

# Dissertation

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

Untersuchung des Wachstums, der strukturellen und der  
elektronischen Eigenschaften von ultradünnen  
Manganoxidfilmen auf Pt(111) mittels  
Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie Beugung  
niederenergetischer Elektronen

vorgelegt von

Benjamin Bochmann

geboren am 27. März 1978



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

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. Reinhardt Denecke (Universität Leipzig)

Halle (Saale), den 10.2.2010  
Verteidigt am 13.7.2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Eigenschaften der Materialien</b>	<b>11</b>
2.1	Platin . . . . .	11
2.2	Manganoxide . . . . .	12
2.2.1	Mangan(II)-oxid (MnO) . . . . .	13
2.2.2	Mangan(II,III)-oxid (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) . . . . .	17
3.1.1	Strukturanalyse mit LEED . . . . .	18
3.2	Rastersondenmikroskopie . . . . .	23
3.2.1	STM . . . . .	23
3.2.2	Abbildung von isolierenden Oxiden . . . . .	26
3.3	Tunnelspektroskopie . . . . .	27
3.3.1	Räumliche Abbildung der Zustandsdichte . . . . .	28
3.3.2	Lokale Spektroskopie . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Die Apparatur</b>	<b>37</b>
4.1	Das SPM . . . . .	38
4.1.1	Spitzenpräparation . . . . .	39
4.2	Das LEED . . . . .	40
4.3	Software . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Morphologie und Struktur von Manganoxidfilmen auf Pt(111)</b>	<b>41</b>
5.1	MnO(100)-artiges Oxid . . . . .	42
5.1.1	Monolagenbedeckung . . . . .	42
5.1.2	Filmdicken oberhalb einer Monolage . . . . .	49
5.1.3	Filmwachstum $\geq 3$ ML . . . . .	60
5.1.4	Temperaturstabilität . . . . .	63
5.2	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	74
5.2.1	Struktur der Monolage . . . . .	74
5.2.2	Bedeckungen oberhalb der ersten Monolage . . . . .	80
5.3	MnO(111)-artiges Manganoxid . . . . .	87
5.3.1	Strukturelle Eigenschaften der ersten Trilage . . . . .	89
5.3.2	Zweite und dritte Lage . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Wachstum, Oxidation und Reduktion der Filme</b>	<b>103</b>
6.1	Wachstum der MnO(100)-artigen Monolage . . . . .	103

6.2	Oxidation von $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Filmen . . . . .	108
6.3	Reduktionen der ersten Lage . . . . .	110
6.4	Oxidationsschema . . . . .	117
<b>7</b>	<b>Lokale elektronische Eigenschaften der Manganoxidfilme</b>	<b>119</b>
7.1	Rastertunnelspektroskopie auf MnO-artigen Oxidfilmen . . . . .	120
7.1.1	MnO(100)-artiges Oxid . . . . .	120
7.1.2	MnO(111)-artiges Oxid . . . . .	124
7.2	$dI/dU(U) _I$ -Spektroskopie auf $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . . . . .	125
7.3	Zusammenfassung . . . . .	127
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Datenentzerrung der STM-Abbildungen</b>	<b>151</b>
A.1	Datenaufbereitung . . . . .	151
A.2	Kalibrierung des SPM . . . . .	152
<b>B</b>	<b>Spektroskopiedatenanalyse</b>	<b>155</b>
B.1	Lock-In-Verstärker . . . . .	155
B.2	Aufnahme und Auswertung der STS-Daten . . . . .	156
B.3	Datenaufbereitung der einzelnen STS-Abbildungen . . . . .	159
<b>C</b>	<b>Fourieranalysen einiger Strukturen</b>	<b>161</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic force microscopy (Rastertunnelmikroskopie, auch das Rasterkraftmikroskop)
amu	Atomar mass unit (atomare Masseinheit)
CCT	Constant current topograph (STM bei konstantem $I_t$ )
CITS	Current imaging tunneling spectroscopy (Spektroskopie mit Lock-In-Technik kombiniert mit Konstantstrom-STM)
EPS	Einzelpunktspektroskopie
FER	Feldemissionsresonanz
FFT	Fast fourier transform (Schnelle diskrete Fouriertransformation); dargestellt wird in dieser Arbeit immer nur der Betrag der (komplexen) transformierten Daten.
FSA	Fast scanning axis (schnelle Scan-Achse)
HP	Höhenprofil
IVC	I-to-V converter (Strom-Spannungswandler)
LDOS	Local density of states (lokale elektronische Zustandsdichte)
ML	Monolage
QMS	Quadrupol mass spectrometer (Massenspektrometer)
RT	Raumtemperatur
SPM	Scanning probe microscopy (Rastersondenmikroskopie, auch das Rastersondenmikroskop)
SR	Scan-Richtung
STM	Scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie, auch das Rastertunnelmikroskop)
STS	Scanning tunneling spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
TPD	Temperature programmed desorption (thermisch induzierte Desorption)
TSP	Titansublimationspumpe
UHV	Ultrahochvakuum
w. E.	willkürliche Einheiten



# 1 Einleitung

Die Anwendungen von physikalischen und chemischen Prozessen an Oberflächen sind aus der heutigen Gesellschaft nicht mehr wegzudenken. Ein großer Bereich der Oberflächenchemie ist die heterogene Katalyse, zu deren bekanntesten Reaktionen die Synthese von Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren aus Stickstoff und Wasserstoff oder die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid im Abgaskatalysator zählen. Entscheidend trug zum grundlegenden Verständnis der Prozesse bei der Ammoniaksynthese und der Oxidation von Kohlenmonoxid an der Platinoberfläche Gerhard Ertl bei, wofür er 2007 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde (Ertl 2007).

Weiterhin erlaubte die Oberflächenphysik, oder allgemeiner die Grenzflächenphysik, den rasanten Fortschritt in der Elektronik (Esaki 1973; Giaever 1973, Nobelpreis für Physik) und ermöglichte seit den 1990er Jahren die enorme Entwicklung der Informationstechnologie. Im Jahre 2007 wurde der Nobelpreis für Physik für die Entdeckung des Riesenmagnetwiderstands (Giant Magnetoresistance) an Peter Grünberg und Albert Fert vergeben (Fert 2007; Grünberg 2007). Technologisch ist diese Entdeckung von großer Bedeutung, da sie die Konstruktion von Festplattenleseköpfen ermöglichte, die mit sehr viel größeren Datendichten arbeiten konnten (Parkin 1995). Bereits neun Jahre nach der Entdeckung des Effekts wurden die ersten Festplatten mit den neuen GMR-Leseköpfen produziert, und um die Jahrtausendwende basierten bereits 90 % aller Festplattenleseköpfe auf dem GMR-Effekt (Hitachi GST 2009).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dünnen epitaktischen Manganoxidfilmen auf einer Pt(111)-Oberfläche. Mangan kann die Oxidationszahlen von -III bis +VII einnehmen. Die bekanntesten Oxide sind das Manganoxid(II)-oxid ( $\text{MnO}$ ), Mangan(III)-oxid ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), Mangan(II,III)-oxid ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) und das Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ).

Manganoxide sind von erheblicher technologischer Bedeutung, da zum einen die Manganvorkommen wegen der hohen Konzentration in der Erdkruste (Pike et al. 2007, Zitat darin) in absehbarer Zeit nicht verknappen werden und es zum anderen eine weniger toxische Alternative zu anderen Übergangsmetalloxiden wie dem Cobalt(II)-oxid darstellt.

Manganoxide, insbesondere das Mangan(IV)-oxid, haben sich schon seit Jahrzehnten als Elektrodenmaterial in Batterien und Akkumulatoren bewährt (Glemser 1939; Brodd et al. 2004, und Zitate darin). Mit dem Aufkommen von Hybrid- bzw. Elektroautos und dem wachsenden Bedarf von mobiler Informationstechnologie nahm in den letzten Jahren der Bedarf an Akkumulatoren mit hoher Energiedichte rapide zu.

Mit dem Ersatz von  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden der ersten Li-Ionen-Akkumulatoren durch  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  konnten Kosten und Toxizität wesentlich gesenkt werden (Armstrong und Bruce 1996). Diesen Vorteilen steht allerdings der Nachteil einer geringeren Kapazitätsdichte gegenüber, so dass sich der Einsatz vorerst auf die Fahrzeugindustrie beschränkt. Zum heutigen Zeitpunkt können Li-Ionen-Zellen mit Manganoxidelektroden noch nicht alle älteren Akkumulatortypen ersetzen, da diese mit den entscheidenden Merkmalen wie Strombelastbarkeit, Schnellladeverhalten und Haltbarkeit den älteren, aber giftigen und teuren Tech-

nologien gegenüber unterlegen sind. Gerade in den bevölkerungsreichen Schwellenländern wird aber der Wunsch nach Mobilität weiter wachsen, so dass an einer Weiterentwicklung ökonomischer und ökologischer Energiespeicher sehr intensiv gearbeitet wird. Das nanostrukturierte Manganoxid nimmt dabei eine Schlüsselrolle ein (Tarascon und Armand 2001; Isai et al. 2000; Reddy et al. 2009).

Ein weiteres technologisches Anwendungsfeld für Manganoxide ist die heterogene Katalyse. Manganoxide werden bei Oxidationsreaktionen von Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden, als Katalysatoren in der Abgasreinigung (Chang und McCarty 1996; Billik et al. 2008) und als Verbrennungskatalysatoren von Kohlenwasserstoffen verwendet (Baldi et al. 1998). Selbst in der Wasseraufbereitung werden Manganoxide eingesetzt (Pike et al. 2007, und Zitate darin). Weiterhin gelten Manganoxidverbindungen wie strontiumdotiertes Lanthanmanganat  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  oder  $(\text{Co},\text{Mn})_3\text{O}_4$  als Kandidaten für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell) (Suzuki et al. 2009; Zhang et al. 2009a).

In allen diesen Anwendungen sind Manganoxide hauptsächlich als Pulver, Nanopartikel oder in Verbindungen untersucht und industriell eingesetzt worden.

Im Vergleich zu Einkristalloberflächen zeigen sich an ultradünnen Metalloxidfilmen mit einer Dicke von wenigen Atomlagen besondere physikalische und chemische Effekte. Zu diesen können Abweichungen in den strukturellen, stöchiometrischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften gegenüber den Kristalloberflächen zählen, die sich beispielsweise auch in einem veränderten chemischen Reaktionsverhalten äußern können.

Über die Eigenschaften und das Wachstum von epitaktischen Manganoxidfilmen ist bisher wenig bekannt. Von den Übergangsmetalloxidfilmen standen in den letzten Jahren vor allem die Eisen-, Nickel- und Cobaltoxide im Fokus des Interesses (Finazzi et al. 2007).

Allgemein besteht die Schwierigkeit, oxidische Oberflächen zu untersuchen, darin, dass die meisten Oxide Isolatoren sind. Das kann bei Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop und anderen Analysemethoden, die auf der Wechselwirkung der Oberfläche mit Elektronen beruhen, zu Aufladungseffekten führen und somit eine Messung behindern. Dieses Messproblem relativiert sich jedoch, wenn dünne Manganoxidfilme mit einer Dicke von wenigen Nanometern auf einem leitfähigen Substrat untersucht werden.

Ein weiteres Problem bei der Analyse der Manganoxidfilme liegt in der Vielzahl möglicher oxidischer Verbindungen, die das Mangan eingehen kann. Welche Oxidphase schließlich nach der Filmpräparation vorliegt, hängt sehr empfindlich von den Präparationsparametern wie dem Sauerstoffpartialdruck, der Depositionsrate und der Substrattemperatur ab. Verschiedene Oxide können sich daher leicht vermischen bzw. nebeneinander koexistieren. Dies ist besonders für die integralen Messmethoden problematisch, da sich die Effekte der einzelnen Phasen nur schwer trennen lassen. Hingegen lässt sich mit der Rastertunnelmikroskopie mit ihrer unübertroffenen Ortsauflösung und der Möglichkeit, gezielt auch kleine Bereiche mittels Rastertunnelspektroskopie zu untersuchen, ein solches System sehr gut systematisch analysieren.

Als Substrat für das epitaktische Wachstum von Manganoxidfilmen eignet sich Platin vor allem wegen der Temperaturstabilität und der Reaktionsträgheit mit Sauerstoff. Manganoxid(II)-oxid ( $\text{MnO}$ ) gehört zu den 3d-Übergangsmetalloxiden und hat ähnliche strukturelle Eigenschaften wie  $\text{NiO}$  und  $\text{CoO}$  (Renaud und Barbier 2001). Die Gitterkonstante von Mangan(II)-oxid ist 13,3 % größer als die des Platins, so dass ideales gitterangepasstes Wachstum nicht zu erwarten ist. Manganoxid kann jedoch auf  $\text{Pt}(111)$  epitaktisch



---

wachsen (Rizzi et al. 2001). Bekannt ist auch, dass Manganoxidfilme auf Ag(100) (Müller et al. 2002; Shantyr et al. 2004; Nagel et al. 2007; Soares et al. 2006; Chassé et al. 2008) und Pd(100) (Allegretti et al. 2007; Franchini et al. 2009a; Li et al. 2009) epitaktische Filme bilden können.

In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen der verschiedenen Manganoxide auf Pt(111) bei verschiedenen Filmdicken vorgestellt. Sie knüpft teilweise an die Dissertation von Steffen Sachert an, der in der Fachgruppe „Grenzflächen und Oberflächenphysik“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg an einer weiteren UHV-Apparatur mit HREELS und TPD die vibratorischen und thermischen Eigenschaften der Manganoxide auf Pt(111) untersuchte und zur Strukturanalyse LEED einsetzte. Erste Ergebnisse aus seiner und der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht (Hagendorf et al. 2008).

Neben der atomaren Struktur lassen sich mittels Rastertunnelmikroskopie auch quantitative Aussagen über die langreichweitige Filmbeschaffenheit und die Filmmorphologie treffen. Zu den wesentlichen Punkten der Strukturanalyse zählt neben den Kommensurabilitätseigenschaften die Frage, in welcher Form sich die zu erwartenden Verspannungen wegen der erheblichen Gitterfehlانpassung zwischen Platin und Manganoxid zeigen und von welcher Schichtdicke an eine Volumenstruktur ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder  $\text{MnO}_2$ ) wiedererkannt werden kann.

In der Arbeit von S. Sachert waren Aussagen über die thermische Stabilität der Filme getroffen worden. So wurde beobachtet, dass ein 17 ML dicker  $\text{MnO}$ -Film beim Heizen im UHV zur Bildung von dreidimensionalen Clustern führt. Unklar war zu diesem Zeitpunkt, welche Morphologie die Cluster aufweisen und welche Strukturen sich mit den thermischen Umordnungen der dünnen Filme bilden werden. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie werden diese Beobachtungen nunmehr konkretisiert.

Neben der Rastertunnelmikroskopie wird die Rastertunnelspektroskopie als wichtiges Hilfsmittel zur Interpretation der Filmtopografie eingesetzt. Neben der elektronischen Zustandsdichte der oxidischen Filme, die sich erst mit theoretischen Rechnungen vollständig erklären lässt, soll untersucht werden, ob und ab welcher Schichtdicke sich eine Bandlücke ausbildet. Weiterhin erlaubt die Rastertunnelspektroskopie Aussagen über die lokalen Austrittsarbeiten der oxidischen Phasen.

Weitere Fragen ergeben sich aus der Reaktionsfreudigkeit der Manganoxide. S. Sachert demonstrierte bereits einen Oxidations- und Reduktionszyklus von drei Manganoxiden in der ersten Lage. Dennoch blieben wesentliche Fragen über die Langzeitstabilität und das Reaktionsverhalten offen, besonders unter moderaten Oxidations- und Reduktionsbedingungen.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Nach der Einleitung folgt mit Kapitel 2 eine kurze Vorstellung des Pt(111)-Substrats und der Manganoxide, die für diese Arbeit relevant sind. Anschließend gibt Kapitel 3 eine Einführung in die experimentellen Methoden und Kapitel 4 eine kurze Vorstellung der Apparatur, mit der die oxidischen Filme untersucht wurden. Im Fokus der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit stand die Strukturanalyse von drei verschiedenen Oxiden, die auf der Pt(111)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck während der Mangandeposition präpariert werden können. Die Ergebnisse und Interpretationen dieser Strukturanalyse werden in Kapitel 5 vorgestellt. Kapitel 6 präsentiert das Filmwachstum des  $\text{MnO}$ (100)-artigen Oxids sowie Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die an den Manganoxidfilmen beobachtet wurden.

Dabei werden nicht nur statische STM-Messungen der Filme vorgestellt, sondern auch *in-situ*-Messungen, mit der die Reaktionskinetik in Echtzeit beobachtet werden kann. Darauf folgt Kapitel 7, in dem die elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Manganoxidfilme gegenübergestellt werden.

## 2 Eigenschaften der Materialien

### 2.1 Platin

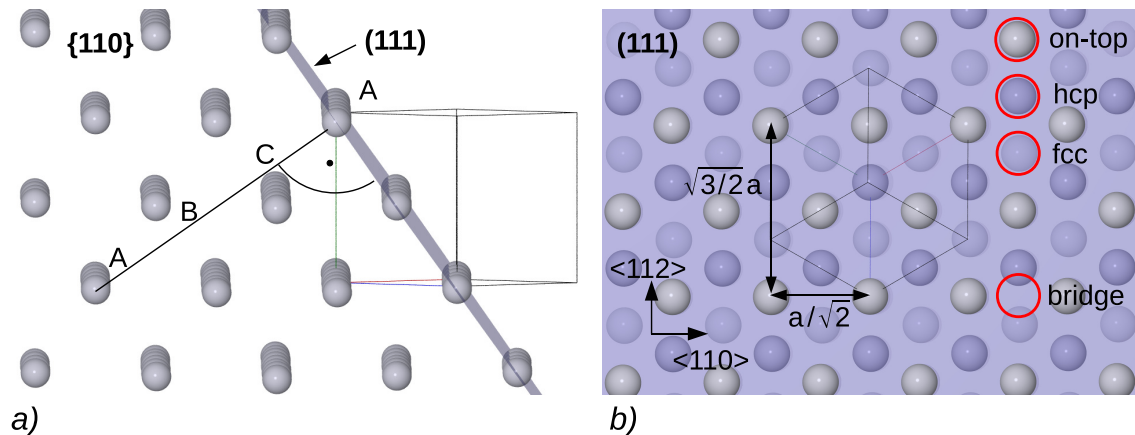
Platin ist ein grau-weißes Übergangsmetall. Wie alle Edelmetalle ist es chemisch sehr träge, an der Platinoberfläche werden allerdings katalytische Reaktionen beobachtet. Das Edelmetall bindet an der Oberfläche Gase wie beispielsweise Sauerstoff und Wasserstoff. In der Industrie wird Platin daher als Katalysator und in Legierungen aufgrund der Oxidationsbeständigkeit, der mechanischen Härte und des guten elektrischen Leitwertes als Kontaktwerkstoff eingesetzt. Platin bildet Legierungen z. B. mit Nickel (Su et al. 2002), Cobalt (Boeglin et al. 1992), Iridium, Titan (Beard und Ross 1986), Chrom (Zhang et al. 1999), aber auch mit Mangan (Gallego et al. 2001) und weiteren Metallen.

Platin kristallisiert im fcc-Gitter mit einer Gitterkonstante von  $a_{\text{Pt}}=0,3923\text{ nm}$  (Wyckoff 1963; Lide et al. 2003). Der Schmelzpunkt liegt bei  $T_m=2045\text{ K}$ . (111)-Oberflächen von fcc-Metallen sind bis auf Au(111) (Barth et al. 1990; Hasegawa und Avouris 1992) bei Raumtemperatur im Vakuum stabil. Unter einer übersättigten Pt-Dampfdruckatmosphäre kann jedoch auch Pt(111) schon bei Temperaturen ab 400 K rekonstruieren (Bott et al. 1993). Im Vakuum hingegen wurde auf der hexagonalen (111)-Oberfläche keine Rekonstruktion bei Temperaturen bis zu  $0,65 T_m$  beobachtet (Grübel et al. 1993).

Normale Relaxationen, also Abweichungen des Lagenabstands der Volumenstruktur, zwischen der ersten und zweiten  $d_{12}/d_0$ , sowie der zweiten und dritten Lage  $d_{23}/d_0$  werden in der Literatur mit Werten zwischen 0 und 1,5 % angegeben (siehe Referenzen in Steadman et al. 2001). In einer LEED-IV-Analyse (Gallego et al. 1997) wurde eine laterale Relaxation (Kompression) der ersten Lage von 0,5 % beobachtet, was für dicht gepackte und niedrig indizierte Oberflächen zwar etwas ungewöhnlich erscheint, bis jetzt aber nicht widerlegt wurde. In dieser Veröffentlichung wird eine Expansion des ersten Lagenabstandes von  $d_{12}/d_0=0,9\%$  auf  $d_{12}=0,2285\text{ nm}$  und eine Kompression um den gleichen Betrag im zweiten Lagenabstand auf  $d_{23}=0,2245\text{ nm}$  beobachtet.

Nach Reinigung durch Sputtern und Heizen zeigt sich die Pt(111)-Oberfläche als glatte und von bis zu  $\approx 100\text{ nm}$  großen Terrassen charakterisierte Fläche. An einigen Stellen kann man mit dem STM eine Ansammlung von vielen atomaren Stufen beobachten, die als *step bunching* bezeichnet wird und auch z. B. auf der Au(111)-Oberfläche beobachtet wurde (Grütter und Dürig 1994, und Zitate darin).

Abbildung 2.1 zeigt die Pt(111)-Oberfläche (blau) im Kugelmodell mit Sicht auf die  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Oberfläche mit der hexagonalen Struktur bilden die grauen Atome. Eine Rotation von  $120^\circ$  bildet die Struktur auf sich selbst ab; Pt(111) besitzt also eine dreizählige Rotationssymmetrie. In der Abbildung ist weiterhin die Einheitszelle des fcc-Gitters als Rechteck zu sehen. Die Volumenatome (blau) der 2. (stärker) und 3. (schwächer) Lage sind in den Zwischenräumen der Oberfläche zu sehen. Ein Ausschnitt senkrecht zur (111)-Oberfläche, wie in Abbildung 2.1b dargestellt, verdeutlicht die atomare



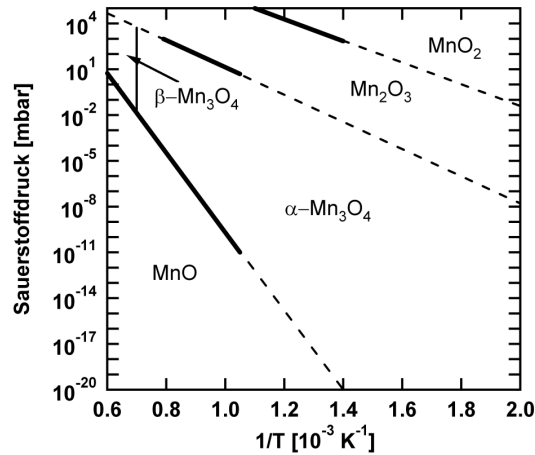
**Abbildung 2.1:** Schnitt entlang der (111)-Ebene (transparent blau) durch ein Platinkristall im Kugelmodell: a) ABC-A-Stapelfolge mit Sicht auf eine {110}-Ebene, b) Blick auf (111)-Ebene und Markierung der Adsorbat-Atompositionen

Anordnung der Kristallebenen parallel zur (111)-Ebene. Die (111)-Flächen der fcc-Kristalle sind mit der Stapelfolge ABC-A aufgebaut. Es ist leicht zu erkennen, dass die Zwischenräume der Oberflächenatome, bedingt durch die beiden unterschiedlichen Abstände normal zur Oberfläche zu ihren nächsten Nachbarn energetisch nicht gleichberechtigt sind. In der Literatur werden die beiden Sorten der dreifach koordinierten Muldenplätze als *fcc hollow sites* und *hcp hollow sites* bezeichnet. Die Adsorbatatome befinden sich dabei direkt über den Atomen der 2. (hcp) bzw. 3. (fcc) Platin-Lage. Zusammen mit den Brückenplätzen (*bridge*) mit der Koordinationszahl 2 und der *on-top* Position ergeben sich vier verschiedene Adsorptionsplätze, wobei deren Belegung abhängig vom System Adsorbat/Substrat ist. Die ABC-Stapelfolge bricht die Spiegelsymmetrie der Oberfläche, da an den Spiegelachsen der  $p3m1$ -Gruppe hcp-Plätze auf fcc gespiegelt werden würden. Innerhalb Pt(111)-Oberfläche beträgt der interatomare Abstand  $a_{Pt}/\sqrt{2} = 0,277 \text{ nm}$  in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen (ohne Berücksichtigungen von Relaxationen). In den  $\langle 112 \rangle$ -Kristallrichtungen beträgt der Atomabstand  $a_{Pt}\sqrt{3/2} = 0,480 \text{ nm}$ .

## 2.2 Manganoxide

Mangan ist ein Übergangsmetall, das die Oxidationszahlen -III bis +VII einnehmen kann (Cotton et al. 1999, 757). Es ist grau bis weiß, sehr hart und besitzt Eigenschaften, die denen des Eisens ähneln (Lide et al. 2003). Der Schmelzpunkt liegt bei  $T=1519 \text{ K}$ . Mangan kommt in der Natur in Form von Oxiden vor. Die bekanntesten Manganoxide sind das Mangan(II)-oxid ( $\text{MnO}$ ), das Mangan(III)-oxid ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), das Mangan(II, III)-oxid ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), das im Mineral Hausmannit<sup>1</sup> auftritt, sowie das Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ), auch als Braunstein bezeichnet. Technisch können Metalloxidfilme durch das Auftragen des Metalls auf ein Substrat z. B. mittels Molekularstrahlepitaxie in einer Sauerstoffatmosphäre

<sup>1</sup>benannt nach dem Mineralogen Friedrich Hausmann (1782–1859).



**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm von vier Manganoxiden. Die durchgezogenen Linien sind aus experimentellen Arbeiten von Metselaar et al. (1981) und Otto (1965), während die gestrichelten Linien extrapoliert wurden (Sachert 2008, 18).

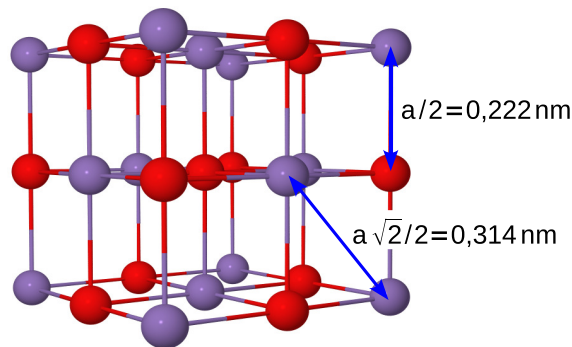
hergestellt werden (Hannemann et al. 1994). Das Mangan-Sauerstoff-Verhältnis des Oxids ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase. Anhand eines Phasendiagramms, wie es in Abbildung 2.2 dargestellt ist, können die Präparationsbedingungen der Oxide abgeschätzt werden. Zu beachten ist, dass das Phasendiagramm in Abb. 2.2 die Übergänge zwischen den Volumenphasen darstellt, die sich von denen der dünnen Filme unterscheiden. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass unter den Präparationsbedingungen, die in der vorliegenden Arbeit geschaffen wurden, vor allem MnO- und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -artige Oxide zu erwarten sind, deren Eigenschaften im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

### 2.2.1 Mangan(II)-oxid (MnO)

Mangan(II)-oxid besitzt ein Mangan-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1. Im ionischen Kristallgitter haben  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zwei Elektronen an den Sauerstoff abgegeben. Mangan(II)-oxid (MnO) kristallisiert in der NaCl-Struktur mit der Gitterkonstante von  $a_{\text{MnO}}=0,444 \text{ nm}$ , die in Abb. 2.3 im Kugelmodell dargestellt ist (Pearson 1958). Die MnO-Gitterkonstante ist 13,2% größer als die des Platins. Zwischen den  $\langle 100 \rangle$ -Ebenen beträgt der Abstand  $a_{\text{MnO}}/2=0,222 \text{ nm}$ , während gleichartige Atome einen Abstand von  $a_{\text{MnO}}\sqrt{2}/2=0,314 \text{ nm}$  aufweisen.

MnO(100)- und MnO(111)-Oberflächen von halbinendlichen Kristallen rekonstruieren (Bayer et al. 2007a; Franchini et al. 2006). Auf der MnO(100)-Oberfläche wurden  $(2 \times 2)$  und  $(6 \times 6)$  Rekonstruktionen beobachtet (Langell und Cameron 1987; Soares et al. 2006). Die thermodynamisch instabile (111)-Fläche des Mangan(II)-oxids wird in Abschnitt 5.3 ausführlich behandelt.

Mangan(II)-oxid (MnO) zählt zu den Ladungstransfer-Isolatoren mit einer Bandlücke, abhängig von der Messmethode, zwischen 3,6 und 3,9 eV (Anisimov et al. 1990; Cox 1995;

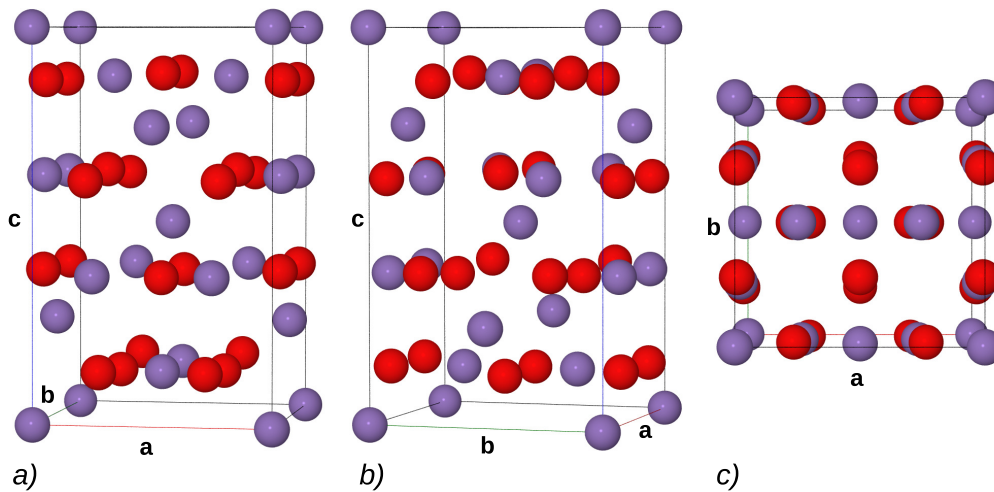


**Abbildung 2.3:** NaCl-Struktur des Mangan(II)-oxids ( $\text{MnO}$ ), O: rot, Mn: blau

van Elp et al. 1991). Das Mangan besitzt eine high-spin  $3d^5$ -Elektronenkonfiguration, in der alle Spins parallel ausgerichtet sind (Cotton et al. 1999, 761).

Unterhalb der Néel-Temperatur von  $T_N = 118 \text{ K}$  ist  $\text{MnO}$  ein antiferromagnetischer Typ-II-Isolator, oberhalb dieser ist es paramagnetisch (Pask et al. 2001).

Magnetische Eigenschaften des Mangan(II)-oxids werden in dieser Arbeit nicht untersucht. Alle Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden oberhalb der Néel-Temperatur bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen durchgeführt. Auch werden die elektronischen Eigenschaften der Manganoxide nur im Ansatz diskutiert, weshalb auf eine eingehendere Darstellung hier verzichtet wird.



**Abbildung 2.4:** Einheitszelle des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  mit Sicht auf (010)- (a), (100)- (b) und (001)-Ebene (c) (Baron et al. 1998), O: rot, Mn: blau

### 2.2.2 Mangan(II,III)-oxid ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )

Mangan(II,III)-oxid, im Folgenden als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bezeichnet, ist eine spinell-ähnliche Struktur, die durch eine Jahn-Teller-Verzerrung charakterisiert ist. In Abbildung 2.4 ist die Einheitszelle mit den Abmessungen  $a=b=0,5765$  nm und  $c=0,9442$  nm dargestellt (Jarosch 1987).

Das Mangan existiert im  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in den Oxidationszahlen +II und +III, wobei  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen tetraedrisch und  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen oktaedrisch koordiniert sind (Cotton et al. 1999, 764). Die tetragonal verzerrte Struktur bleibt bis zu Temperaturen von 1443 K erhalten. Oberhalb dieser ordnet sich das Oxid zu einer kubischen spinell-ähnlichen Struktur um (Srinivasan und Seehra 1983, und Zitate darin).

Kristallines  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zeigt ferrimagnetisches Verhalten bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur von 41,9 K (Dwight und Menyuk 1960).

Langell et al. (1996) konnten zeigen, dass an  $\text{MnO}(100)$ -Einkristallen durch Oxidation  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -ähnliche Oberflächen hergestellt werden können.





## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Bevor die Rastersondenmikroskopie in den 1980er Jahren die direkte Abbildung von Oberflächen ermöglichte, wurden Informationen über die atomare Oberflächenstruktur vor allem durch Beugung niederenergetischer Elektronen gewonnen (Davisson und Germer 1927). Mit dieser Methode, im Folgenden als LEED (low energy electron diffraction) bezeichnet, lassen sich über das Beugungsmuster im reziproken Raum Rückschlüsse über die Oberflächenstruktur im Ortsraum ziehen.

Bei einer idealen experimentellen Anordnung erhält man als LEED-Muster die Intensität der Fouriertransformation der beugenden Atomanordnung. Da die Phaseninformation nicht dem Muster zu entnehmen ist, kann nicht einfach eine inverse Fouriertransformation des LEED-Musters zur Strukturbestimmung verwendet werden. In vielen Fällen ist die LEED-Strukturanalyse daher mehrdeutig, sie kann im Allgemeinen jedoch durch die Verifizierung einer Atomanordnung, die beispielsweise mit dem STM ermittelt wurde, zur Strukturaufklärung beitragen.

Bei LEED trifft ein (im Idealfall) monochromatischer Elektronenstrahl mit der Energie  $E_0$  und der daraus resultierenden De Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{150 \text{ eV}}{E_0}} \text{ \AA} \quad (3.1)$$

(meist) senkrecht auf die Probe. Im einfachsten Fall kann die Beugung niederenergetischer Elektronen analog zur Beugung von Licht am Gitter in der Optik betrachtet werden. Es werden unter den Winkeln Beugungsmaxima beobachtet, unter denen die Bragg-Bedingungen

$$n\lambda = 2d \sin \alpha \quad (3.2)$$

erfüllt sind ( $d$  - Abstand der atomaren Struktur,  $n$  - Beugungsordnung). LEED-Experimente werden meist im Elektronenenergiebereich von 20 bis 500 eV mit den entsprechenden De-Broglie-Wellenlängen von 0,05 bis 0,3 nm durchgeführt. In diesem Energiebereich ergeben sich große Beugungswinkel der atomaren Struktur. LEED ist oberflächensensitiv. Die mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen  $\lambda_e$  ist durch die starke Wechselwirkung mit der Oberfläche gering, ferner können nur Elektronen, die in der Nähe der Oberfläche gestreut wurden, diese wieder verlassen.

In Abb. 3.1 ist das Schema einer typischen 4-Gitter-LEED-Optik dargestellt. Aus der Kathode treten durch Glühemission Elektronen aus, die durch die negative Gegenspannung des Wehneltzylinders fokussiert und abgebremst werden. Thermische Elektronenquellen sind durch eine verbleibende Energieunschärfe ( $\Delta E$ ) von einigen 100 meV charakterisiert (Henzler 1993). Diese Energieunschärfe begrenzt die Länge eines zusammenhängenden Wellenzuges der Elektronen (begrenzte zeitliche Kohärenz) und führt zur Verbreiterung der

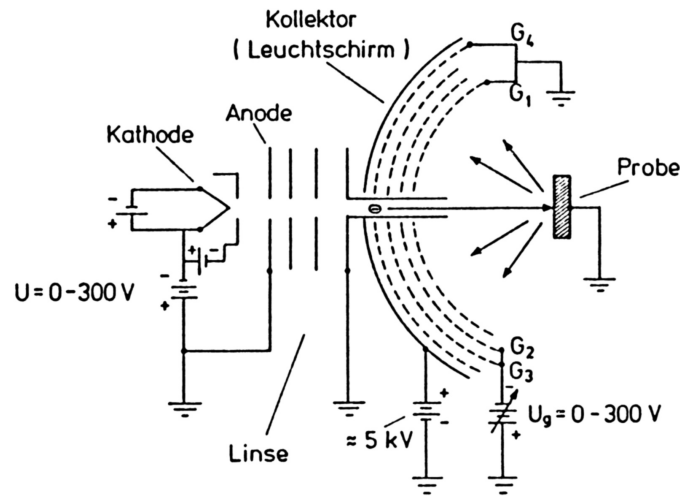


Abbildung 3.1: 4-Gitter-LEED-Optik (Henzler und Göpel 1994)

Beugungsreflexe an idealen periodischen Oberflächen. Zwischen Kathode und Anode wird die Beschleunigungsspannung angelegt; der Elektronenstrahl erreicht durch das feldfreie Rohr (Driftröhre) die Probenoberfläche, die sich im Krümmungszentrum der vier Gitter und des Leuchtschirms befindet. Um auch eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen zu gewährleisten, wird der Raum zwischen dem Gitter  $G_1$  und der Probe (kein Potenzialunterschied) feldfrei gehalten. Schließlich wird durch Nachbeschleunigung (hier  $U=5\text{ kV}$ ) die Beugungsstruktur auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht, sie entspricht in erster Näherung des reziproken Raumes der Oberfläche.

Die beiden Bremsgitter halten unelastisch reflektierte Elektronen vom Leuchtschirm ( $G_3$ ) zurück, bzw.  $G_2$ , das sogenannte Suppressor-Gitter, wirkt als Energiefilter; es erhöht das Intensitätsverhältnis zwischen den Reflexen zum Untergrund. Da die Bahn von niederenergetischen Elektronen sehr einfach durch externe Magnetfelder, wie z. B. durch das Erdmagnetfeld, gestört werden kann, wird häufig die gesamte LEED-Anordnung magnetisch geschirmt. Häufig müssen auch aktive Kompensationsmaßnahmen getroffen werden. Für präzise LEED-Messungen sollte eine Dämpfung bzw. Kompensation des Erdmagnetfeldes auf die Hälfte bzw. auf  $1/10$  des magnetischen Flusses  $|B| = 45\text{ }\mu\text{T}$  erreicht werden (Henzler und Göpel 1994, 134).

### 3.1.1 Strukturanalyse mit LEED

Wie oben schon erwähnt, ist es nicht möglich, die Atomanordnung eindeutig aus dem Beugungsmuster der LEED-Apparatur abzuleiten. Im Allgemeinen und besonders bei komplizierteren Einheitszellen verwendet man eine Atomstruktur, die mit einem im Realraum abbildenden Verfahren (STM/AFM) ermittelt wurde, und bringt das angenommene Atommodell in Übereinstimmung mit den durch LEED ermittelten Daten. Der durch LEED-Experimente erreichbare Informationsgewinn über die Struktur sowie die Grenzen sollen im Folgenden beleuchtet werden.

Zur Beschreibung des Beugungsmusters verwendet man die Wellenvektoren  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  mit  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  und den Streuvektor  $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ . Da nur elastisch gestreute Elektronen betrachtet werden (unelastisch gestreute Elektronen werden durch das Suppressor-Gitter weitgehend unterdrückt), ist der Betrag des einfallenden und des gestreuten Wellenvektors gleich. Im Fernfeld (Grenzfall des Fraunhoferschen Beugungsintegrals) des streuenden Einzelatoms am Ort  $R_i$  kann die Streuwelle als ebene Welle betrachtet werden (Henzler und Göpel 1994, 127):

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_i} = \Psi_0 e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R}_i)}. \quad (3.3)$$

$\Psi_0$  ist die von der Atomsorte abhängige Streuamplitude (Atomformfaktor). Die Summierung über alle Atome an den Positionen  $R_i$  ergibt die am LEED-Schirm zu beobachtende Intensität:

$$I = |\Psi|^2 = \left| \sum_i \Psi_i \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^J \Psi_{0j} \right|^2 \cdot \left| \sum_{i=1}^N e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 = |F|^2 |G|^2. \quad (3.4)$$

In der Literatur wird  $|F|^2$  als *Strukturfaktor* und  $|G|^2$  als *Gitterfaktor* bezeichnet. Der Strukturfaktor enthält Informationen über die atomare Struktur innerhalb der Basis (d. h. innerhalb der periodisch angeordneten Einheiten), aber auch über das Streuverhalten der einzelnen Atomsorten sowie Mehrfachstreuungsprozesse (Streuung an mehreren Atomen) und unelastische Streuung. Eine genaue Analyse ist nur mit Hilfe der dynamischen Streutheorie möglich, die sowohl LEED-I-V-Messungen<sup>1</sup> als auch aufwendige Rechnungen voraussetzt (Henzler und Göpel 1994, 152). Diese Arbeit beschränkt sich auf die Auswertung des Gitterfaktors, der die Information über die periodisch auftretende Struktur enthält, mit Hilfe der kinematischen Streutheorie: Die Streuwelle am Einzelatom wird als schwach angenommen, so dass Vielfachstreuung ausgeschlossen wird. Die Existenz und die Schärfe der auf dem Schirm beobachteten Reflexe hängt vom Gitterfaktor ab, während die Reflexintensität durch den Strukturfaktor bestimmt wird.

Eine ideal geordnete periodische Anordnung, deren Einzelatome durch

$$\vec{R}_i = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 \quad (3.5)$$

mit den Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  beschrieben werden, wobei  $m_1$  und  $m_2$  von 1 bis  $M_1$  bzw.  $M_2$  laufen, ergibt (Gleichung 3.4) einen Gitterfaktor von:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \left( \frac{M_1 \vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2} \right)}{\sin^2 \left( \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}_1}{2} \right)} \cdot \frac{\sin^2 \left( \frac{M_2 \vec{K} \cdot \vec{a}_2}{2} \right)}{\sin^2 \left( \frac{\vec{K} \cdot \vec{a}_2}{2} \right)}. \quad (3.6)$$

Gleichung 3.6 sagt aus, dass scharfe Beugungmaxima nur bei hinreichend großen  $M_{1/2}$  möglich sind, d. h. die periodische Struktur muss eine gewisse Ausdehnung haben. Zwischen den Reflexen verschwindet die Intensität für  $M_{1/2} \rightarrow \infty$ . Eine deutlich von Null verschiedene Intensität erhalten wir mit  $h_1, h_2 \in \mathbb{Z}$  für

$$\vec{K} = h_1 \vec{a}_1^* + h_2 \vec{a}_2^* \quad (3.7)$$

<sup>1</sup>LEED-I-V: Aufnahme der Beugungsreflexe meist mit sehr hoher Dynamik um die Intensitätsverteilung auswerten zu können, in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.

mit

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \cdot \delta_{ij} . \quad (3.8)$$

Die Vektoren  $\vec{a}^*$ , definiert über Gleichung 3.8, bilden die Basis des reziproken Gitters zum realen Gitter mit der Basis  $\vec{a}$ . Im Vergleich zu Volumenstrukturen existiert senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität ( $a_3 \rightarrow \infty$ ), somit verschwindet  $a_3^*$ . Der reziproke Raum der durch Gleichung 3.5 definierten Oberfläche wird durch Stäbe senkrecht zur Oberfläche wiedergegeben. Daher können in einem kontinuierlichen Energiebereich LEED-Reflexe beobachtet werden. Die sichtbaren Reflexe auf dem sphärischen LEED-Schirm bilden den reziproken Raum der Oberfläche unverzerrt ab, d. h. ohne sphärische Aberration, wenn der Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe trifft.

### Physikalische Grenzen

Die Halbwertsbreite der LEED-Reflexe einer idealen Beugungsanordnung ist nicht nur durch die Auflösung des Detektors bestimmt, sie wird durch die begrenzte Kohärenz der Apparatur auf ein Minimum beschränkt.

**Zeitliche Kohärenz:** Durch die Energieverteilung  $\Delta E$  der Elektronenwelle verliert diese ihre feste Phasenbeziehung und damit ihre Interferenzfähigkeit. Dieser Effekt macht sich mit zunehmender Beugungsordnung bemerkbar.

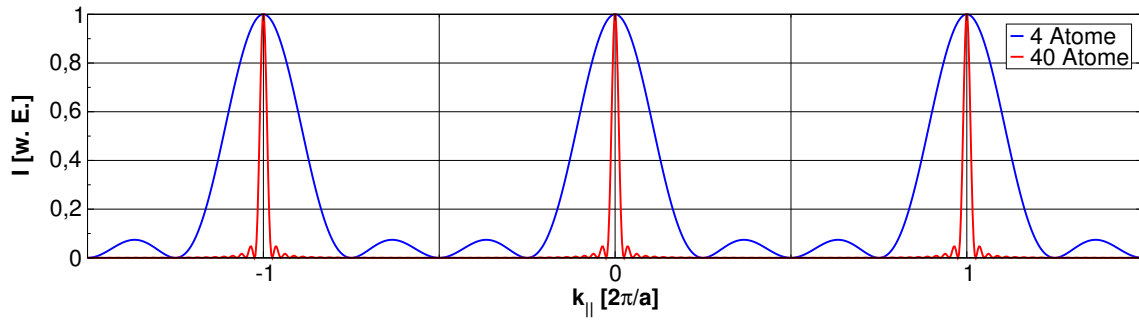
**Räumliche Kohärenz:** Die räumliche Ausdehnung der Elektronenquelle und des Kristalls, sowie der Winkelfehler des einfallenden Elektronenstrahls begrenzen die räumliche Kohärenz.

