCHERER. *Magnetron sputter-deposition on atom layer scale*. Vak. Forsch. Prax., 21 (2009), 4, 24–30.
- [125] W. L. WARREN, K. VANHEUSDEN, D. DIMOS, G. E. PIKE und B. A. TUTTLE. *Oxygen vacancy motion in perovskite oxides*. J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 2, 536–538. ISSN 0002-7820.

- [126] C. SCHWENNICKE, J. SCHIMMELPFENNIG und H. PFNÜR. *Ordering and phase diagrams of xenon adsorbed on thin epitaxial NaCl(100) films and on Ge(100)*. Phys. Rev. B, 48 (1993), 12, 8928–8937.
- [127] A. M. KOLPAK, D. LI, R. SHAO, A. M. RAPPE und D. A. BONNE. *Evolution of the structure and thermodynamic stability of the BaTiO<sub>3</sub>(001) surface*. Phys. Rev. Lett., 101 (2008), 3, 036102. ISSN 0031-9007.
- [128] A. BARBIERI und M. VAN HOVE. *private communication* (<http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove.htm>). electronic (2007).
- [129] R. HERGER, P. R. WOILLMOTT, O. BUNK, C. M. SCHLEPUETZ, B. D. PATTERSON, B. DELLEY, V. L. SHNEERSON, P. F. LYMAN und D. K. SALDIN. *Surface structure of SrTiO<sub>3</sub>(001)*. Phys. Rev. B, 76 (2007), 19, 195435. ISSN 1098-0121.
- [130] J. SHIN, V. B. NASCIMENTO, A. Y. BORISEVICH, E. W. PLUMMER, S. V. KALININ und A. P. BADDORF. *Polar distortion in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films studied by in situ LEED I-V*. Phys. Rev. B, 77 (2008), 24, 245437. ISSN 1098-0121.
- [131] R. A. RAO, Q. GAN und C. B. EOM. *Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO<sub>3</sub> thin films studied by scanning tunneling microscopy*. Appl. Phys. Lett., 71 (1997), 9, 1171–1173. ISSN 0003-6951.
- [132] J. RUNDGREN. *Optimized surface-slab excited-state muffin-tin potential and surface core level shifts*. Phys. Rev. B, 68 (2003), 12, 125405. ISSN 1098-0121.
- [133] L. F. MATTHEISS. *Energy Bands for the Iron Transition Series*. Phys. Rev., 134 (1964), 4A, A970–A973.





# Abkürzungsverzeichnis

ML	Monolage
RT	Raumtemperatur, 300 K
CCD	Charge Coupled Device , Ladungskoppelndes Bauteil
UHV	Ultra High Vacuum , Ultrahochvakuum
in-situ	lat. am (Ursprungs-) Ort
SIC-LSDA	self-interaction-corrected local-spin-density approximation
LEED	low energy electron diffraction, Beugung langsamer Elektronen
SPA-LEED	Spot-Profile-Analysis-LEED
STM	Rastertunnelmikroskop
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy , Röntgen Photoelektronen Spektroskopie
AES	Auger Elektronen Spektroskopie
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
PLD	Pulsed Laser Deposition, Laserablation
ESD	Electron Stimulated Desorption, elektroneninduzierte Desorption
PED	Photoelectron Diffraction, Photoelektronenbeugung
SPPD	Spinpolarisierte Photoelektronenbeugung
B3LYP	Becke, drei Parameter, Lee, Yang, Parr Näherung für die Austauschwechselwirkung
AF-II	Antiferromagnet II, Bezeichnung der Spinordnung
HREELS	Hochauflösende Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie
FORTTRAN	The IBM Mathematical Formula Translating System

Tabelle 8.1: Abkürzungen



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolf Widdra, der es mir ermöglicht hat an diesem interessanten Thema zu forschen. Neben der motivierenden Arbeitsatmosphäre und interessanten Diskussionen war der Freiraum gewährt selbständig zu arbeiten.

Danken möchte ich auch PD Dr. Schindler für die Betreuung und die Ermöglichung des Arbeitens an Großforschungseinrichtungen, wie der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II. Weiterhin für die häufige Gelegenheit zu ausführlichen Diskussionen der Ergebnisse und des Lektorats der Arbeit. Ebenfalls wesentliche Unterstützung erfuhr ich durch die intensiven wissenschaftlichen Diskussionen mit Dr. Klaus Meinel, der durch seine Lebenserfahrung und Liebe zur Wissenschaft im Bereich der Oberflächenphysik immer offen für kreative Ratschläge und Motivation war. Auch ein erheblicher Teil des Lektorats wurde von Dr. Klaus Meinel übernommen. Bei technischen Problemen und neuen Konstruktionen bekam ich Hilfe von Dipl. Ing. Ralf Kulla, dem es gelang aus meinen vagen Funktionsbeschreibungen optimale Lösungen zu konstruieren. Weiterhin möchte ich M. Kiel und S. Förster für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Nutzung ihrer Apparaturen danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen, mit denen ich in meiner Zeit in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik zusammengearbeitet habe, bedanken. Das ausgesprochen gute Arbeitsklima in der Gruppe bot eine kreative Atmosphäre, in der man sich wohl gefühlt hat. Ich bin sehr dankbar für die oftmals kurzfristige Hilfe in experimentellen und theoretischen Belangen.

Die Elektronikwerkstatt hat mir immer zeitnah und kompetent geholfen, insbesondere Andreas Müller, der trotz schon vorhandener Stapel reparaturbedürftiger Geräte die Zeit fand, aktuelle technische Probleme zu lösen.

Neben aller Unterstützung im fachlichen Bereich danke ich ganz besonders meiner Familie und meinen Freunden in vielfältiger Art und Weise.



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 9.11.2004, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 18.01.2010

Michael Huth



# Lebenslauf

Name: Michael Huth  
Geburtsdatum: 6. April 1978  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Familienstand: ledig

- 08/2005 - 12/2009 Promotion in Physik zum Thema  
*„Untersuchungen zur atomaren Struktur ultradünner Schichten von Mn-Oxiden auf Ag(001) und BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001)“*  
und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik bei Prof. Dr. W. Widdra
- 07/2005 Abschluss des Physik-Studiums als Diplom-Physiker
- 10/1997 - 07/2005 Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema  
*„Photoelektronenspektroskopie an Übergangsmetalloxidschichten: Spektrometerweiterentwicklung und Synchrotronstrahlungsexperimente“*
- 08/1996 - 09/1997 Zivildienst im Altenpflegeheim „Haus Silberhöhe“ in Halle
- 09/1989 - 05/1996 Besuch des Georg-Cantor-Gymnasiums in Halle, Abitur (ehemals Spezialschule mathematisch naturwissenschaftlich technischer Richtung)
- 09/1984 Einschulung in die Polytechnische Oberschule

Halle (Saale), 18.01.2010