Auf eine genauere Erklärung des Kohärenzbegriffs soll an dieser Stelle verzichtet werden, da der Begriff in der Optik etabliert ist (Lauterborn et al. 1995). Üblicherweise werden die räumlichen Kohärenzeffekte bei LEED durch die *Kohärenzbreite* (transfer width) ausgedrückt. Man geht dabei von einer idealen Oberfläche und einer idealen Beugungsanordnung aus und gibt den Bereich an, der kohärent abgebildet wird. Je größer der Bereich, desto schärfer sind die Reflexe. Übliche LEED-Apparaturen haben nur 10–20 nm Kohärenzbreite. Die beobachtbare Intensität auf dem LEED-Schirm ist dann die Summe der Intensitäten vieler ( $\approx 10^{10}$ ) Bereiche, die Flächen von  $\approx (10 \times 10) \text{ nm}^2$  entsprechen. Es können nur Strukturen abgebildet werden, deren Periodizitäten im Kohärenzbereich liegen. Eine ausführlichere Diskussion über den Einfluss der Apparatur auf das LEED-Muster ist bei Park et al. (1971) zu finden.

Die Kohärenzbreite lässt sich einfach über die Halbwertsbreite und den Abstand zweier benachbarter Reflexe abschätzen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein LEED der Fa. Omicron eingesetzt. Eine Kohärenzbreite von  $t=8 \dots 15 \text{ nm}$  wurde durch Messungen an der Pt(111)-Oberfläche mit dem Abstand der atomaren Reihen im Ortsraum von  $r = 0,277\sqrt{3}/2 \text{ nm}$  durch die im LEED-Muster beobachtete Halbwertsbreite  $\phi_{10}$  und des Abstandes des 10- zum 00-Reflex  $\phi_{00}$  über die Relation

$$t \approx r \frac{\phi_{10}}{\phi_{00}} \quad (3.9)$$

bestimmt.



**Abbildung 3.2:** Intensität der Elektronenbeugung an einer eindimensionalen Kette, bestehend aus 4 (blau) und 40 (rot) äquidistant mit dem Abstand  $a$  zueinander angeordneten Atomen

In der Realität werden die LEED-Reflexe zum einen von der endlichen Ausdehnung der beugenden Struktur  $I_{str}(\vec{K})$  und zum anderen von der begrenzten Kohärenz des Instruments, ausgedrückt durch die Instrumentenfunktion  $T(\vec{K})$ , verbreitert.  $I_{str}$  ist die Intensität, die ein ideales Instrument messen würde. Die beobachtete Intensitätsverteilung ergibt sich aus der Faltung beider Anteile:

$$I_{exp} = I_{str}(\vec{K}) * T(\vec{K}). \quad (3.10)$$

Eine einfache Auswertung des Reflexprofils lässt mit dieser Abschätzung eine schnelle Evaluation der Oberflächenstruktur innerhalb der Grenzen des Instruments zu. Aus der oben gezeigten Abschätzung der Transferweite einer Standard-LEED-Apparatur geht hervor, dass in vielen Anwendungen die beugende Struktur, begrenzt z.B. durch Terrassen oder Domänen, deutlich größer als der Kohärenzbereich des Instruments ist.

Mit LEED-IV können weitere Informationen über die atomare Struktur innerhalb der Einheitsmasche gewonnen werden. Diese Methode setzt jedoch schon für einfache Oberflächen aufwendige Rechnungen voraus, z. B. Jennings (1974), die insbesondere bei komplexeren Einheitszellen aufgrund der Mehrdeutigkeit mit anderen Methoden (z. B. STM) kombiniert werden sollten.

In der vorliegenden Arbeit wird LEED unter Verwendung der kinematischen Streutheorie als komplementäres Messverfahren zu STM-Messungen eingesetzt. Neben der Bestimmung der Einheitsmaschen über die Reflexpositionen konzentriert sich die Arbeit auf die Analyse des Reflexprofils sowie des Verhältnisses zwischen den Intensitäten der Reflexe und des Untergrunds. Damit lassen sich verhältnismäßig einfach Rückschlüsse über die Oberflächenbeschaffenheit, also über die Reichweite der atomaren Ordnung der Adsorbatstruktur, die Oberflächenrauigkeit ziehen. Quantitative Aussagen über die Existenz und die Verteilung von atomaren Stufen (Henzler 1976), die mittlere Domänengrößen, eine möglichen Facettenbildung (Horn-von Hoegen et al. 1993) und sogar über die Punktdefektdichte (Henzler 1982) sind mit einfachen LEED-Messungen möglich.

Im einfachsten Fall kann die Ausdehnung einer beugenden Struktur über die Halbwertsbreite der Reflexe bestimmt werden. In Abbildung 3.2 ist die nach Gleichung 3.6 zu erwartende Beugungsintensität einer eindimensionalen atomaren Struktur von 4 bzw. 40 Atomen

mit äquidistanten Abständen  $a$ , ohne Einfluss des Instruments, skizziert. Mit Gleichung 3.6 kann die an der Beugung beteiligte Anzahl der Streuzentren innerhalb der instrumentellen Grenzen abgeschätzt werden.

## 3.2 Rastersondenmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop, im Folgenden STM (scanning tunneling microscopy) genannt, revolutionierte die Oberflächenphysik durch die Möglichkeit, Oberflächenstrukturen mit atomarer Auflösung im Ortsraum abbilden zu können. Obwohl der quantenmechanische Tunneleffekt schon seit rund 80 Jahren gedeutet werden kann, in den 1960er Jahren wesentliche theoretische Grundlagen von Simmons (1963) und Gundlach (1966) zur Beschreibung des Stroms durch eine Tunnelbarriere geschaffen wurden und mit dem „Topografier“ von Young et al. (1971) auch eine bedeutende technische Voraussetzung für die Entwicklung eines Rastertunnelmikroskops geschaffen wurde, stellten Binnig und Rohrer erst 1982 ein Experiment vor, in dem das Tunneln durch eine definiert einstellbare Vakuumbarriere beschrieben wurde (Binnig et al. 1982). Diese Veröffentlichung löste die rasante STM-Entwicklung aus. 1986 erhielten sie dafür den Nobelpreis (Binnig 1993).

Im selben Jahr stellte Binnig ein weiteres Mikroskop – das Rasterkraftmikroskop (AFM: atomic force microscopy) – vor, das nicht auf dem Tunnelprozess, sondern auf der Kraft-Wechselwirkung zwischen der Probe und einer fast atomar scharfen Spitze beruht und damit auch isolierende Oberflächen abbilden kann (Binnig et al. 1986). Im Gegensatz zum STM konnte sich das AFM anfangs nur schwer durchsetzen, obwohl mit dem AFM der Anwendungsbereich der Rastersondenmikroskopie durch den Wegfall der Leitfähigkeitsbedingung und des Vakuums auf fast alle Oberflächen erweitert wurde.

Die Familie dieser Mikroskopieverfahren, zu denen neben dem STM und AFM noch viele andere gehören, wie z. B. das Rasternahfeldmikroskop (SNOM: scanning near-field optical microscopy), wird in der Literatur als Rastersondenmikroskopie SPM (scanning probe microscopy) bezeichnet. Rastersondenmikroskope tasten zeilenweise die Oberfläche mit einer fast atomar scharfen Spitze ab. Die Spitze wird *mechanisch* mittels eines piezoelektrischen Antriebs, z. B. eines Röhren-Scanners, in der x-y-Ebene und in der Höhe (z) positioniert.

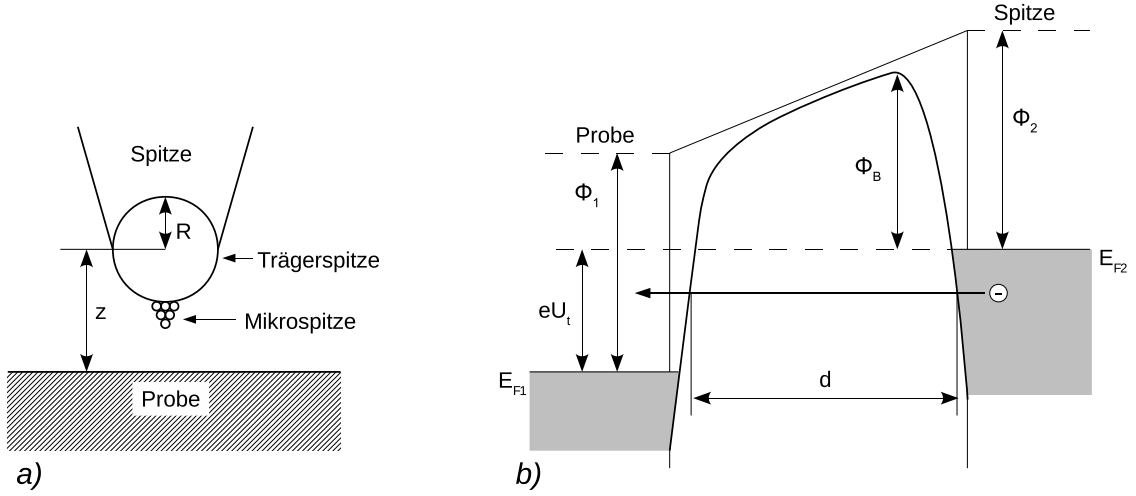
Im Weiteren wird kurz das STM und die Tunnelspektroskopie STS (scanning tunneling spectroscopy) vorgestellt. Rasterkraftmikroskopie-Messungen werden in der vorliegenden Arbeit nicht gezeigt.

### 3.2.1 STM

Die Rastertunnelmikroskopie nutzt den Stromfluss zwischen zwei Elektroden – der metallischen Spitze und der leitfähigen Probe – mit dem Potenzialunterschied  $U_t$ , die durch eine Vakuum-Barriere getrennt sind. Dieser quantenmechanische Tunnelstrom setzt dann ein, wenn sich die Wellenfunktionen der vordersten Spitzenatome bei einem Abstand von  $5 - 10 \text{ \AA}$  mit den Wellenfunktionen der Probenatome überlappen.

Die STM-Steuerelektronik führt die Spitze mit Hilfe des Scanners dazu soweit an die Oberfläche heran, bis ein Stromfluss im Bereich von  $0,1 \text{ pA} \dots 10 \text{ nA}$  durch die Vakuum-Barriere registriert wird.

Eine Tunnelspitze kann nicht als Kegel mit einem einzigen vordersten Spitzenatom angesehen werden. Vielmehr hat sich die Vorstellung eines Kegels mit einer aufgesetzten Trägerspitze mit einem Spitzenradius  $R$  in der Größenordnung von  $10 \dots 100 \text{ nm}$  etabliert, wie in Abb. 3.3a dargestellt ist. Der Abstand  $z$  ist dann der Abstand zwischen Probenoberfläche und Mittelpunkt der Trägerspitze.



**Abbildung 3.3:** (a) vereinfachtes Modell einer Tunnelspitze mit dem Trägerspitzenradius  $R$  und dem Spitzen-Proben-Abstand  $z$ , (b) Energiediagramm des Tunnelkontaktes zwischen einer STM-Spitze und einer metallischen Probe,  $E_{F1/2}$  und  $\Phi_{1/2}$ : Fermi-Niveau und Austrittsarbeit der Probe (1) bzw. der Spitze (2),  $U_t$ : Tunnelspannung,  $d$ : effektive Tunnelbreite,  $\Phi_B$ : effektive Tunnelbarriere, nach Oura et al. (2003, 161)

Stark vereinfacht verhält sich der Tunnelstrom  $I_t$  durch die Barriere der Breite  $z$  zwischen Spitze und Probe für kleine Tunnelspannungen ( $U_t \ll \Phi_B/e$ ,  $U_t \simeq 0$ ) nach

$$I_t \propto \frac{U_t}{z} e^{-A\sqrt{\Phi_B}z}. \quad (3.11)$$

$A$  ist eine Konstante,  $\Phi_B$  die effektive Höhe der Tunnel-Barriere ( $\Phi_B = (\Phi_1 + \Phi_2)/2$ ) und  $\Phi_{1/2}$  sind die Austrittsarbeiten von Probe und Spitze.

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand  $z$  ist für das hohe laterale und normale Auflösungsvermögen des STM verantwortlich, denn es macht eine Abstandsregelung besonders einfach und vor allem sehr empfindlich. Schon eine Änderung von  $\Delta z = 1 \text{ \AA}$  bewirkt bei einer mittleren Barrierenhöhe von  $\Phi_B = 4 \text{ eV}$  eine Tunnelstromänderung um eine Größenordnung.

Außerdem tragen wegen der exponentiellen Abstandsabhängigkeit nur die vordersten Spitzenatome zum gesamten Tunnelstrom bei. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich durch spontane oder gezielte<sup>2</sup> Umformung der Spitze eine atomar scharfe Mikrospitze ausbildet, wie in Abb. 3.3a angedeutet, die den gesamten Tunnelstrom trägt, ist auch bei nicht idealen Spitzengeometrien (große Radien  $R$ ) gegeben. In diesem Fall kann atomare Auflösung erreicht werden. Besonders bei epitaktischen Filmen mit geringer Korrugation bestimmt allein die Mikrospitze die Abbildungseigenschaften der STM-Messung. Atomare Auflösung wird dann erreicht, wenn der größte Teil des Tunnelstroms durch die Wellenfunktionen eines einzelnen Atoms bestimmt wird.

<sup>2</sup>z. B. durch Feldemission oder Spannungsimpulse.



Große Radien  $R$  und zerklüftete Trägerspitzen neigen zur Mehrfachspitzenbildung. Mehrfachspitzen bilden die Struktur der Oberfläche um den Abstand der Spitzen versetzt ab und sind besonders an Stufenkanten oder dreidimensionalen Objekten zu erkennen. Allgemein ist die Topografie einer SPM-Messung immer eine Faltung der Probenoberfläche mit der Spitzengeometrie.

Abbildung 3.3b stellt den eindimensionalen Tunnelprozess zwischen zwei Metallen schematisch dar. Die Fermi-Niveaus von Probe  $E_{F1}$  und Spitze  $E_{F2}$  sind durch die angelegte Tunnelspannung um  $eU_t$  gegeneinander verschoben. Bei der Tunnelspannung  $U_t=0$  befinden sich die Fermi-Niveaus im thermischen Gleichgewicht auf gleicher Höhe. Elektronen der Spitze tunneln vom höher liegenden Valenzband der Spitze durch die Barriere mit der Höhe  $\Phi_B$  in das tieferliegende Leitungsband der Probe. Die trapezförmige Barriere wird durch das klassische Bildpotenzial abgerundet und durch das inhomogene Feld der Spitze leicht abgesenkt (Wiesendanger 1994, 26). Alle elektronischen Zustände im Energiebereich  $E = eU_t$  tragen nach Gleichung 3.12 zum Tunnelstrom bei, jedoch besonders die in der Nähe des höher liegenden Fermi-Niveaus der Spitze bzw. Probe, je nach Polarität der Tunnelspannung, da diese eine schmalere Tunnelbarriere überwinden müssen (Güntherodt et al. 1994, 42). STM-Abbildungen repräsentieren bei kleinen Tunnelspannungen Flächen gleicher Zustandsdichte von Probe und Spitze an den Fermi-Niveaus  $E_{F1/2}$ .

Während des Scan-Vorgangs im Konstantstrom-Modus (constant current mode), manchmal auch als CCT (constant current topograph) bezeichnet, wird der Abstand zwischen Spitze und Probe durch den Abstandsregler der Steuerelektronik so geregelt, dass ein konstanter Tunnelstrom  $I_t$  während des Scannens aufrecht gehalten wird. Das Höhensignal des Scanners, das Ausgangssignal des Abstandsreglers, ist die *scheinbare Topografie*; scheinbar deshalb, weil der Tunnelstrom von der Zustandsdichteverteilung der Probe und anderen Spitzen-Parametern abhängt. Unter welchen Bedingungen eine annähernd reale Topografie gemessen werden kann, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Alternativ kann das STM im Modus mit konstanter Höhe (constant height mode) betrieben werden, bei dem die Oberfläche ohne Abstandsregelung abgetastet wird und der Tunnelstrom als Höheninformation ausgewertet wird. Der Modus konstanter Höhe wird nur noch in Spezialfällen verwendet, z. B. in der Spektroskopie, da die Gefahr einer Spitzenkollision mit der Oberfläche aufgrund der Drift des STM sehr hoch ist. In dieser Arbeit wurde ausschließlich der Konstantstrom-Modus eingesetzt.

Die exakte theoretische Beschreibung des STM ist sehr schwierig und in der Literatur ausführlich beschrieben. Eine Zusammenstellung ist bei Wiesendanger (1994) zu finden. Bei der Betrachtung des Tunnelstroms beschränkt man sich daher meist auf die beiden unten aufgeführten Bereiche der Tunnelspannung  $U_t$ :

- $U_t \ll \Phi_B/e$ : Tersoff-Hamann-Modell für verschwindend kleine  $U_t$  (Tersoff und Hamann 1985)
- $U_t \geq \Phi_B/e$ : Tunnel-Charakteristik durch Feldemission bestimmt nach Fowler und Nordheim (1928)

Im Modell von Tersoff und Hamann ( $U_t \simeq 0$ ) wird die Spitze durch eine ungestörte s-Wellenfunktion beschrieben. Der Tunnelstrom berechnet sich aus der Tunnelspannung

$\pm U_t$  zu:

$$I_t \propto \int_0^{eU_t} \rho_p(r, E) \rho_s(r, \pm eU_t \mp E) T(E, eU_t, r) dE \quad (3.12)$$

mit dem Transmissionskoeffizienten

$$T(E, eU_t) = \exp \left( -\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_p + \Phi_s}{2} + \frac{eU_t}{2} - E} \right) \quad (3.13)$$

und den Zustandsdichten  $\rho_p$  und  $\rho_s$  bei der Energie  $E$  relativ zum Fermi-Niveau am Ort  $r$ .  $\Phi_p$  und  $\Phi_s$  sind die Austrittsarbeiten von Probe und Spitze (Tromp 1989).

### 3.2.2 Abbildung von isolierenden Oxiden

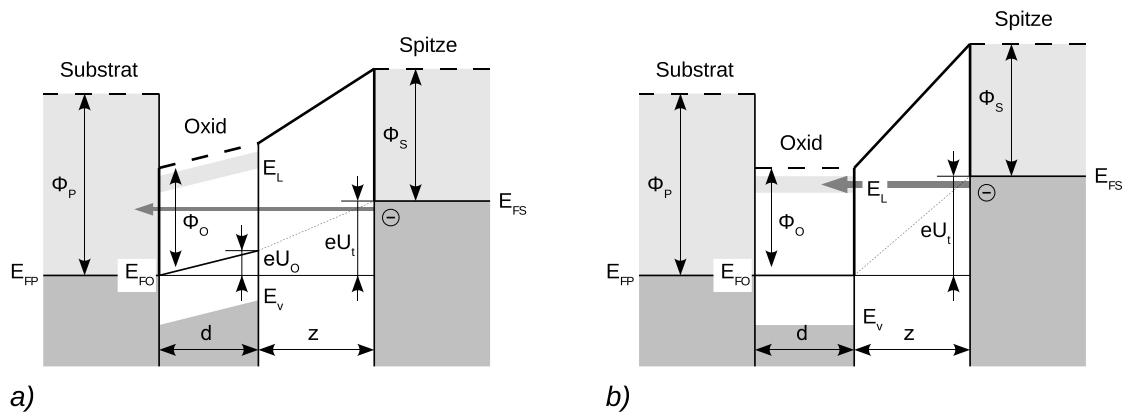
Die bisherigen Betrachtungen gehen davon aus, dass die Elektrodenmaterialien Metalle sind. Etwas komplizierter ist die Abbildung von Isolatoren mit dem STM, also von Materialien, die eine Bandlücke zwischen dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum aufweisen, in dem das Fermi-Niveau liegt.

Tunnelspannungen, die eine Elektroneninjektion in die Bandlücke bewirken, können auf Grund von Aufladungseffekten zu instabilen Messbedingungen führen. In vielen Fällen, vor allem bei hohem Tunnelstrom, treten Proben-Spitzen-Kollisionen auf, die dazu führen, dass die Spitze oxidisches Material aufnimmt und damit vor allem eine reproduzierbare Spektroskopie verhindert. Dünne Oxidschichten können trotzdem mit dem STM abgebildet werden, wenn die energetischen Positionen des Valenzbandmaximums und das Leitungsbandminimums relativ zum Fermi-Niveau bekannt sind.

Abbildung 3.4a zeigt die Energiediagramme für den Fall, dass die Tunnelspannung nicht ausreicht, damit Elektronen aus der Spitze in das Leitungsband des Oxids tunneln können, sondern durch die Bandlücke in das Substrat. Das Oxid ist bei dieser Tunnelspannung nicht leitfähig, ein Teil der angelegten Tunnelspannung fällt, abhängig von der Größe der dielektrischen Konstante  $\epsilon$ , im Isolator ab. Die scheinbare Höhe des STM-Topografiesignals entspricht in diesem Fall nicht der realen Topografie. Bei dem System NiO/Ag(100) wurden NiO-Inseln unter diesen Tunnelbedingungen als Mulden dargestellt; es trat eine Kontrastumkehr auf (Bertrams und Neddermeyer 1996). Bei Schintke et al. (2001) wurde an MgO/Ag(001) demonstriert, dass es bei Tunnelspannungen, die innerhalb der Bandlücke liegen, möglich ist, durch eine dünne MgO-Schicht (1 ML) hindurch die Grenzfläche zwischen MgO und Ag(001) abzubilden. Das System MgO/Ag(001) bildet eine Bandlücke bereits in der ersten Lage aus.

Wird die Tunnelspannung, wie in Abb. 3.4b, so hoch gewählt, dass Elektronen aus der Spitze die Unterkante des Leitungsbands erreichen, wird der Film leitend: der Tunnelstrom steigt sprunghaft an, und der Spannungsabfall im Film sinkt. Mit Hilfe der Tunnelspektroskopie lässt sich somit die energetischen Positionen der Bandkanten bestimmen.

Unter diesen Bedingungen ist es möglich, die Oberfläche von Isolatoren abzubilden. Voraussetzung dafür ist, dass die Filmdicke geringer ist als die mittlere freie Weglänge der Elektronen am Leitungsbandminimum, die typischerweise im Bereich um 10 nm liegt, damit eine elektrische Aufladung des Films vermeiden wird (Viernow et al. 1999).



**Abbildung 3.4:** Vereinfachte Energiemodelle des Tunnelkontakts zwischen einer metallischen Spitze und einem dünnen Oxidfilm auf einem Metallsubstrat. Die Fermi-Niveaus von Substrat, Oxid und Spitze sind mit  $E_{FP}$ ,  $E_{FO}$  und  $E_{FS}$  und die Austrittsarbeiten mit  $\Phi_P$ ,  $\Phi_O$  und  $\Phi_S$  markiert. Zwischen dem Leitungsbandminimum ( $E_L$ ) und dem Valenzbandmaximum ( $E_V$ ) weist das Oxid eine Bandlücke auf;  $d$  ist die Filmdicke,  $z$  der Tunnelabstand und  $U_O$  der Spannungsabfall im Oxid durch Polarisation. In (a) tunneln Elektronen aus den besetzten Zuständen (dunkelgrau) der Spitze durch das Oxid in die unbesetzten (hellgrau) des Substrats, während die Tunnelspannung  $U_t$  in (b) so groß gewählt wurde, dass der größte Teil des Tunnelstroms (graue Pfeile) durch das Leitungsband des Oxids fließt.

Abhängig von der Tunnelspannung wird entweder die Grenzfläche zwischen Substrat und Oxid oder die Oberfläche des Oxids abgebildet.

Die reale Filmhöhe von Materialien mit einer ausgeprägten Bandlücke lässt sich nur mit hinreichend großen Tunnelspannungen abbilden. Verschiedene Tunnelspannungen führen zu unterschiedlichen Kontrastverhältnissen und scheinbaren Inselhöhen zwischen den einzelnen Lagen und Materialien. Zur Identifizierung und zur Bewertung der realen Topografie ist daher die Tunnel-Spektroskopie unerlässlich. Ist die elektronische Struktur des Films durch STS bestimmt worden, dann kann durch Wahl der Tunnelparameter entweder die Substrat-Film-Grenzfläche oder die Film-Oberfläche abgebildet werden.

Weiterführende Informationen zur Abbildung von Isolatoren mittels STM/STS sind bei Schintke und Schneider (2004) und Großer (2008) zu finden.

### 3.3 Tunnelspektroskopie

Mit Hilfe der Tunnel-Spektroskopie können Informationen über die elektronische Oberflächenbandstruktur gewonnen werden. Durch diese Informationen sind Aussagen über Bandlücken, Austrittsarbeiten, lokalisierte Oberflächenzustände oder chemische Bindungen möglich.

Die Spektroskopiefähigkeit des STM basiert darauf, dass der Tunnelstrom von der Zu-

standsichte der Probe in dem Energieintervall abhängt, das durch die Tunnelspannung definiert wird. Durch Variation der Tunnelspannung kann die lokale Zustandsdichte der Probe in Abhängigkeit von der Energie ermittelt werden. An Gleichung 3.12 ist zu erkennen, dass das STM einen direkten Weg zur Analyse der Zustandsdichte der Probe über die Messung der differentiellen Leitfähigkeit bietet. Für kleine Tunnelspannungen gilt:

$$\frac{dI_t(U_t)}{dU_t} \propto \rho_p(r, U_t)T(U_t). \quad (3.14)$$

Dabei ist  $\rho_p(r, U_t)$  die Elektronenzustandsdichte der Probe.

Der folgende Abschnitt stellt in einer kurzen Übersicht die Methoden der Rastertunnel-spektroskopie vor, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Zum einen lässt sich die *räumliche Verteilung* der elektronischen Zustände bei einer definierten Energie erfassen. Dies geschieht durch Messung der Topografie oder kombiniert mit der zweidimensionalen Abbildung der Zustandsdichte in einem kleinen Energieintervall mittels Lock-in-Technik.

Zum anderen ist es mit der Punktspektroskopie möglich, die *Energieabhängigkeit* der Zustände an einer definierten Positionen zu bestimmen.

### 3.3.1 Räumliche Abbildung der Zustandsdichte

Informationen über die lokale Zustandsdichte als Funktion der Energie können sehr einfach gewonnen werden, indem eine Serie von Topografiemessungen unter verschiedenen Tunnelspannungen aufgenommen wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sehr schnell und ohne weiteren technischen Aufwand ein Überblick über elektronische Besonderheiten der Oberfläche erhalten werden kann.

Nach Gleichung 3.12 tragen alle elektronischen Zustände vom Fermi-Niveau bis zu  $E = eU_t$  zum Tunnelstrom bei, wobei auch die reale abgerundete Form der Vakuum-Barriere Einfluss auf die Beiträge der Zustände zum Tunnelstrom nimmt.

Eine vollständige spektroskopische Untersuchung durch CCT-Messungen bei verschiedenen Tunnelspannungen ist schwierig, da sowohl elektronische als auch topografische Beiträge das Höhsignal, die scheinbare Topografie, bestimmen. Daher ist es zweckmäßig, neben der scheinbaren Topografie auch die differentiellen Leitfähigkeit aufzunehmen, die der räumlichen Verteilung der elektronischen Zustände bei der Energie  $E = eU_t$  entspricht (Hamers 1989). Diese als *Current imaging tunneling spectroscopy (CITS)* bekannte Methode wurde erstmals 1986 von Binnig vorgestellt (Tromp 1989, 10220).

Die Tunnelspannung setzt sich bei der CITS-Methode aus einem Gleichspannungsanteil  $U_t$  und einer kleinen Modulationsspannung mit der Amplitude  $U_{mod}$  und der Frequenz  $f_{mod}$  zusammen. Neben der Topografie wird in einem zweiten Messkanal das Ausgangssignal eines Lock-in-Verstärkers aufgezeichnet. Die Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers wird im Anhang (Abschnitt B.1) erklärt.

Im Tunnelkontakt resultiert aus der Modulation der Tunnelspannung ein Tunnelstromsignal, dessen Amplitude  $I_{mod}$  mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers gemessen wird. Aus  $I_{mod}$  lässt sich die mittlere differentielle Leitfähigkeit im Spannungsintervall  $\Delta U_{mod}$  bei der Tunnelspannung  $U_t$  bestimmen, die mit einigen Einschränkungen (siehe Abschnitt 3.3.2) eine

Bestimmung der Zustandsdichte der Probe an der Energie  $E = eU_t$  relativ zum Fermi-Niveau im Energieintervall  $\Delta E = eU_{mod}$  ermöglicht.

Der Tunnelstrom wird auch von den elektronischen Eigenschaften der Spitze beeinflusst und darf daher nicht vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Wolfram-Spitzen eingesetzt. Reine Wolfram-Spitzen verursachen im Bereich der verwendeten Tunnelspannungen von  $|U_t| \leq 4\text{ V}$  keine auffälligen Maxima (Stroscio et al. 1986).

Mit der CITS-Methode kann parallel zur Aufnahme der Topografie ein Schnitt durch die Zustandsdichte bei der entsprechenden Tunnelspannung  $U_t$  aufgenommen werden. Damit lassen sich elektronische und topografische Informationen separieren. Die weiter unten angesprochenen Feldemissionsresonanzen, die zwar eine Eigenschaft des Tunnelkontaktes, jedoch materialabhängig und reproduzierbar messbar sind, wie in Kapitel 7.1 gezeigt wird, ermöglichen bei bekannten Spektren eine lokale chemische Identifikation, wie beispielsweise bei Jung et al. (1995) demonstriert wurde.

Topografiemessungen mit gleichzeitiger CITS über einen größeren Energiebereich scheitern meist an der über die lange Messzeit hin nicht ausreichenden Spitzenstabilität, vor allem bei höheren Temperaturen. Präzisere Informationen über die lokale elektronische Struktur erhält man durch Aufnahme von Punktspektren nach einer CCT bzw. CITS.

### 3.3.2 Lokale Spektroskopie

Der große Vorteil der STS gegenüber anderen Spektroskopie-Methoden ist die Möglichkeit, mit der Punktspektroskopie *lokale* elektronische Oberflächeneigenschaften analysieren zu können. Bei entsprechender Stabilität der Apparatur ist es möglich, die Zustandsdichte von einzelnen Inseln, atomaren Reihen (siehe Abb. 7.6 in Kapitel 7.1) oder sogar einzelnen Atomen zu bestimmen. Des Weiteren ermöglicht die STS auf Grund der Kenntnis der atomaren Struktur Messungen an defektfreien Bereichen durchzuführen. Die Tunnelspektroskopie eignet sich alternativ zur Bestimmung der Lebensdauer von Oberflächenzuständen mittels hochaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (Reinert et al. 2001). Unterschiede zwischen den beiden Spektroskopieverfahren sind durch die Existenz des starken elektrischen Feldes zwischen Probe und Spitze gegeben. Die energetischen Positionen, insbesondere die der unten vorgestellten Feldemissionsresonanzen, verschieben sich feldabhängig (Crampin 2005, und Zitate darin).

Eine Sonderform der Punktspektroskopie ist die inelastische Tunnelspektroskopie (STM-IETS<sup>3</sup>), eine Schwingungsspektroskopiemethode, mit der Übergänge von Molekülen auf Metalloberflächen nachgewiesen werden können. Schon lange vor der Entwicklung des STM wurde mit Hilfe von planaren Elektroden an Metall-Oxid-Metall-Tunnelkontakten, in denen Moleküle eingebettet waren, Sprünge in der Tunnelleitfähigkeit entdeckt, die den energetischen Positionen der Vibrationsanregung entsprachen (Jaklevic und Lambe 1966).

Bei der STM-IETS wurde der Tunnelkontakt durch den STM-Spitzentunnelkontakt ersetzt (Stipe et al. 1998), wodurch lokale spektroskopische Untersuchungen realisiert werden konnten. Vibrationsanregungen können als sehr kleine Änderungen ( $\approx 1 \dots 10\%$ ) der differentiellen Leitfähigkeit  $d^2I/dU^2$  registriert werden. Diese Spektroskopieform ist nur bei Temperaturen in der Nähe des Nullpunkts möglich, da die Fermikantenbreite die energeti-

<sup>3</sup>IETS: inelastic electron tunneling spectroscopy.

sche Auflösung bestimmt und außerdem sehr hohe Stabilitätsanforderungen an das STM gestellt werden.

In jüngsten Experimenten wurden Wassermoleküle mit dem STM so angeregt, dass eine gezielte Verschiebung durch die angelegte Tunnelspannung verursacht wurde, die im Tunnelstrom registriert werden konnte (Motobayashi et al. 2008). Die Verschiebung ist mit der Anregung einer Schwingungsmode verknüpft und wird daher auch als „Action Spectroscopy“ bezeichnet (Sainoo et al. 2005).

Bei der Punktspektroskopie wird die Spitze während des Messvorgangs an einer frei wählbaren Stelle über der Oberfläche positioniert und dann die Tunnelspannung variiert. Abhängig von der Art der Spektroskopie werden entweder der Tunnelstrom oder die Z-Verschiebung und die differenzielle Leitfähigkeit aufgezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit kamen zwei Punktspektroskopie-Modi zum Einsatz, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden:

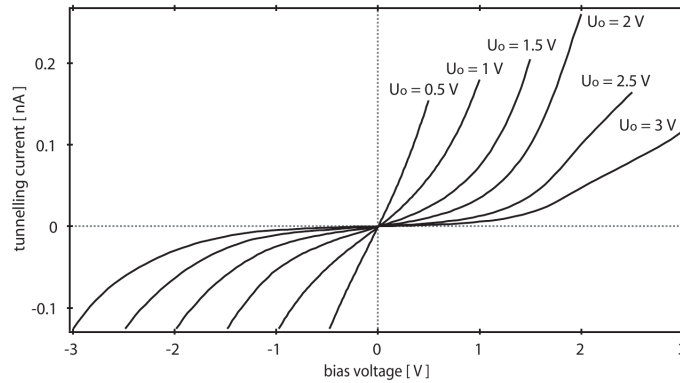
$z = \text{const.}$ : Während der Spektroskopie wird der Abstandsregler abgeschaltet. Die Tunnelspannung kann damit beliebig klein gewählt werden, ohne dass eine Proben-Spitzen-Kollision zu erwarten ist. Aufgezeichnet wird in der vorliegenden Arbeit immer der Tunnelstrom  $\mathbf{I}(\mathbf{U})|_z$  und gelegentlich die differenzielle Leitfähigkeit  $d\mathbf{I}/d\mathbf{U}(\mathbf{U})|_z$  mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers. Dieser Modus eignet sich für die Spektroskopie von Zuständen um das Fermi-Niveau der Probe.

$\bar{I} = \text{const.}$ : Der Abstandsregler des STM ist aktiv und hält durch Regelung des Probe-Spitze-Abstands den mittleren Tunnelstrom  $\bar{I}$  konstant. Gemessen wird die Verschiebung des Z-Piezos in Abhängigkeit von der Tunnelspannung  $Z(\mathbf{U})|_I$ , und über einen Lock-In-Verstärker die differenzielle Leitfähigkeit  $d\mathbf{I}/d\mathbf{U}(\mathbf{U})|_I$ . Durch die Abstandsvariation kann in einem größeren Tunnelspannungsbereich spektroskopiert werden, als mit dem  $\mathbf{I}(\mathbf{U})|_z$ -Modus möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird vor allem die differenzielle Leitfähigkeit der Probenoberfläche ausgewertet, so dass dieser Modus im folgenden als  $d\mathbf{I}/d\mathbf{U}(\mathbf{U})|_I$ -Spektroskopie bezeichnet wird.

#### $\mathbf{I}(\mathbf{U})|_z$ -Modus

Im  $\mathbf{I}(\mathbf{U})|_z$ -Modus ( $z = \text{const.}$ ) sind Messungen sowohl um das Fermi-Niveau der Probe um  $U_t=0\text{ V}$  als auch in Energiebereichen möglich, in denen die Leitfähigkeit der Probe durch eine Bandlücke abfällt. Während der Spektroskopie hängt das elektrische Feld im Tunnelbereich linear von  $U_t$  ab, was die Interpretation der Daten vereinfacht. Vor der Aufnahme des Spektrums wird die Tunnelspitze über die Tunnelspannung und den Strom auf einen ungefähren Proben-Spitzen-Abstand eingestellt (Stabilisierungsspannung und -strom), der von den Proben- und Spitzeneigenschaften abhängt.

Während der Spektroskopie wird der Tunnelstrom  $\mathbf{I}(\mathbf{U})$  und ggf. die differenzielle Leitfähigkeit über das Signal des Lock-in-Verstärkers  $d\mathbf{I}/d\mathbf{U}(\mathbf{U})$  in Abhängigkeit der Tunnelspannung aufgenommen. Informationen über die *absolute* Leitfähigkeit können direkt aus dem Tunnelstrom  $\mathbf{I}(\mathbf{U})$  gewonnen werden. Am Verlauf des Tunnelstroms um  $U_t=0\text{ V}$  kann erkannt werden, ob die Probe Metall- oder Isolatoreigenschaften zeigt, und gegebenenfalls die Bandlücke bestimmt werden.



**Abbildung 3.5:**  $I(U)|_z$ -Spektroskopie an Ag(100) bei unterschiedlichen Proben-Spitzen-Abständen (Shantyr 2004, 34)

In Abb. 3.5 sind typische  $I(U)$ -Kennlinien mit verschiedenen Proben-Spitzen-Abständen von einer PtIr-Spitze auf einer metallischen Probe dargestellt. Sehr deutlich ist die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Breite der Vakuumbarriere zu erkennen: schon kleine Änderungen der Stabilisierungstunnelspannung verursachen große Änderungen des Tunnelstroms.

Für kleine Spannungen ( $U_t \approx 0$ ,  $U_t \ll \Phi_B/e$ ) folgt die  $I(U)$ -Kennlinie dem ohmschen Gesetz mit den Stromdichten  $J$ :

$$J \propto \frac{A\sqrt{\Phi_B}}{z} U_t \exp(-A\sqrt{\Phi_B}), \quad A = 2\sqrt{2m/\hbar} \quad (3.15)$$

und für sehr hohe Spannung ( $U_t > (\Phi_B + E_{F1})/e$ ) in der Fowler-Nordheim-Region:

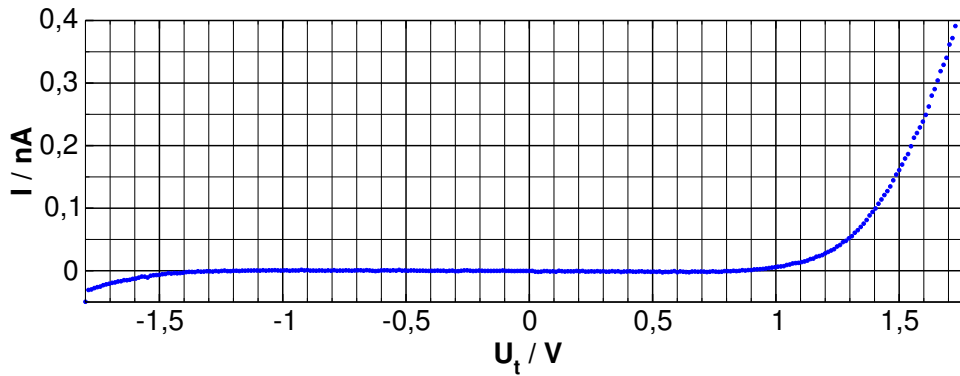
$$J \propto U_t^2 \exp\left(-\frac{\text{const.}}{U_t}\right) \quad (3.16)$$

(Wiesendanger 1994). Die oben aufgeführten Gleichungen gelten für einen Tunnelkontakt mit planaren Elektroden (Grenzfall einer stumpfen Tunnelspitze mit  $R \rightarrow \infty$ ). Zwischen dem Niederspannungsbereich und der Fowler-Nordheim-Region bei hohen Tunnelspannungen gibt es einen ausgeprägten Zwischenbereich, der kein ohmsches Verhalten zeigt (Wiesendanger 1994).

Über eine numerische Ableitung der  $I(U)$ -Kennlinie kann die Zustandsdichte bestimmt werden. Dazu wird das aufgenommene Spektrum mit Hilfe der Relation

$$\rho(E) \propto \frac{dI_t/dU_t}{I_t/U_t} \approx \frac{d(\ln I_t)}{d(\ln U_t)} \quad (3.17)$$

normiert, um die Einflüsse des Tunnelkontakts zu eliminieren (Lang 1986). Tunnelspektroskopieuntersuchungen mit der Normalisierung mit (3.17) korrespondieren sehr genau mit den Ergebnissen von inversen Photoemissionsexperimenten, wie jüngere Veröffentlichungen zeigen (Feenstra et al. 2001).



**Abbildung 3.6:**  $I(U)|_z$ -STS an einer MnO/Pt(111)-Schicht (4 ML)

Alternativ zur numerischen Berechnung der Zustandsdichte über (3.17) aus dem Tunnelstrom kann die differentielle Leitfähigkeit  $dI/dU$  von einem Lock-in-Verstärker berechnet werden. Numerische Methoden bieten zwar ein weniger gutes Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zur Lock-in-Technik, wurden aber erfolgreich zur Bestimmung bzw. Verifizierung der Oberflächen-Zustandsdichte der Si(111)-(7×7)- und Si(111)-(2×1)-Oberflächen eingesetzt (Feenstra et al. 1987; Stroscio et al. 1986; Hamers et al. 1986).

Abbildung 3.6 zeigt ein  $I(U)|_z$ -Spektrum, das auf einem MnO(100)-artigen Film mit einer Bedeckung von 4 ML aufgenommen wurde. Dieses System bildet eine Bandlücke um das Fermi-Niveau aus; auf dem Plateau um den Nullpunkt ist keine messbare Leitfähigkeit zu registrieren, der Tunnelstrom setzt erst bei höheren Spannungsbeträgen ein, bei denen Elektronen aus der Spitze in Zustände der Probe tunneln können ( $U_t > 0$ ) bzw. aus der Probe in die Spitze hinein ( $U_t < 0$ ).

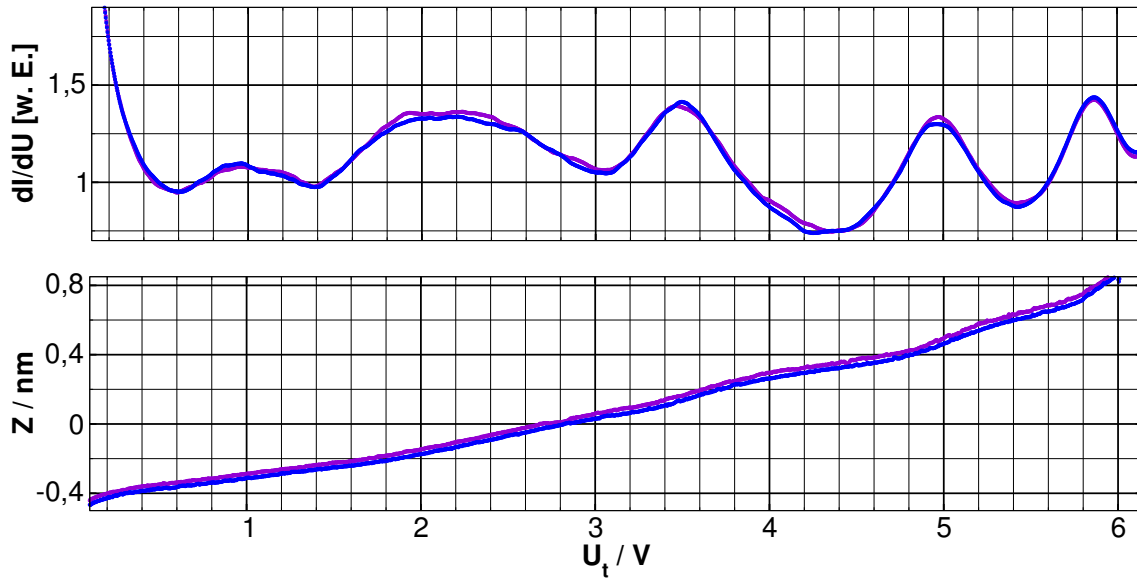
Für  $U_t > 0$  zeigt die  $I(U)$ -Kennlinie in Abb. 3.5 ebenso wie in Abb. 3.6 einen sehr viel stärkeren Tunnelstrom als für  $U_t < 0$ . Dieser Gleichrichtereffekt wurde schon an Metall-Isolator-Metall-Kontakten mit planaren Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit beobachtet (Wiesendanger 1994, 24 und Zitate darin). Allerdings zeigten STS-Messungen unter Verwendung von Spitzen und Proben mit ähnlichen Austrittsarbeiten und Berechnungen von Feenstra et al. (1987, 300), dass der Beitrag der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden zur Asymmetrie der  $I(U)$ -Kennlinie eher gering ist. Einen weitaus größeren Einfluss hat die Krümmung der Tunnelspitze und die damit verbundene Inhomogenität des elektrischen Feldes.

### $dI/dU(U)|_I$ -Modus

Während der  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie sorgt die Abstandsregelung des STM für einen konstanten mittleren Tunnelstrom  $\bar{I}$ .

Der Modus kann in einem Tunnelspannungsbereich eingesetzt werden, der bei der  $I(U)|_z$ -Spektroskopie wegen des schnell ansteigenden Tunnelstroms mit steigender Tunnelspannung zu hohen Feldstärken und Tunnelströmen führen würde. Die Konsequenzen von hohen Feldstärken wären Proben- und Spitzenänderungen und Übersteuerungen der Strommes-





**Abbildung 3.7:**  $dI/dU(U)|_I$ -STS (Rohdaten, 2 Spektren) auf einem MnO(100)-artigen Film auf Pt(111) (2ML) mit  $I_t=0,3\text{ nA}$ ,  $\Delta U_t < 0$ , oben:  $dI/dU(U)|_I$ , unten:  $Z(U)|_I$

sung (IVC).

Zwischen der differentiellen Leitfähigkeit und den Zustandsdichten von Probe und Spitze gilt für  $\Delta z \neq 0$  und unter Vernachlässigung des Tunnelspannungseinflusses auf die Barriere nach Gleichung 3.12 folgender Zusammenhang:

$$\frac{dI}{dU} = e\rho_p\rho_s e^{-A\sqrt{\Phi + \frac{eU_t}{2}}z} \quad (3.18)$$

mit  $\Phi = (\Phi_p + \Phi_s)/2$  und  $A = 2\hbar^{-1}\sqrt{2m}$  (Hamers 1989). Im Grenzfall niedriger Tunnelspannungen gilt für den Tunnelstrom:

$$I = \rho_p\rho_s U e^{-A\sqrt{\Phi}z}. \quad (3.19)$$

Die Vorteile der Regelung auf  $\bar{I} = \text{const.}$  relativieren sich in einigen Fällen. Zum einen können Spitzenstabilitätsprobleme bei isolierenden Schichten auftreten, wenn z. B. durch eine Bandlücke die Leitfähigkeit so weit abfällt, dass sich die Probe auflädt und eine Spitzenkollision mit der isolierenden Probe auftreten kann. Andererseits steigt mit fallender Tunnelspannung der Tunnelstrom exponentiell an (3.19); damit divergiert auch das Signal der differentiellen Leitfähigkeit (3.18) für  $U_t \rightarrow 0$ .

An einem Beispiel sollen nun die sinnvollen Arbeitsbereiche des  $dI/dU(U)|_I$ -Modus erklärt werden. In Abbildung 3.7 sind zwei Punktspektren eines 2ML dicken MnO(100)-artigen Films auf Pt(111) abgebildet. Oben ist die differentielle Leitfähigkeit ( $dI/dU$ ) dargestellt, unten die simultan aufgenommene  $Z(U)$ -Abhängigkeit. Der Punkt bei  $Z = 0$

ist der Proben-Spitzen-Abstand, der sich während der Topografie-Messung durch die Tunnelparameter  $U_t=2,7\text{ V}$  und  $I_t=0,3\text{ nA}$  eingestellt hatte.

In vielen Fällen treten Spitzenänderungen ein, die durch Unstetigkeiten im  $Z(U)$ -Signal zu erkennen sind und durch die plötzliche Stromänderungen im  $dI/dU$ -Signal lokale Maxima erzeugen. Es werden immer Messserien zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit aufgenommen; zwei aufeinanderfolgende reproduzierbare Spektren einer Serie sind in der Abbildung dargestellt.

Der Divergenz-Effekt ist bei der Spektroskopie in Abb. 3.7 für  $U_t < 0,5\text{ V}$  zu beobachten. Messartefakte durch Filtereinschwingvorgänge sind an der unteren Spannungsgrenze auszuschließen, da die Spannungsvariation von  $U_t \approx 6,1\text{ V}$  nach  $U_t \approx 0,1\text{ V}$  erfolgte ( $\Delta U_t < 0$ ). Im Bereich kleiner Tunnelspannungen (bzw. Proben-Spitzen-Abstände) in der Nähe des Fermi-Niveaus verhindert die Dominanz der exponentiellen Abstandsabhängigkeit (3.18) eine Messung der Zustandsdichte. Dieser Bereich ist für den  $I(U)|_z$ -Modus prädestiniert.

Für höhere Tunnelspannungen, in Abb. 3.7 ab  $U_t \geq 3,5\text{ V}$ , treten Oszillationen auf, die nicht der Zustandsdichte der Probe entsprechen, sondern durch Zustände hervorgerufen werden, bei denen Elektronen im Potenzialtopf zwischen Tunnelbarriere und Oberfläche eingeschlossen sind.

Diese als Feldemissionsresonanzen (FER: field emission resonances) bekannten Zustände bilden stehende Elektronenwellen, die als lokale Maxima der differentiellen Leitfähigkeit in der Tunnelspektroskopie auftreten und schon bei der Berechnung des Tunnelstroms an Metall-Isolator-Metall-Schichten bei Gundlach (1966) vorhergesagt wurden. Bei Gundlach wurden die FER durch konstruktive Interferenz von einfallenden und an der Tunnelbarriere reflektierten Elektronenwellen erklärt.

Diskrete Energie-Eigenwerte der stehenden Elektronenwellen im dreieckförmigen Potenzialtopf ergeben sich aus der Randbedingung, dass die Intensität der Wellenfunktion an den Potenzialgrenzen – an der Tunnelbarriere und an der Oberfläche – exponentiell abklingt.

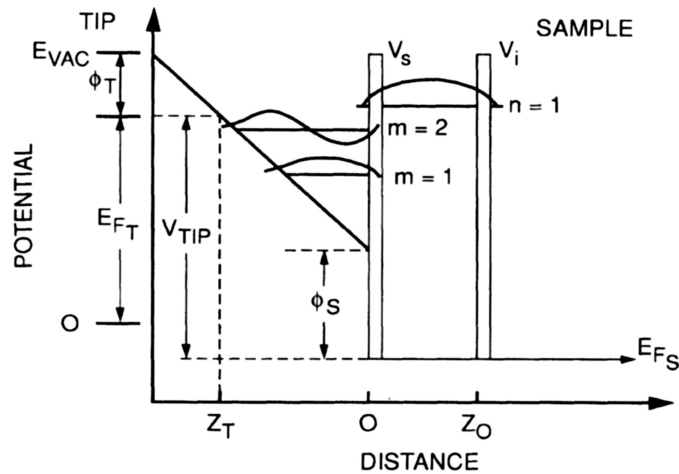
Die Energie-Eigenwerte eines unendlich hohen Potenzialtopfes können durch

$$E_n = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{1/3} \left( 3\pi F/2 \left[ n + \frac{3}{4} \right] \right)^{2/3}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (3.20)$$

mit dem elektrischen Feld  $F$  berechnet werden (Kubby und Greene 1993).

Die trapezförmige Tunnelbarriere wird, wie oben schon erwähnt, durch das klassische Bildpotential abgerundet und hat damit einen Einfluss auf die Position der FER: Sie verschieben sich zu niedrigeren Energien. Dagegen kompensieren Oberflächen- und Spitzenkorruptionen diesen Effekt, so dass näherungsweise die erste Feldemissionsresonanz mit der Austrittsarbeit der Probe zusammenfällt (Scandella und Güntherodt 1992).

Sowohl die Anzahl als auch die Position der beobachteten FER in einem Tunnelspannungsintervall ist von den Austrittsarbeiten der Probe und Spitze abhängig, wobei die Austrittsarbeit des Elektronenemitters (bei  $U_t > 0$  ist das die Spitze) einen größeren Einfluss ausübt (Kubby und Greene 1993). Weiterhin ist der Potenzialtopf von der Feldstärke im Tunnelkontakt abhängig, die wiederum bei gegebener Tunnelspannung vom Spitzenradius abhängt. Bei einer scharfen Spitze wird der Potenzialtopf gegenüber einer stumpfen (Abb. 3.8) aufgeweitet, und damit nimmt die Anzahl der Feldemissionsresonanzen, die in einem gegebenen Tunnelspannungsbereich beobachtet werden können, zu (Kubby und Greene 1993).



**Abbildung 3.8:** Energiediagramm eines Tunnelkontaktes, an dem die Spannung  $V_{TIP}$  anliegt. Auf der Probe ist ein dünner Film der Dicke  $Z_O$ , an dessen Grenz- und Oberfläche reflektierende Streupotenziale ( $\delta$ -Funktionen) auftreten.  $E_{F_T}$  und  $E_{F_S}$  sind die Fermienergien der Spitze und Probe, sowie  $\Phi_T$  und  $\Phi_S$  die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. Im Potenzialtopf und im Film bilden sich stehende Elektronenwellen mit den Zuständen  $m=1$  und  $2$  bzw.  $n=1$  (Kubby und Greene 1993).

Bei Messungen bei erhöhten Temperaturen spielt die thermische Verbreiterung eine Rolle (siehe unten), aber auch intrinsische Faktoren, wie die Elektronenreflektivität der Oberfläche und die räumliche Verteilung der Wellenfunktion (Pascual et al. 2007, und Zitate darin).

Obwohl Feldemissionsresonanzen die Messung der lokalen Zustandsdichte verhindern, lassen sich einige der genannten Eigenschaften ausnutzen. Zum einen erhält man eine sehr einfache Möglichkeit, die Austrittsarbeit der Probe abzuschätzen<sup>4</sup>. Zwar verschieben sich die Feldemissionsresonanzen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes, das wiederum durch die Spitzengeometrie bestimmt wird; die energetische Position der ersten Feldemissionsresonanz unterliegt aber weniger stark den Einflüssen des elektrischen Feldes als die höheren. Ursache dafür ist die Abrundung der Tunnelbarriere in der Nähe der ersten Resonanz.

Weiterhin ändert sich bei einer Spitzenkontamination die Austrittsarbeit der Spitze, die sehr empfindlich die Feldemissionsresonanzen beeinflusst. Damit wurde in der vorliegenden Arbeit der Spitzenzustand überprüft. Becker et al. (1985) zeigen, dass sich die Resonanzen zur Berechnung des *absoluten* Proben-Spitzen-Abstands nutzen lassen, der mit anderen Methoden nicht so einfach zu bestimmen ist. Die Feldemissionsresonanzen lassen sich auch zur Topografie-Abbildung nutzen. Beispielsweise konnte so durch resonantes Tunneln die isolierende Diamantstruktur abgebildet werden (Bobrov et al. 2001).

Während der Spektroskopie ändert sich allerdings durch den variierenden Abstand der Tunnelwiderstand. Das bedeutet, dass die  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren von den Eigenschaften des

<sup>4</sup>Alternativ lässt sich die Tunnelbarriere mit Hilfe der  $I(Z)$ -Spektroskopie bestimmen.

Tunnelkontakts beeinflusst werden, die sich im Gegensatz zu den Einflüssen im  $I(U)|_z$ -Modus nicht einfach normalisieren lassen. Besonders deutlich wird dieser Effekt in der Divergenz der differentiellen Leitfähigkeit für Tunnelspannungen  $U_t \rightarrow 0\text{ V}$  in Abb. 3.7. Weiterhin kann die Anwesenheit einer Bandlücke bei den entsprechenden Tunnelspannungen zu Proben-Spitzen-Kollisionen führen. Aus diesem Grund wurden STS-Modi entwickelt, welche diese Probleme verringern. So wurde beispielsweise bei Stroschio u. a. der Proben-Spitzen-Abstand bei deaktiviertem Abstandsregler mit einer linearen Rampe variiert (Stroschio et al. 1986), um einen weiteren Spannungsbereich als beim  $I(U)|_z$ -Modus nutzen zu können und gleichzeitig Proben-Spitzen-Kollisionen auf isolierenden Proben zu vermeiden.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen der Manganoxide auf Platin spielten die Unzulänglichkeiten des  $dI/dU(U)|_I$ -Modus eine untergeordnete Rolle. Es wurden dünne Filme untersucht, die eine hinreichende Leitfähigkeit zeigten. Die Feldemissionsresonanzen, bei denen Messartefakte durch Tunnelwiderstandsänderungen auftreten, sind bei diesen Systemen weitaus schwächer ausgeprägt als beispielsweise bei NiO/Ag(100) (Großer 2008), und die Kombination mit dem  $I(U)|_z$ -Modus ermöglichte Messungen bei Energien in der Nähe des Fermi-Niveaus.

#### Thermische Verbreiterung

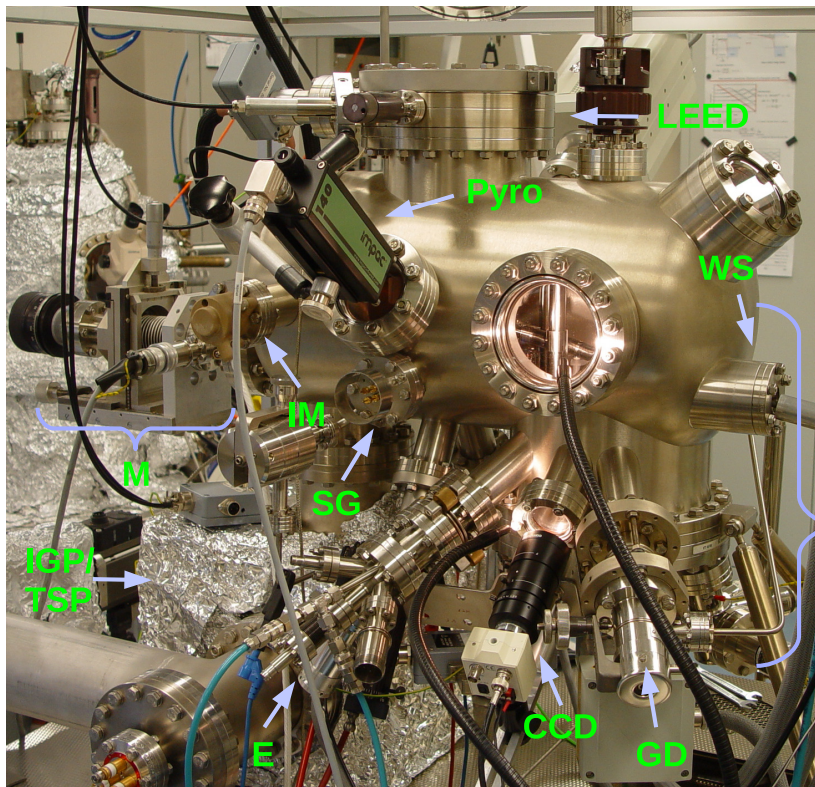
Die Energieauflösung der Punktspektroskopie wird thermisch verbreitert. Besonders bei Raumtemperaturmessungen spielt die thermische Verbreiterung eine wesentliche Rolle. Sie beträgt für 300 K (Chen 1993, 301):

$$\Delta E_{th} = 4k_B T \approx 0,1\text{ V}. \quad (3.21)$$

Um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis beim Einsatz der Lock-in-Technik zu erhalten, sollte die Modulationsspannung  $U_{mod}$  nicht zu klein gewählt werden, andererseits klein genug, damit die Energie-Auflösung nicht wesentlich beeinflusst wird. In der vorliegenden Arbeit wurde  $U_{mod} = 0,04 V_{rms}$  gewählt. Die Energieverbreiterung beträgt dann (Haude 2001):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{th}^2 + (2,5eU_{mod})^2} \approx 0,15\text{ V}. \quad (3.22)$$

## 4 Die Apparatur



- Pyro** – Pyrometer
- IM** – Ionisationsmanometer
- M** – Manipulator
- SG** – Sputterkanone
- E** – Mn-Verdampfer
- CCD** – CCD-Kamera
- GD** – O<sub>2</sub>-Gasdosierer
- IGP/TSP** – Ionengetter- und Titansublimationspumpe
- SPM** – Raster-sondenmikroskop
- WS** – Wobble stick

*Abbildung 4.1: Sicht auf die UHV-Apparatur mit den wichtigsten Komponenten*

Abbildung 4.1 zeigt die Apparatur, an der alle Messungen durchgeführt wurden, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden. Die Apparatur besteht aus einem UHV-Rezipienten, der ein SPM und ein LEED beinhaltet. Mit Hilfe von zwei Turbomolekularpumpen mit den Pumpleistungen von 1401/min und 2601/min und einer Titansublimations- und Ionengetterpumpe wird das Ultrahochvakuum mit einem Hintergrunddruck von  $p \approx 5 \cdot 10^{-11}$  mbar erzeugt bzw. gehalten.

Die Druckmessung erfolgt mit einem Ionisationsmanometer (IM). Zur Kontrolle der Gaszusammensetzungen steht ein Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Vacuum Generators zur Verfügung, das bis zu 200 amu detektieren kann (in der Abbildung nicht zu erkennen).

Mit Hilfe von zwei Pyrometern konnte die Proben temperatur berührungslos im Bereich von  $T=380 \dots 1400$  K mit einer Messunsicherheit von  $\Delta T < 2$  K bestimmt werden. In der Abbildung 4.1 ist das Pyrometer (Pyro) für den Temperaturbereich von 380 K bis 830 K

zu sehen (IMPAC Infrared GmbH 2005). Mit dem zweiten Pyrometer konnten Temperaturen ab 800 K gemessen werden (Land Instruments Inc.). Die Eichung und Kontrolle der Pyrometer erfolgte an einer weiteren Apparatur, die eine direkte und hochgenaue<sup>1</sup> Temperaturmessung mittels Thermoelement bietet (Sachert 2008, 25).

Die Reinigung der Probe durch Ar-Ionenbeschuss (Sputtern) mit der Sputterkanone (SG) und das Heizen erfolgten im Präparationsteil der Kammer. Dazu wird die Probe im Manipulator (M) fixiert, der eine Drehung von 360° um die Manipulatorachse erlaubt und den Proben temperaturen von bis zu 1300 K standhält, die bei der Pt(111)-Kristallreinigung benötigt werden. Mit Hilfe von Mikrometerschrauben kann die Probe in den drei Raumrichtungen um jeweils ca. 30 mm positioniert werden. Der Manipulator dient auch dazu, die Probe für LEED-Messungen zu justieren. Weiterhin konnten im zweiten Teil der Dissertation STM-Spitzen mittels Ar-Ionenbeschuss im Manipulator gereinigt werden. Dazu wurde die Spitze, die in einem speziellen Spitzenträger mit dem Wobble-Stick in der UHV-Kammer transportiert werden konnte, auf einem Magnethalter im Manipulator fixiert und vor die Sputterkanone (SG) gedreht. Der Ar-Ionenstrahl trifft die Tunnelspitze frontal.

### 4.1 Das SPM

Im vorderen Teil der Kammer (großes Fenster in Abb. 4.1) befindet sich das Rastersondenmikroskop (SPM). Die Probenoberfläche ist horizontal angeordnet. Darunter befindet sich die Spitze, die sich in allen drei Raumrichtungen mittels einer Piezostapel-Grobpositionierung justieren lässt. Mit Hilfe der CCD-Kamera, die mit einem stark vergrößernden Makro-Objektiv ausgestattet ist, kann die Spitzenposition kontrolliert werden. Das Pyrometer kann auf der Rückseite der Kammer montiert werden, um die Proben temperature zu messen.

Das Rastersondenmikroskop ist das „VT-AFM“ der Fa. Omicron, das sowohl im STM-Modus als auch im AFM-Modus betrieben werden kann und daher allgemein Rastersondenmikroskop bzw. SPM genannt wird. In der vorliegenden Arbeit werden nur STM-Messungen vorgestellt, deshalb wird die Bezeichnung STM verwendet.

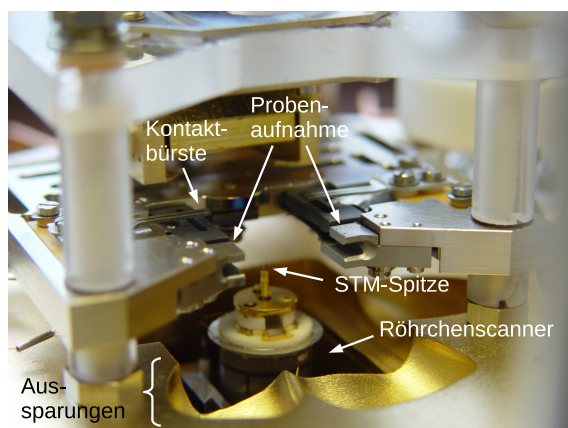
Zwei Besonderheiten des Instruments wurden in der vorliegenden Arbeit ausgenutzt: Erstens kann es in einem weiten Temperaturbereich von  $T \approx 100 \dots 580$  K (abhängig von Kühlmedium und Probenaufbau) eingesetzt werden.

Zweitens erlaubt die Anordnung des Elektronenstoßverdampfers, des Gasdosierers und der Probe die Mangan deposition und Oxidation *während* der Messung. Damit kann das Wachstums- und Oxidationsverhalten untersucht und die Probenbedeckung sehr genau kontrolliert werden. Noch Mitte der 1990er Jahre war die Möglichkeit, das Wachstum in Echtzeit bei erhöhten Temperaturen zu analysieren, ausschließlich dem LEED vorbehalten (Horn-von Hoegen et al. 1993, 54).

Mangan wird mit Hilfe eines Elektronenstoßverdampfers (Fa. Omicron) auf der Pt(111)-Oberfläche abgeschieden. Der gerichtete Molekularstrahl des Mikrokapillargasdosierers dient zur lokalen Anhebung des Sauerstoffpartialdrucks um den Faktor 8-10 unmittelbar vor der Probe in Bezug zum Hintergrunddruck der UHV-Kammer. Zur Kalibrierung diente die (2×2)-O-Struktur auf der Pt(111)-Oberfläche, die in der STM-Topografie nach

---

<sup>1</sup> $\Delta T = 0,1$  K nach Mitteilung von S. Sachert.



**Abbildung 4.2:** Das SPM im ausgebauten Zustand (ohne Probe): Die Probenoberfläche kann auf der Seite der Aussparungen dem Molekularstrahl des Mn-Verdampfers und des Sauerstoffgasdosierers ausgesetzt werden. Verdampfer und Gasdosierer sind in einem spitzen Winkel zur Probenoberfläche angeordnet, so dass Abschattungseffekte von der Tunnelspitze minimiert werden.

einer Dosis von  $2,66 \cdot 10^{-3}$  mbar  $\cdot$  s beobachtet werden kann (Mortensen et al. 1989; Hugenschmidt et al. 1991). Alle Druckangaben in der vorliegenden Arbeit berücksichtigen diesen Vorfaktor und geben den Druck vor der Pt(111)-Probe wieder.

Leider kann mit dem STM die Spitze nicht und die Probe nur eingeschränkt (minimale Probertemperatur  $\approx 100$  K, Kontamination der Probe, da kein geschlossener Kryostat) gekühlt werden. Deshalb kann die thermische Verbreiterung (Gleichung 3.21) nicht so signifikant verringert werden, dass aus diesem Grund eine Kühlung gerechtfertigt wäre. Alle Messungen wurden deshalb bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Tunnelspannung  $U_t$  ist in der vorliegenden Arbeit als der Potenzialunterschied von der Probe zur Spitze definiert. Weitere Informationen zu experimentellen Details bezüglich der Rastertunnelspektroskopie sind in Anhang B.2 zu finden.

#### 4.1.1 Spitzenpräparation

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich mit Spitzen aus Wolfram durchgeführt. Diese wurden elektrochemisch in einer NaOH-Lösung geätzt und sofort in die UHV-Kammer eingeschleust (Melmed 1991).

Der Trägerspitzenradius (siehe Abb. 3.3) einer frisch geätzten STM-Spitze, die mit dem verwendeten Ätzverfahren hergestellt wurde, liegt im Bereich von  $R=20 \dots 100$  nm (Nakamura et al. 1999).

Zur *in-situ*-Reinigung, insbesondere vor Rastertunnelspektroskopiemessungen, wurde die Spitze durch Sputtern gereinigt. Das Sputtern der Spitzen führt bei frontalem Einfall zwar zu stumpfen Tunnelspitzen, was sich jedoch auf Grund der meist geringen Korrugation der Oxidfilme nicht als störend erwies (Hoffrogge et al. 2001).

## 4.2 Das LEED

Das LEED dient zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung der Probenoberfläche. Bei diesem LEED-Instrument (Fa. Omicron) wird das Beugungsmuster auf einem lichtdurchlässigen Schirm von der Seite der Elektronenkanone beobachtet, die Transferweite beträgt  $t=8 \dots 15$  nm (siehe Abschnitt 3.1.1).

Wie schon am Anfang des Kapitels 3.1 erwähnt, ist das LEED-Muster gegenüber Magnetfeldern sehr empfindlich. Da das LEED-Instrument in der Nähe des SPM montiert ist, was sich wegen der kleinen UHV-Kammer nicht vermeiden ließ, treten erhebliche Verzerrungen durch die Magnete der SPM-Wirbelstromdämpfung auf, besonders am rechten Gitterrand, auf der dem SPM zugewandten Seite.

## 4.3 Software

Das SPM wurde mit der Messsoftware „Scala“ in der Version 5.0 betrieben. Datenauswertung und Analyse sind mit diesem Programmpaket nur eingeschränkt möglich, weshalb auf alternative Software zurückgegriffen wurde.

Die Datenvorauswahl und Driftbestimmung erfolgte mit dem Java-Programm „JSTML“ (Huth 2008) und die Analyse der STM-Daten mit der Open-Source-Software „Gwyddion“ (Klapetek et al. 2009a).

Leider bieten beide Programme nicht die Möglichkeit, die unvermeidbare thermische Drift in den STM-Daten korrekt zu kompensieren, und außerdem nur eingeschränkte Möglichkeiten der Rekalibrierung der STM-Daten. Diese und weitere Unzulänglichkeiten wurden mit einer selbstentwickelten Software beseitigt, die in der Open-Source-Hochsprache „Octave“ beschrieben wurde (Eaton et al. 2009; Hauberg 2009). Die Software übernimmt die Datenvorverarbeitung (Rekalibrierung, Herausrechnen der thermischen Drift) und übergibt die STM-Daten an die Gwyddion-Software zur Weiterverarbeitung. Nähere Informationen über die Arbeitsweise der Software sind in Anhang A zu finden.

### Angaben zur Darstellung der STM-Daten

Die Datendarstellung im Frequenzraum wird in der vorliegenden Arbeit als FFT bezeichnet und, falls nicht explizit angegeben, der Betrag der Amplitude (rms) des Spektrums dargestellt. Die Orientierung der Frequenzraumdarstellung stimmt mit derjenigen der Ortsraumdarstellung überein.

Höhenprofile sind grundsätzlich interpoliert und über mehrere Zeilen gemittelt, jedoch nicht weiter gefiltert worden. Sogenannte „Anti-Line-Filter“ wurden in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

Der Aufbau der STM-Abbildung während der Messung erfolgte immer von der unteren Bildkante zur oberen. In einigen Fällen ist deshalb eine Verzerrung an der unteren Bildkante zu erkennen, die auf eine Hysterese in der Scannerbewegung („Piezo-Creep“) zurückzuführen ist (Heyde et al. 1999, und Zitate darin). Die schnelle Scan-Achse bei der STM-Datenaufnahme ist, wenn diese nicht explizit angegeben wurde, die Horizontale in der STM-Darstellung.



## 5 Morphologie und Struktur von Manganoxidfilmen auf Pt(111)

In diesem Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften und die Temperaturstabilität der einzelnen Lagen dieser Manganoxide auf der Pt(111)-Oberfläche präsentiert. Das Kapitel beginnt mit einem Abschnitt über das MnO(100)-artige Oxid, das unter dem niedrigsten Sauerstoffpartialdruck präpariert wurde.

Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck während der Mangandeposition auf das Pt(111)-Substrat erhält man drei verschiedene Manganoxide bei einer Depositionsrate von rund 1 ML/h. Diese Filme wachsen epitaktisch und weisen ein unterschiedliches Mangan-Sauerstoffverhältnis auf.

Wird der Sauerstoffpartialdruck bei gleich bleibender Aufdampftrate gesteigert, dann erhält man einen Oxidfilm, der sich dem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zuordnen lässt und in Abschnitt 5.2 beschrieben wird. Unter den stärksten Oxidationsbedingungen erhält man eine MnO(111)-artige Struktur, die in Abschnitt 5.3 vorgestellt wird. Die Präparationsbedingungen der Filme werden auch in Abschnitt 6.4 veranschaulicht.

Systeme, die den Manganoxiden ähneln, sind die Eisenoxide auf Pt(111). Eisen kann die Oxidationszahlen von -II bis +VI einnehmen und besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie Mangan. Trotz einer großen Gitterfehlpassung von 12 % ist bekannt, dass Eisenoxidfilme (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) auf der Pt(111)-Oberfläche epitaktisch wachsen (Vurens et al. 1988; Weiss und Ritter 1999).

Dünne Manganoxidfilme konnten auf dem Ag(100)-Substrat präpariert werden (Müller et al. 2002; Shantyr et al. 2004; Nagel et al. 2007; Soares et al. 2006; Chassé et al. 2008). Die Gitterfehlpassung zwischen dem Mangan(II)-oxid und dem Silbersubstrat mit der Gitterkonstante von  $a_{\text{Ag}}=0,409$  nm (Pearson 1958) beträgt 9 %. Epitaktische Filme wurden bis zu Bedeckungen von 67 Monolagen durch spektroskopische Methoden und LEED bei Müller et al. (2002) untersucht.

Zeitgleich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit erschienen Veröffentlichungen über strukturelle und elektronische Eigenschaften von verschiedenen Manganoxiden auf Pd(100). Palladium ist chemisch dem Platin sehr ähnlich, die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{Pd}}=0,389$  nm, es zeigt ebenfalls katalytische Eigenschaften und weist einen hohen Schmelzpunkt auf. Die Gitterfehlpassung zwischen MnO und Pd(100) beträgt 14 %.

Auf Pd(100) sind bei einer Bedeckung von < 1 ML neun verschiedene Manganoxidstrukturen durch reaktive Molekularstrahlepitaxie in einer Sauerstoffatmosphäre im Bereich von  $p_{\text{O}_2}=5 \cdot 10^{-8} \dots 5 \cdot 10^{-6}$  mbar präpariert und mittels STM, LEED, XPS und EELS charakterisiert worden (Franchini et al. 2009a; Li et al. 2009).

Mangan(II)-oxidfilme können in einer Sauerstoffatmosphäre zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxidiert werden (Bayer et al. 2007b; Franchini et al. 2009b). Schon länger ist bekannt, dass sich Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ähnliche Phasen an oxidierten MnO(100)-Spaltflächen herstellen lassen (Langell et al. 1996).

## 5.1 MnO(100)-artiges Oxid

Epitaktische Manganoxidfilme mit dem niedrigsten Sauerstoffanteil wurden durch Mangan deposition auf Pt(111) in einer Sauerstoffatmosphäre zwischen  $p_{\text{O}_2}=10^{-8}\dots 10^{-7}$  mbar und einer Substrattemperatur zwischen  $T=430\dots 480$  K bei einer Wachstumsrate von rund 1 ML/h hergestellt.

Das Oxid wird im Folgenden auf Grund seiner Strukturen, die in den weiteren Abschnitten vorgestellt werden, als MnO(100)-artig bezeichnet. Kapitel 6.1 präsentiert das Filmwachstum der 1. Lage. Der nächste Abschnitt befasst sich zunächst mit den strukturellen Eigenschaften der 1. Lage, die anhand eines Atommodells beschrieben werden.

Unter den oben genannten Präparationsbedingungen können auch dickere Filme hergestellt werden. In Abschnitt 5.1.2 werden die Eigenschaften der 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids vorgestellt. Darauf folgt ein Abschnitt, der sich mit den Strukturen von dickeren Schichten  $> 2$  ML befasst.

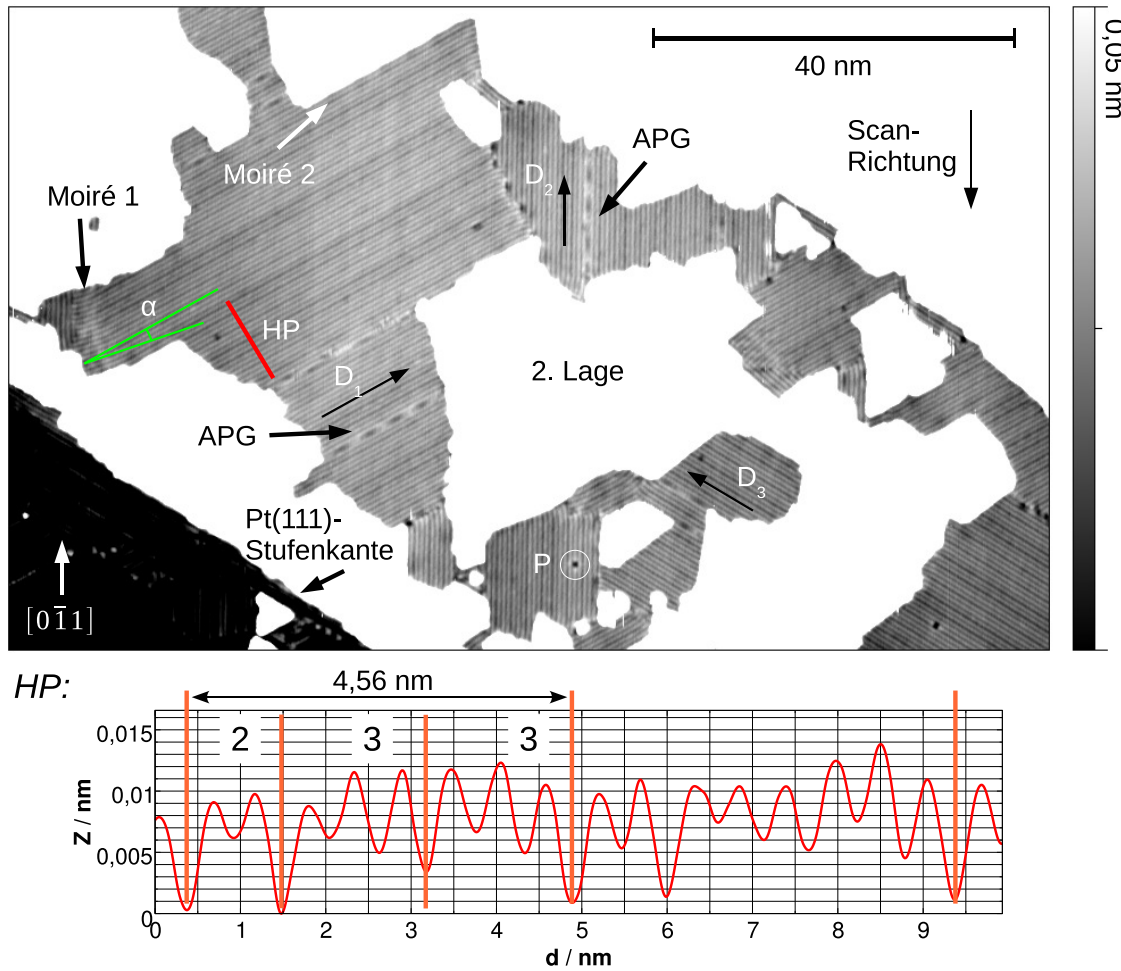
Die Schwierigkeit bei der Interpretation von STM-Daten besteht grundsätzlich darin zu unterscheiden, ob die abgebildeten Atome Mangan oder Sauerstoff zuzuordnen sind. In den folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass bei den MnO(100)-artigen Oxiden ausschließlich das Mangan in den STM-Abbildungen sichtbar ist (Bonnell 1998).

Der Abschnitt 5.1 schließt mit der Abhandlung von strukturellen und elektronischen Besonderheiten der 2. Lage, die nach dem Heizen im UHV beobachtet wurden. In diesem Abschnitt wird auch die thermische Stabilität des MnO(100)-artigen Oxidfilms diskutiert. Ergänzend zu den Strukturanalysen sei noch einmal auf Kapitel 7.1 verwiesen, das sich mit der elektronischen Struktur der MnO(100)-artigen Schichten auseinandersetzt.

### 5.1.1 Monolagenbedeckung

Der Manganoxidfilm bildet in der 1. Lage wohlgeordnete Domänen, die abhängig von den Präparationsparametern Größen von  $\approx (100\times 100)$  nm<sup>2</sup> erreichen können. Abbildung 5.1 zeigt eine STM-Messung eines MnO(100)-artigen Films mit der Bedeckung von ca. 1,3 ML; die erste Lage ist vollständig geschlossen. Der Bildkontrast wurde so gewählt, dass ausschließlich die 1. Lage sichtbar ist. Weiße Bereiche gehören zur 2. Lage. Die Überstruktur des MnO(100)-artigen Oxids ist in der 1. Lage durch atomare Reihen gekennzeichnet, die exakt entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Hochsymmetrierichtungen des Substrats ausgerichtet sind. Sie erscheinen daher in drei verschiedenen Domänenrichtungen ( $D_1$ – $D_3$ ), die durch das Pt(111)-Substrat vorgegeben werden. In der Nähe der Domänenränder ist eine Rotation der Reihenstruktur um  $\alpha=10^\circ$  zu beobachten: Durch die Verdrehung der beiden Gitterebenen, des MnO-Films und des Pt(111)-Substrats entsteht eine Moiré-Struktur („Moiré 1“ in Abb. 5.1), auf die im folgenden noch einmal eingegangen wird. Einige wenige Punktdefekte (P) treten in der sonst nahezu perfekt geordneten einlagigen Schicht auf.

Die Struktur ist in Reihengruppen aus 2 oder 3 Reihen angeordnet, die durch einen größeren Reihenabstand getrennt sind und sich deshalb in der Topografie der Abb. 5.1 deutlich hervorheben. Am häufigsten treten nach einem Doppelpaar zwei Dreifachgruppen auf, bevor sich die Anordnung nach 4,56 nm wiederholt (2-3-3-Anordnung). Etwas weniger häufig sind 2-3- und 2-3-3-3-Anordnungen anzutreffen. Zwei aufeinanderfolgende 2-3-3-Anordnungen sind im Höhenprofil (HP) in Abb. 5.1 markiert.

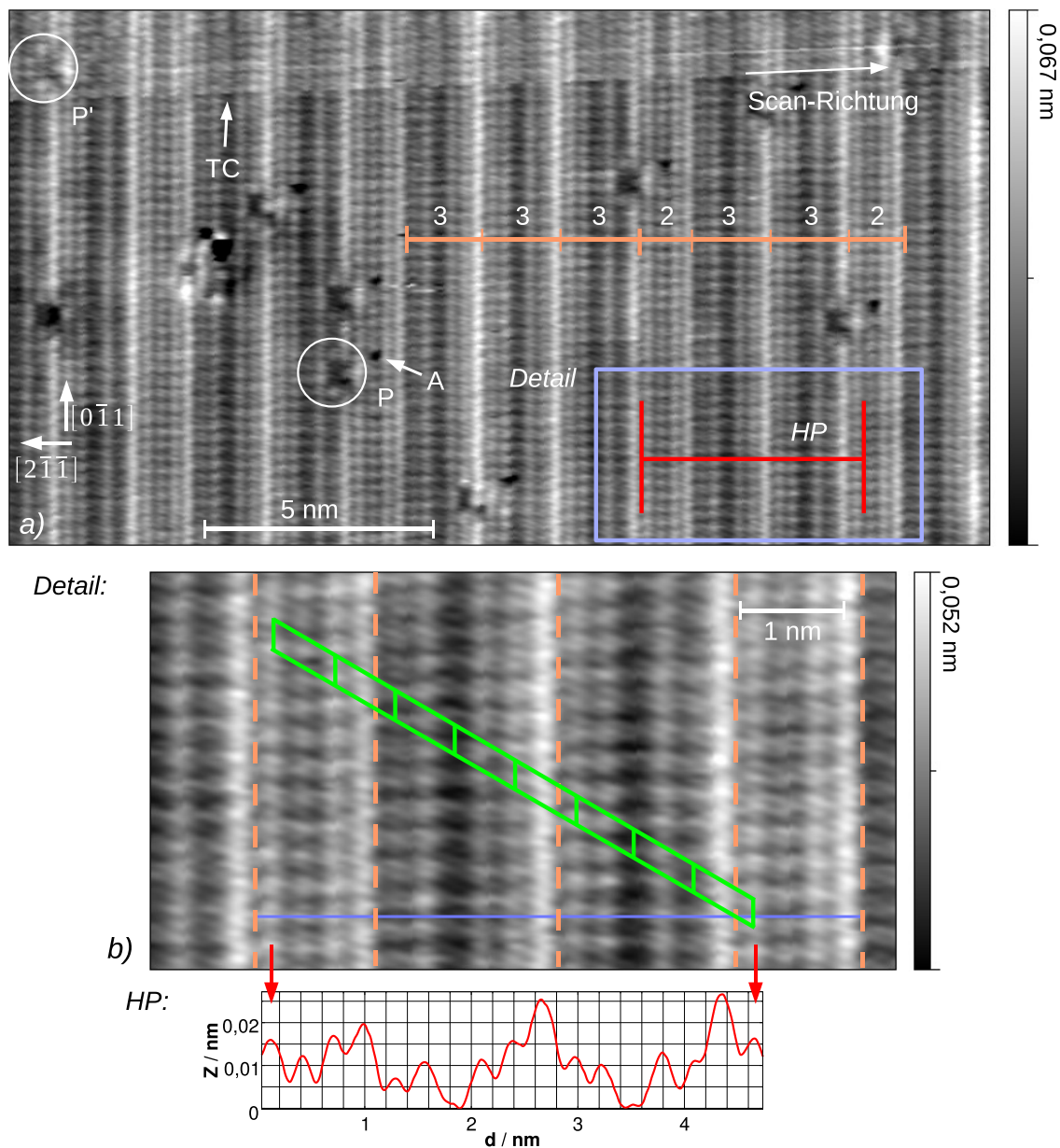


**Abbildung 5.1:** Domänenstruktur des MnO(100)-artigen Films mit Höhenprofil an der Position HP, STM: -2 V, 0,15 nA

Gelegentlich werden Domänen gleicher Orientierung durch Anti-Phasengrenzen (APG) getrennt; sie entstehen während des Wachstumsprozesses an den Kontaktstellen zweier wachsender Domänen, die, verursacht durch den Versatz, keine einheitliche, geschlossene Domäne bilden können, deren Struktur *in-phase* ist (Oura et al. 2003, 247). Ein weiterer strukturell verursachter Moiré-Effekt („Moiré 2“ in Abb. 5.1) ist in der letzten Reihe der 1. Lage an der Grenze zur 2. Lage zu sehen; dieses Muster wurde auch auf der 2. Lage beobachtet und wird in Abschnitt 5.1.2 noch einmal diskutiert.

Abbildung 5.2 zeigt die atomare Struktur innerhalb der Einheitszelle<sup>1</sup>. Im oberen Fünftel trat während der Messung eine Kontraständerung auf, die auf die Änderung der Mikrospitze zurückzuführen ist, da die Tunnelparameter nicht geändert wurden. Daran zeigt sich, dass der Kontrast in dieser Messung einen deutlichen elektronischen Anteil hat und nicht

<sup>1</sup>Hochfrequentes Rauschen des STM wurde durch einen Linienfilter etwas reduziert.



**Abbildung 5.2:** Atomar aufgelöste STM-Messung der  $MnO(100)$ -artigen Struktur der ersten Monolage (a) mit markierter Einheitszelle (grün) und blauer Hilfslinie im Detailausschnitt (b); Höhenprofil (HP) entlang der roten Linie in (a), gemittelt über 9 Atompositionen in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung, lateraler Maßstab  $d$  des Höhenprofils an (b) angepasst;  $P$ : Punktdefekte,  $TC$ : Position, an der sich der Zustand der Tunnelspitze änderte, STM:  $-0,1 V$ ,  $2 nA$

ausschließlich der realen Filmtopografie entspricht.

In der STM-Messung (Abb. 5.2a) sind gut geordnete Bereiche mit quadratischer atomarer Struktur zu erkennen, die um eine halbe Pt(111)-Atomposition versetzt angeordnet sind (siehe blaue Hilfslinie in Abb. 5.2b und vgl. Atommodell in Abb. 5.3). An diesen Versetzungsreihen, hier mit senkrechten orangen Linien markiert, treten die Vertiefungen auf, die in Abb. 5.1 die Doppel- und Dreifachlinienpaare voneinander trennen. Ein Doppellinienpaar besteht aus 4, ein Dreifachlinienpaar aus 6 Manganatomen. Die  $(19 \times 1)$ -Einheitszelle ist als grünes Parallelogramm eingezeichnet; diese zeigt eine Periodizität von  $19/8$ , d. h. jeder 8. Teil ( $19/8=2,375$ ) der Einheitszelle trifft auf eine definierte Atomposition (senkrechte grüne Linien innerhalb der Einheitszelle). Im LEED-Muster (Abb. 5.4a), das weiter unten diskutiert wird, tritt das Beugungssignal dieser  $(19/8 \times 1)$ -Zellen als sehr heller Reflex auf.

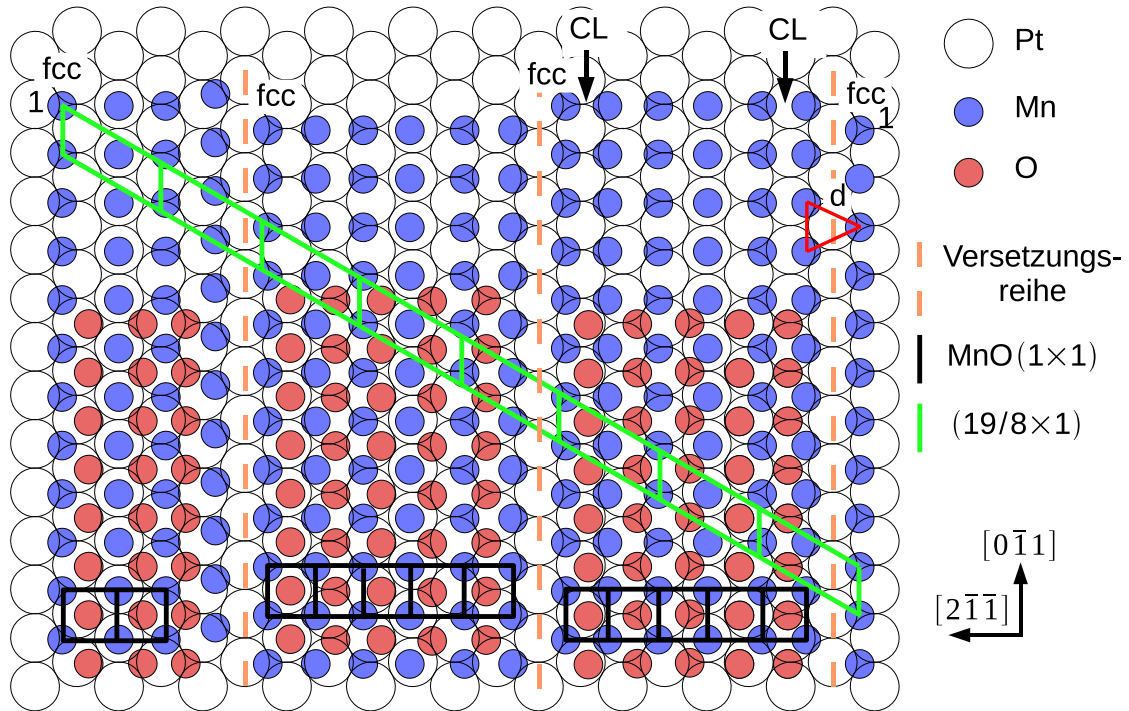
Punktdefekte (P) treten in Abb. 5.2a nur an den bzw. um die Versetzungsreihen auf, wobei zu beachten ist, dass die schwarzen Punkte (A) rechts oberhalb des Defekts Spitzenartefakte sind, die im Defekt P' nach der Spitzenänderung nicht mehr auftreten.

Ein Höhenprofil (HP) in Abb. 5.2 gibt sehr genau die Atompositionen innerhalb der Einheitszelle wieder. Auf der Basis dieses Höhenprofils, in dem die scheinbare Topografie in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung auf einer Länge von 9 Atomabständen arithmetisch gemittelt wurde, wie in Abb. 5.2a angedeutet, ist das Atommodell in Abb. 5.3 erstellt worden. Die Differenz zwischen der berechneten und der gemessenen Einheitszellenlänge in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung beträgt lediglich 0,6%. Bei STM-Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, ist die unvermeidbare thermische Drift des STM das größte Problem bei der Abstandsbestimmung. Bei der Aufnahme der Daten aus Abb. 5.2 wurde der Einfluss auf die Drift dadurch minimiert, dass die Richtung der schnellen Scan-Achse („Scan-Richtung“ in der Abb.) in Richtung der zu untersuchenden Atomabstände gelegt wurde. Strukturen in dieser Richtung können, eine gute Scanner-Kalibrierung vorausgesetzt, sehr präzise bestimmt werden. Aus diesem Grund ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und gemessenen Daten realistisch.

Das Atommodell in Abb. 5.3 zeigt die Einheitszelle mit der 2-3-3-Abfolge der Mn-Reihen (Hagendorf et al. 2008). In der Abbildung sind die Versetzungsreihen wie in Abb. 5.2 durch senkrechte, orange gestrichelte Geraden gekennzeichnet. Die weißen hexagonal angeordneten Kreise entsprechen den Oberflächenatomen des Pt(111)-Substrats, Mangan und Sauerstoff sind blau bzw. rot markiert. Im STM ist nur eine Atomspezies zu sehen, Mangan oder Sauerstoff. Vermutlich tunneln die Elektronen der Spitze in die Mn 3d- und nicht in die O 2p-Zustände, was allerdings erst zweifelsfrei durch theoretische Berechnungen der Bandstruktur belegt werden kann. Die Interpretation von adsorbiertem Sauerstoff auf Metalloberflächen in STM-Abbildungen lässt sich nicht allgemein beschreiben (Güntherodt et al. 1994, 44).

Alle Mn-Atomreihen des epitaktisch gewachsenen Films zeigen den Platin-Abstand entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Substrats. Im halbunendlichen MnO-Kristall beträgt der Abstand zwischen Atomen der gleichen Spezies 0,314 nm (siehe Abb. 2.3). In der Hochsymmetrierichtung des Pt(111) ist das MnO(100)-artige Oxid im Vergleich zur Volumenstruktur um  $0,314/0,277=13,3\%$  komprimiert.

In Richtung  $[2\bar{1}\bar{1}]$  (Abb. 5.3) ist im Mittel ein Atomabstand von 0,287 nm anzutreffen und damit nur 3,5% größer als in der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung (die genaue Messung wird weiter



**Abbildung 5.3:** Kugelmodell der MnO(100)-artigen Struktur der 1. Lage mit (19x1)-Einheitszelle (grün). Die Struktur ist durch uniaxial rekonstruierte MnO quasi-(1x1)-Einheiten gekennzeichnet, welche die Reihenüberstruktur in Abb. 5.1 bilden. An den orangen Reihen treten Sauerstofffehlreihen und ein Versatz um eine halbe Pt(111)-Position auf.

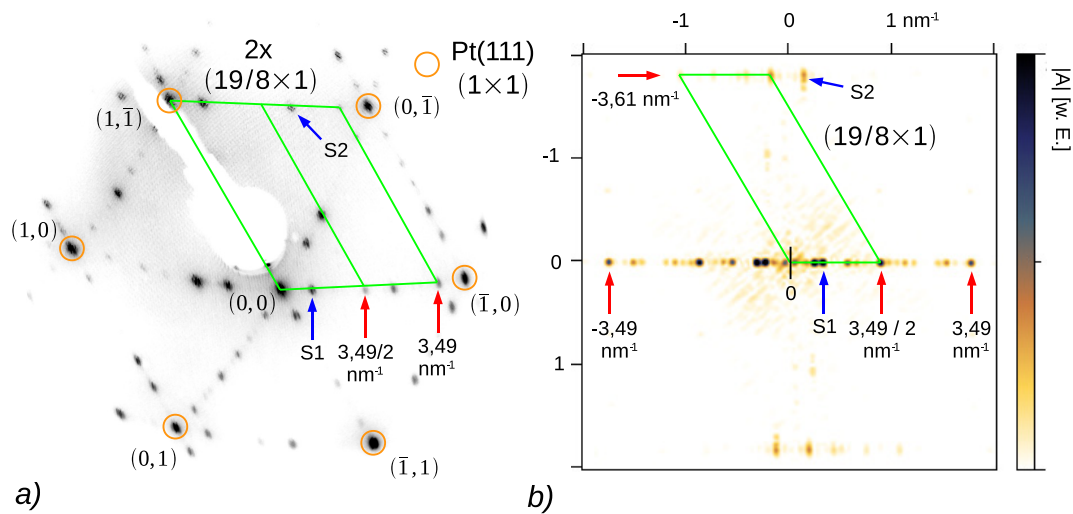
unten erläutert). Im unteren Teil der Abbildung sind die quasi-quadratischen Zellen mit den mittleren Abmessungen von  $(0,277 \times 0,287) \text{ nm}^2$  markiert.

Die damit verbundene starke laterale Kompression (13,3% und 9,8%) der uniaxial rekonstruierten MnO(100)-artigen Struktur führt zu einer starken Verspannung, die offenbar an den Versetzungslinien abgebaut wird.

Die Auswertung der Maxima-Positionen im Höhenprofil der STM-Messung in Abb. 5.2 zeigt, dass der Atomabstand innerhalb der Struktureinheiten ungleichmäßig verteilt ist. Es gibt Bereiche, in denen die quadratischen Zellen deutlich komprimiert sind (CL); On-top-Positionen der Mangan-Atome werden an diesen Reihen offenbar vermieden und die nächsten Muldenplätze bevorzugt. Die ersten Manganatomreihen rasten in fcc-Positionen (auf Grund der Breite der 4-Mn-Atom-breiten Struktureinheit und des Versatzes) des Substrats ein<sup>2</sup>. Weiterhin zeigen die STM-Messungen, dass der Abstand zwischen den Atomen der Versetzungsreihen (Abstand d des roten Dreiecks in Abb. 5.3) größer als der Atomabstand der Pt(111)-Oberfläche von 0,277 nm ist.

Die ersten besetzten Mn-Reihen weisen zwar, wie schon erwähnt, den Platin-Abstand

<sup>2</sup>hier willkürlich gewählt, es könnte auch die letzte Atomreihe in den fcc-Plätzen einrasten.



**Abbildung 5.4:** LEED (77eV) (a) und FFT-Analyse der STM-Daten (b) des MnO(100)-artigen Oxids (1 ML) im direkten Vergleich (Orientierung wie in bisherigen Abb.). Helle Punkte im LEED-Muster und in der FFT-Analyse definieren  $(19/8 \times 1)$ -Zellen, welche die quasi-quadratische MnO(100)-artige Struktur mit der  $(19 \times 1)$ -Einheitszelle bilden. Zwischen der FFT und dem LEED-Muster gibt es weitere Übereinstimmungen an den Positionen S1 und S2.

auf, eine gewisse Verschiebung der Reihen gegeneinander wurde aber beobachtet, wie in der „hochgezogenen“ 4. Manganatomreihe der Zweiergruppe im Atommodell angedeutet ist. An den Versetzungslinien zeigen sich leichte Verschiebungen entlang der Reihen relativ zu den Substratatom, die im Kugelmodell, bis auf die in der 4. Reihe, nicht berücksichtigt wurden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die Atome der Versetzungslinien auf den energetisch ungünstigen On-top-Positionen liegen.

Eine STM-Messung, die direkt die Atomanordnung des Films relativ zum Substrat zeigt, wie sie im Atommodell dargestellt ist, konnte nicht durchgeführt werden. Beispielsweise wäre das durch die gleichzeitige atomare Auflösung von Pt(111)-Oberfläche und des MnO-Films möglich gewesen, was jedoch durch die schnelle Kontamination der Platin-Bereiche durch den großen Haftkoeffizienten und wegen des großen Kammer-Hintergrunddrucks von  $10^{-9}$  mbar direkt nach der Platin-Reinigung vor der MnO-Präparation scheiterte.

Ein Sauerstoff-Mangan-Verhältnis des einlagigen MnO(100)-artigen Films von  $(0,8 \pm 0,1)$  wurde von S. Sachert mittels TPD-Messungen bestimmt (Sachert 2008, 52f.). Bezogen auf das Atommodell bedeutet das: Es fehlen drei Sauerstoffreihen. Vermutlich handelt es sich dabei um die energetisch ungünstigen On-top-Atom-Plätze in den Versetzungsreihen.

In Abb. 5.4 ist das LEED-Muster des MnO(100)-Films dargestellt. Die LEED-Messung wurde mit der geschlossenen 1. Lage in Abb. 6.2(10) ohne nennenswerte Inseln der 2. Lage (im Gegensatz zu Abb. 5.1) aufgenommen, um den Einfluss höherer Bedeckungen auszuschließen. Die Probe wurde so gedreht, dass der  $(0,0)$ -Reflex sichtbar ist. Damit ist jedoch die Intensitätsverteilung der Pt(111)(1x1)-Reflexe unterschiedlich (siehe Kapitel 3.1). Alle

(1×1)-Platin-Reflexe der 1. Beugungsordnung sind sichtbar (orange).

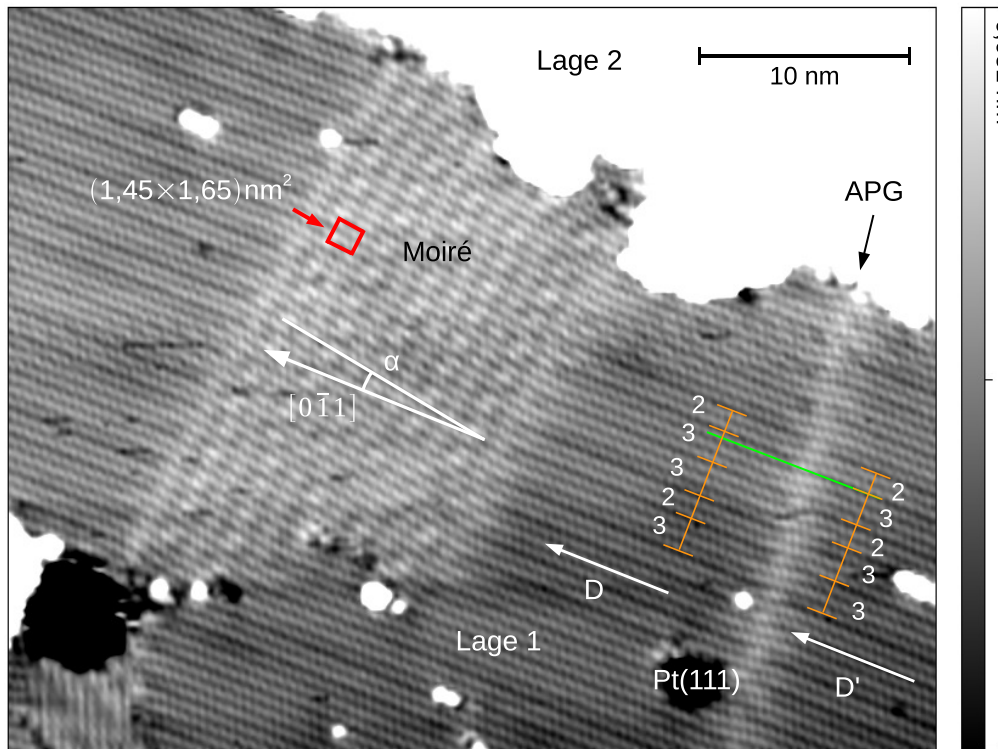
Um das LEED-Muster zu verstehen, ist ein Blick auf die FFT-Analyse (Abb. 5.4b) hilfreich. Da es sich bei der Struktur in Abb. 5.3 um eine rechteckige Struktur handelt, ist ein entsprechendes FFT-Spektrum zu erwarten. Auf der Horizontalen fallen zwei Periodizitäten besonders auf:  $3,49 \text{ nm}^{-1}$  entspricht  $0,287 \text{ nm}$  im Ortsraum und damit der Ausdehnung der quasi-quadratischen MnO (1×1) in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Die Periodizität bei  $3,49/2 \text{ nm}^{-1}$  spannt mit einer Ausdehnung von  $2 \times 0,287 \text{ nm}$  die  $(19/8 \times 1)$ -Zelle im Ortsraum in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung auf. Die Pt(111)-Atomabstände bei  $3,61 \text{ nm}^{-1}$  sind im Spektrum verhältnismäßig intensitätsschwach und aufgespalten. Beides kann durch die Existenz der Versetzungsreihen erklärt werden, die nach dem Faltungstheorem das Produkt der Platinatom- und Gruppenperiodizitäten bilden. In Anhang C (Abb. C.1) ist ein entsprechendes Beispiel gezeigt.

Beide intensitätsstarken Fourieramplituden ( $3,49 \text{ nm}^{-1}$  und  $3,49/2 \text{ nm}^{-1}$ ) sind an der entsprechenden Position im LEED-Muster wiederzufinden. Weiterhin finden die Reflexe S1 und S2 Entsprechungen im LEED-Muster. Im LEED-Muster treten die Reflexe, welche die  $(19/8 \times 1)$ -Zellen (grün) aufspannen, auf Grund der dreifachen Rotationssymmetrie des Substrats um  $120^\circ$  gedreht auf. Um die Übersichtlichkeit zu bewahren, wurden nur  $(19/8 \times 1)$ -Zellen einer Domänenrichtung in der 1. und 2. Beugungsordnung eingezeichnet.

Alle Intensitätsprofile der  $(19/8 \times 1)$ -Reflexe im LEED-Muster sind rotationssymmetrisch, was belegt, dass auf jeder 8. Position der Einheitszelle ein Streuzentrum liegt und damit die Atompositionen ohne Unterbrechung über mehrere Einheitszellen besetzt sind. Die sehr große  $(19 \times 1)$ -Einheitszelle setzt sich aus 8 kleineren Zellen zusammen, die eine langreichweitige Periodizität besitzen und deshalb in der FFT und im LEED deutlich sichtbar sind.

In Abb. 5.1 wurden Anti-Phasengrenzen parallel zu den Atomreihen gezeigt. Während des Filmwachstums bzw. durch Tempern des Films im UHV entstehen diese auch an Domänengrenzen, die senkrecht zur Reihenstruktur verlaufen, wie in Abb. 5.5 zu sehen ist. Die Domänen gleicher Ausrichtung (D und D') wechseln an der Anti-Phasengrenze ihre Atomreihenanzordnung, erkennbar an der grünen Hilfslinie in Abb. 5.5. Der Übergang der Struktur an der Anti-Phasengrenze ist nicht abrupt, sondern auf einen Bereich ausgedehnt, der gelegentlich auch einige 10 nm Ausdehnung erreichen kann und eine um  $\alpha = (10 \pm 0,5)^\circ$  rotierte Moiré-Struktur mit einer Periodizität von 1,45 nm bzw. 1,65 nm bildet („Moiré“ in Abb. 5.5). Innerhalb des Oxidfilms ist die Wechselwirkung offenbar größer als die zwischen Film und Substrat, denn im Wesentlichen behält der Film seine Reihenstruktur, die lediglich durch die Wechselwirkung zum Platin-Substrat moduliert wird.





**Abbildung 5.5:** Anti-Phasengrenzen (APG) innerhalb der MnO(100)-artigen Monolage: Neben APG, an dem der Film seine Gruppenordnung (hier 2-3-3-2-3 → 2-3-2-3-3) ändert, existieren auch um  $\alpha = 10^\circ$  gegen die  $\langle 110 \rangle$ -Substratrichtungen rotierte Bereiche, die durch eine Moiré-Struktur gekennzeichnet sind. STM: -2 V, 0,14 nA

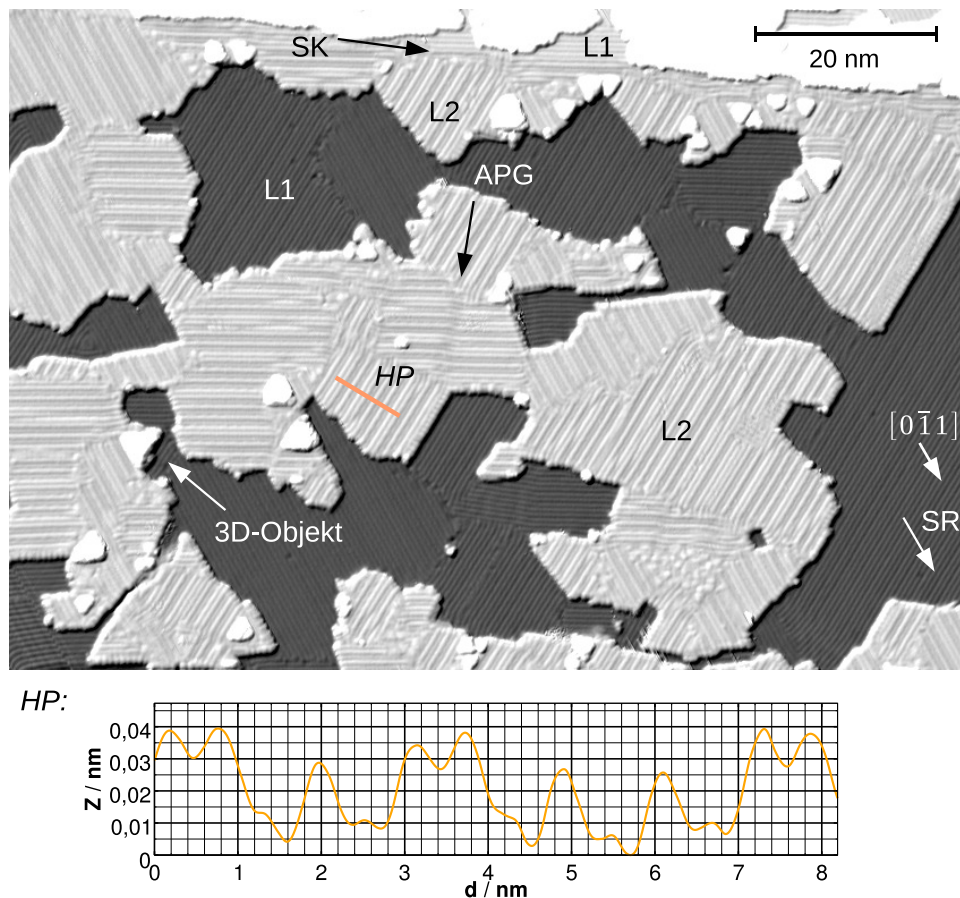
### 5.1.2 Filmdicken oberhalb einer Monolage

Schon bei der Filmherstellung bildete sich in Abhängigkeit von den Präparationsparametern eine 2. Lage aus, deren Struktureigenschaften im folgenden Abschnitt wiedergegeben werden.

Das Kapitel wird mit der Beschreibung von dickeren Schichten fortgesetzt, wobei neben Wachstumseigenschaften die Frage geklärt werden soll, wann der Einfluss des Substrats – in der 1. Lage eindeutig zu erkennen – so weit abnimmt, dass die Volumenstruktur des MnO(100) erkennbar wird. Abschnitt 5.1.3 geht auf die Wachstumseigenschaften des MnO(100)-artigen Films bei höheren Filmdicken ein.

### 2. Lage

In Abb. 5.6 ist ein Film mit der Bedeckung von 1,6 ML dargestellt. Eine Glättung wurde durch kurzes Heizen auf  $T=660$  K,  $t=20$  s im UHV erreicht. Nur einige wenige dreidimensionale Objekte sind auf der 2. Lage anzutreffen. Dieser Abschnitt befasst sich ausschließlich mit der Struktur des Films; in Abschnitt 5.1.4 werden die dreidimensionalen Objekte be-



**Abbildung 5.6:** Atomare Struktur der 1. und 2. Lage (L1 und L2) des MnO(100)-artigen Oxids mit Höhenprofil (HP), SK: Pt(111)-Stufenkante, SR: Scan-Richtung, Bild differenziert (HP: nicht differenzierte Daten), STM: -2 V, 0,15 nA

handelt.

Oxidinseln auf der 1. Lage lagern sich bevorzugt an den Pt(111)-Stufenkanten an (SK in Abb. 5.6). Ungünstigerweise fallen die Stufenhöhen der Pt(111)-Oberfläche und des MnO(100)-artigen Oxids zusammen, so dass eine Unterscheidung von Pt(111)- und MnO-Stufenkanten nur über die Überstruktur des Oxids bzw. mittels STS ( $dI/dU(U)|_I$  oder CITS) möglich ist.

Wie die Monolage zeigt auch die 2. Lage eine Reihenstruktur, die sich entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Substratrichtungen orientiert. Die Abbildung wurde differenziert, damit neben der 2. Lage auch die Reihenstruktur der 1. Lage sichtbar ist. So ist zu erkennen, dass die Orientierungen beider Lagen übereinstimmen. Domänenstrukturen, die in Bezug zu den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen der Pt(111)-Oberfläche eine Rotation aufweisen, wurden nicht beobachtet. Es existieren daher wie in der 1. Lage drei verschiedene Domänenorientierungen, deren Richtungen durch die Pt(111)-Substratstruktur bestimmt werden. Die Domänengröße ist in

dieser Präparation durch die Größe der Inseln bestimmt. Anti-Phasengrenzen (APG) wie in der 1. Lage (Abschnitt 5.1.1) sind auch auf der 2. Lage zu beobachten.

Ein weiteres gemeinsames Merkmal zwischen der 1. und 2. Lage ist das Auftreten der Reihen in Gruppen. Eine Gruppe beinhaltet entweder zwei oder drei dunkle Reihen und wird durch ein helles Doppelreihenpaar abgeschlossen, wie in Abb. 5.6 zu sehen ist. Im Linienprofil der Abbildung sind die dunklen Reihen als lokale Minima mit  $Z < 0,02$  nm zu erkennen. Die Periodizität ist kürzer als in der ersten Lage, sie beträgt für die Dreiergruppe 4,15 nm und für die Zweiergruppe 2,95 nm. Im Vergleich dazu wiederholt sich die  $(19 \times 1)$ -Struktur senkrecht zu den Reihen alle 4,56 nm.

Die 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids ist, wie Abb. 5.7 (HP 1) zeigt, durch eine Stufenhöhe in der scheinbaren Topografie von  $(0,22 \pm 0,02)$  nm gekennzeichnet<sup>3</sup>, die der halben Gitterkonstante des MnO und der Pt(111)-Stufenhöhe entspricht (siehe Kap. 2.1).

In Abbildung 5.7 ist zu erkennen, dass einige Reihen existieren, die eine schwache, aber regelmäßige Modulation aufweisen. Diese wurde unter verschiedenen Tunnelspannungen und Tunnelspitzenzuständen in der scheinbaren Topografie beobachtet, jedoch nie in der Abbildung der differentiellen Leitfähigkeit (CITS). Vermutlich handelt es sich daher um eine Schwankung in der tatsächlichen Topografie, wobei ein elektronischer Effekt im Bereich in der Nähe des Fermi-Niveaus bei  $|U_t| < 1$  V, der mit der  $dI/dU(U)|_I$ -STS nicht zugänglich ist, nicht ausgeschlossen werden kann.

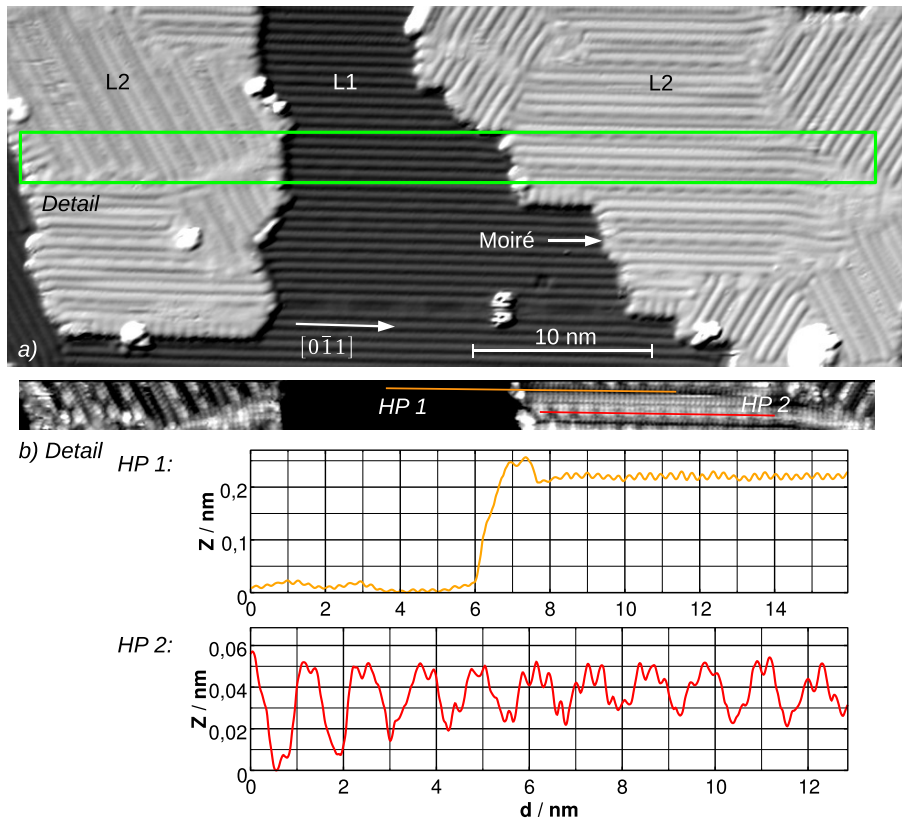
Abbildung 5.7b gibt die atomare Struktur der beiden Lagen im Detail (Ausschnitt in Abb. 5.7a) unter gleichen Tunnelbedingungen wieder. Der Bildkontrast wurde jedoch so gewählt, dass nur die atomare Struktur der 2. Lage sichtbar ist. Das Höhenprofil HP 1 zeigt keine Modulationen in beiden Lagen, so dass messtechnische Ursachen ausgeschlossen werden können. Weiterhin wird in der Abbildung gezeigt, dass die 2. Lage mit dem gleichen Atomabstand der 1. fortgesetzt wird, in genau derselben Orientierung. Im parallelen Höhenprofil (HP 2) ist die Modulation mit der Periode von ca. 1,2 nm eindeutig zu erkennen.

Die Gitterfehlanpassung oder eine Rotation des Films gegenüber dem Substrat können den Moiré-Effekt (HP 2 in Abb. 5.7) nicht erklären, da die Modulationsweite von rund 4,3 Atompositionen so klein ist, dass ein entsprechend großer Effekt, also ein Unterschied in den Oberflächengitterkonstanten bzw. eine Rotation, sichtbar wäre.

In Abbildung 5.8 ist die atomare Struktur der 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids dargestellt. Der Bildkontrast gibt ausschließlich die 2. Lage wieder. Im orange markierten Bereich ist das Moiré-Muster schwach zu erkennen. Daneben gibt es einige Atomreihen, deren scheinbare Höhe auf Längenskalen von 10-20 Atomen variiert (HV). Interessant ist jedoch, dass sich die Atompositionen dieser Reihen in Bezug zu den Positionen der höhenkonstanten Reihen nicht verändert.

Entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung wurden in der FFT der Abb. 5.8b die Positionen des Maximums ( $r1'$ ) mit  $3,63 \text{ nm}^{-1}$  bestimmt. Dieser Wert entspricht dem reziproken Pt(111)-Atomabstand mit einer Genauigkeit von  $(1/r1')/(a_{Pt}/\sqrt{2})=0,995$ . Die gute Übereinstimmung ist realistisch, weil die atomare Struktur in einem Winkel von lediglich  $30^\circ$  gegenüber der schnellen Scan-Richtung (SR) angeordnet ist und damit die thermische Drift bei der Mes-

<sup>3</sup>Bei dieser Bedeckung zeigt das Oxid noch metallisches Verhalten, wie in Kapitel 7.1 gezeigt wird. Deshalb konnte keine signifikante spannungsabhängige Höhenvariation festgestellt werden.



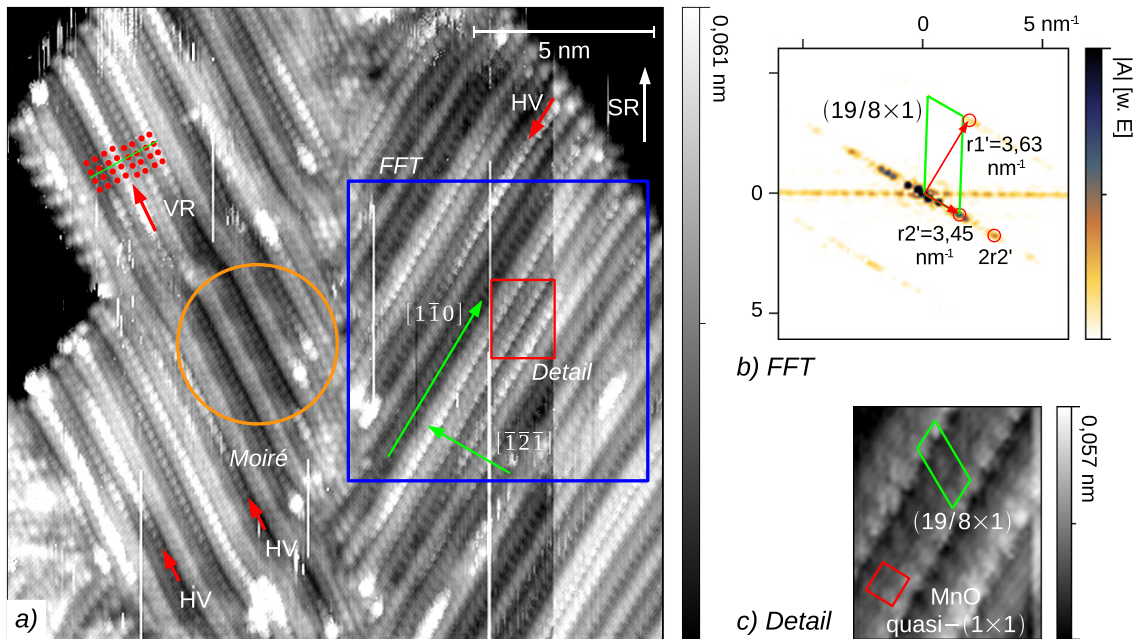
**Abbildung 5.7:** Domänenstruktur der 1. und 2. Lage des  $\text{MnO}(100)$ -artigen Oxids (differenziert). Die Domänenorientierungen der 1. und 2. Lage stimmen überein. Im atomar aufgelösten Detail sind die Atomabstände beider Lagen entlang der  $[0\bar{1}1]$ -Richtung an einer Stufenkante (HP 1) und die Moiré-Struktur zu erkennen (HP 2). STM:  $-1,5\text{ V}$ ,  $0,2\text{ nA}$  (beide Messungen)

sung eine untergeordnete Rolle spielt. Für die Verschmierung der FFT-Amplitudenbeträge um den Radius  $r_1'$  sind die Versetzungsreihen (VR) der Struktur verantwortlich, wie bereits in Abschnitt 5.1 beschrieben wurde (siehe auch Anhang C).

In Richtung  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  sind in der FFT deutliche Periodizitäten bei  $r_2'=3,45\text{ nm}^{-1}$  und  $2r_2'$  zu finden. Diese sind im Ortsraum einem Atomabstand von  $(0,290\pm 0,005)\text{ nm}$  zuzuordnen. Ein im Rahmen der Messgenauigkeiten gleicher Betrag von  $0,287\text{ nm}$  ist auch in der 1. Lage gefunden worden (vgl. Abb. 5.4b).

Die Struktur der 2. Lage des  $\text{MnO}(100)$ -artigen Oxids besitzt damit die gleichen kurzreichweitigen Struktureigenschaften wie die 1. Lage. In den Abb. 5.8b und 5.8c sind die  $(19/8\times 1)$ -Zellen (grün) und die quasi- $(1\times 1)$ -Zellen eingezeichnet, welche in Abschnitt 5.1 beschrieben wurden. Im Rahmen der Messgenauigkeit der Apparatur von  $\approx 0,5\%$  entlang der Scan-Richtung konnte keine Filmrelaxation festgestellt werden.

Die Gemeinsamkeiten von 1. und 2. Lage im Frequenzraum verdeutlichen, warum im LEED-Muster nach der Präparation eines geschlossenen zweilagigen Films keine weiteren

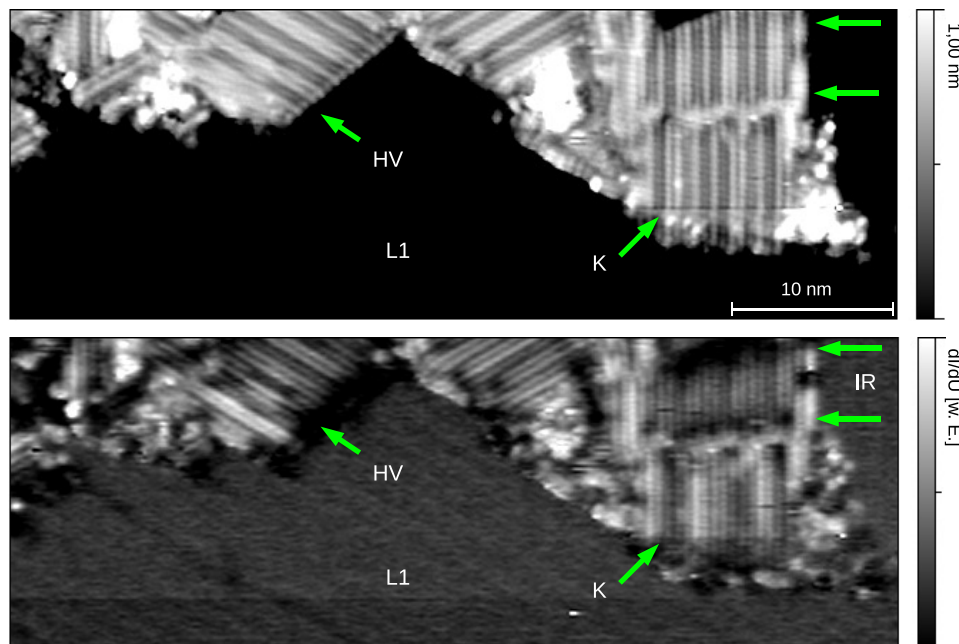


**Abbildung 5.8:** Atomare Auflösung des MnO(100)-artigen Oxids in der 2. Lage (a), FFT des in (a) blau markierten Ortsraums (b). Die kurzreichweitige Ordnung der 2. Lage ist mit der der 1. Lage identisch. Beide Strukturen werden aus gleich stark komprimierten MnO quasi-(1×1)-Zellen aufgebaut (c), die durch Versetzungsreihen (VR) voneinander getrennt werden. Das Muster der FFT wird von der Struktur der (19/8×1)-Zellen dominiert. STM: -0,6 V, 0,5 nA

Reflexe zum bekannten (19×1)-Muster in Abb. 5.4a auftreten.

Am Ende des Kapitels wird noch einmal eine CCT/CITS-Messung bei  $U_t=1$  V vorgestellt, die sehr deutliche Kontraste im CITS-Kanal zeigt. In Abb. 5.9 sind die ersten beiden Lagen (im Topografie-Kanal ist nur die Struktur der 2. Lage erkennbar) dargestellt, wobei in der 1. Lage (L1) kein Kontrast festzustellen ist. Im Gegensatz zum kurzreichweitigen Moiré-Muster sind die langreichweitigen Höhenvariationen im CITS-Kanal sehr eindeutig zu identifizieren und können als elektronischer Effekt interpretiert werden. Weiterhin zeigt die 2. Lage ausgeprägte Inselrandeffekte (IR) und starke Kontrastunterschiede zwischen den atomaren Reihen. Für ein tieferes Verständnis sind weitere Messserien (vor allem in Abhängigkeit von der Tunnelspannung) und theoretische Rechnungen notwendig. Daher wird an dieser Stelle auf eine weitere Interpretation verzichtet.

Zusammenfassend kann die 2. Lage des Mn(100)-artigen Oxids wie folgt beschrieben werden. Sie lässt sich unter denselben Präparationsbedingungen wie bei der 1. Lage herstellen. Anders als bei der Monolage, die, wie in Kapitel 6.1 gezeigt, unmittelbar nach der Präparation einen wohlgeordneten glatten Film bildete, ist bei der zweiten Lage eine Filmglättung durch Heizen bei moderaten Temperaturen notwendig. Strukturell ähneln sich die ersten beiden Lagen: sie bilden eine kommensurable, uniaxial rekonstruierte Reihenstruktur, deren Atome entlang der Hochsymmetrierichtungen des Kristalls den Atomabstand des



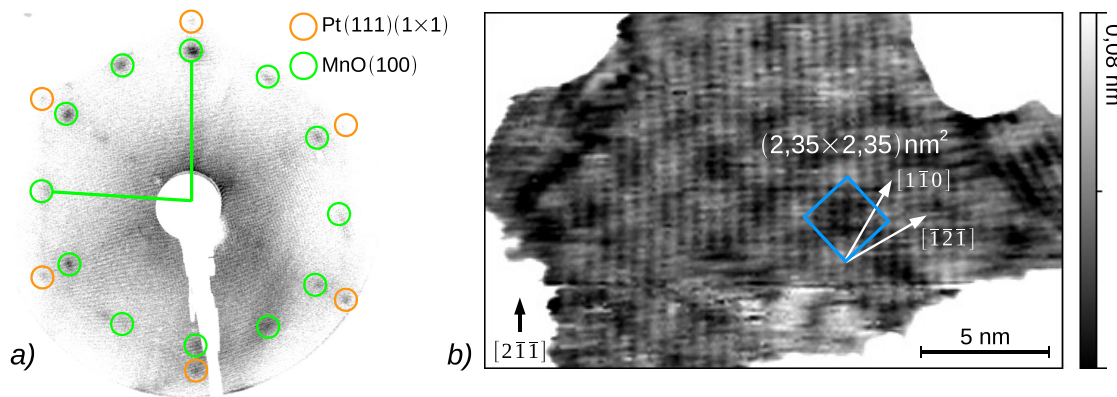
**Abbildung 5.9:** Kontrast im CITS-Kanal bei positiver Tunnelspannung in der 2. Lage im Vergleich zur L1, oben Topografie, unten CITS, IR: Inselrandeffekte, HV: Höhenvariation, K: unterschiedliche Kontraste zwischen Atomreihen, STM: 1 V, 0,2 nA

Substrats einnehmen. Die Struktur der 2. Lage identifiziert sich ähnlich wie die der 1. Lage als komprimierte, quadratische MnO(100)-Struktur mit denselben Zellenabmessungen. Versetzungsreihen, an denen die Reihen um eine halbe Atomposition versetzt sind, treten auch in der 2. Lage auf. Die Filmhöhen beider Lagen passen mit jeweils  $(0,22 \pm 0,05)$  nm zum Modell der komprimierten MnO(100)-artigen Oberfläche, deren Atomabstand an den des Pt(111)-Substrats angepasst ist.

Die 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids trägt keine weiteren Reflexe zum bekannten  $(19 \times 1)$ -LEED-Muster der 1. Lage bei.

### 3. Lage

In diesem Abschnitt werden die Strukturen des MnO(100)-artigen Oxids bei Filmdicken ab drei Lagen vorgestellt. Im ersten Schritt wurde unter den Wachstumsbedingungen, die auch für die Präparation der dünneren Filme geschaffen worden waren ( $p_{O_2} = 4 \cdot 10^{-7}$  mbar,  $T = 420$  K,  $1,3$  ML/h), ein 2,5 Lagen dicker Film hergestellt. Eine Glättung des Films nach der Mangandeposition wurde durch kurzes Heizen ( $\approx 20$  s) auf  $T = 680$  K im UHV erreicht. Danach wurde unter denselben Präparationsbedingungen weiteres Material aufgetragen. Nach Heizen auf  $T = 630$  K im UHV lag eine geschlossene 3. Lage vor, auf der Inseln anzutreffen waren, die Höhen von bis zu 8 ML erreichten. Obwohl der Sauerstoffpartialdruck sehr hoch gewählt wurde, konnten insbesondere im ersten Teil (2,5 ML) der Präparation keine Strukturen erkannt werden, die einer höher oxidierten Phase zuzuordnen wären.



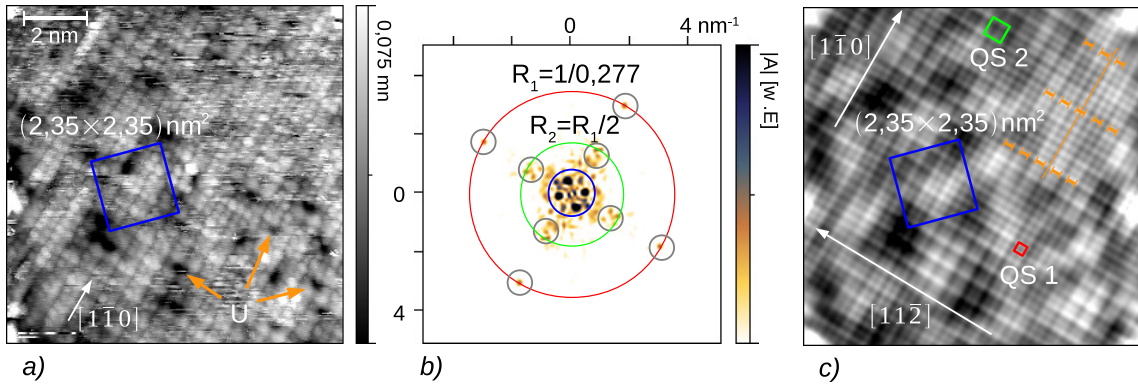
**Abbildung 5.10:** LEED (a) und Moiré-Überstruktur (b) des MnO(100)-artigen Oxids (3ML), LEED: 59 eV, STM: -3 V, 0,1 nA

Die Überstruktur der 3. Lage des MnO(100)-artigen Oxids wird durch ein quadratisches Moiré-Muster mit einer Periode von 2,35 nm charakterisiert, wie dies in der STM-Messung aus Abb. 5.10b dargestellt ist. Im LEED-Muster der Abb. 5.10a sind diffuse Reflexe zu erkennen (grün markiert), die eine quadratische Struktur definieren. Im Rahmen einer Messunsicherheit von ca. 5% entspricht diese dem Pt(111)-Atomabstand von 0,277 nm. Der Grund für die diffusen LEED-Reflexe liegt in der geringen Ausdehnung von Bereichen der 3. Lage bei dieser Präparation.

Abbildung 5.11a zeigt die Struktur in atomarer Auflösung. Trotz des geringen Tunnelstroms von  $I_t = 0,08 \text{ nA}$  sind erhebliche Spitzeninstabilitäten bei der Tunnelspannung von  $U_t = -0,2 \text{ V}$  feststellbar, die in der abnehmenden Leitfähigkeit des Oxidfilms mit zunehmender Filmdicke begründet sein können (siehe Kapitel 7.1).

Entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind leichte Höhenunterschiede zwischen benachbarten Atomen in der scheinbaren Topografie zu erkennen. Die kurzreichweitige Struktur ist, wie aus Abb. 5.11b ersichtlich, eine quadratische und um ca. 12% gegenüber der MnO(100)-Kristallobersfläche komprimierte Struktur mit den Seitenlängen von 0,281 nm und 0,282 nm ( $[1\bar{1}0]$ - und  $[11\bar{2}]$ -Richtung), wie mit Hilfe von Linienprofilen aus der FFT ermittelt wurde. In Richtung der  $[1\bar{1}0]$ -Achsen beträgt die Abweichung vom Pt(111)-Atomabstand ( $a_{\text{Pt}}/\sqrt{2}$ ) 1,4% und liegt damit im Bereich der Messunsicherheit. Bei dieser Messung wird die Messunsicherheit hauptsächlich von einer nicht genau quantifizierbaren Temperaturdrift verursacht.

Um die quadratische Struktur hervorzuheben, wurde auf die Daten aus Abb. 5.11a ein FFT-Filter angewandt, der alle Anteile außerhalb der in (b) grau markierten Raumfrequenzen entfernt. Die gefilterten Daten sind in Abb. 5.11c dargestellt. Als kurzreichweitige Periodizitäten sind zwei komprimierte MnO(100)-Strukturen (QS 1 und QS 2) eingezeichnet. Letztere fällt dadurch auf, dass die Atome in Zweiergruppen angeordnet sind, wie durch die orangefarbenen Markierungen in Abb. 5.11c verdeutlicht wird. Entlang der orangefarbenen Hilfslinie ist zu erkennen, dass die Gruppenzuordnung der Einzelatome alterniert, was die Krümmungen der atomaren Reihen verursacht.



**Abbildung 5.11:** Atomare Struktur (a), FFT (b) und FFT-gefiltertes Bild (Frequenzanteile außerhalb der grauen Kreise in b) wurden entfernt) der 3. Lage des MnO(100)-artigen Oxids. Entlang der  $[1\bar{1}0]$ - und  $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtungen beträgt die Periodizität der komprimierten quadratischen MnO(100)-Struktur  $0,277\text{ nm}$  (b) und zeigt ein langreichweitiges Moiré-Muster (a) und (c). In der scheinbaren Topografie (a) sind Fehlstellen zu beobachten (U). STM:  $-0,2\text{ V}$ ,  $0,08\text{ nA}$

Entlang der  $[1\bar{1}\bar{2}]$ -Richtung beträgt die Periode der Moiré-Struktur (Diagonale der blauen Zelle in Abb. 5.11a)  $2,35 \cdot \sqrt{2} = 3,32\text{ nm}$ . Dieser Wert fällt mit einer Abweichung von 1% auf jeden 7. Pt(111)- $\sqrt{3}$ -Atomabstand von  $0,480\text{ nm}$ . In Richtung  $[1\bar{1}0]$  entsprechen 12 Substrat-Atomabstände der Zeldiagonalen.

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich die Einheitszelle der 3. Lage beschreiben. Entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen nimmt die quadratische Filmstruktur den Atomabstand der atomaren Reihen der hexagonalen Pt(111)-Oberfläche von  $0,277\text{ nm}$  an. Das bedeutet aber auch, dass senkrecht dazu, in den  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen, keine quadratischen Zellen in die hexagonale Substratstruktur einrasten können. Trotzdem ist der Film offenbar langreichweitig kommensurabel.

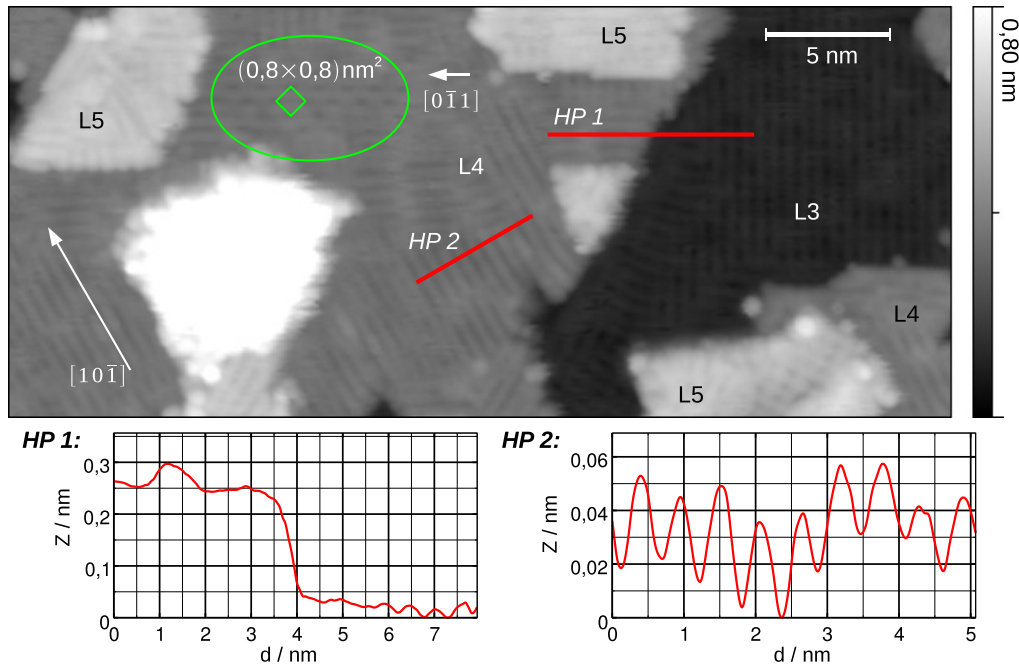
Damit lautet die Einheitszelle, die in Abb. 5.11 mit einem blauen Quadrat gekennzeichnet ist, in Matrixschreibweise ( $120^\circ$ -Basiswinkel):

$$\begin{pmatrix} 7 & -7 \\ 12 & 12 \end{pmatrix}.$$

In Abb. 5.11a ist weiterhin an der Position U zu erkennen, dass nicht alle Atompositionen besetzt sind. Diese Beobachtung wird später noch einmal aufgegriffen.

Die quasi-quadratische Struktur der ersten beiden Lagen des MnO(100)-artigen Oxids, die sich an den Hochsymmetrierichtungen des Substrats ausrichtet, setzt sich in der 3. Lage fort. Der Film weist eine Moiré-Modulation auf, die sich mit einer kommensurablen Einheitszelle beschreiben lässt. Offenbar beeinflusst die Struktur der 1. Lage das Wachstum der weiteren Lagen. Die Struktur der 3. Lage besitzt Gemeinsamkeiten mit der  $(19 \times 1)$ -Struktur der 1. Lage. Betrachtet man die Atomposition 1 in Abb. 5.3, dann ist nach  $7 a_{\text{Pt}} \sqrt{3/2}$ -Abständen von  $0,48\text{ nm}$  eine fcc-Position des Substrats anzutreffen, an der das





**Abbildung 5.12:** Überstruktur der 3. und 4. Lage des MnO(100)-artigen Oxids, STM: -3 V, 0,1 nA

Oxid einrasten kann. Zwei Gruppen, die aus jeweils sechs Mn-Atomreihen bestehen, erstrecken sich auf genau  $7 a_{\text{Pt}} \sqrt{3/2}$ -Abstände.

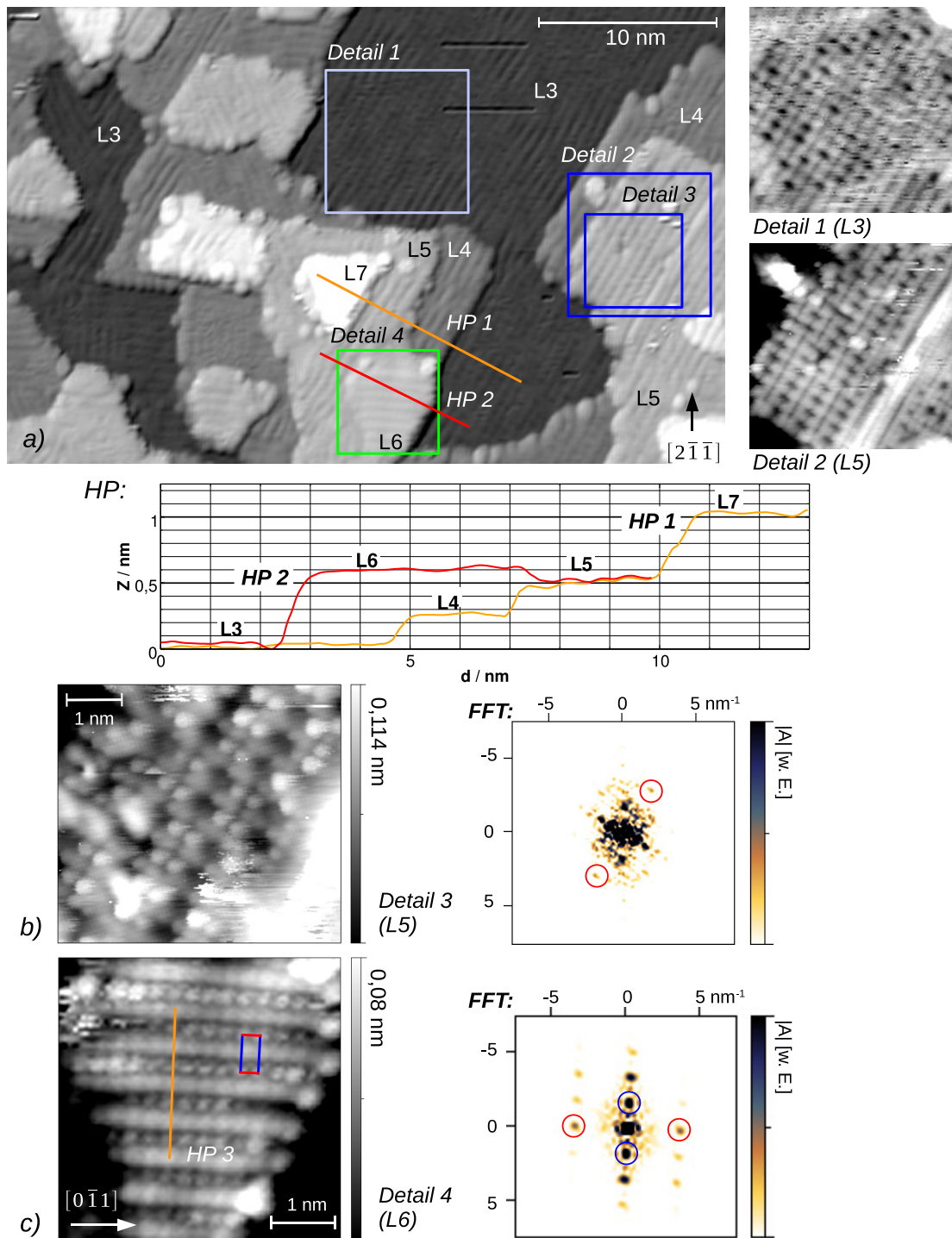
#### 4. Lage

Die STM-Messung in Abbildung 5.12 gibt die Überstruktur der 4. Lage des MnO(100)-artigen Oxids wieder. Auf der 4. Lage befinden sich kleine, 1 ML hohe Inseln (L5). Der weiße Bereich außerhalb des Bildkontrastbereichs gehört zu einer Insel, die größer als 5 MnO(100)-Lagen ist. Die 4. Lage bildet sowohl eine Reihenstruktur (um HP 2) als auch eine quadratische  $(0,8 \times 0,8) \text{ nm}^2$ -Überstruktur. Entlang der  $[0\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung beträgt die Periodizität  $0,8 \cdot \sqrt{2} \text{ nm} = 1,13 \text{ nm}$  und entspricht damit 4 Pt(111)-Atomabständen (2 %-Abweichung).

Die Reihen der Struktur um HP 2 sind entlang der  $[10\bar{1}]$ -Substratrichtung ausgerichtet. Aus dem Höhenprofil kann ein mittlerer Reihenabstand von 0,56 nm abgeleitet werden. Das ist der gleiche Abstand, der auch in der 1. Lage beobachtet wurde (vgl. mit Abb. 5.1).

Im Höhenprofil (HP 1) der scheinbaren Topografie ist der Höhenunterschied zwischen der 3. und 4. Lage von  $(0,22 \pm 0,02) \text{ nm}$  abzulesen und stützt damit das MnO(100)-Modell für diesen Manganoxidtyp (halbe MnO-Gitterkonstante). Bei der Tunnelspannung der STM-Messung aus Abb. 5.12 von  $U_t = -3 \text{ V}$  kann der Wert durchaus der realen Topografie entsprechen (siehe Abschnitt 3.2.2 und 7.1).

Abbildung 5.13 stellt die STM-Messung eines MnO(100)-artigen Films mit einer Dicke von bis zu 7 ML dar. Abbildung 5.13a wurde differenziert, um die Überstruktur von Lage 3



**Abbildung 5.13:** Struktur des MnO(100)-artigen Oxids von Lage 3 bis 6, Erläuterungen siehe Text, HP 3: siehe Abb. 5.14, Detail 1,2:  $(8 \times 8) \text{ nm}^2$ , STM: a):  $-3 \text{ V}$ ,  $0,08 \text{ nA}$ , diff., Detail 1,2:  $-2,5 \text{ V}$ ,  $0,06 \text{ nA}$ , b):  $-1,3 \text{ V}$ ,  $0,05 \text{ nA}$ , c):  $-2,5 \text{ V}$ ,  $0,06 \text{ nA}$

bis 6 hervorzuheben. In der STM-Topografie (Abb. 5.13a) sind zwei Höhenprofile (HP 1 und 2) eingezeichnet, welche die Dicken der einzelnen Lagen wiedergeben. Von der 3. bis zur 5. Lage beträgt die Lagendicke ca. 0,22 nm und korrespondiert so mit den Lagendicken der ersten drei Lagen, wie in den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels bzw. in Kapitel 6.1 gezeigt wird.

Ungewöhnlich dünn ist mit 0,1 nm die Lage 6, sehr dick (0,5 nm) dagegen die 7. Lage. Möglicherweise wird die scheinbare Höhe durch eine elektronische Besonderheit der 6. Lage gegenüber den anderen Lagen verschoben. Die scheinbare Höhe der 7. Lage entspricht wiederum ca. 7 MnO(100)-artigen Lagen.

Die Details 1 und 2 in Abb. 5.13a stellen die atomaren Strukturen der 3. und 5. Lage im gleichen Abbildungsmaßstab gegenüber. Beide Strukturen sind einander sehr ähnlich. In Detail 1 sind die Atomfehlstellen, die in der atomaren Auflösung (Abb. 5.11) zu beobachten sind, als schwarze Punkte zu erkennen. In der 5. Lage treten diese Fehlstellen regelmäßiger auf und bilden eine besser geordnete Überstruktur. Unter anderen Tunnelparametern und in atomarer Auflösung ist die 5. Lage in Detail 3 abgebildet. Dort sind die offenbar unbesetzten atomaren Stellen eindeutig zu erkennen. Entlang der Substrat-Symmetrieachse ist auch hier der Pt(111)-Atomabstand (rot markiert in FFT) vorzufinden (0,281 nm, 1,4% Abweichung).

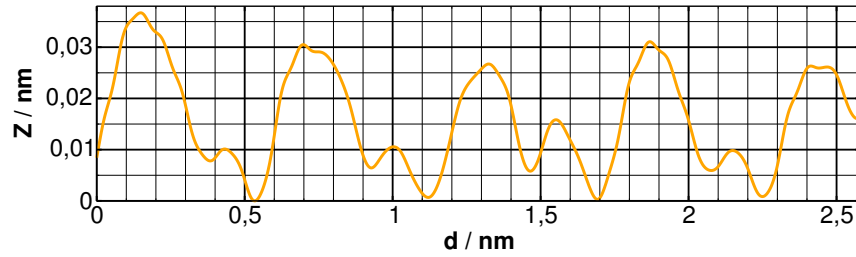
In der 6. Lage können noch immer die Substrat-Abstände entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtungen nachgewiesen werden (Detail 4). Die gut geordnete Rechteckstruktur ergibt definierte Periodizitäten in der FFT; der Pt(111)-Atomabstand ist rot markiert.

Unter der Voraussetzung, dass ausschließlich ein Untergitter (Mn oder O) in den STM-Bildern sichtbar ist, könnte es sich bei der Struktur der 3. bis 6. Lage um eine um 13% komprimierte quadratische MnO(100)-Struktur handeln, wie sie in Abb. 2.3 dargestellt ist. Dadurch entsteht eine erhebliche Verspannung, die an Versetzungsreihen in geschlossenen Filmen abgebaut wird. Solche Versetzungsreihen wurden in den ersten beiden Lagen beobachtet. Höhere Lagen  $> 3$  ML konnten nicht als geschlossene Filme präpariert werden, vielmehr erstreckte sich auf Grund der begrenzten Inselgrößen eine geordnete Domäne nur über einige 10 nm (L6: 3 nm). Möglicherweise existiert eine stabile langreichweitig geordnete Struktur, wie sie in der 6. Lage beobachtet wurde, nicht in geschlossenen Filmen.

Als Lagenhöhen des MnO(100)-artigen Oxids wurde in einem weiten Spannungsbereich bis einschließlich zur 5. Lage ein Betrag von  $(0,22 \pm 0,02)$  nm gemessen. Es ist zwar auf Grund der starken Kompression der MnO(100)-Zellen auf den Pt(111)-Atomabstand von 0,277 nm wegen der Erhaltung des Zellenvolumens mit einem Anstieg der Lagenhöhe zu rechnen, der aber auf die Messungenauigkeit bei der Bestimmung der realen Topografie mit dem STM bei oxidischen Filmen zurückzuführen sein kann.

Der Schlüssel zum Verständnis des Systems MnO(100)/Pt(111) liegt im Erkenntnisgewinn über die 1. Lage, denn wesentliche Eigenschaften dieser Reihenstruktur finden sich in dickeren Schichten wieder.

Zum einen konnte durch atomar aufgelöste STM-Messungen der ersten 6 Lagen des MnO(100)-artigen Oxids (mit Ausnahme der 4. Lage) gezeigt werden, dass die atomare Filmstruktur entlang der Hochsymmetrierichtungen des Pt(111)-Substrats ausgerichtet ist und sogar noch in der 6. Lage den Pt(111)-Atomabstand von 0,277 nm aufweist, ohne dass eine messbare Rotation der Struktur sichtbar wird. Vermutlich ist die starke Kompression auf Grund einer sehr starken Welligkeit („Buckling“) möglich, die in Abb. 5.14 an einem Hö-



**Abbildung 5.14:** Höhenprofil an der Position HP 3 in Abb. 5.13c auf der 6. Lage des MnO(100)-artigen Oxids in  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung. Die Welligkeit der Struktur entspricht einem Unterschied von 10...25 pm in der scheinbaren Höhe zwischen hellen und dunklen Atompositionen.

henprofil auf der 6. Lage veranschaulicht wird. Die Reihenstruktur des MnO(100)-artigen Oxids wird offenbar von dieser Welligkeit geprägt.

Aber auch in den drei  $\langle 112 \rangle$  Pt(111)-Richtungen wurden Gemeinsamkeiten der höheren Lagen mit der 1. Lage gefunden. Die 2. Lage ist durch die gleichen  $(19/8 \times 1)$ -Zellen der Monolage charakterisiert. Weiterhin wurde in der 3. Lage eine Einheitszelle beobachtet, die eine Periodizität von 7 Pt(111)- $\sqrt{3}$ -Abständen zeigte. Im Atommodell der 1. Lage sind in diesem Abstand fcc-Plätze des Substrats belegt. Außerdem entspricht der ermittelte Reihenabstand in der 4. Lage dem der Monolage.

Es kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund der Tunnelspannungswahl – außerhalb der Bandlücke – die Morphologie des MnO(100)-artigen Films und nicht das Substrat abgebildet wurde (siehe Abschnitt 7.1 und 3.2.2). Dafür spricht auch, dass mit dem STM im Tunnelspannungsbereich von  $|U_t| > 1$  V stabile Messungen durchgeführt und Defektstrukturen abgebildet werden konnten.

Dickere Schichten ( $> 3$  ML) wurden nur als Inseln untersucht, so dass möglicherweise keine geschlossenen stabilen Lagen existieren. Die Schichtdicken betragen bis zur 7. Lage einheitlich  $(0,22 \pm 0,05)$  nm, mit Ausnahme der 6. Lage, die mit  $(0,1 \pm 0,05)$  nm wesentlich dünner erscheint.

### 5.1.3 Filmwachstum $\geq 3$ ML

Am Anfang dieses Kapitels wurden die atomaren Strukturen der ersten beiden Lagen des MnO(100)-artigen Oxids an glatten epitaktischen Filmen vorgestellt. Die ersten beiden Lagen konnten als perfekte zweidimensionale Filme hergestellt werden. Bei der Präparation von dickeren Lagen wurde dreidimensionales Wachstum beobachtet. Auf der geschlossenen 3. Lage wuchsen Inseln mit 4 und 5 ML Dicke gleichzeitig, wobei sich die 4. Lage nicht vollständig schloss.

In diesem Abschnitt wird das Wachstum des MnO(100)-artigen Films diskutiert. Am Anfang werden dazu einige Grundlagen erklärt, um dann die Filmmorphologie schichtdickenabhängig zu analysieren. Das Wachstum der 1. Lage wird detailliert in Abschnitt 6.1 gezeigt.

Bei der Heteroepitaxie<sup>4</sup> werden drei Wachstumsmodi klassifiziert: Lage-für-Lage-Wachstum (Frank-van der Merve-Modus), dreidimensionales Wachstum (Vollmer-Weber-Modus) und dreidimensionales Wachstum auf einer Benetzungslage (Stranski-Krastanov-Modus).

Lage-für-Lage-Wachstum tritt dann ein, wenn die attraktive interatomare Wechselwirkung zwischen Film und Substrat stärker ist als zwischen den atomaren Spezies im Film; andernfalls tritt dreidimensionales Wachstum ein (Chambers 2000).

Unter Vernachlässigung von kinetischen Effekten, d. h. bei rein thermodynamischer Betrachtungsweise<sup>5</sup>, können die Bedingungen für die Wachstumsmodi durch Betrachtung der Oberflächenspannungen des Films  $\gamma_F$ , des Substrats  $\gamma_S$  und der Grenzfläche zwischen Substrat und Film  $\gamma_{S/F}$  aufgestellt werden (Oura et al. 2003, 358):

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{Lage-für-Lage-Wachstum}) \quad (5.1)$$

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{Inselwachstum}). \quad (5.2)$$

Die Gitterfehlانpassung zwischen Film und Substrat, die zu einer Verspannung im Film und Substrat führt, trägt einen bedeutenden Anteil zur Oberflächenspannung der Grenzfläche bei und bestimmt daher wesentlich den Wachstumsmodus.

Wenn die Oberflächenspannung des Films  $\gamma_F$  und der Grenzfläche  $\gamma_{S/F}$  kleiner als die des Substrats  $\gamma_S$  ist, dann kann sich ein benetzender Film (*wetting layer*) auf dem Substrat ausbilden.

Linear mit der Filmdicke steigt auch die Grenzflächenspannung  $\gamma_{S/F}$  so weit, dass nicht mehr (5.1), sondern (5.2) gilt (Chambers 2000). Dickere Schichten wachsen dann in dreidimensionalen Inseln auf einer geschlossenen Schicht (Stranski-Krastanov-Modus).

Die ersten drei Lagen des MnO(100)-artigen Oxids können Lage für Lage wachsen. Es gilt daher (5.1). Bei höheren Filmdicken setzt dreidimensionales Wachstum ein. Das System zeigt typisches Stranski-Krastanov-Wachstum.

Filmwachstum findet im Allgemeinen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt, so dass kinetische Effekte nicht vernachlässigt werden dürfen. Damit eine Schicht Lage für Lage wachsen kann, muss ein Materialtransport zwischen den Lagen stattfinden können, damit Material von den höher liegenden Terrassen und Inseln auf die tiefer liegenden gelangen kann (*Interlayer mass transport*). Das Hindernis für ein Teilchen an einer Stufen- oder Inselkante ist eine Potenzial-Barriere  $E_S$ , die durch die Verringerung der Koordinationszahl an Insel- und Terrassenkanten auftritt und als Ehrlich-Schwoebel-Barriere bezeichnet wird (Ehrlich und Hudda 1966; Schwobel und Shipsey 1966).

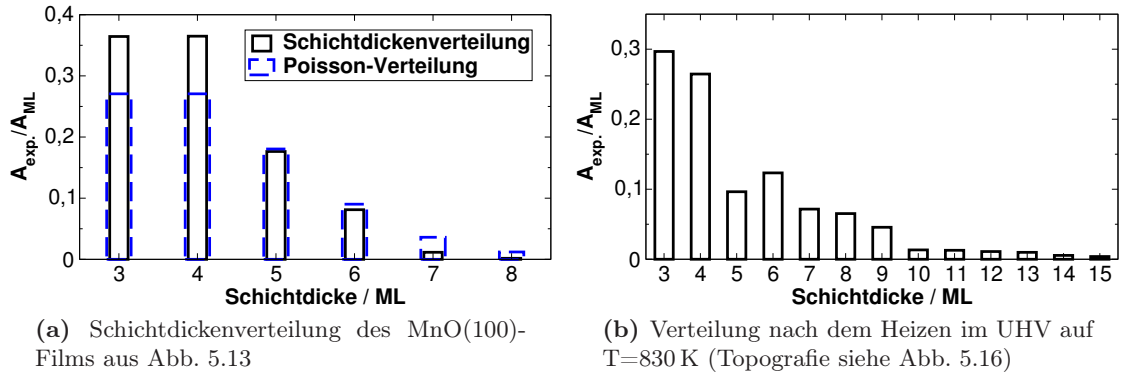
Der Massentransport zwischen den Lagen kann durch den Transmissionsfaktor  $s$  beschrieben werden (Oura et al. 2003, 375):

$$s = \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T}\right). \quad (5.3)$$

Ein Transmissionsfaktor von  $s = 1$  bedeutet dabei einen zu vernachlässigenden Einfluss der Ehrlich-Schwoebel-Barriere. Durch die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Transmissionsfaktors wirkt sich eine geringfügige Temperaturänderung deutlich auf das Wachstumsverhalten aus.

<sup>4</sup>Zwischen Film und Substrat existiert eine Gitterfehlانpassung.

<sup>5</sup>Gleichgewichtszustand zwischen den Teilchen in der Gasphase und an der Filmoberfläche.



**Abbildung 5.15:** Schichtdickenverteilung des MnO(100)-artigen Films aus Abb. 5.13 im Vergleich zu einer Poisson-Verteilung nach der Präparation (a) und nach dem Heizen im UHV auf T=830 K (b)

Das Filmwachstum wird dann kinetisch beeinflusst, wenn der Materialtransport auf eine Insel den Materialtransport zwischen den Lagen übersteigt. Sobald sich aus den Wachstumskeimen Inseln einer bestimmten *kritischen Größe* gebildet haben, zerfallen diese nicht mehr in diffundierende Adatome, sondern bilden neue Lagen (Oura et al. 2003, 368).

Um simultanes Multilagenwachstum zu verhindern, muss die Depositionsrate hinreichend klein gewählt sein, so dass der Massentransport zwischen den Lagen nicht behindert wird (Rosenfeld et al. 1997).

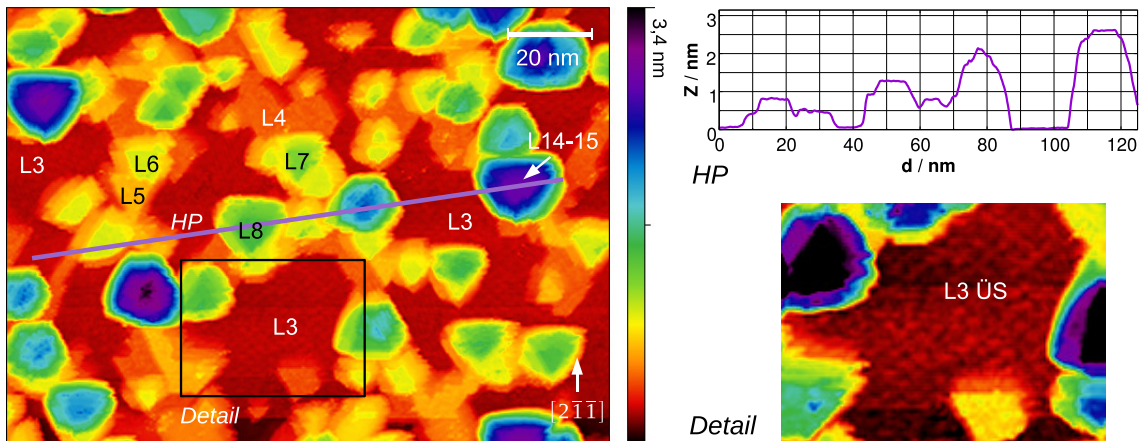
Aus diesen Gründen wurde die Depositionsrate bei der Filmpräparation der Manganoxidfilme gering gehalten ( $\approx 1$  ML/h). Für Filmdicken bis 2 ML konnte durch das Heizen im UHV eine sehr gute Glättung erreicht werden, wie z. B. in Abb. 5.6 zu sehen ist. Hingegen trat der Glättungseffekt bei Filmdicken ab 3 ML nicht ein.

Eine Analyse der Schichtdickenverteilung kann Aufschluss darüber geben, ob während der Präparation Materialdiffusion über wachsende Inselkanten stattfand. Im folgenden wird vereinfachend angenommen, dass alle Lagen dieselbe Dicke aufweisen. Die exponierte Fläche der Lage  $k$  wird mit  $A_{exp}^k$  und die Fläche einer vollständig geschlossenen Lage mit  $A_{ML}$  bezeichnet. Wenn kein Interlayer-Massentransport stattfindet, dann folgt das Verhältnis zwischen der exponierten Lage  $A_{exp}^k$  zur Gesamtfläche der Poisson-Verteilungsfunktion:

$$\frac{A_{exp}^k}{A_{ML}} = \lambda^k \frac{e^{-\lambda}}{k!} \quad (5.4)$$

(Rosenthal 2007, 27 und Zitate darin). Die Größe  $\lambda$  ist die Anzahl der insgesamt aufgebrauchten Monolagenäquivalente (MLE). Wenn für die Deposition einer vollständigen Lage die Zeit  $t_{ML}$  benötigt und die Depositionsrate als konstant angenommen wird, dann ist  $\lambda = t/t_{ML}$ .

Abbildung 5.15a gibt die Schichtdickenverteilung des Films wieder, dessen STM-Topografie in Abb. 5.13 gezeigt wurde. Sie wurde durch Analyse von STM-Daten der Größe  $(95 \times 75) \text{ nm}^2$  durchgeführt. Die ersten beiden Lagen des Films sind vollständig bedeckt. Erst die geschlossene 3. Lage besitzt exponierte Flächen. Auf der 3. Lage teilt sich ein



**Abbildung 5.16:** Das MnO(100)-artige Oxid bildet dreidimensionale Inseln mit Plateaus und bis zu 2,5 nm Höhe auf der 3. Lage nach dem Heizen im UHV auf  $T=830\text{ K}$  (siehe Höhenprofil HP). Die Überstruktur (ÜS) der geschlossenen 3. Lage wird vom Heizen nicht beeinflusst (Detail). STM:  $-3\text{ V}$ ,  $0,1\text{ nA}$

weiteres Monolagenäquivalent auf Inseln mit 4-8 ML Dicke auf. Damit ist  $\lambda=2$  (3. Lage und Inseln).

Bei Filmdicken ab 3 Lagen gehorcht der Film der Poisson-Verteilung, so dass eine Diffusion über die Inselränder nicht stattfand. Die Abweichungen der 3. und 4. Lage von rund 30 % sind zum großen Teil auch durch die Messunsicherheit (kleiner Topografie-Ausschnitt) bestimmt.

#### 5.1.4 Temperaturstabilität

##### Temperaturstabilität von Filmen mit geschlossener 3. Lage

Um die Temperaturstabilität der Filmmorphologie und der Struktur zu untersuchen, wurde der Film aus Abb. 5.13 im UHV für  $\approx 20\text{ s}$  geheizt. Die Temperatur betrug zunächst  $T=730\text{ K}$  und wurde dann in 50 K-Schritten gesteigert, bis signifikante Änderungen in der STM-Topografie sichtbar wurden. Die Sauerstoffdesorptionstemperatur von  $T > 1100\text{ K}$  wurde dabei nicht überschritten (Sachert 2008, 59).

Ein Strukturübergang erfolgte bei Temperaturen zwischen  $T=780\text{ . . . }830\text{ K}$ . Vor dem Heizen erreichten nur einige wenige Inseln eine Höhe von maximal 8 ML, wie die Verteilung in Abb. 5.15a zeigt. Nach dem Heizen (Abb. 5.15b) existierten einige 15 ML hohe Inseln. Abb. 5.16 zeigt die Topografie dieses Films. Der Bildkontrast ist in dieser Abbildung mit  $\Delta Z=3,4\text{ nm}$  so groß, dass eine mehrfarbige Farbskala eingesetzt werden musste. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das Heizen des MnO(100)-artigen Oxids im UHV bei Filmdicken  $> 3\text{ ML}$  im o. g. Temperaturbereich keine Filmglättung, sondern die Bildung von hohen dreidimensionalen Inseln bewirkt, welche mit einem Plateau abgeschlossen werden. Die größten Inseln entsprechen einer Höhe von 14. . . 15 ML bei einer angenommenen Lagendicke von 0,22 nm. Im Detail der Abb. 5.16 ist die quadratische komprimierte Über-

struktur der 3. Lage des MnO(100)-artigen Films zu erkennen. Offenbar wird die 3. Lage durch das Heizen bis  $T=830\text{ K}$  im UHV nicht beeinflusst.

Das Verhalten des MnO(100)-artigen Films kann wie folgt resümiert werden: MnO(100)-artige Filme auf Pt(111) zeigen Stranski-Krastanov-Wachstum mit einer Benetzungslagendicke von 3 ML. Nicht immer gelang bei gleichbleibenden Substrattemperaturen und Mangan-depositionsraten ein Inselwachstum, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird. Der Film, der in diesem Abschnitt vorgestellt wurde, ist unter einer erhöhten Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2}=4 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  präpariert worden. Es ist bekannt, dass auch Sauerstoff durch Absenkung der Oberflächenenergie Benetzungseigenschaften zeigt, welche das zweidimensionale Filmwachstum begünstigen (Egelhoff und Steigerwald 1989). Allgemein werden filmwachstumsbegünstigende Substanzen als *Surfactant* bezeichnet (Copel et al. 1989). Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Sauerstoff zumindest beim Wachstum der 3. Lage glättende Eigenschaften zeigte. Inseln auf der geschlossenen 3. Lage wachsen simultan. Es findet während der Mangan deposition unter den o. g. Präparationsbedingungen kein Interlayer-Materialtransport statt, der eine Filmglättung bewirken könnte.

Heizen im UHV bei Temperaturen bis  $T=830\text{ K}$  führt nicht zu einer Filmglättung, sondern zur Bildung von hohen geschichteten Inseln, die bei den oben beschriebenen Heizexperimenten eine Filmdicke von bis zu 16 ML erreichten. Die Filmpräparation erfolgte bei niedrigeren Temperaturen von  $400 \dots 480\text{ K}$  nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern offensichtlich beeinflusst von kinetischen Faktoren wie beispielsweise der Mangan-depositionsrate und der Sauerstoffadsorptionsrate. Anscheinend wird die Inselbildung durch die Gleichgewichtsenergetik bestimmt, die sich bei höheren Temperaturen einstellt, bei denen dann Interlagenmassentransport stattfinden kann. Die Inselbildung kann durch eine Abnahme der attraktiven Kräfte zwischen den einzelnen Lagen mit zunehmender Schichtdicke erklärt werden.

Temperaturstabil bis  $T=830\text{ K}$  für mindestens 20 s zeigt sich hingegen die 3. Lage.

Die dreidimensionale Inselbildung durch Heizen im UHV wurde auch von S. Sachert aus HREELS-Messungen abgeleitet. In seiner Arbeit ist beobachtet worden, dass ein 17 ML MnO(100)-artiger Film bei Temperaturen von  $T=850\text{ K}$  im UHV bis auf die 1. Lage aufreißt und Material der höheren Lagen dreidimensionale Inseln bildet (Sachert 2008, 58).

Es ist nicht auszuschließen, dass sich die 3. Lage bei Temperaturen oberhalb von  $T=830\text{ K}$  umordnet, wie von S. Sachert beschrieben. Vor diesem Prozess bilden sich zuerst einige Nanometer hohe Inseln, die eine weitere Untersuchung mittels STM erschweren, da bereits die ca. 3 nm hohen Inseln isolierende Eigenschaften zeigten, die sich in erheblichen Proben-Spitzen-Wechselwirkungen äußerten.

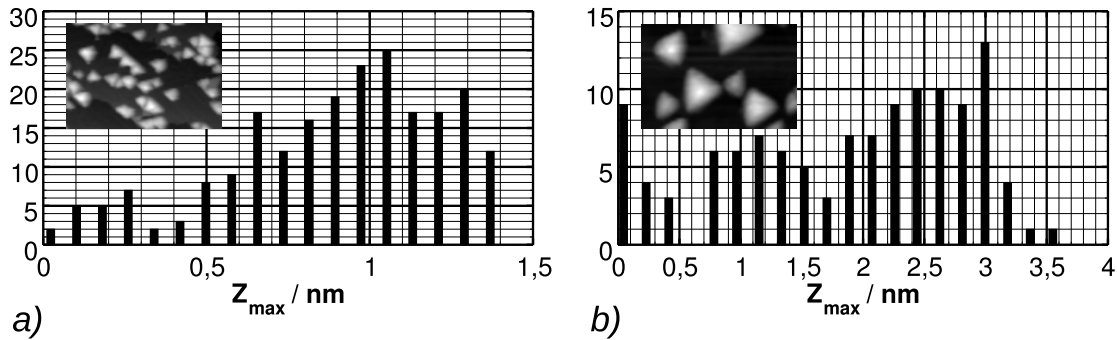
Im folgenden Abschnitt wird noch auf eine Besonderheit der 2. Lage bei der Behandlung mit hohen Temperaturen eingegangen.

### Temperaturstabilität der ersten beiden Lagen

In diesem Abschnitt werden STM/STS-Messungen von MnO(100)-artigen Filmen vorgestellt, die im UHV mit schrittweise gesteigerten Temperaturen geheizt wurden, bis Strukturänderungen festgestellt werden konnten.

Zum einen sollen die Fragen nach der Temperaturstabilität der ersten beiden Lagen geklärt werden und welche Strukturänderungen auf dem Film nach einer möglichen Umord-





**Abbildung 5.17:** Höhenverteilung der Pyramiden und Topografieausschnitt mit den Abmessungen  $(60 \times 40) \text{ nm}^2$  auf der 2. Lage des MnO(100)-artigen Films, der im UHV geheizt wurde:  $T = 640 \text{ K}$  für 300 s (a) und  $T = 830 \text{ K}$  für 10 s (b).

nung eintreten. Im letzten Abschnitt wurde bereits gezeigt, dass die 3. Lage des MnO(100)-artigen Films bis 830 K temperaturstabil ist.

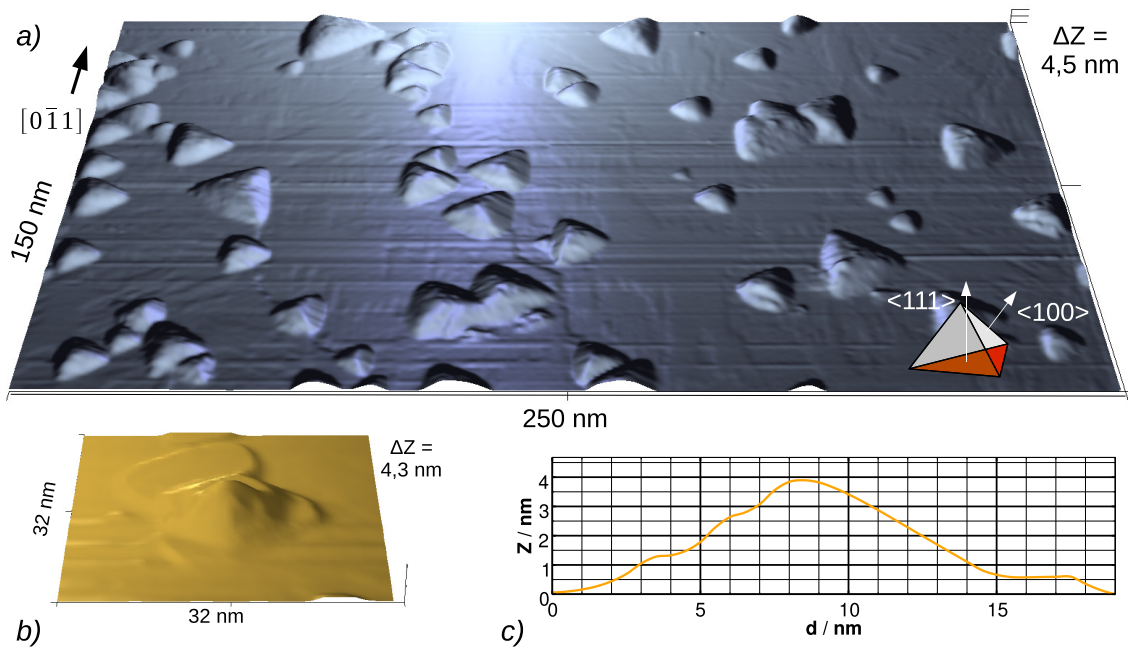
Eine andere Frage ist, ob durch Heizen bei moderaten Temperaturen eine Glättung des Materials auf einem 2 ML dicken Film erreicht werden kann oder ob die Bildung von dreidimensionalen Inseln stattfindet.

Bekannt ist, dass dicke MnO(100)-artige Filme bei hohen Temperaturen entnetzen und dreidimensionale Inseln bilden. Bei S. Sachert wurde die Umordnung eines 17 ML dicken Films bei Temperaturen zwischen 850 K und 1050 K beobachtet, wobei sich dreidimensionale Inseln auf einer Oberfläche bilden (Sachert 2008, 56ff). Thermische Sauerstoffdesorption aus einer MnO-Schicht (2 ML) wurde erst bei Temperaturen von  $T > 1100 \text{ K}$  nachgewiesen (Sachert 2008, 59). Das LEED-Muster entsprach nach den Heizvorgängen dem der  $(19 \times 1)$ -Struktur der ersten Lage. In diesem Temperaturbereich riss der Film nicht auf, ein mindestens 1 ML dicker Film bedeckte noch die Pt(111)-Oberfläche.

Unbekannt hingegen ist die atomare Struktur dieser Lage, die das Substrat bedeckt, und auch die Morphologie, die das MnO(100)-artige Oxid nach dem Heizen annimmt. Die LEED-Muster der 1. und 2. Lage sind identisch, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wird, so dass das Pt(111)-Substrat auch von einem 2 ML dicken Film bedeckt gewesen sein könnte.

MnO(100)-artiges Oxid, das auf einem geschlossenen 2 ML dicken Film abgeschieden wurde, bildete nach dem Heizen im UHV bei  $T = 640 \text{ K}$  für 300 s Pyramiden mit dreieckiger Grundfläche. In Abb. 5.17a sind ein kleiner STM-Topografieausschnitt dieser Pyramiden und die Höhenverteilung dargestellt. Bezogen auf die 2. Lage erreichen die Pyramiden Höhen von bis zu 1,4 nm. Nachfolgende Heizvorgänge im UHV mit sukzessive gesteigerten Temperaturen führten zu einer Vergrößerung der Pyramiden. Abb. 5.17b gibt die Höhenverteilung der Pyramiden nach einem Heizvorgang im UHV bei  $T = 830 \text{ K}$  (30 s) wieder. Schon in den STM-Abbildungen in (a) und (b) (gleiche Abbildungsmaßstäbe) sind die Größenänderungen ersichtlich. Die scheinbare Höhe der größten Pyramiden betrug nach dem Heizen 3 nm.

Abb. 5.18 zeigt die Topografie der MnO-Pyramiden. Auf den Pyramiden sind keine



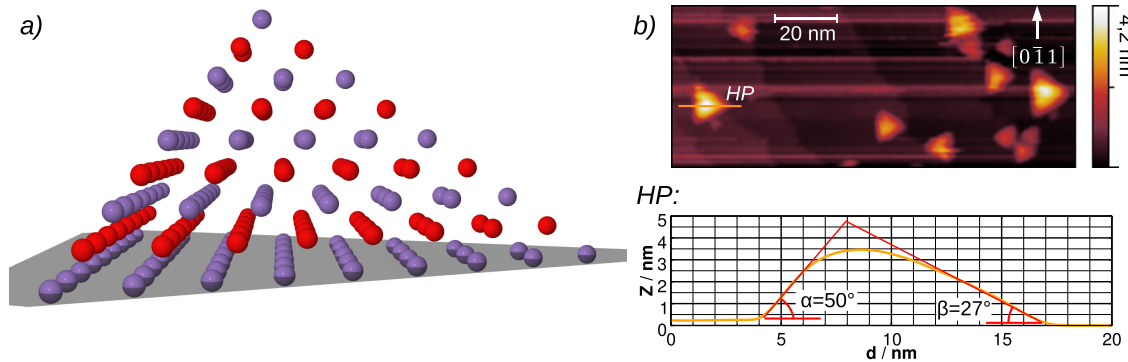
**Abbildung 5.18:** Pyramiden auf MnO-Film (2 ML) nach kurzzeitigem Heizen im UHV auf 830 K (a) und Abbildung der Tunnelspitze (b) mit horizontalem Höhenprofil der Spitzen-Abbildung (c), 1:1-Skalierungsverhältnis zwischen X-Y-Ebenen und Höhen Z, STM: 3 V, 0,1 nA, RT

Plateaus wie in Abb. 5.16 erkennbar, die Kanten der Pyramiden sind scharf abgebildet und laufen spitz zu.

Erwähnenswert ist, dass sich solche großen Oxidcluster mit dem STM so gut abbilden lassen. Grundsätzlich sind an dickeren Oxidschichten durch den hohen elektrischen Widerstand Aufladungseffekte zu erwarten, die zu Proben-Spitzen-Kollisionen führen könnten. Stabile Tunnelbedingungen sind dennoch möglich, da bei der Tunnelspannung von  $U_t=3$  V Elektronen aus der Spitze über das Leitungsband des Oxids abfließen und damit ein Tunnelstromfluss aufrecht erhalten werden kann (siehe Abschnitt 3.2.2 und 7.1).

Vielmehr besteht das Messproblem darin, während der STM-Messung eine scharfe Spitze zu erzeugen, denn anders als bei dünnen Filmen liefern nicht nur die vordersten Spitzenatome den größten Beitrag zum Tunnelstrom. Bei der Messung in Abb. 5.18 beeinflusste der vorderste 4 nm lange Spitzenabschnitt die STM-Abbildung. Da die verwendeten Spitzen nur einen Basisspitzenradius von  $R > 20$  nm besitzen, wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, muss eine hinreichend lange ( $> 3$  nm) und scharfe Mikrospitze herausgebildet werden, in diesem Fall wurde dies durch  $dI/dU(U)_I$ -Spektroskopie realisiert. Aus der Oberflächenmorphologie wurde die Spitze modelliert<sup>6</sup> und in Abb. 5.18b dargestellt (Klapetek et al. 2009a). In der Realität kann die Tunnelspitze durch einen spitzeren Öffnungswinkel charakterisiert

<sup>6</sup>Gwyddion-Software: Spitzenmodellationsalgorithmus („blinde Abschätzung“ und „partial run“), dokumentiert in Klapetek et al. (2009b).



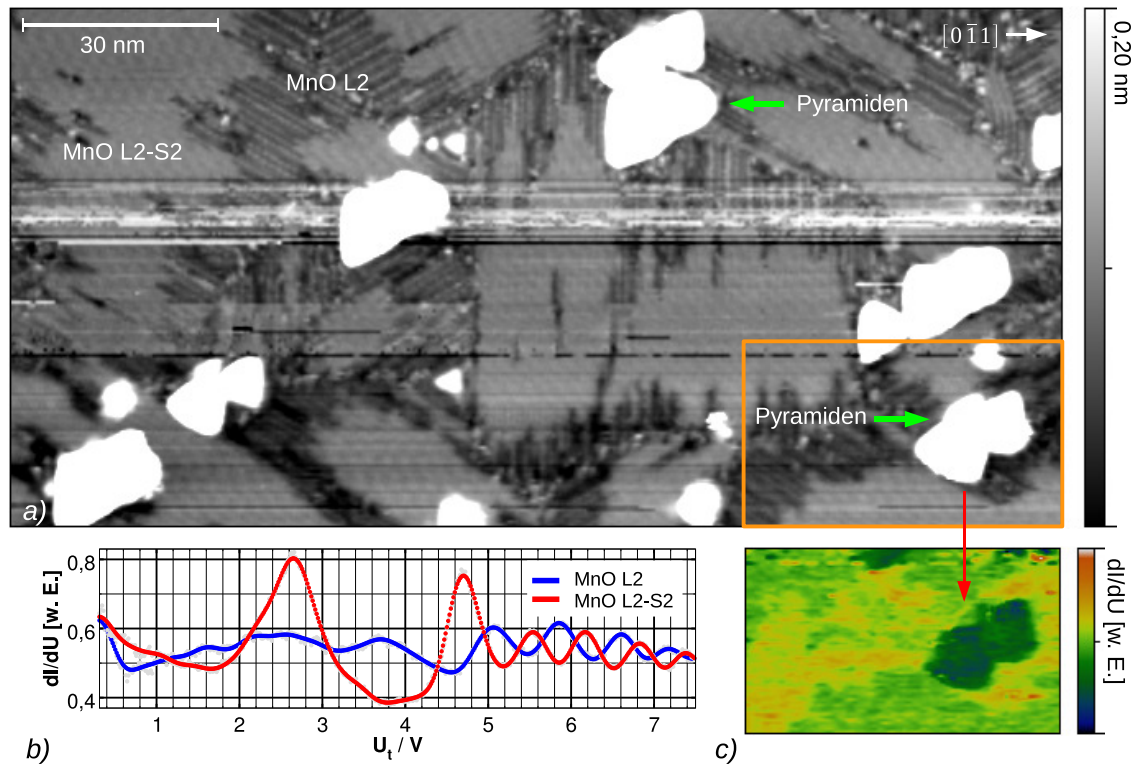
**Abbildung 5.19:** Pyramide als durchgeschnittener MnO-Kristall entlang der (111)-Ebene (Grundfläche) im Kugelmodell (a). 2D-STM-Abbildung mit Höhenprofil und linearer Approximation der Winkel zwischen Grundfläche und Pyramidenfläche ( $\alpha$ ) bzw. Pyramidenkante ( $\beta$ ), STM: -3 V, 0,1 nA

sein, da die Seitenflächen der Pyramiden im rechten Winkel zueinander stehen. Der Krümmungsradius der Tunnelspitze kann daher auf  $R < 2$  nm abgeschätzt werden. In Abb. 5.18b ist zu erkennen, dass der vordere Spitzenteil eine eher schneidenförmige Gestalt annimmt, die in Scan-Richtung zeigt. Diese wurde offenbar durch Proben-Spitzen-Wechselwirkungen geformt, die auch für die horizontalen Scan-Artefakte auf der 2. Lage in Abb. 5.18 verantwortlich sind.

Die Grundflächen der Pyramiden auf dem MnO(100)-artigen Film besitzen Seitenlängen von max. 20 nm und sind entlang der drei Hochsymmetrierichtungen des Pt(111)-Substrats orientiert. Vermutlich besitzen die Pyramiden MnO(111)-Grundflächen und MnO(100)-Seitenflächen, da MnO(100)-Flächen unpolar und thermodynamisch stabil sind (siehe auch Abschnitt 5.3). In Abb. 5.19a ist ein Kugelmodell einer solchen Pyramide dargestellt, die einem ungleichseitigen Tetraeder entspricht. Im Vergleich zur Seitenlänge ist die Höhe einer solchen idealen Pyramide relativ niedrig: Das Verhältnis einer Grundflächenkante zur Höhe beträgt  $1/\sqrt{6} = 0,41$ , und die Winkel zwischen der Pyramidengrundfläche und den Seitenflächen bzw. Kanten  $\alpha = 54,7^\circ$  bzw.  $\beta = 35,3^\circ$ .

Um die reale Struktur der Pyramiden abzuschätzen, wurden die STM-Messungen unter zwei Blickwinkeln ausgewertet. Die scheinbare Größe der Pyramidengrundfläche ist vom Radius der Tunnelspitze abhängig. Mit fortschreitender STM-Messung wurde die Spitze durch Probenkontakt stumpfer und die Pyramiden scheinbar größer. Die Steigung an der Pyramidenspitze nimmt deshalb ab, da die endlich scharfe Tunnelspitze an der Pyramidenspitze einer kleineren Probenfläche gegenübersteht, der Tunnelstrom abnimmt und wegen des konstanten Tunnelstroms damit auch der Proben-Spitzenabstand. Deshalb wurden die Steigungen im Höhenprofil (HP) in Abb. 5.19b am Pyramidenstumpf durch Geraden approximiert. Damit ergeben sich Werte von  $\alpha = 50^\circ$  bzw.  $\beta = 27^\circ$ , die mit den Winkeln des Modells in Abb. 5.19a in erster Näherung übereinstimmen.

Die Ausbildung von Pyramiden mit dreieckigen MnO(111)-Grundflächen und MnO(100)-Seitenflächen wurde bei 20-30 ML dicken Manganoxidfilmen auf Pd(100) nach dem Heizen



**Abbildung 5.20:** Filmtopografie des geheizten Films aus Abb. 5.18 (a),  $dI/dU(U)|_I$ -STS (b) und CITS (c) des orangenen Details in a), STM: 3 V, 0,08 nA, Linienartefakte durch Höhenausgleich geglättet, STS: 0,08 nA

im UHV bei Temperaturen von 930 K beobachtet (Allegretti et al. 2007). Dabei wurde ein Neigungswinkel der MnO(100)-Facetten zur MnO(111)-Grundfläche von  $53^\circ$  bestimmt. Bei der größeren Filmdicke im Vergleich zum Oxidfilm im vorliegenden Kapitel konnten die Messungen wegen der Aufladungseffekte nicht mehr mit dem STM durchgeführt werden, stattdessen wurde die Oberflächenmorphologie mit dem nc-AFM untersucht. Ähnliche Pyramiden wurden auch bei NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) beobachtet (Mocuta et al. 2000).

Nach dem Heizen bei  $T=780 \dots 830$  K lag auch die 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids verändert vor, wie dies Abb. 5.20 wiedergibt. Neben der bekannten MnO-Struktur der 2. Lage aus Abschnitt 5.1.2 „MnO L2“ existiert eine weitere, die mit „MnO L2-S2“ gekennzeichnet ist<sup>7</sup>. Mit Hilfe der  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie in Abb. 5.20b lässt sich der Film in den Bereichen MnO L2 eindeutig zur 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids zuordnen (vgl. Abb. 7.1). Das Spektrum der S2-Struktur (MnO L2-S2) mit dem auffälligen Maximum in der Zustandsdichte bei  $U_t=2,6$  V passt jedoch zu keinem der in Kapitel 7.1 aufgenommenen Spektren. In der CITS-Abbildung 5.20c sind die Pyramiden als homogene Inseln mit einem geringeren differentiellen Leitwert gegenüber dem Film zu erkennen. Elektronische Besonderheiten wie z. B. Inselrandeffekte treten nicht auf.

<sup>7</sup>Die scheinbare Überstruktur im STM-Bild wurde von einer mechanischen Schwingung verursacht.

Für eine Strukturanalyse mit Hilfe von atomar aufgelösten STM-Messungen sind möglichst glatte Filme notwendig, um die Proben-Spitzen-Wechselwirkungen durch dreidimensionale Inseln während der Messung zu minimieren. Deshalb wurde die Filmpräparation mit einer geringeren Oxidbedeckung wiederholt.

In Abbildung 5.21 ist die STM-Topografie eines Films abgebildet, der eine geschlossene 1. Lage mit großen Inseln aufweist, welche die 2. Lage bilden. Die Probe wurde ca. 20 s auf  $T=780$  K im UHV geheizt. Der Bildkontrast erstreckt sich ausschließlich auf die 2. Lage. Stellvertretend für die anderen Bereiche ist die Überstruktur der 1. Lage des roten Ausschnitts abgebildet (siehe Detail). Die bekannte  $(19\times 1)$ -Struktur blieb nach dem Heizen unverändert (vgl. Abb. 5.1); sie weist lediglich eine leicht erhöhte Punktdefektdichte auf.

Auf der 2. Lage dieses Films treten neben der „MnO L2-S2“-Struktur aus Abb. 5.20 zwei weitere Strukturen auf, die durch Heizen im UHV entstanden sind. In Abb. 5.21 sind diese als „L2-S1“ und „L2-S3“ gekennzeichnet.

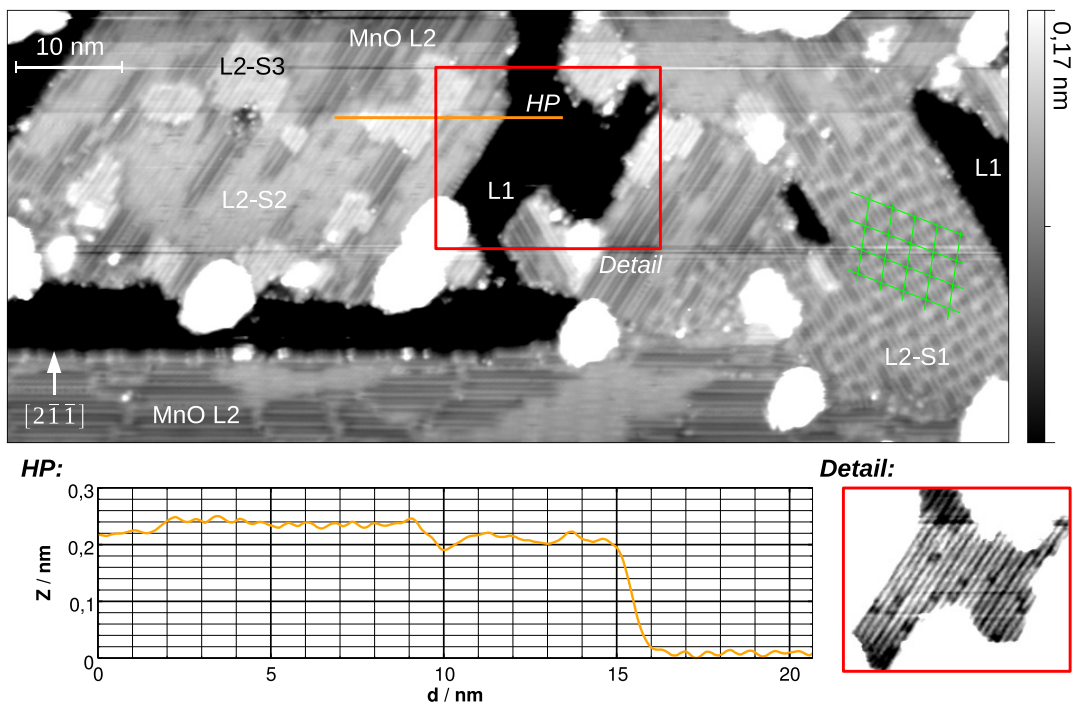
Die  $dI/dU(U)|_I$ - und  $I(U)|_z$ -Spektren der Strukturen L2-S1 und L2-S2 und der unveränderten Phasen der ersten beiden Lagen des MnO(100)-artigen Oxids sind in Abb. 5.22 dargestellt. Die „MnO L2-S2“-Struktur kann auf Grund des identischen  $dI/dU(U)|_I$ -Spektrums mit der aus Abb. 5.20 identifiziert werden. Während sich die Spektren der L2-S1-Phase nicht wesentlich von denen der unveränderten L2-Phase unterscheiden, zeigt die L2-S2-Phase ein geringere Austrittsarbeit von  $\Phi=(4,6\pm 0,1)$  eV im Vergleich zum unveränderten L2  $\Phi=(5,0\pm 0,1)$  eV und einen ausgeprägten elektronischen Zustand bei  $E=(2,5\pm 0,1)$  eV oberhalb des Fermi-Niveaus.

Außerdem zeigt die S2-Phase metallische Eigenschaften, wie in Abb. 5.22b zu erkennen ist, die zunächst den Verdacht auf eine thermische Reduktion des Manganoxids lenkt. Dagegen sprechen jedoch die Messungen von S. Sachert, bei denen eine signifikante Sauerstoffdesorption einer 1,8 ML dicken Schicht erst bei Temperaturen  $> 1100$  K festgestellt wurde (Sachert 2008, 59). Bei der L2-S2-Phase handelt es sich nicht um eine Minoritätsstruktur, daher sollte eine Sauerstoffdesorption, falls diese stattfinden sollte, nachweisbar sein. Hingegen konnten irreversible strukturelle Änderungen mittels LEED an MnO(100)-Einkristalloberflächen durch Heizen im UHV bei Temperaturen von  $T=800$  K und  $1000$  K beobachtet werden, ohne dass Änderungen des Mangan-Sauerstoff-Verhältnisses mittels XPS und AES nachgewiesen werden konnten (Langell und Cameron 1987). Vermutlich ist daher die strukturelle Umordnung der 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids bei hohen Temperaturen nicht mit einer Änderung des Sauerstoff-Mangan-Verhältnisses verbunden.

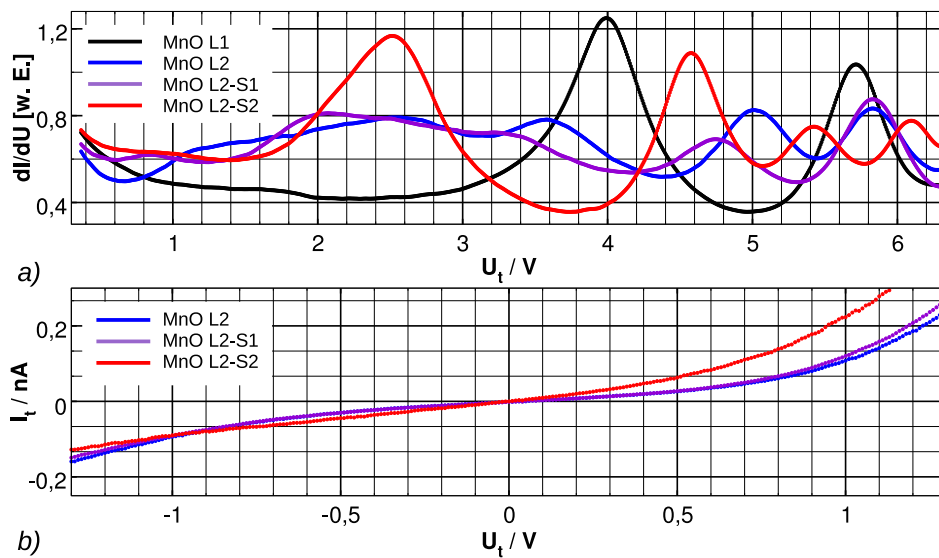
Dem Höhenprofil und dem Bildkontrast aus Abb. 5.21 ist zu entnehmen, dass sich die scheinbare Höhe bei einer Tunnelspannung von  $U_t=-1$  V zwischen den L2-S1 und L2-S2-Phasen nicht unterscheidet, jedoch die L2-S3 um 20 pm höher erscheint. Für den Höhenkontrast könnte jedoch ein großer elektronischer Beitrag mitverantwortlich sein.

Am Ende dieses Abschnitts werden einige strukturelle Eigenschaften der drei Phasen auf der 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids erläutert, die durch Heizen im UHV gebildet wurden. Sowohl die L2-S1 als auch die L2-S2-Struktur sind durch eine langreichweitige Ordnung gekennzeichnet. In Abb. 5.21 verdeutlicht das grüne Gitter die schiefwinklige Überstruktur der L2-S1-Domäne mit einer Periode von 2,3 nm.

Die atomaren Strukturen der drei Phasen werden durch die STM-Messungen in Abb. 5.23 beleuchtet. Abb. 5.23a zeigt die Überstruktur der drei verschiedenen Phasen (L2-S1 bis L2-S3), die im grünen Ausschnitt („Detail“) in atomarer Auflösung dargestellt werden. Die



**Abbildung 5.21:** STM-Topografie eines kurzzeitig auf  $T=780\text{ K}$  geheizten  $\text{MnO}(100)$ -artigen Films: Inseln (L2) auf geschlossener 1. Lage, weiß: dreidimensionale Objekte, STM:  $-1,5\text{ V}$ ,  $0,15\text{ nA}$



**Abbildung 5.22:**  $dI/dU(U)|_I$ - (a) und  $I(U)|_z$ -Spektroskopie (b) der Strukturen S1 und S2 im Vergleich zum ungeheizten  $\text{MnO}(100)$ -artigen Film auf der 1. (MnO L1) und 2. Lage (MnO L2), STS:  $dI/dU(U)|_I$ :  $0,15\text{ nA}$ ,  $I(U)|_z$ :  $-1\text{ V}$ ,  $0,2\text{ nA}$  (stab.)

Fourieranalysen der Strukturen L2-S1 und L2-S2 sind in Abb. 5.23b abgebildet, wobei die Radien der inversen Pt(111)-Atomabstände als Orientierung dienen.

MnO L2-S1 ist eine nicht rotierte Struktur, die in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats einen Atomabstand von 0,278 nm (Pt(111)-Atomabstand, roter Kreisradius) und einen um 17 % gestreckten Abstand von 0,326 nm (R1) aufweist. Die atomaren Reihen sind durch eine regelmäßige Wölbung mit einer Periode von 6-7 Atomen entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Substratrichtung gekennzeichnet. Die gewölbten atomaren Reihen sind gegenüber den dunklen Bereichen um 17 % relaxiert. In  $[11\bar{2}]$ -Richtung beträgt der Atomabstand 0,28 nm und ist mit dem der MnO-L2-Struktur vergleichbar.

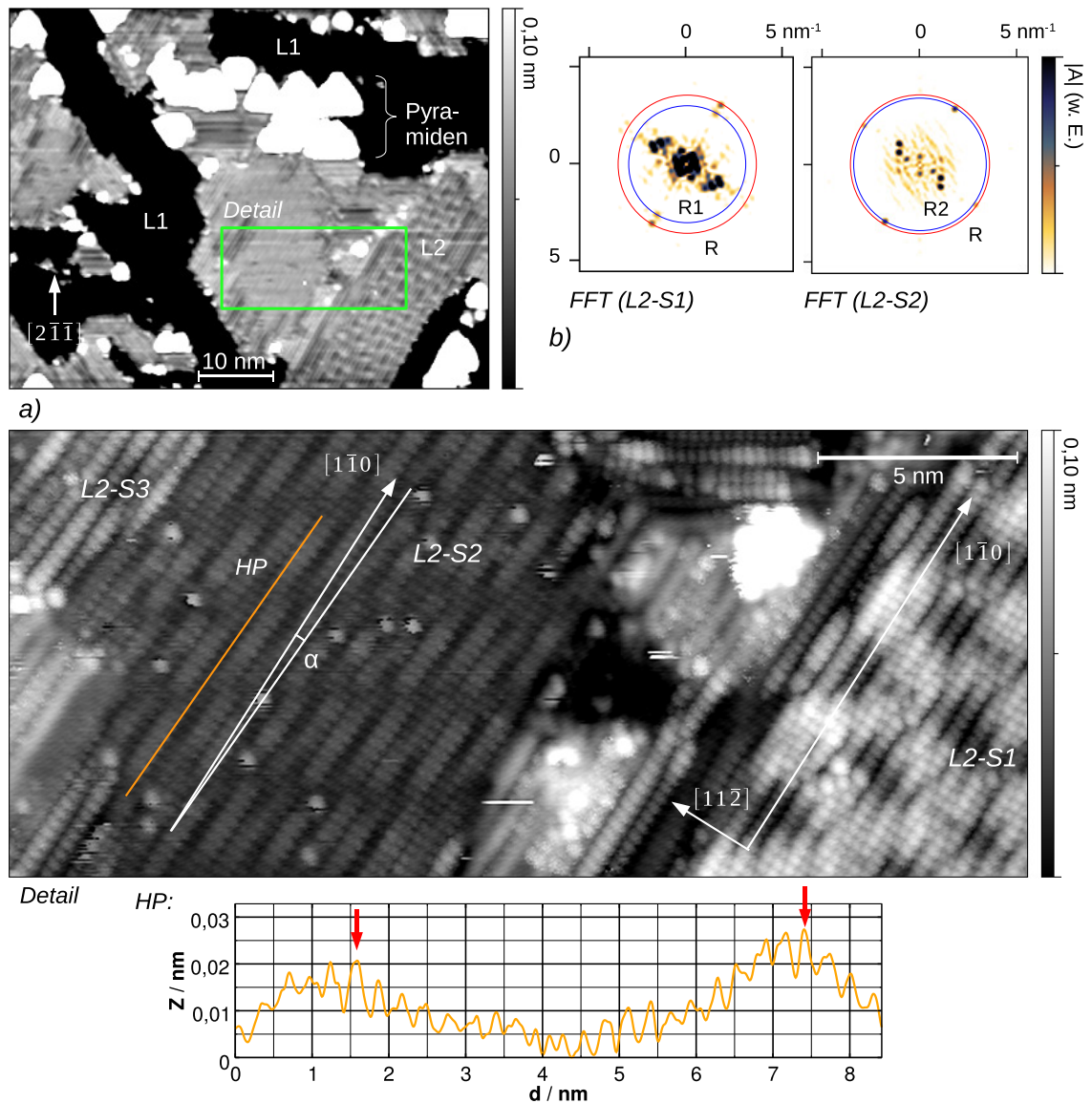
Andere Eigenschaften zeigt hingegen die Struktur L2-S2: Sie ist um einen kleinen Winkel von  $\alpha = 3 \dots 4^\circ$  gegen die Hochsymmetrierichtung des Substrats rotiert. Die gewölbten Atomdoppelreihen sind um 5 % (0,291 nm) gegenüber dem Pt(111)-Atomabstand vergrößert, was aus der Raumfrequenz auf R2 in Abb. 5.23b abzuleiten ist. In  $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt die Periode rund 20 Atompositionen, wie auch im Höhenprofil (HP) zu erkennen ist. Die Ursachen für die Wölbung sind offenbar topografischer und nicht elektronischer Natur. Die Moiré-Gleichung 5.6 gilt zwar nicht für rotierte Strukturen, es ist jedoch bei dem Unterschied in den Atomabständen mit einer Höhenmodulation zu rechnen.

Im linken oberen Bildausschnitt sind einige Atomreihen der L2-S3-Struktur zu erkennen, die jedoch nicht für eine Strukturanalyse ausreichen. Es ist auch unter diesen Tunnelparametern zu erkennen (vgl. Abb. 5.21), dass die Struktur eine größere scheinbare Höhe zeigt als L2-S2.

In diesem Abschnitt sind Änderungen in der Morphologie und Struktur der MnO(100)-artigen Filme beschrieben worden, die nach dem Heizen im UHV bei Temperaturen unterhalb der Sauerstoffdesorptionstemperatur von  $T \geq 1100$  K beobachtet wurden (Sachert 2008, 53ff). Die 1. Lage ist temperaturstabil bis  $T=830$  K. Auf der 2. Lage traten strukturelle Änderungen bei Temperaturen von 780 K ein, wobei drei weitere geordnete Strukturen identifiziert werden konnten, die sich von der des MnO(100)-artigen Oxids aus Abschnitt 5.1.2 unterscheiden. Zwei der Strukturen (S1 und S2) sind durch Wölbungen der atomaren Reihen in  $z$ -Richtung gekennzeichnet, mit der die Verspannung im Oxidfilm ausgeglichen wird. Die S1-Struktur ist gegenüber den  $\langle 110 \rangle$ -Substrat-Hochsymmetrierichtungen nicht rotiert und weist sowohl an den Pt(111)-Atomabstand von 0,277 nm angepasste als auch um 17 % relaxierte Atomreihen auf. Im Gegensatz dazu ist die S2-Struktur um  $\alpha = 3 \dots 4^\circ$  gegenüber den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen rotiert und gleichmäßig um 5 % im Vergleich zum Pt(111)-Abstand relaxiert. Das  $dI/dU(U)|_I$ -Spektrum der S2-Struktur ist durch ein Maximum in der differentiellen Leitfähigkeit bei  $U_t=2,5$  V charakterisiert und hebt sich damit deutlich von den elektronischen Eigenschaften der MnO L2-Struktur ab. Der Unterschied zum  $dI/dU(U)|_I$ -Spektrum der 3. Lage ist jedoch gering (siehe Abb. 7.1).  $I(U)|_z$ -Messungen an der S2-Struktur ergaben einen größeren Leitwert im Vergleich zur 2 Lagen dicken MnO(100)-artigen Filmstruktur aus Abschnitt 5.1.2.

Auf der 2. Lage des MnO(100)-artigen Oxids sind nach dem Heizen im UHV auf  $T=830$  K Pyramiden mit dreieckiger Grundfläche und einer Höhe von max. 3 nm beobachtet worden, die nach dem Verhältnis von Höhe zu Grundfläche auf Volumen-MnO-Pyramiden mit MnO(100)-Seiten und MnO(111)-Grundflächen schließen lassen.

Solche dreiseitigen Pyramiden mit MnO(111)-Grundflächenorientierung wurden nach dem Heizen eines 20-30 ML dicken MnO(100)-Films auf Pd(100) bei Temperaturen von



**Abbildung 5.23:** Atomare Strukturen (L2-S1 bis L2-S3) des auf 780 K geheizten MnO(100)-artigen Films in der 2. Lage, Übersichtsbild (a) mit Detail (grün gekennzeichnete Position) und Höhenprofil (HP), FFT (b) der L2-S1 und L2-S2-Bereiche aus Detail mit R-Radius (rot) des inversen Pt(111)-Atomabstands  $1/(a_{Pt}/\sqrt{2})$ , R1 und R2: siehe Text, STM: -2 V, 0,2 nA, Detail: -0,15 V, 0,2 nA



$T \geq 878$  K im UHV beobachtet (Allegretti et al. 2007). Allegretti et al. argumentieren, dass die treibende Kraft der Umstrukturierung darin zu finden ist, dass die hexagonale MnO(111)-Struktur in die Reihen der quadratischen Pd(100)-Oberfläche einrasten kann, weil der Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen MnO und Pd eine Anpassung entlang der Reihen (1%-Fehlanpassung) erlaubt (Allegretti et al. 2007, Fig. 3). Eine solche Bedingung gilt nicht für die MnO-Pyramiden auf dem Pt(111)-Substrat: Die Gitterfehlanpassung beträgt in den drei Vorzugsrichtungen 13,3%. Vermutlich ist die treibende Kraft der Umstrukturierung im Energiegewinn der MnO(100)-Facettenbildung zu suchen.

Die geschlossene 3. Lage ist bis  $T=830$  K temperaturstabil. Material auf der 3. Lage bildete nach dem Heizen auf  $T=830$  K im UHV Inseln, deren Plateaus scheinbare Höhen von bis zu 2,5 nm erreichten.

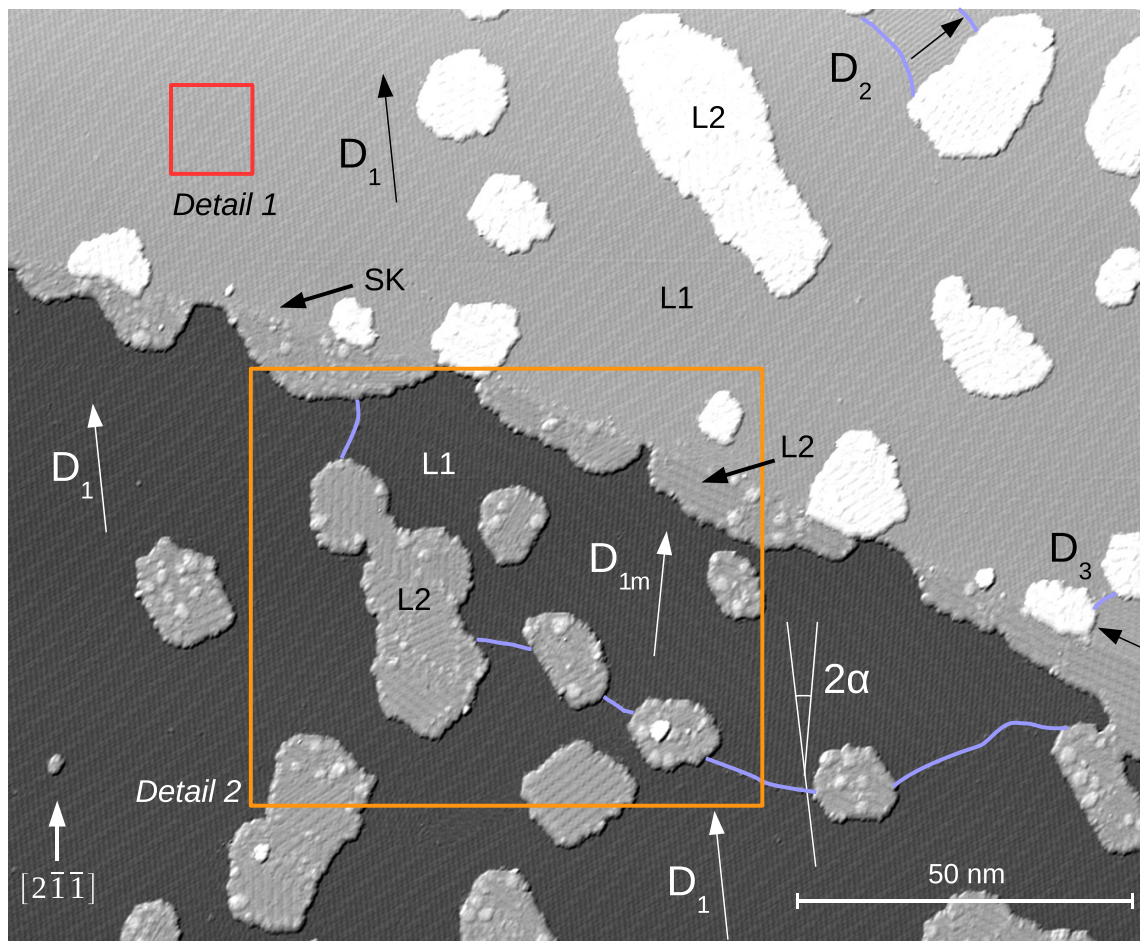
Bei den Heizexperimenten bis  $T=830$  K blieb die typische Terrassenstruktur des Pt(111) erhalten; es wurden keine Pinning-Zentren beobachtet, so dass eine Legierungsbildung ausgeschlossen werden kann. Letzteres stimmt mit den Ergebnissen von S. Sachert überein (Sachert 2008, 59).

## 5.2 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### 5.2.1 Struktur der Monolage

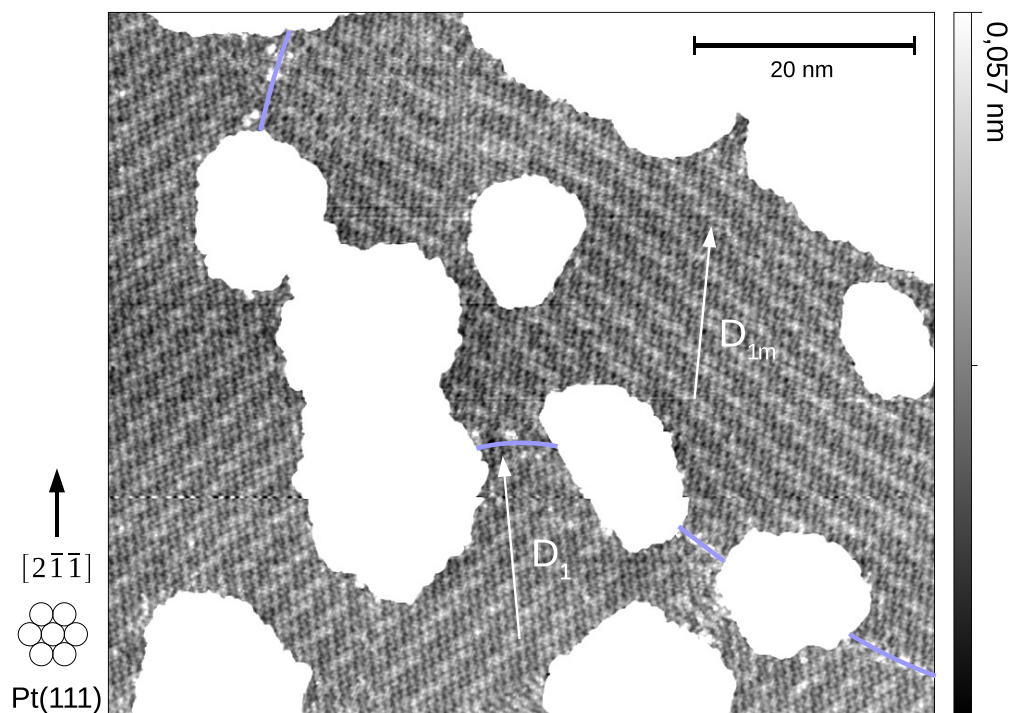
Die erste Lage eines höheren Manganoxids, mit einem Mangan-Sauerstoff-Verhältnis von ungefähr 3:4 (Sachert 2008), lässt sich direkt durch Aufdampfen von metallischem Mangan mit einer Mangan-Depositionsrate von ca. 1 ML/h in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2}=10^{-6}$  mbar präparieren. Alternativ kann diese Schicht auch indirekt durch Heizen der MnO(100)-Monolage in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt werden, wie in Abschnitt 6.4 beschrieben.

Abbildung 5.24 zeigt die STM-Messung eines Films, der durch Heizen eines MnO-Films auf  $T=650$  K für 3 min unter einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2}=10^{-5}$  mbar erhalten wurde.



**Abbildung 5.24:** Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Film : geschlossene 1. Lage, dekoriert mit Inseln (L2), Bild leicht differenziert, SK: Pt(111)-Stufenkante, STM: -1 V, 0,1 nA

In Abb. 5.24 ist die geschlossene erste Lage des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films zu sehen, auf der sich

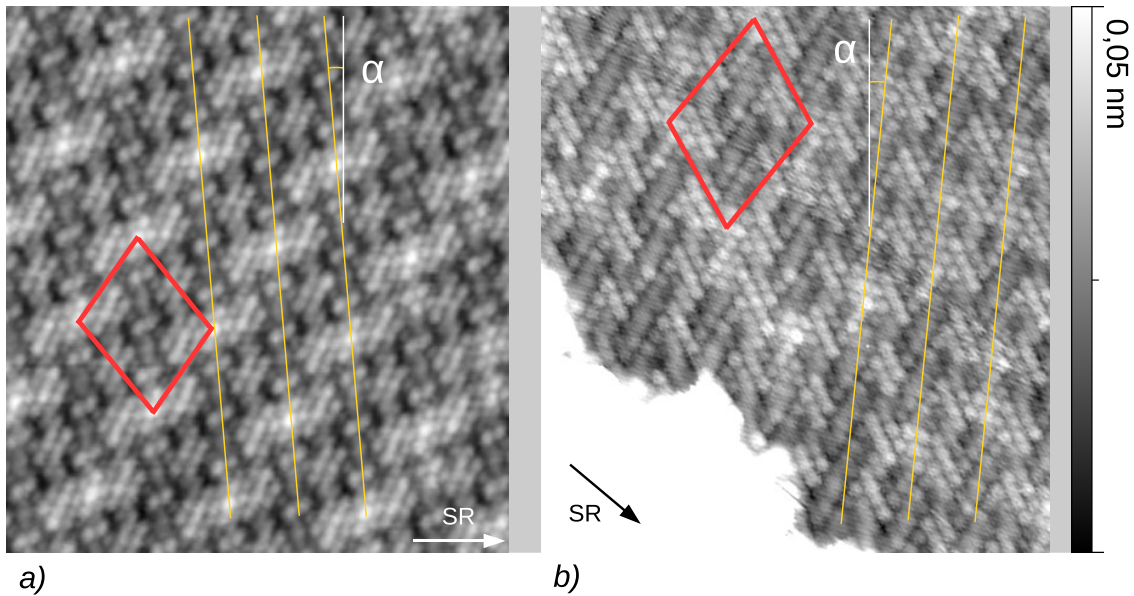


**Abbildung 5.25:** Orientierung der Überstruktur der Domäne  $D_1$  und  $D_{1m}$ , Detail 1 aus Abb. 5.24, STM: -1 V, 0,15 nA

einige Inseln (L2) gebildet haben. Quer durch das Bild verläuft eine Pt(111)-Stufenkante (SK), an der Material die 2. Lage der tiefer liegenden Terrasse bildet. Der Film ist durch eine wohlgeordnete, nahezu defektfreie Oberfläche und, wie der MnO(100)-Film, durch sehr große Domänen ( $> (100 \times 100) \text{ nm}^2$ ) charakterisiert. Der Höhenunterschied zwischen der 1. und 2. Lage beträgt 0,18...0,22 nm (Streuung ist durch große Korrugation vor allem der 2. Lage bedingt).

Das Bild wurde leicht differenziert, damit die Überstruktur auf beiden Terrassen zu sehen ist. Anhand dieser lässt sich die Domänenorientierung (markiert durch Pfeile) gegenüber der Substratrichtung erkennen. Domänengrenzen sind blau markiert. Zwischen den Domänen  $D_{1m}$  und  $D_1$  tritt ein Winkel von  $2\alpha=12^\circ$  auf, der in der Abbildung eingezeichnet ist.  $D_1$  ist gegenüber der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung des Platin-Substrats um  $\alpha=6^\circ (\pm 0,25^\circ)$  rotiert<sup>8</sup>. Zwischen den Domänen  $D_1$  bis  $D_3$  treten, durch die Pt(111)-Oberflächensymmetrie verursacht, Winkel von  $120^\circ$  auf.  $D_{1m}$  ist eine Domäne, deren Überstruktur nicht durch Rotation mit einer der anderen Domänen in Deckung zu bringen ist, sondern sich aus der Spiegelung der Domäne  $D_1$  an der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Achse ergibt, wie in Abb. 5.25 zu sehen ist. Abbildung 5.25 zeigt den Ausschnitt „Detail 2“ aus Abb. 5.24 höher aufgelöst. Die Messung in Abbildung 5.25

<sup>8</sup>Der Winkel wurde in den STM-Daten zwischen  $D_1$  und  $D_{1m}$  gemessen. Der Fehler ist sehr klein, da wegen des kleinen Winkels von  $2\alpha=12^\circ$  die Drift des STM keinen entscheidenden Einfluss auf den abgebildeten Winkel hat und zum anderen auf Grund der perfekten Ordnung des Films die Struktur sehr scharf zu erkennen ist.



**Abbildung 5.26:** Atomare Struktur einer  $D_1$ - (a) und  $D_{1m}$ -Domäne (b) entlang äquivalenter  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtungen (weiße Linie) bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen und Scan-Richtungen (SR), (a) Detail 1 aus Abb. 5.24 ( $11,9 \times 12,9 \text{ nm}^2$ , STM:  $-1 \text{ V}$ ,  $0,3 \text{ nA}$ ), (b) andere Präparation ( $10,5 \times 11,3 \text{ nm}^2$ , STM:  $-0,05 \text{ V}$ ,  $0,05 \text{ nA}$ )

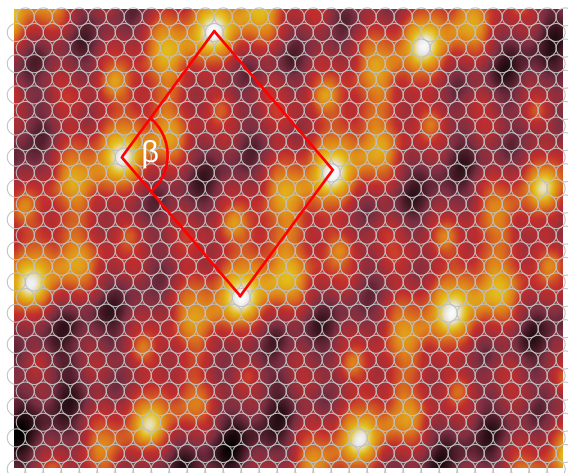
sind Rohdaten<sup>9</sup>, deren Bildkontrast auf die erste Lage gesetzt wurde und die ansonsten lediglich entzerrt wurden, wie in Anhang A beschrieben.

Spiegeldomänen, deren Orientierungen gegenüber  $D_{1,2,3}$ -Domänen um  $12^\circ$  rotiert sind, wurden ausschließlich mit einer an den Pt(111)-Hochsymmetrieachsen gespiegelten Überstrukturorientierung beobachtet, wie das bei  $D_{1m}$  in Abb. 5.24 und 5.25 der Fall ist. Das ist ein Indiz dafür, dass die Überstruktur innerhalb der Einheitszelle deutlich durch eine Wechselwirkung zwischen Film und Substrat bestimmt wird und nur zum Teil eine intrinsische Eigenschaft des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist. Zumindest die oberste Atomlage der Pt(111)-Oberfläche kann in die Symmetriegruppe  $p3m1$  eingeordnet werden, wenn der Einfluss der unteren Atomlagen auf die Struktur zu vernachlässigen ist (siehe dazu Abb. 2.1), und ist daher spiegelsymmetrisch.

Auf dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film werden insgesamt sechs Domänenorientierungen (dreizählige Rotationssymmetrie mit einer Spiegelachse) beobachtet, wovon vier in Abb. 5.24 zu sehen sind.

Der im Übersichtsbild 5.24 rot gekennzeichnete Ausschnitt „Detail 1“ der  $D_1$ -Domäne ist in Abb. 5.26a atomar aufgelöst dargestellt. Die schiefwinklige Einheitszelle ist rot eingezeichnet; die gelben Hilfslinien markieren die Orientierung der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Überstruktur, während die weiße Linie die  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtung wiedergibt. In Abb. 5.25b ist eine Spiegeldomäne unter anderen Tunnelbedingungen als in 5.25a abgebildet.

<sup>9</sup>Eine Mikrospitzenänderung wurde durch Ausgleich zweier Topografie-Ebenen geglättet.



**Abbildung 5.27:** Autokorrelationsanalyse eines Ausschnitts aus der STM-Messung der Abb. 5.26 mit Pt(111)-Substrat (graue Kreise). Die relative Verschiebung des Pt(111)-Gitters zur  $Mn_3O_4$ -Struktur wurde hier willkürlich gewählt.

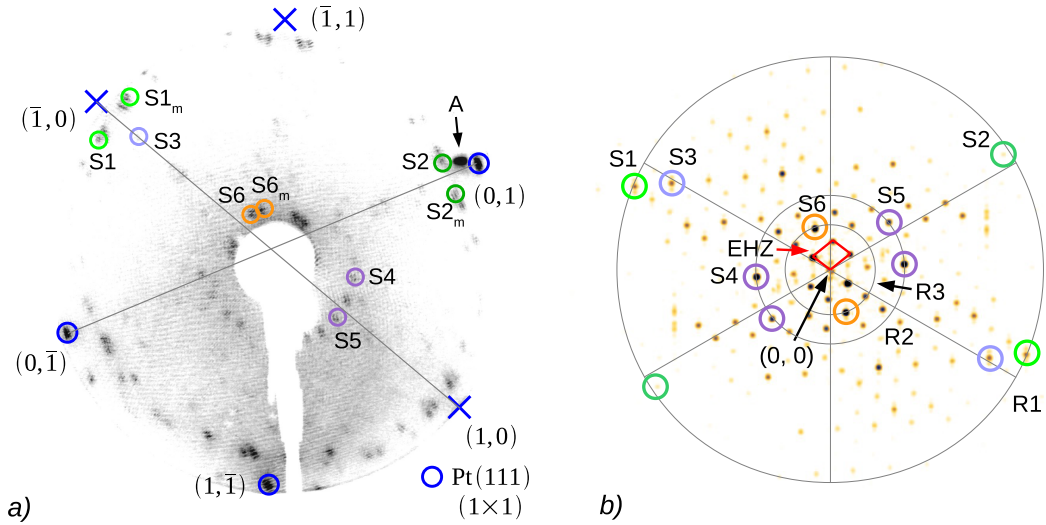
Zur Bestimmung von langreichweitigen Periodizitäten, insbesondere bei komplizierteren Strukturen, eignen sich statistische Verfahren. Neben der Fourieranalyse kann z. B. auch die Autokorrelationsanalyse verwendet werden. Die Autokorrelationsfunktion beschreibt die Selbstähnlichkeit eines Signals bzw. einer Bildmatrix und lässt sich damit zur präzisen Bestimmung der Einheitszelle nutzen. Abbildung 5.27 zeigt einen Ausschnitt aus der Autokorrelationsanalyse der atomar aufgelösten Messungen aus Abb. 5.26a. Die hellen Intensitäten geben die Periodizität der atomaren Struktur wieder. Über die Autokorrelationsamplitude wurde das Pt(111)-Gitter im gleichen Maßstab eingezeichnet. Dadurch kann die Einheitszelle ermittelt werden, die sich durch die Matrix (Basiswinkel  $120^\circ$ )

$$\begin{pmatrix} 9 & 8 \\ -2 & 9 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

beschreiben lässt. Die Größe der schiefwinkligen Einheitszelle mit dem Winkel  $\beta = (104 \pm 1)^\circ$  beträgt  $2,40 \text{ nm} \cdot 2,84 \text{ nm} \cdot \sin(\beta) = (6,6 \pm 0,1) \text{ nm}^2$ .

Abbildung 5.28a zeigt das LEED-Muster der Struktur einer  $Mn_3O_4$ -Monolage. Die starken Verzerrungen des LEED-Musters werden im wesentlichen durch magnetische Streufelder verursacht. Die Probe ist leicht verkippt, damit neben den Pt(111)-Reflexen auch diejenigen in der Nähe des (0,0)-Reflexes auf dem LEED-Schirm dargestellt werden können. In Abb. 5.28a wurden zwei graue Hilfslinien zwischen  $(\bar{1}, 0)$  und  $(1, 0)$  sowie zwischen  $(0, \bar{1})$  und  $(0, 1)$  eingezeichnet.

Im Folgenden werden sechs der intensivitätsstärksten LEED-Reflexe betrachtet. In der Nähe der Pt(111)( $1 \times 1$ ) treten helle Reflexe (S1 und S2) auf.  $S1_m$  und  $S2_m$  sind die Reflexe der spiegelsymmetrisch auftretenden Domänen. Ein etwas schwächerer befindet sich auf der grauen Verbindungslinie an der Position S3. Um den (0,0)-Reflex sind kreisförmig 24 Reflexe angeordnet; zwei von ihnen sind mit S4 und S5 gekennzeichnet und schließlich, zur



**Abbildung 5.28:** a): LEED 50 eV, Probe leicht geneigt, Pt(111)(1×1)-Reflexe teilweise außerhalb des LEED-Schirms (Kreuze), A-Artefakt, b): FFT der STM-Messung aus Abb. 5.26,  $R1=3,601 \text{ nm}^{-1}$ ,  $R2=1,253 \text{ nm}^{-1}$ ,  $R3=0,758 \text{ nm}^{-1}$

Hälfte von der Elektronenkanone verdeckt, auf einem kleinen Kreis 12 sehr helle Reflexe.

Die Strukturanalyse mittels LEED wird dadurch erschwert, dass sich im LEED-Muster die Einflüsse aller sechs Domänen überlagern. Wesentlich mehr Informationen über die Struktur einer Domäne erhält man aus der FFT-Analyse der atomar aufgelösten STM-Daten, wie sie in Abb. 5.28b gezeigt ist. Im Frequenzraum bilden die Periodizitäten des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films eine zum Ortsraum vergleichsweise einfache schiefwinklige Struktur. Die Einheitszelle ist als rotes Parallelogramm (EHZ) gekennzeichnet. In dieser Darstellung sind auch wie in Abb. 5.28a Hilfslinien in den Richtungen der Substratperiodizitäten eingezeichnet. Anhand der Beträge und der Richtungen der Periodizitäten sind die meisten intensitätsstarken Beugungsreflexe des LEED-Musters wiederzuerkennen. Auf dem Radius R1 befinden sich die S1- und S2-Periodizitäten ebenso auf der Hilfslinie S3, deren Intensität im LEED-Muster deutlich schwächer ist. Sehr deutlich sind auf dem Radius R2 die Periodizitäten S4 und S5 zu finden, die im LEED-Muster 24 konzentrisch angeordnete Reflexe bilden. Auch die 12 in Doppelpaaren auftretenden S6-Reflexe, die zur Hälfte von der Elektronenkanone verdeckt sind, sind in der FFT-Analyse als starke FFT-Amplituden wiederzufinden.

Die Einheitszelle bildet im LEED-Muster keine Reflexe. Auf dem Radius um den (0,0)-Punkt treten bis S6 keine weiteren Reflexe auf, wie LEED-Messungen zeigten, bei denen die 0. Beugungsordnung durch Verkipfung der Probe sichtbar wurde (hier nicht abgebildet).

Im direkten Vergleich zwischen LEED und der Fourieranalyse der STM-Daten ist festzustellen, dass viele Reflexe, einschließlich derjenigen der Einheitszelle, ausgelöscht werden. Daher ist eine eindeutige Strukturanalyse des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films ausschließlich durch LEED mittels kinematischer Streutheorie nicht möglich. Ein weiteres Hindernis ist die Überlagerung der sechs Domänenrichtungen im LEED-Muster. Stattdessen stützen LEED-Bilder

die STM-Messungen, insbesondere dadurch, dass in der Fourieranalyse eindeutige Entsprechungen der intensitätsstarken LEED-Reflexe der  $Mn_3O_4$ -Struktur wiederzufinden sind.

Die Struktur des  $Mn_3O_4$ -Films in der 1. Lage auf dem Pt(111)-Substrat tritt in sechs Domänen auf (drei Rotations- und je eine Spiegeldomäne). Gegenüber den drei äquivalenten  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtungen weist die Überstruktur einen Winkel von  $6^\circ$  auf. Die  $Mn_3O_4$ -Filmstruktur in der 1. Lage wird offenbar durch die starke Substrat-Film-Wechselwirkung maßgeblich bestimmt, was sich besonders durch die Existenz der Spiegeldomänen verdeutlicht. Der Film wächst in sehr großen und gut geordneten Domänen mit Flächen von einigen  $(100 \times 100) \text{ nm}^2$ . Die  $Mn_3O_4$ -Struktur ist kommensurabel und lässt sich durch eine  $(6,6 \pm 0,1) \text{ nm}^2$  große schiefwinklige Einheitszelle mit der Matrix (5.5) beschreiben. Für die Komensurabilität sprechen die definierten Orientierungen der Einheitszelle zum Substrat in den sechs Richtungen, die scharfen LEED-Reflexe und die im STM beobachtete langreichweitige Ordnung, ohne dass eine Höhenmodulation entlang der Einheitszellen beobachtet wird. Die Filmhöhe, hier nicht gezeigt, beträgt  $(0,20 \pm 0,02) \text{ nm}$  bei  $U_t = -1 \text{ V}$ <sup>10</sup>.

Obwohl die Struktur innerhalb der Einheitszelle im Ortsraum sehr komplex zu sein scheint, vereinfacht sie sich bei der Betrachtung im Frequenzraum auf eine schiefwinklige rechteckige Struktur. Im Frequenzraum wird die Struktur im wesentlichen durch ein periodisches Gitter mit der Basis der Einheitszelle beschrieben, bei dem die Fourier-Amplituden der Gitterpunkte unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

Während strukturelle Informationen und die ermittelte Stöchiometrie bei dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Oxid für eine  $MnO(100)$ -artige Struktur sprechen, ist eine adäquate Aussage zum  $Mn_3O_4$ -Film hier nicht möglich. Weitere Erkenntnisse liefert die Strukturanalyse der dickeren Schichten, die im Folgenden vorgestellt werden.

---

<sup>10</sup>Es wurde kein signifikanter spannungsabhängiger Höhenkontrast im Spannungsbereich  $U_t = -3 \dots -1 \text{ V}$  beobachtet.

### 5.2.2 Bedeckungen oberhalb der ersten Monolage

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich die Struktur des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in höheren Lagen fortsetzt. Grundsätzlich stellt sich die Frage, wie sich bei der Untersuchung von höheren Lagen der Film bei abnehmendem Substrateinfluss verhält, d. h. ob Relaxationen beobachtet werden können. Weiterhin soll untersucht werden, ob der Film in höheren Lagen mit einer Volumenstruktur vergleichbar ist. Die chemische Identifikation des Films über die Topografie der STM-Messung ist nicht trivial. Einerseits treten Verzerrung und Höhenmodulationen der Struktur durch die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat auf, andererseits kann erst mit Hilfe von theoretischen Rechnungen bestimmt werden, welche der beiden Atomspezies in den STM-Abbildungen erkennbar ist. In diesem Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften des 2 ML dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Films präsentiert, Abschnitt 7.1 stellt die elektronischen Eigenschaften vor.

Die Filme wurden entweder durch Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre (Messungen in Abb. 5.29 und 5.30) oder durch Aufdampfen unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck hergestellt (Abb. 5.31), wie in Abschnitt 6.4 beschrieben wird.

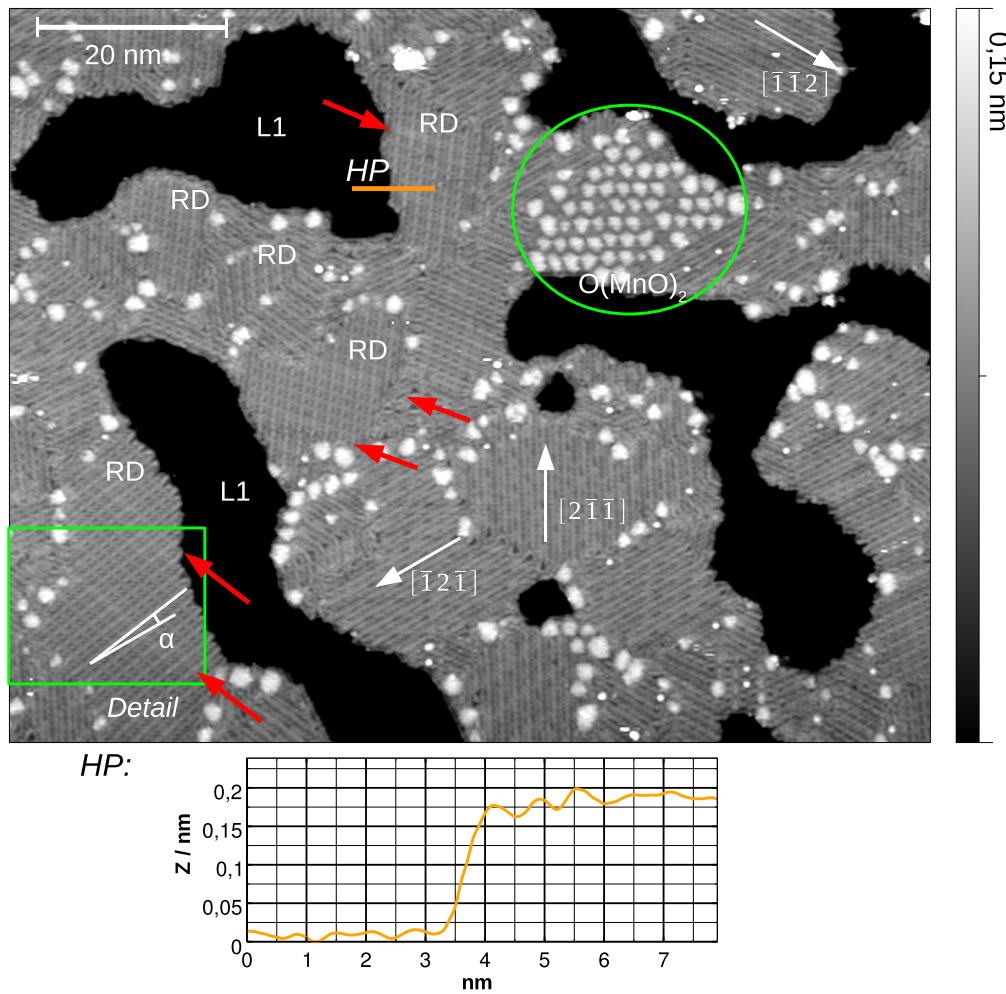
Abbildung 5.29 stellt die Überstruktur des zweilagigen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Oxids dar. Der Bildkontrast wurde so gewählt, dass ausschließlich die 2. Lage sichtbar ist; daher ist die Struktur der 1. Lage (L1) nicht zu erkennen (schwarz). Kleine graue Inseln, grün umrandet, mit hexagonaler Struktur (vgl. Abb. 5.30) entsprechen dem  $\text{O}(\text{MnO})_2$ , das in Abschnitt 5.3.2 beschrieben wird. Aus dem Höhenprofil (HP) in Abb. 5.29 ist eine Stufenhöhe von 0,17 nm zwischen der 1. und 2. Lage bei  $U_t = -1$  V abzulesen.

Neben den um den Winkel  $\alpha$  gegenüber den  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtungen rotierten Überstrukturen (RD) existieren solche, die exakt in den  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet sind (Bildmitte in Abb. 5.29) und nicht in der 1. Lage beobachtet worden sind. Erste sind durch eine schiefwinklige Rechteckstruktur gekennzeichnet, die in regelmäßigen Abständen Versetzungen zeigt. Diese Versetzungen sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Der zweite Strukturtyp, welcher entlang  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet ist, zeigt hingegen keine langreichweitigen Versetzungen, dafür jedoch eine Moiré-Struktur, die besser in Abb. 5.31 oder Abb. 6.3 (Kapitel 6.2) zu erkennen ist. Insgesamt existieren in der 2. Lage sechs Domänen mit rotierter Überstruktur und drei mit einer nicht rotierten. Höher oxidierte Bereiche (grün markiert), die dem  $\text{O}(\text{MnO})_2$  zuzuordnen sind, treten vermehrt an den Domänengrenzen auf (Bildmitte von Abb. 5.29).

Abbildung 5.30 stellt eine rotierte Domäne an der in Abb. 5.29 markierten Position („Detail“) in atomarer Auflösung dar. Die Teilbilder (a) und (b) zeigen die Topografie aus zwei aufeinanderfolgenden STM-Messungen. An den weißen Hilfslinien in Abbildung 5.30b ist erkennbar, dass die Überstruktur um  $\alpha = 6^\circ$  gegenüber der  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ -Substratrichtung rotiert ist. Das ist der gleiche Winkel, der auch schon in der 1. Lage beobachtet wurde.

In regelmäßigen Abständen sind in Abb. 5.29 Versetzungsbereiche zu beobachten, die in Abbildung 5.30b entlang der orangen Linien (V) zu sehen sind. Zwischen den Versetzungen ist die Struktur sehr gut geordnet und offenbar kommensurabel. Die periodische Struktur fällt einerseits sehr gut in das Pt(111)-Raster, wie in Teilbild 5.30c zu sehen ist, und weist andererseits keine langreichweitige Moiré-Struktur auf. Vermutlich wird an den Versetzungen die Filmspannung abgebaut; sie treten deshalb in regelmäßigen Abständen auf. Der Abstand zwischen den Versetzungen beträgt 9,40 nm, wie dem Höhenprofil (HP)





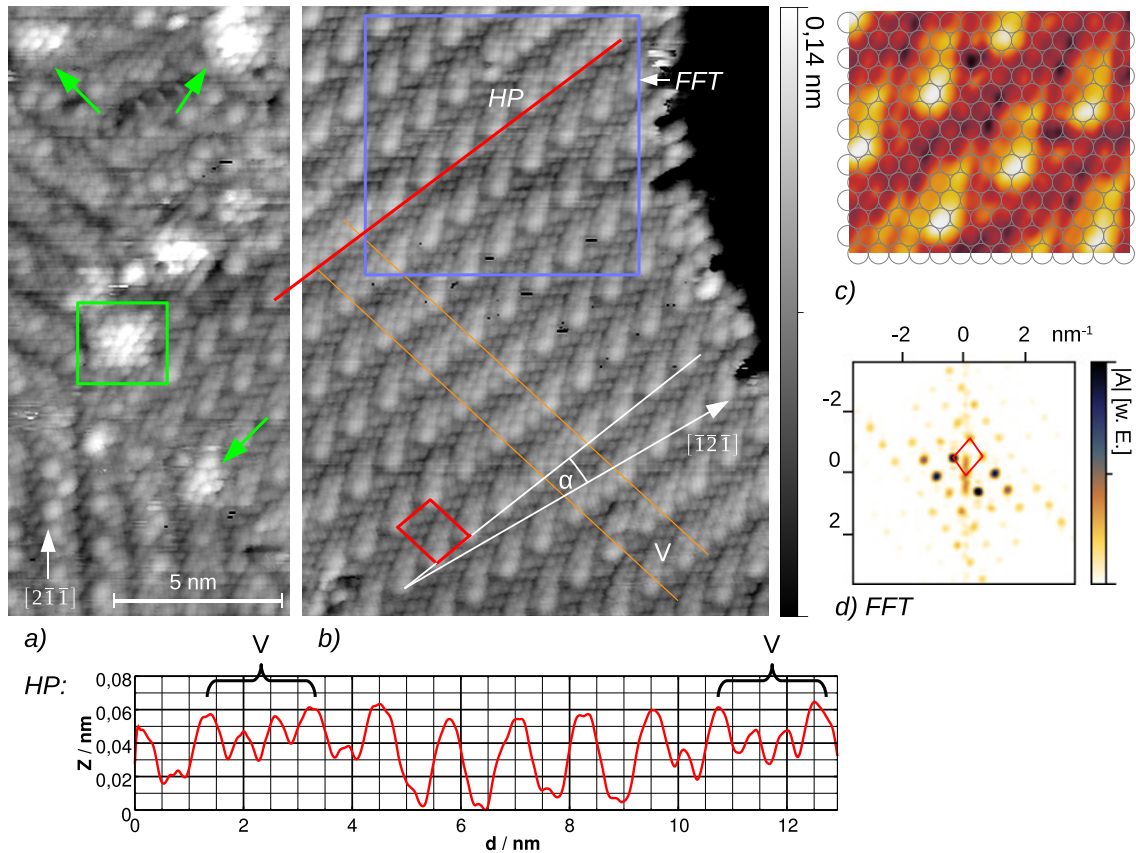
**Abbildung 5.29:** Domänenstrukturen des  $Mn_3O_4$ -Films: neben den 6 rotierten Domänenausrichtungen (RD) existieren in der 2. Lage auch Domänen, deren Streifenstrukturen zum Substrat in den  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet sind. Rote Pfeile: Versetzungen in den rotierten Domänen. Besonders an den Domänengrenzen und im markierten Bereich  $O(MnO)$  oxidierte das Mangan zu einem höheren Oxid. HP: Höhenprofil an einer Stufe ( $Mn_3O_4$  L1  $\rightarrow$  L2), Detail: siehe Abb. 5.30, STM: -1 V, 0,15 nA

zu entnehmen ist.

Die schiefwinklige Einheitszelle mit den Abmessungen  $(1,46 \times 1,26) \text{ nm}^2$  ist als rotes Parallelogramm eingezeichnet und lässt sich durch die Matrix (Basiswinkel  $120^\circ$ )

$$\begin{pmatrix} 5 & 3 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$$

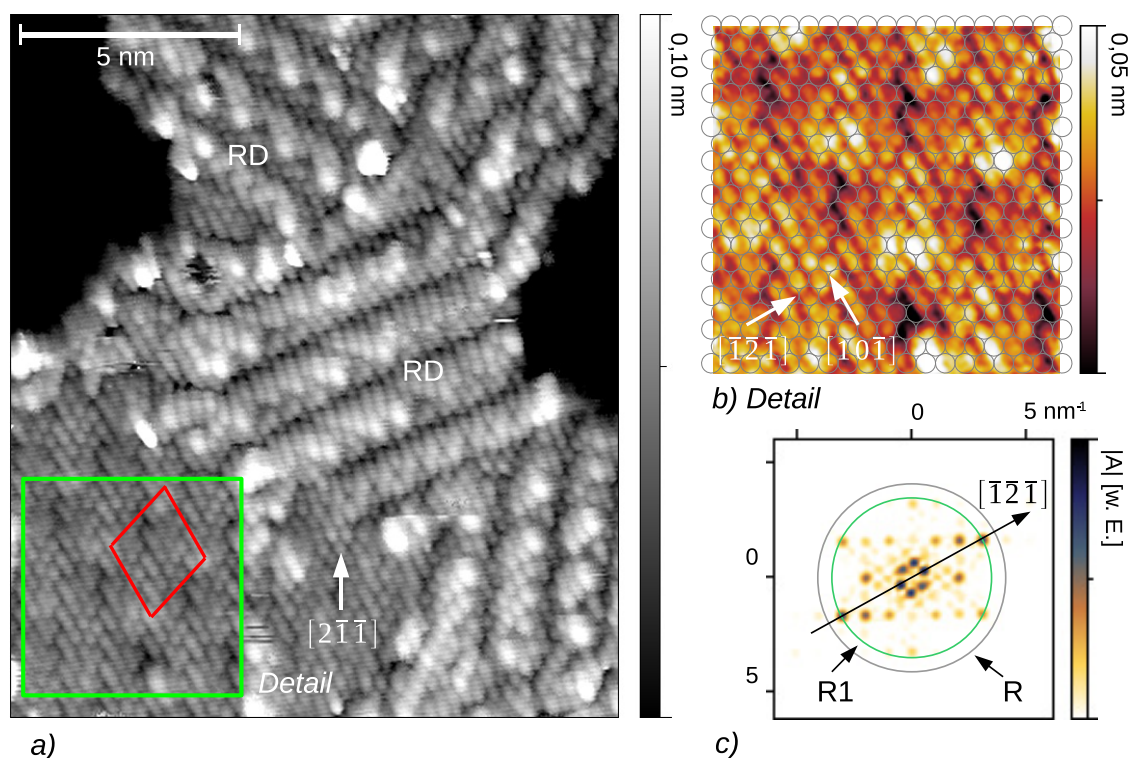
beschreiben ( $120^\circ$ -Basiswinkel).



**Abbildung 5.30:** Atomar aufgelöster Detailausschnitt aus Abb. 5.29 der 2. Lage  $Mn_3O_4$  in zwei STM-Messungen (a) und (b). Vereinzelt treten höher oxidierte Bereiche (grün markiert) an den Domänengrenzen auf; rot: Einheitszelle, V: Versetzung, FFT-gelilterter Ausschnitt aus (b) mit Pt(111)-Gitter (c) und FFT (d) des blauen Bereichs in (b), HP: Höhenprofil in (b), STM:  $-0,2\text{ V}$ ,  $0,2\text{ nA}$  (a) und  $-0,2\text{ V}$ ,  $0,4\text{ nA}$  (b)

Die zweilagige  $Mn_3O_4$ -Struktur ist durch scharf definierte Periodizitäten charakterisiert, wie aus der FFT in Abb. 5.30d abgeleitet werden kann. Auch die rot markierte Einheitszelle ist eindeutig zu erkennen. Dies spricht für eine sehr gute Filmordnung, die durch eine hohe Stabilität des Films und die kommensurable Einheitszelle erreicht wird. Es wurde der blau gekennzeichnete versetzungsfreie Bereich in Abb. 5.31 transformiert, um Aufspaltungen des Fourier-Amplitudenprofils zu vermeiden.

Abbildung 5.31 stellt die atomare Struktur einer nicht rotierten Domäne dar (links unten). Neben der nicht rotierten Domäne befinden sich in der Mitte der Abbildung die bekannten rotierten Domänen (RD). Die Einheitszelle ist in Abb. 5.31a rot markiert. Im Unterschied zu den rotierten Domänen treten bei den nicht rotierten Domänen keine Versetzungslinien auf. Abb. 5.31b stellt den in (a) grün markierten Bereich vergrößert dar, wobei in (b) eine mechanische Schwingung des STM mit einem FFT-Filter entfernt wurde. Außerdem



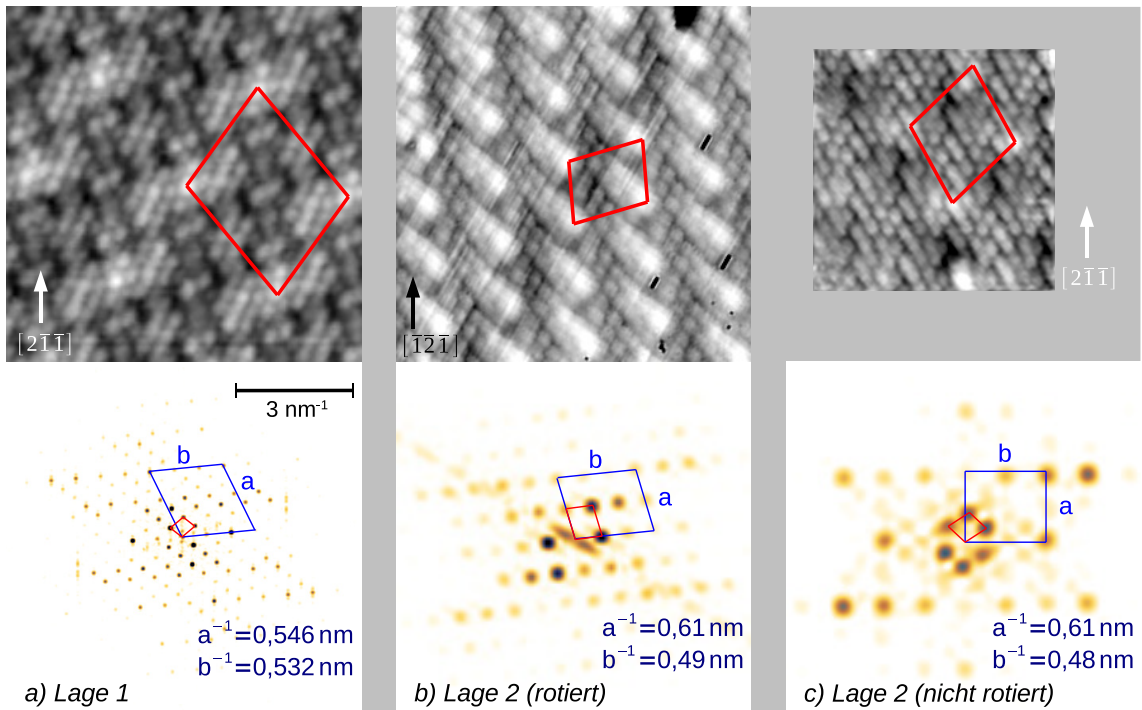
**Abbildung 5.31:** In der 2. Lage  $Mn_3O_4$  existieren neben den um  $\pm 6^\circ$  rotierten Domänen (RD in a) auch nicht rotierte, die entlang der  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen des Pt(111) ausgerichtet sind (Detail) und eine schiefwinklige Überstruktur bilden (Detail). Im Teilbild (b) ist der Ausschnitt aus (a) (Rauschen mit FFT-Filter entfernt) mit dem Pt(111)-Gitter hinterlegt; in (c) ist die FFT des Details mit dem inversen hexagonalen Pt(111)-Atomabstand (R) abgebildet. STM: -0,2 V, 0,2 nA

wird das Pt(111)-Substrat mit grauen Kreisen angedeutet. Die nicht rotierten Domänen besitzen eine leicht verzerrte hexagonale Struktur; die atomaren Reihen sind entlang der  $[\bar{1}0\bar{1}]$ -Richtung ausgerichtet (Abb. 5.31b) und die Überstruktur entlang der  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung (Abb. 5.31a).

Um den Ursprung des reziproken Raums ist die schiefwinklige Einheitszelle mit den Abmessungen von rund  $(1,9 \times 1,8) \text{ nm}^2$  zu erkennen, die in Abb. 5.31c ebenfalls rot markiert ist. Die Einheitszelle in Matrixnotation lautet:

$$\begin{pmatrix} 7 & 5 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}.$$

Die verzerrt-hexagonale Struktur innerhalb der Einheitszelle weist nicht den Pt(111)-Atomreihenabstand in  $[\bar{1}2\bar{1}]$ -Richtung auf, der mit dem grauen Kreis R im reziproken Raum gekennzeichnet ist, sondern einen um 15 % größeren Atomreihenabstand, der auf R1 liegt (markiert mit grünem Kreis). In  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung ist die Periodizität im reziproken Raum um

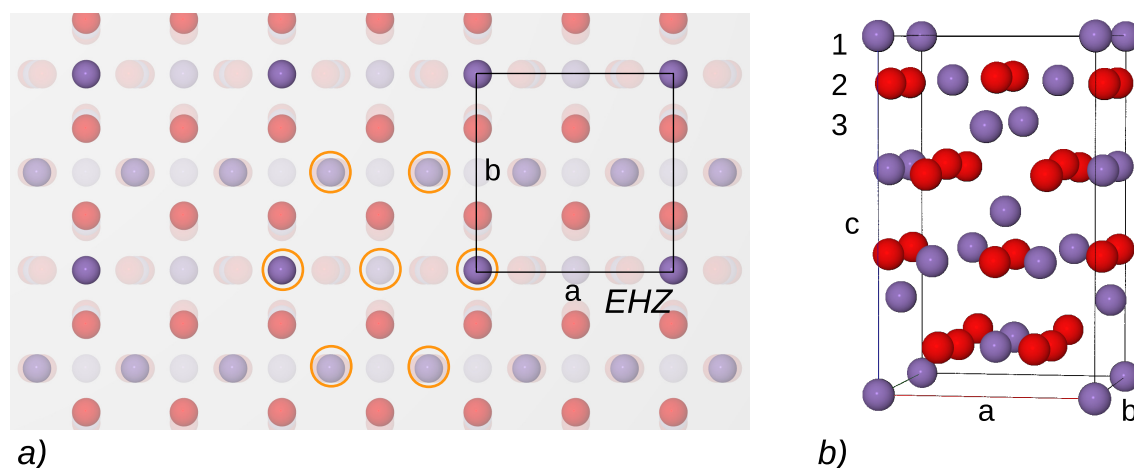


**Abbildung 5.32:** Gegenüberstellung der  $Mn_3O_4$ -Strukturen in der 1. und 2. Lage, oben Ausschnitt aus STM-Messungen ( $7,2 \times 7,2$ )  $nm^2$  (a) und (b), ( $4,9 \times 4,9$ )  $nm^2$  (c), alle FFT mit gleicher Skalierung wie in (a) angegeben, Einheitszellen im Orts- und Fourierraum rot markiert, blaue Markierungen siehe Text

( $7 \pm 3$ ) % gegenüber der  $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ -Richtung vergrößert; die Fourier-Amplituden liegen innerhalb des R1-Radius.

Der mittlere Abstand zwischen benachbarten Atomen der quasi-hexagonalen Struktur beträgt damit 0,33 nm in den Richtungen  $[10\bar{1}]$  und  $[1\bar{1}0]$  sowie 0,30 nm in Richtung  $[0\bar{1}1]$ . Außerdem ist in der FFT der STM-Daten (Abb. 5.31c) eine rechteckige Periodizität zu erkennen, die im nächsten Absatz diskutiert wird.

Die atomaren Strukturen von  $Mn_3O_4/Pt(111)$  in der 1. und 2. Lage sind in Abb. 5.32 zusammengestellt. Sowohl die Skalierung im Orts- und Frequenzraum als auch die Orientierung des Messausschnitts zu den Hochsymmetrieachsen des Substrats sind bei den drei Strukturen gleich. Im Orts- und Fourierraum sind die Einheitszellen eingezeichnet. Die Überstrukturen der drei Domänen sind zwar sehr verschieden, jedoch gibt es unübersehbare Gemeinsamkeiten, die im reziproken Raum zu erkennen sind. Mit zunehmender Größe der Überstruktur, die wesentlich durch die Substrat-Film-Wechselwirkung bestimmt wird, nimmt die Dichte der Punkte im reziproken Raum zu. Wegen der Größe und Komplexität der Einheitszelle ist der Punktabstand in der ersten Lage am dichtesten. Weiterhin sind die Punkte in Abb. 5.32a am schärfsten, da zur FFT ein deutlich größerer Messausschnitt der STM-Daten zur Verfügung stand. Im reziproken Raum sind ähnliche Periodizitäten



**Abbildung 5.33:** Sicht auf  $Mn_3O_4(001)$ -Kristallfläche mit markierter Einheitszelle (Quadrat) und quasi-hexagonaler Struktur, orange markiert, (a) und  $Mn_3O_4$ -Einheitszelle (b), Mn: blau, O: rot, In (a) sind die tiefer liegenden Atom-Ebenen 2 und 3 mittels transparenter Flächen abgeschwächt.  $a=b=0,5765$  nm,  $c=0,9442$  nm

mit einem blauen Parallelogramm gekennzeichnet, wobei die Längenangaben von  $a$  und  $b$  in Ortsraumlängen ( $1/a$  bzw.  $1/b$ ) angegeben sind. Die blau markierten Periodizitäten der beiden Strukturen der 2. Lage sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch und ähnlich denen der 1. Lage.

Besonders auffällig sind die Periodizitäten  $a$  und  $b$  der nicht rotierten Struktur in Abb. 5.32c. In  $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung entspricht dies einer Periodizität von 0,61 nm und ist damit nur um 5,7% größer als die  $Mn_3O_4$ -Einheitszelle in der (001)-Ebene. Senkrecht dazu, in  $[0\bar{1}1]$ -Richtung, beträgt der Abstand 0,48 nm und würde damit einer um 17% komprimierten  $Mn_3O_4(001)$ -Struktur entsprechen.

Die  $Mn_3O_4(001)$ -Ebene ist in Abb. 5.33a eingezeichnet, wobei die ersten drei darunterliegenden Atomebenen, die in Abb. 5.33b gekennzeichnet sind, sukzessiv abgeschwächt dargestellt sind. In den ersten drei Ebenen der Einheitszelle, die in Abb. 5.33b mit 1-3 bezeichnet werden, finden sich die oben genannten Strukturen wieder. Die dort diskutierte quasi-hexagonale Struktur ist in Abb. 5.33a mit orangenen Kreisen markiert. In der Volumenstruktur befinden sich die Manganatome nicht in einer Ebene, sondern in den ersten drei, wie in Abb. 5.33b zu erkennen ist. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese Struktur auf dem Pt(111) bei einer Filmdicke von 1 bzw. 2 ML sehr stark rekonstruiert ist.

Die Periodizität  $a$  ist ein eindeutiges gemeinsames Merkmal der beiden Strukturen in Abb. 5.32b (rotiert) und Abb. 5.32c (nicht rotiert) des zweilagigen  $Mn_3O_4$ -Films. In der ersten Lage ist diese Periodizität vermutlich durch die stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat etwas kleiner.

Einige wesentliche Eigenschaften der  $Mn_3O_4$ -Filme mit einer Dicke von 1-2 ML können wie folgt zusammengefasst werden:  $Mn_3O_4$ -Domänen besitzen eine langreichweitig gut geordnete kommensurable atomare Struktur mit komplexen und schiefwinkligen Einheits-

zellen. Die Überstruktur ist gegenüber dem Substrat um  $\pm 6^\circ$  rotiert; sie tritt daher in sechs verschiedenen Domänenausrichtungen auf dem Pt(111)-Substrat auf. In der 2. Lage existieren drei weitere nicht rotierte Domänenstrukturen. Die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film und dem Pt(111)-Substrat ist sehr groß, was sich in der Existenz der Spiegeldomänen in der 1. und 2. Lage äußert. Weiterhin passt sich die atomare Struktur der nicht rotierten Domänen den Hochsymmetrierichtungen des Substrats an. Die Filmhöhen der 1. und 2. Lage betragen bei verschiedenen Tunnelspannungen  $(0, 20 \pm 0, 02)$  nm bzw.  $(0, 17 \pm 0, 02)$  nm, so dass sich bei diesen geringen Filmdicken offensichtlich noch keine volumenartige  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Struktur ausgebildet hat. Die ermittelten Periodizitäten und die atomaren Strukturen lassen vermuten, dass es sich bei dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film um eine vergleichsweise einfache  $\text{Mn}_3\text{O}_4(001)$ -artige Struktur handeln könnte.

### 5.3 MnO(111)-artiges Manganoxid

Sowohl die MnO(100)-artigen als auch die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Filme, welche in Abschnitt 5.1 bzw. 5.2 vorgestellt wurden, ändern sich strukturell und stöchiometrisch durch Heizen in einer Sauerstoffatmosphäre unter den in Abbildung 6.9 angegebenen Bedingungen.

Die Strukturänderungen wurden in der 1. und 2. Lage mit dem STM in Echtzeit beobachtet und werden in Kapitel 6.2 behandelt.

Bei einer Filmdicke von 1 ML wurde das Sauerstoff-Mangan-Verhältnis des MnO(111)-artigen Oxids von 2,6 durch TPD-Messungen von Steffen Sachert mit einer Genauigkeit von 30 % bestimmt (Sachert 2008, 71). Eine mögliche Anordnung mit einem Sauerstoff-Mangan-Verhältnis von 2 ist die sauerstoffterminierte O(MnO)-Trilage, die von S. Sachert als Strukturmodell vorgeschlagen wurde. Eine O-Mn-O-Trilage wird auch bei einer sauerstoffreichen hexagonalen Struktur auf Pd(100) vorgeschlagen (Franchini et al. 2009a; Li et al. 2009).

Dabei handelt es sich um die MnO-Struktur mit (111)-orientierter Grenz- und Oberfläche, die im Folgenden als MnO(111)-artiges Oxid bezeichnet wird. Eine solche O(MnO)-Trilage ist in Abb. 5.34 dargestellt. Im relaxierten Zustand beträgt die Filmhöhe 0,31 nm. Das O-Mn-Verhältnis ist zwar MnO<sub>2</sub>, doch sowohl die im STM beobachtete hexagonale Struktur als auch die Analogien zu anderen Metalloxiden sprechen für das vorgeschlagene Modell und nicht für eine Struktur, die einen Bezug zu Volumen-MnO<sub>2</sub> (Braunstein) hat.

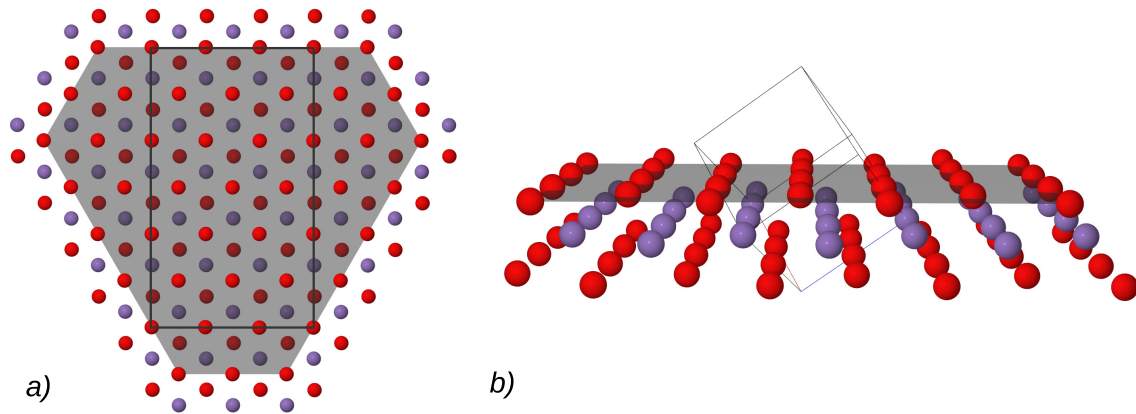
Die Gitterfehlanpassung zwischen Mangan(II)-oxid (MnO) und Platin beträgt ca. 13 %. Zunächst erwartet man von einem epitaktischen, nicht pseudomorph gewachsenen Film eine Höhenmodulation, die durch den Atomabstand des aufgebrachtten Films  $a_1$  und des Substrats  $a_2$  verursacht wird. In diesem Fall, wie beispielsweise bei der Struktur des Co/Pt(111) (Grütter und Dürig 1994), lässt sich der Atomabstand  $a_1$  zwischen dem epitaktischen Film und der als starr angenommenen Substratoberfläche durch die resultierende *Moiré*-Struktur über die beobachtete Modulationsperiode  $D$

$$D = \frac{a_1 \cdot a_2}{|a_1 - a_2|} \quad (5.6)$$

bestimmen (Parkinson et al. 1991). Gleichung 5.6 ist auf Filme anwendbar, die gegenüber dem Substrat nicht rotiert sind.

Nicht immer ist die im STM beobachtete Höhenmodulation durch die tatsächlichen Höhenunterschiede zwischen On-top- und Zweifach-Mulden-Plätze bestimmt. So konnte durch quantenchemische Rechnungen am FeO/Pt(111) gezeigt werden, dass das durch das STM beobachtete Maximum nicht mit der tatsächlichen Topografie zusammenfällt und neben den Tunnelparametern auch wesentlich von der Struktur und Chemie der Mikrospitze abhängt (Galloway et al. 1996). Bis heute ist die Diskussion darüber, welche Substratpositionen mit der im STM beobachteten Modulation zusammenfallen, nicht abgeschlossen (Zhang et al. 2009b, und Zitate darin).

Neben der großen Gitterfehlanpassung weist die MnO(111)-Kristalloberfläche eine weitere Besonderheit auf: Sie ist polar und im vereinfachten statischen Modell instabil, da das elektrostatische Potenzial der Oberfläche divergiert (Tasker 1979, und Zitate darin). Im Gegensatz dazu ist die MnO(100)-Fläche unipolar. Sie enthält Mangan und Sauerstoff



**Abbildung 5.34:** (a) Kugelmodell der  $O(\text{MnO})$ -Trilage von oben mit transparenter Oberflächenatomebene (grau) und (b) perspektivische Seitenansicht des rechteckigen Ausschnitts aus a), Mn: blau, O: rot, Einheitszelle der Kochsalz-Struktur markiert

in gleichen Anteilen (siehe Abb. 2.3 in Kapitel 2.2). Das Potenzial kann wegen dieser Ladungsverteilung konvergieren.

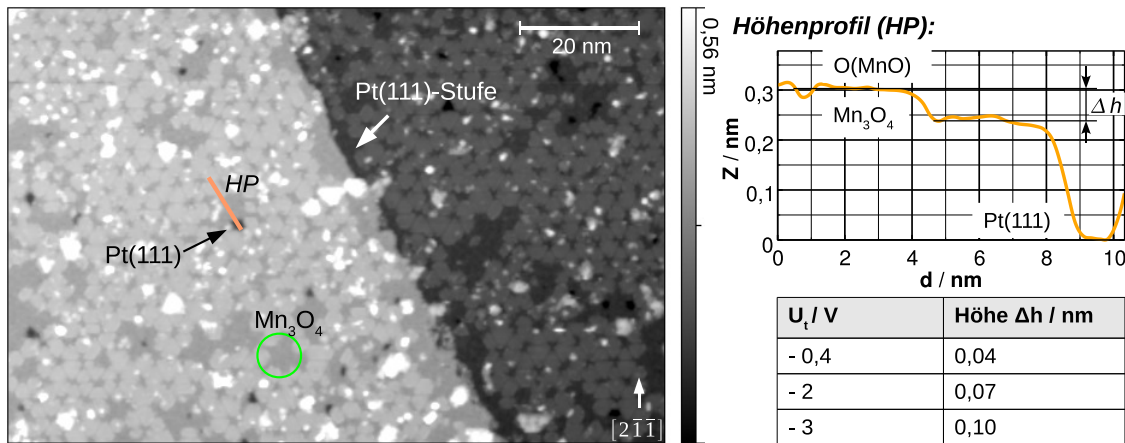
Trotzdem existieren oxidische Filme mit polaren (111)-Oberflächen, die im Volumen in der Kochsalzstruktur kristallisieren. Neben  $\text{MnO}(111)/\text{Pd}(100)$  (Allegretti et al. 2007) existieren  $\text{FeO}(111)/\text{Pt}(111)$  (Vurens et al. 1988, 1992; Weiss und Ranke 2002), sowie  $\text{NiO}(111)$  und  $\text{MgO}(111)$  auf verschiedenen Substraten (Noguera 2000).

Zur Stabilisierung ist eine Kompensation der Ladung an den (111)-Oberflächen notwendig, die durch Besetzung von Oberflächenzuständen, Ausbildung von Defektstrukturen oder durch Oberflächenrekonstruktionen erfolgen kann. So zeigt beispielsweise die  $\text{MgO}(111)$ -Oberfläche eine  $(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion (Noguera et al. 2002). Das Divergenz-Problem betrifft vor allem Volumenkristalle mit solchen Oberflächen. Bei dünnen Schichten tritt das Problem bei weitem nicht so stark auf, da die Wechselwirkung zwischen Film und Substrat stabilisierend wirkt.

Messungen an  $\text{MnO}(111)$ -Einkristallen zeigen eine Mosaik-Struktur bei Raumtemperatur. Nach einer thermischen Behandlung veränderte sich die Oberfläche stöchiometrisch und ordnete zur  $\text{Mn}_3\text{O}_4(111)$ -Spinellstruktur um (Renaud und Barbier 2001). Theoretische Rechnungen wurden von Franchini et al. (2006) zur Stabilität von  $\text{MnO}(111)$ -Flächen im thermischen Gleichgewicht mit einem Sauerstoffreservoir durchgeführt. Nach diesen konvergiert bei einem niedrigen Sauerstoffdruck das elektrostatische Potenzial durch eine oktopolare Oberflächenrekonstruktion, während bei hohem Druck eine sauerstoffterminierte unrekonstruierte Fläche existieren kann.

Damit ist die Existenz von polaren  $\text{MnO}(111)$ -Oberflächen nicht ausgeschlossen. Bevor Untersuchungen an diesem System durchgeführt wurden, stellte sich die Frage, ob überhaupt gut geordnete Filme existieren und einzelne Lagen separiert werden können. Zusätzlich zur großen Gitterfehlpassung zwischen  $\text{MnO}$  und  $\text{Pt}$  von 13% werden weitere strukturelle Besonderheiten, wie z. B. Defektstrukturen, zu erwarten sein, die eine Filmstabilisierung ermöglichen. Darauf wird im ersten Teil des Abschnitts eingegangen.





**Abbildung 5.35:** O(MnO)-Film mit  $Mn_3O_4$ -Bereichen und unbedeckten Stellen (dunkel) an einer Pt(111)-Stufenkante mit Höhenprofil, STM: -2 V, 0,1 nA

Im zweiten Teil des Abschnitts wird untersucht, wie sich die Struktur bei Lagendicken von 2 und 3 ML verhält, bei denen die Substrat-Film-Wechselwirkung an Einfluss verliert. Durch die intrinsische Instabilität der polaren Oberfläche sind mit zunehmender Lagendicke strukturelle Änderungen zu erwarten.

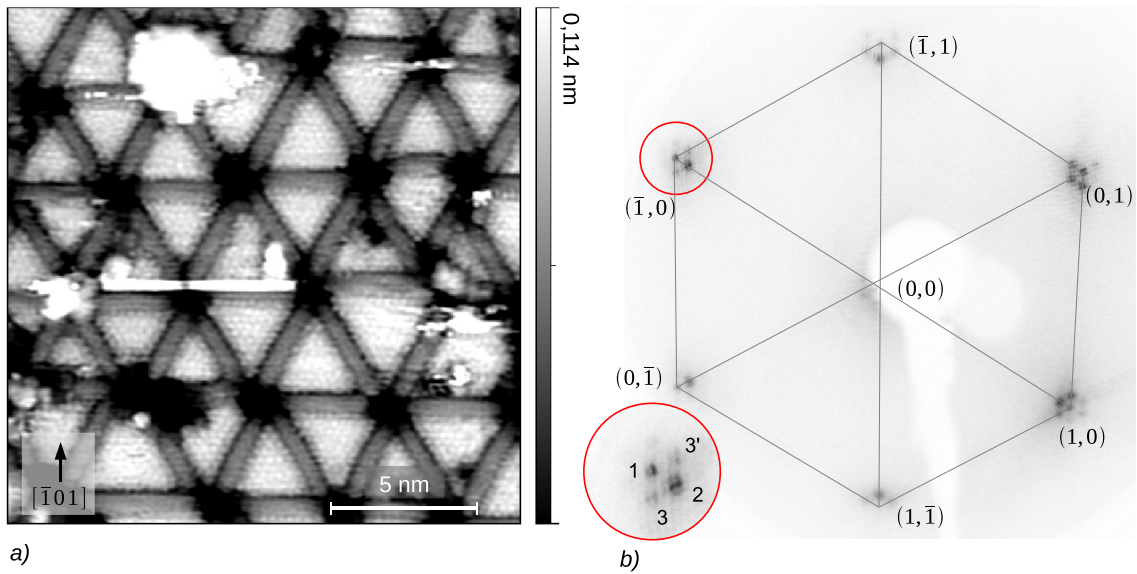
In den Kapiteln 6.2 und 6.3 werden die Oxidations- und Reduktionsreaktionen vorgestellt, während in Kapitel 7.1 noch einmal STS-Messungen im Zusammenhang mit den anderen Manganoxiden diskutiert werden.

### 5.3.1 Strukturelle Eigenschaften der ersten Trilage

Der MnO(111)-artige Manganoxidfilm in der ersten Lage wurde durch Heizen einer  $Mn_3O_4$ -Schicht (1 ML) in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{O_2}=10^{-5}$  mbar und einer Temperatur von  $T=680$  K ( $t=15$  min) präpariert. Alternativ kann der Film, wie in Abb. 6.9 angedeutet, auch direkt durch Aufdampfen von Mangan unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck hergestellt werden.

Abbildung 5.35 zeigt den O(MnO)-Film drei Tage nach der Präparation und Lagerung bei  $T=400$  K. Die Morphologie der Platin-Oberfläche mit Terrassenbreiten von bis zu einigen 100 nm blieb bei den Präparationstemperaturen erhalten, die Stufenkante des Pt-Substrats ist deutlich zu erkennen. Gleiches gilt für das System FeO/Pt(111), dort wurde erst bei Oxidationstemperaturen zwischen  $T=870 \dots 1000$  K eine Änderung der Substratmorphologie beobachtet, bei der Inseln des FeO im Substrat eingebettet wurden (Weiss und Ritter 1999).

Der O(MnO)-Film hebt sich durch eine Dreiecksstruktur und eine deutlich größere Filmhöhe gegenüber der  $Mn_3O_4$ -Struktur ab. Bei einer Tunnelspannung von  $U_t=-2$  V beträgt der Höhenunterschied  $\Delta h = 0,04 \dots 0,1$  nm, wie Abb. 5.35 zeigt. Die Koexistenz von  $Mn_3O_4$ -Domänen wird in Abschnitt 6.3 diskutiert. In Abb. 5.35 sind unbedeckte dunkle Bereiche zu sehen, an denen das Platinsubstrat zum Vorschein kommt. An diesen Bereichen



**Abbildung 5.36:** Wagenradstruktur des O(MnO)-Films (a), gemessen unmittelbar nach der Oxidation mit LEED-Muster (90 eV) (b), STM: -0,15 V, 0,3 nA, mechanische Schwingung mit FFT-Filter entfernt

lässt sich mit Hilfe des Linienprofils der Abbildung die O(MnO)-Filmdicke mit ca. 0,3 nm abschätzen. Das Platin könnte zwar zum Zeitpunkt der Messung bereits durch das Restgas kontaminiert sein und eine falsche Höhe suggerieren, betrachtet man aber die Höhe zum  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film, ergibt sich ebenfalls eine O(MnO)-Filmdicke von rund 0,3 nm (0,22+0,08) nm.

Abbildung 5.36a zeigt eine atomar aufgelöste STM-Messung, die unmittelbar nach Präparation aufgenommen wurde. Der O(MnO)-Film ist durch eine sog. „Wagenradstruktur“<sup>11</sup> gekennzeichnet, die aus dreieckigen Strukturelementen aufgebaut ist. Innerhalb der Dreiecke ist eine hexagonale Struktur des MnO(111)-artigen Films zu erkennen. Zwischen den dreieckigen Bereichen (Domänen) existieren einheitlich starke Domänengrenzen, die als *Speichen* der Wagenradstruktur auftreten. Die Domänen haben unterschiedliche Kantenlängen.

Besonders auffällig ist der starke Topografiekontrast zwischen den Domänen, den Versetzungslinien und den scheinbar unbesetzten Mittelpunkten der Wagenräder. Diese drei Bereiche weisen unterschiedliche elektronische und chemische Besonderheiten auf, die in Kapitel 6.3 vorgestellt werden. Weiße Stellen in Abb. 5.36a sind schwach gebundenes Material auf der Oberfläche, das Linienartefakte durch kurzzeitige Proben-Spitzen-Wechselwirkungen entlang der Scan-Richtung hervorruft.

Wagenradstrukturen treten häufig bei dünnen Metalloxidfilmen auf hexagonalen Metalloberflächen auf. Die Speichen sind Domänengrenzen, die Netzwerke von Versetzungen bilden, an denen die Spannung abgebaut wird, die innerhalb der Domänen durch die Gitterfehlanpassung entsteht. Solche Strukturen wurden z. B. bei  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$ ,  $\text{VO}_x/\text{Rh}(111)$

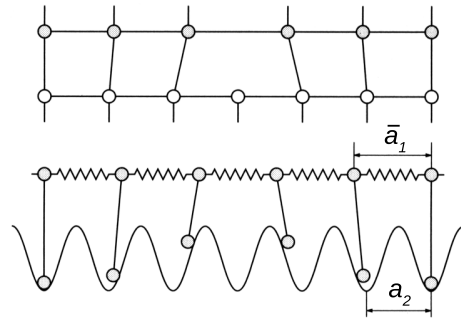
<sup>11</sup>Waggon-wheel-like structure.

und FeO/Pt(111) beobachtet (Sedona et al. 2006).

Die Entstehung der Versetzungen kann durch das bereits 1938 von Frenkel und Kontorova entwickelte und 1949 von Frank und van der Merwe erweiterte eindimensionale Modell beschrieben werden (Pötschke und Behm 1991; Oura et al. 2003, und Zitate darin).

Das eindimensionale Modell der klassischen Mechanik wurde auf zweidimensionale Strukturen erweitert und erklärt neben den Versetzungen auch den Übergang von kommensurablen zu inkommensurablen bzw. schwach inkommensurablen Strukturen (Aubry und Daeron 1983; Hamilton und Foiles 1995).

Im eindimensionalen Modell (Abb. 5.37) werden die Kräfte innerhalb des Films durch eine lineare Kette aus Atomen beschrieben, die durch Federn auf einen mittleren Abstand  $a_1$  gehalten werden. Auf diese Kette wirkt das sinusförmige Potenzial der Substrat-Film-Wechselwirkung (Abb. 5.37), das die Atome der Kette auf den mittleren Abstand  $\bar{a}_1$  zwingt. Im Fall eines kommensurablen Films, wenn also der interatomare Abstand des Films dem des Substrats entspricht ( $\bar{a}_1 = a_2$ ), entsteht im Film durch die Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat eine homogene Spannung. In diesem Fall existieren keine Domänengrenzen, die durch mechanische Spannungen verursacht werden. Sind die Federkonstanten so groß, dass die Atome ihre eigenen Abstände behalten ( $\bar{a}_1 = a_1$ ), dann baut sich im Film eine Spannung auf, die an den Domänengrenzen im Abstand  $D$  (Gl. 5.6) abgebaut wird. Meist ergibt sich eine Situation zwischen den beiden Extremfällen; der Atomabstand liegt zwischen dem des Substrats und dem intrinsischen Abstand des Filmmaterials.



**Abbildung 5.37:** FK-Modell aus Oura et al. (2003, 250)

In Abb. 5.36b ist das LEED-Muster des O(MnO)-Films aus Abb. 5.35 dargestellt. Die ganzzahligen Substratreflexe sind mit Hilfslinien verbunden. Um die Substrat-Reflexe herum ist eine Satellitenfeinstruktur zu erkennen, die sich aus sechs symmetrisch angeordneten Reflexen unterschiedlicher Intensität zusammensetzt<sup>12</sup>. Ein vergrößerter Ausschnitt des rot umrandeten (-1,0)-Reflexes ist im linken unteren Teil der Abbildung dargestellt. Die Probe ist leicht verkippt, so dass ein Teil der Satelliten um den (0,0)-Reflex erkennbar ist, die bei absolut senkrechter Probenausrichtung von der LEED-Elektronenkanone verdeckt wären. Wegen der Verkipfung sind die Intensitäten der ganzzahligen Reflexe unterschiedlich.

Die Position von Reflex 1 des LEED-Musters (Abb. 5.36b) ist bei der eingestellten Elektronenenergie bekannt und dem Platin zuzuordnen. Die Platinreflexe werden durch die begrenzte Eindringtiefe der Elektronen und den verhältnismäßig dicken Trilagenfilm abgeschwächt.

Reflex 2 liefert den Atomabstand der O(MnO)-Struktur innerhalb der Domänen. Auf Grund der dominierenden, geordneten hexagonalen Struktur ist mit einer verhältnismäßig hohen Intensität der MnO(111)-Reflexe (2) zu rechnen, die jedoch im Vergleich zu den

<sup>12</sup>Die Asymmetrie des LEED-Musters und die Tatsache, dass sich die Linien nicht exakt im Zentrum treffen, ist auf die in Kapitel 4.2 erwähnten Verzerrungen durch die Streufelder der STM-Wirbelstromdämpfung zurückzuführen.

Platinreflexen deutlich diffuser erscheinen. Ursachen dafür sind zum einen die begrenzte Ausdehnung der beugenden Struktur, wie in Kapitel 3.1 diskutiert, und zum anderen Abweichungen von der idealen hexagonalen Struktur, wie beispielsweise in der STM-Messung in Abb. 5.40 zu erkennen ist.

Der MnO(111)-Film orientiert sich exakt entlang der Symmetrierichtungen des Substrats, erkennbar an der Position und der Rotationssymmetrie des MnO(111)-Reflexes (2) im Beugungsbild. MnO(111)-Reflexe befinden sich exakt auf den Verbindungslinien der ganzzahligen Substratpositionen; die Intensitätsverteilung der Reflexe ist rotationssymmetrisch. Eine geringe Film-Rotation von  $\alpha=1^\circ$  gegenüber dem Substrat mit den entsprechenden asymmetrischen LEED-Reflexen<sup>13</sup> wurde beispielsweise in der ersten Lage des FeO/Pt(111) (Ranke et al. 1999; Kim et al. 1998), etwas größere Winkel von  $3^\circ$ - $7,6^\circ$  am System TiO<sub>x</sub>/Pt(111) gefunden (Sedona et al. 2006; Boffa et al. 1995). Gegen eine Rotation gegenüber des Substrats spricht weiterhin, dass keine Domänengrenzen zwischen gegeneinander rotierte Domänen mit den STM-Abbildungen beobachtet wurden, wie diese beispielsweise in der 1. Lage des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Abschnitt 5.2.1, oder beim FeO/Pt(111) auftreten (Ritter et al. 1998).

Mit diesen Überlegungen wurde aus LEED-Messungen ein mittlerer Atomabstand bestimmt, der um  $(6,5 \pm 1) \%$  gegenüber dem Substrat vergrößert ist. Im Rahmen der Messfehler wurde der gleiche Atomabstand ebenfalls von S. Sachert bestimmt (Sachert 2008, 70). Innerhalb der Domänen beträgt der Nächste-Nachbar-Abstand der hexagonalen Struktur  $(0,295 \pm 0,003)$  nm, im Vergleich zu  $0,277$  nm der Pt(111)-Oberfläche. Der Wert von  $6,5 \%$  liegt deutlich unterhalb der Gitterfehlانpassung von MnO und Platin von  $13,3 \%$  und führt zu einer Verspannung innerhalb des Films, die offenbar durch das Netzwerk von Versetzungslinien abgebaut wird.

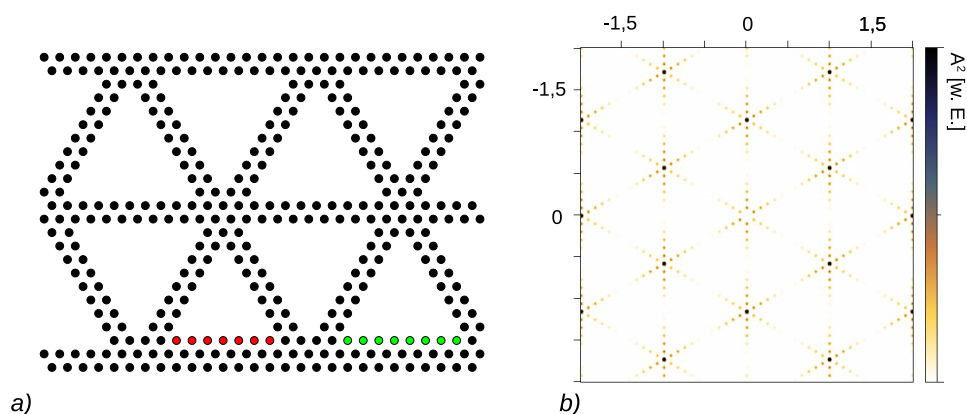
Reflex 3 und 3' lassen sich nicht durch eine inkohärente Superposition der hexagonalen MnO(111)- und Pt(111)-Strukturen erklären. Allein die Existenz eines geordneten Films mit gleicher Gitterstruktur, aber unterschiedlichen Oberflächengitterkonstanten, führt hingegen nicht zwangsläufig zu Satellitenreflexen, sondern zu einer inkohärenten Überlagerung der reziproken Periodizitäten der Substrat- und der Filmstruktur, wie in Abb. C.3 im Anhang C dargestellt ist (siehe auch Henzler et al. 1999).

Die Ursache der Satellitenreflexe im LEED-Muster kann verschiedene Ursachen haben: Mehrfachstreuung der LEED-Elektronen zwischen einem dünnen Film und dem Substrat (Henzler und Göpel 1994, 150) oder die Existenz einer langreichweitigen Überstruktur, die wiederum aus einer einfachen Höhenmodulation oder einem Versetzungsnetzwerk gebildet werden kann.

Mehrfachstreuung ist an inkommensurablen adsorbierten Edelgasfilmen beobachtet worden, beispielsweise bei Shaw et al. (1978). Aber auch bei Systemen mit stärkerer Film-Substrat-Wechselwirkung wie Cu/Ru(0001) oder FeO/Pt(111) ist Mehrfachstreuung („Doppelbrechung“) als Ursache der Satellitenreflexe in Betracht gezogen worden (Park et al. 1987; Ammer et al. 1997; Ritter et al. 1998). Unglücklicherweise erschwert das die LEED-Reflexanalyse, weil Systeme mit starker Film-Substrat-Wechselwirkung meist entweder durch Höhenmodulationen oder Versetzungsnetzwerke strukturiert sind, deren Satellitenreflexe wiederum in einigen Fällen an den gleichen Positionen liegen können, wie die der Mehr-

---

<sup>13</sup>Genau genommen bedeutet diese Verbreiterung eine instrumentbedingte verschmierte Reflexaufspaltung.



**Abbildung 5.38:** (a) Netzwerk aus hexagonal angeordneten Doppel-Atomreihen mit dem Abstand 1 und Domänenkantenlängen von 7 (rot) und 8 (grün) Atomabständen mit der entsprechenden FFT (b)

fachstreuung (Ritter et al. 1998, 7243, Shaw et al. 1978, 956). Im Allgemeinen werden bei dünnen Filmen ( $< 2$  ML) Mehrfachstreuungsprozesse als Ursache der Satellitenreflexe in Betracht gezogen, während mit zunehmender Filmdicke die Intensität der Mehrfachstreuungsprozesse durch die begrenzte Eindringtiefe der LEED-Elektronen gedämpft wird. Bei dickeren Filmen (Horn-von Hoegen et al. 1993) können Höhenmodulationen Satellitenreflexe erzeugen (Ammer et al. 1997; Henzler 1999).

Die Domänenstruktur des O(MnO) ist hinsichtlich der Gitterfehlانpassung und der Filmdicke vergleichbar mit der des FeO/Pt(111) bei Ritter et al. (1998). Die Autoren haben eine symmetrische Intensitätsverteilung um die ganzzahligen Reflexe des FeO beobachtet, die durch Mehrfachstreuung erklärt werden können. In Abbildung 5.36 sind hingegen Satelliten um die ganzzahligen Platinreflexe mit unsymmetrischer Intensität angeordnet; das Mehrfachstreuungsmodell kann diese Intensitätsverteilung daher nicht erklären. Außerdem nimmt mit zunehmender Filmdicke ( $\geq 2$  ML) die Reflexintensität von mehrfach gestreuten Elektronen drastisch ab (Gradmann und Waller 1982).

Höhenmodulationen treten sehr wahrscheinlich an der Grenzfläche zum Substrat auf, werden aber durch die begrenzte Eindringtiefe der LEED-Elektronen in der O(MnO)-Trilage abgeschwächt. Ob die Modulation der Oberflächenlage, die in den Linienprofilen der Abb. 5.40 zu erkennen ist, tatsächlich topografischer oder elektronischer Herkunft ist, kann nicht zweifelsfrei gesagt werden, da an den Domänengrenzen ausgeprägte elektronische Effekte zu beobachten sind (Abb. 6.4), welche die scheinbare Topografie beeinflussen. In den Zentren der Domänen wurden jedoch bei verschiedenen Tunnelspannungen im Bereich von  $U_t = -2 \dots 2$  V (zwei repräsentative Messungen sind Abb. 6.4 und 6.6) lokale Topografiemaxima beobachtet, was als Belegung der On-top-Plätze des Substrats in den Domänenzentren gedeutet werden kann. Im Atommodell (Abb. 5.34) wird dies berücksichtigt.

Wie oben schon erwähnt, ist auch dann eine genaue Unterscheidung von elektronischen und topografischen Informationen nur mit theoretischen Rechnungen möglich. Höhenmodulationen können nur dann Reflexe mit messbarer Intensität und Schärfe ergeben, wenn

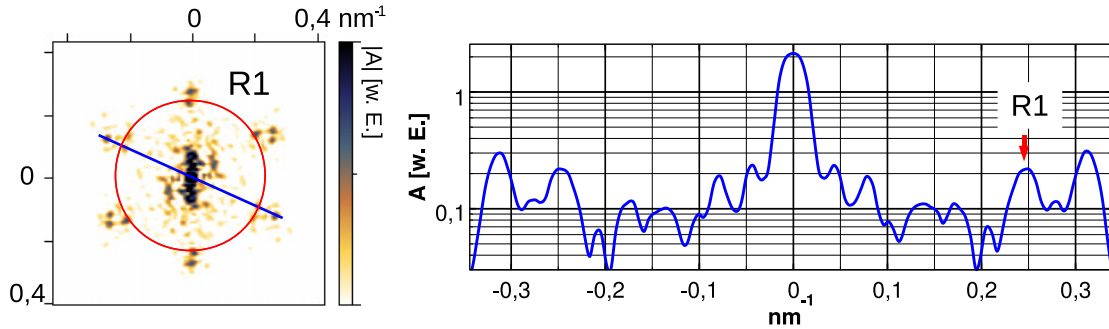


Abbildung 5.39: FFT der Wagenradstruktur mit Linienprofil

die Modulationsüberstruktur zusammenhängend ist, entsprechend den Überlegungen in Kapitel 3.1. Beim O(MnO)-Film wird hingegen die langreichweitige Ordnung durch die Domänengrenzen gebrochen, wie im Folgenden weiter ausgeführt wird.

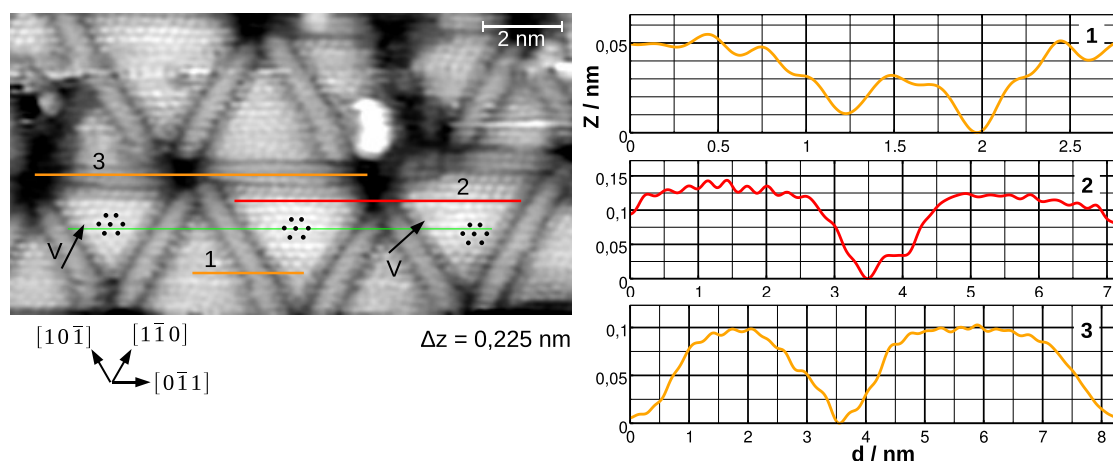
Als offensichtliche Ursache der schwachen und diffusen Reflexe 3 (3') kommt das Versetzungsnetzwerk in Frage. In Abb. 5.38a ist ein hexagonales Netzwerk dargestellt, das aus einer Atomdoppelreihe besteht. Die Domänen haben unterschiedliche Größen von 7 und 8 Atomen Kantenlänge. Abbildung 5.38b zeigt die FFT der Struktur<sup>14</sup>. Ein solches Netzwerk bildet Reflexe, die den Atomabständen innerhalb der Speichen entsprechen (Punkte mit der höchsten Amplitude in Abb. 5.38b) und von Satelliten umgeben sind. Die Satelliten liegen auf den Verbindungslinien der ganzzahligen Reflexe, deren Abstände durch die Größe der Versetzungsmaschen im Realraum bestimmt wird und deren Intensität im Modell mit zunehmender Entfernung von den ganzzahligen Reflexen abfällt.

Dieses Modell ist auf die beobachtete LEED-Struktur anwendbar, wenn das Speichenetzwerk den Pt(111)-Atomabstand aufweist oder die Abschwächung der LEED-Elektronen an den Speichen deutlich geringer ist als in den Domänen. Das beobachtete LEED-Bild setzt sich aus den intensitätsstärkeren Reflexen von MnO(111) und Pt(111) (Abb. C.3) und den schwächeren Satellitenreflexen (Abb. 5.38b) zusammen.

Ähnliche Systeme, die auch als *schwach kommensurabel* bezeichnet werden, sind die  $\gamma$ -Phase des Al/Si(111) (Saranin et al. 2002; Nishikata et al. 1992) oder Ga/Ge(111) (Zegenhagen et al. 1997). Bei diesen Systemen treten, wie beim MnO(111)-artigen Oxid auch, unterschiedliche Domänengrößen auf, die durch Versetzungslinien voneinander getrennt sind. Die Bildungsverhältnisse durch aufgebrochene kovalente Bindungen („dangling bonds“) spielen bei den Halbleiterstrukturen allerdings eine wesentliche Rolle für die Bildung von Versetzungslinien, so dass die Systeme nicht direkt mit den MnO(111)-artigen Film vergleichbar sind.

Die Domänengröße ist nicht einheitlich, wie in den STM-Abbildungen zu erkennen ist. Domänen mit Kantenlängen von 11 bis 13 Atomen treten besonders häufig auf. Für eine einfache Statistik eignet sich die Fourieranalyse eines größeren STM-Bildausschnitts. In Abb. 5.39 ist die FFT einer STM-Messung (nicht abgebildet) der Größe  $(84 \times 84) \text{ nm}^2$

<sup>14</sup>Das Muster für die Fouriertransformation war ein um den Faktor 10 größerer Bereich als in (a) dargestellt, und die Atome waren zu „Nadelimpulsen“ zusammengezogen.



**Abbildung 5.40:** Innerhalb der Domänen wechselt die Atomanordnung zum Substrat um einen halben Platin-Atomabstand (grüne Hilfslinie) und zeigt Überhöhungen der scheinbaren Topografie (Profil 2). Abweichungen von der hexagonalen Idealstruktur treten häufig auf (V). Die schwache atomare Korrugation der Domänengrenzen (Profil 1) liefert einen Atomreihenabstand von  $(0,24 \pm 0,05)$  nm. STM:  $-0,15$  V,  $0,3$  nA, hochfrequentes Rauschen mit FFT-Filter sowie Linienartefakte entfernt.

mit Linienprofil dargestellt. Anhand der Positionen der lokalen Maxima kann die Größe der sich häufig wiederholenden Strukturen bestimmt werden. Der kleinste Radius  $R1 = 0,23$  nm<sup>-1</sup> im Frequenzraum in Abb. 5.39 entspricht der größten häufig vorkommenden periodischen Struktur im Ortsraum von  $R1^{-1}/(a_{Pt(111)} \cdot \sqrt{3}/2) = 5,0$  nm bzw. 18 Pt(111)-Atomabständen in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen inklusive der Breite der Domänengrenzen<sup>15</sup>. Das ist der größte periodisch auftretende Abstand zwischen den Wagenradzentren.

Die Domänengrenzen zeichnen sich in den STM-Übersichtsbildern durch eine einheitliche Breite aus. Erst im höher aufgelösten STM-Bild der Abb. 5.40 sind lokale Abweichungen der Speichenbreite erkennbar. Auch innerhalb der Domänen ist die Ordnung keineswegs ideal, sondern durch häufige Abweichungen (V) gekennzeichnet. Bei den Abbildungsparametern der STM-Messung von Abb. 5.40 entspricht die Filmhöhe der in Messung von Abb. 5.35 von rund 0,3 nm (hier nicht gezeigt). Damit ist ein sinnvoller Vergleich der Korrugation möglich.

Im Linienprofil 1 der Abbildung 5.40 beträgt die Breite einer in  $[10\bar{1}]$ -Richtung orientierten typischen Speiche  $(0,24 \pm 0,05)$  nm. Die Domänengrenzen (Speichen) werden als Atom-Doppelreihe interpretiert. Entlang der horizontalen Scan-Richtung  $[0\bar{1}1]$  sind diese im unterbrochenen Linienprofil 3 als Doppelreihen zu erkennen. Eine schwache atomare Korrugation ist erkennbar, jedoch zu gering, um den mittleren Atomabstand bestimmen zu können. Weitaus höher als die Speichen erscheinen die Domänen mit  $\Delta Z = 0,15$  nm, bezogen auf die Wagenradzentren.

Profil 3 stellt die Korrugation entlang zweier Domänengrenzen dar. In den Mittelpunkten

<sup>15</sup>Faktor  $\sqrt{3}/2$ : siehe Anhang C.

der Wagenräder treten kleine Löcher („pico holes“) auf, die auch bei der Wagenradstruktur des  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$  beobachtet worden sind und in denen das Oxid das Substrat nicht bedeckt (Barcaro et al. 2009). Beim  $\text{O}(\text{MnO})$ -Film treten lediglich Höhen-Unterschiede von 0,1 nm in Bezug zu den Domänen auf, und auch der Vergleich der Filmtopografie mit den realen Löchern in Abb. 5.35 zeigt, dass in den Mittelpunkten das Substrat bedeckt wird.

An der grünen Hilfslinie ist zu erkennen, dass die Atome benachbarter Domänen um eine halbe Position versetzt sind. Das ist ein weiterer Beleg dafür, dass der  $\text{MnO}(111)$ -artige Film in der ersten Lage keine zusammenhängende Moiré-Struktur ist wie das anfangs erwähnte  $\text{FeO}/\text{Pt}(111)$  oder  $\text{Co}/\text{Pt}(111)$ . Zudem wären bei einer um 6,5 % gegenüber dem Substrat vergrößerten Lage und den Abmessungen der Domänengrenzen kleinere Domänen mit Kantenlängen von  $\approx 10$  Atomen zu erwarten, wenn der Maschenabstand nach Gl. 5.6 bestimmt werden würde.

Im Strukturmodell (Abb. 5.41) wird die Phasenverschiebung durch einen Wechsel von hcp- und fcc-Muldenplätzen der Randatome von benachbarten Strukturelementen erreicht. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Speichen auch bei verschiedenen Tunnelspannungen symmetrisch zwischen den Dreiecken angeordnet sind. Ausnahmen konnten auf „Nachzieheffekte“ der Tunnelspitze durch die starke Proben-Spitzen-Wechselwirkung zurückgeführt werden.

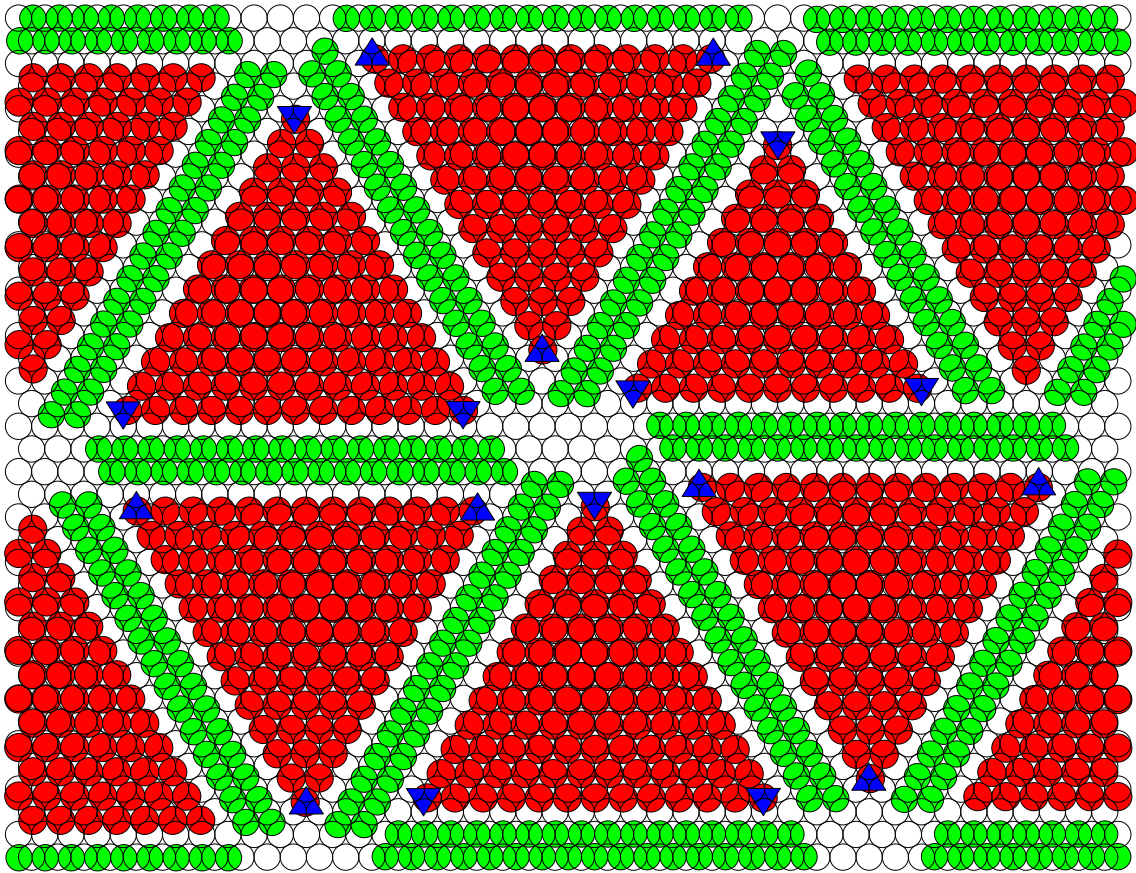
STM-Messungen waren auf diesem System sehr schwierig durchführbar, da sich die Mikrospitze durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche häufig änderte und daher großflächige Messausschnitte mit atomarer Auflösung nicht realisiert werden konnten. Die hohe Anzahl von Defekten und die begrenzte atomare Ordnung erschwerten die Bestimmung der Atomabstände. Deshalb wurden die Atomabstände innerhalb der Domänen aus dem LEED-Muster ermittelt. Während bei den stabilen  $\text{MnO}(100)$ -artigen Filmen und dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  die laterale Genauigkeit der STM-Messungen gegenüber der LEED-Analyse weit überlegen war, insbesondere dann, wenn die STM-Rohdaten mit integralen Analysemethoden kombiniert wurden, erwies sich das LEED beim  $\text{MnO}(111)$ -artigen Oxid als vorteilhaft.

An einigen Grenzflächen zwischen zwei Metallen, wie z. B. bei  $\text{Cr}/\text{Pt}(111)$ , werden Legierungsbildungen vermutet, deren Metall-Metall-Bindungen zu einer Rekonstruktion der obersten Substratatomlage führen (Zhang et al. 1999). Weiterhin ist bekannt, dass die  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche unter der Extrembedingung einer übersättigten Pt-Dampf-atmosphäre schon bei Temperaturen ab 400 K rekonstruieren kann (Hohage et al. 1995). Die Ursache des beobachteten Versetzungsnetzwerks ist in diesem Fall eine Rekonstruktion des Substrats und nicht des epitaktischen Films. Auch bei  $\text{TiO}_x/\text{Pt}(111)$  schließen Sedona et al. (2006); Barcaro et al. (2009) eine  $\text{PtTiO}$ -Legierungsbildung nicht aus. Bei diesem System handelt es sich um eine sauerstoffterminierte Bilage, mit  $\text{Ti-Pt}(111)$ -Grenzfläche, an der eine Legierungsbildung eintreten kann.

Allerdings werden zur  $\text{Pt}_3\text{Mn}$ -Legierungsbildung Temperaturen von rund 800 K benötigt (Gallego et al. 2001). Bei den verwendeten Aufdampf-temperaturen unterhalb von 400 K wurde während der direkten Präparation, also durch Mangan-Deposition auf die Platin-Oberfläche unter Sauerstoffatmosphäre, keine Legierungsbildung festgestellt.  $\text{Pt}_3\text{Mn}$ -Legierungen sind an einer  $(2 \times 2)$ -Struktur im STM einfach zu erkennen (Gallego et al. 1997). Eine Legierungsbildung an der Sauerstoff-Platin-Grenzfläche der  $\text{O}(\text{MnO})$ -Trilage ist daher unwahrscheinlich.

Eine Oxidbildung ist im Vergleich zur Legierungsbildung energetisch günstiger; die Bin-





**Abbildung 5.41:** Vereinfachtes Atommodell der Wagenradstruktur: rot: O(MnO)-Trilage, grüne Speichen: reaktive Atomspezies, hcp- und fcc-Positionen markiert

dungen zwischen Mn-O werden gegenüber Pt-Mn bevorzugt. Zu Beginn des Abschnitts wurde gezeigt, dass die Oberflächenmorphologie nach der O(MnO)-Bedeckung keine signifikanten Änderungen zeigte, die auf eine Legierungsbildung schließen lassen könnte.

Aus den Beobachtungen wurde das Atommodell entwickelt, das in Abb. 5.41 dargestellt ist. Die Pt(111)-Oberfläche wird als starres Substrat betrachtet. Eine rote Kugel symbolisiert eine O-Mn-O-Einheit der Trilage, die gegenüber dem Substrat um 6,5% gestreckt ist. Es treten verschiedene Domänengrößen mit 11-13 Atomen Kantenlänge auf, die ausnahmslos an den Pt(111)-Symmetrierichtungen orientiert sind. Der O(MnO)-Film ist nicht zusammenhängend, sondern wird an den Domänengrenzen unterbrochen. An den drei Eckpunkten werden entweder hcp- oder fcc-Muldenplätze belegt. Die blauen Dreiecke geben die Symmetriezentren der Substratplätze wieder. Das bedeutet, dass in den Domänen on-top-Positionen des Pt(111) belegt sind. Eine dementsprechende Höhenmodulation entlang einer Domäne konnte in Abb. 5.40, Profil 2 gemessen werden, die, wie oben diskutiert, nicht unbedingt der tatsächlichen Topografie entsprechen muss. Die Höhenmodulation ist allerdings bei verschiedenen Tunnelspannungen in Bereich von  $U_t = -2 \dots 3$  gemessen worden, so

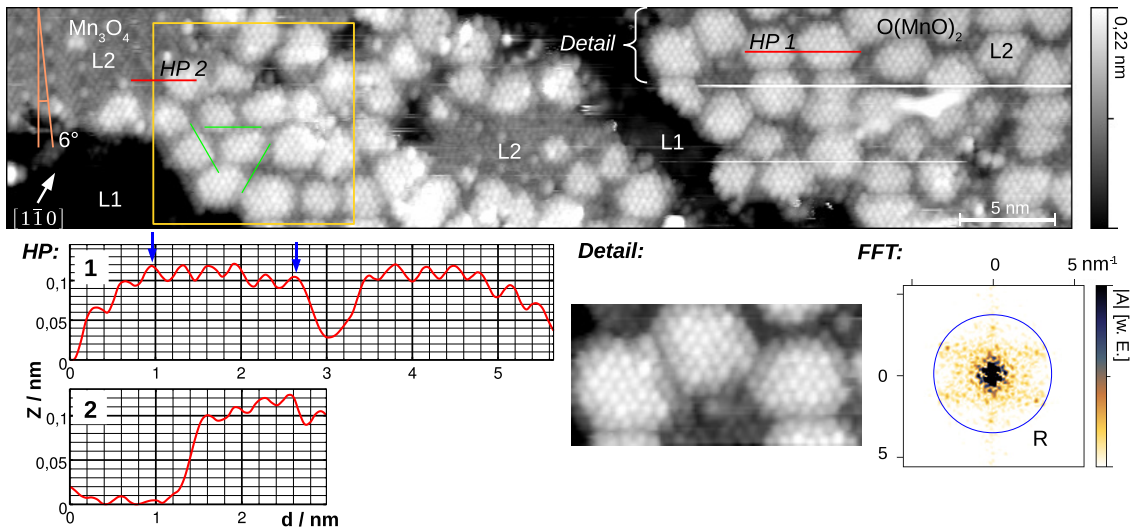
dass die on-top-Belegung im Zentrum der Domäne als wahrscheinlich angenommen werden kann. Benachbarte Domänen haben entgegengesetzte Eckatomplätze. Die Domänengrenzen (Speichen) treten als Atomdoppelreihen in Erscheinung, sie sind symmetrisch und weisen eine Breite von zwei Atomreihen auf. Im Atommodell bleiben zur Wahrung der Übersichtlichkeit die Mittelpunkte der „Wagenräder“ unbedeckt. In den STM-Messungen konnte eine ca. 0,2 nm hohe Atomlage festgestellt werden. Möglich wäre eine O-Mn-Doppellage.

Die wesentlichen Eigenschaften der MnO(111)-artigen O-Mn-O-Trilage werden hier zusammengefasst. Das MnO(111)-artige Oxid bildet kleine dreieckige Domänen mit unterschiedlichen Kantenlängen von 9-13 Atomen. Innerhalb dieser Domänen wird eine hexagonale Struktur beobachtet, die einen um 6,5 % größeren Atomabstand im Vergleich zum Pt(111)-Substrat aufweist. Argumente für die O-Mn-O-Trilage sind das Sauerstoff-Mangan-Verhältnisses von rund 2,6 (Sachert 2008) und die Filmhöhe von 0,3 nm, die in der vorliegenden Arbeit durch STM bestimmt wurde. Die Filmhöhe entspricht damit der eines O(MnO)-Films von 0,314 nm, welcher sich aus drei (111)-Ebenen im MnO-Kristall zusammensetzt (Abb. 5.34).

Die Domänen bilden zusammen mit den Domänengrenzen („Speichen“) eine Wagenradstruktur. Ursache für die Domänengrenzen sind Versetzungen, an denen die Verspannungen innerhalb des epitaktischen Films abgebaut wird, welche durch die verschiedenen Oberflächengitterkonstanten zwischen Film und Substrat hervorgerufen werden.

Im Gegensatz zu den zusammenhängenden MnO(100)-artigen und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Filmen ist das MnO(111)-artige Oxid inkommensurabel. Kommensurable Filme wachsen meist in großen Domänen von  $\approx (100 \times 100) \text{ nm}^2$  mit langreichweitiger Ordnung (Oura et al. 2003). Das MnO(111)-artige Oxid ist hingegen durch kleine Domänen gekennzeichnet, die durch ein Versetzungsnetzwerk ohne einheitliche Periodizität begrenzt werden. Damit unterscheidet sich das MnO(111)-artige Oxid auch von anderen Wagenradstrukturen. Eine kommensurable Wagenradstruktur mit einheitlicher Maschenweite ist die w-Phase des TiO<sub>x</sub>/Pt(111) (Barcaro et al. 2009).

Im darauffolgenden Abschnitt 6.3 werden die Langzeitstabilität und einige elektronische Eigenschaften untersucht. Letztere werden im STS-Abschnitt 7.1 an einigen  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren noch einmal diskutiert.



**Abbildung 5.42:** Quasihexagonale atomare Struktur der 2. Lage des MnO(111)-artigen Oxids. Ganz links:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film (rotierte Domäne der 2. Lage), HP 1, 2: Höhenprofile entlang der roten Linien, FFT des gelb gekennzeichneten Ortsraumes, weiße horizontale Linien (rechts) sind STM-Messartefakte, STM:  $-1\text{ V}$ ,  $0,1\text{ nA}$

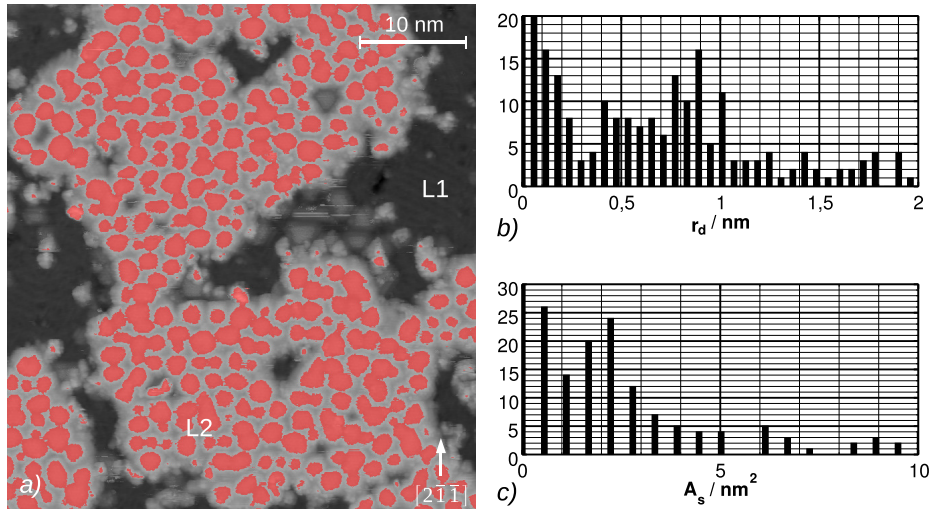
### 5.3.2 Zweite und dritte Lage

Das MnO(111)-artige Oxid existiert nicht nur in der 1. Lage; es konnten auch Filme mit Bedeckungen von 2 und 3 ML durch Oxidation eines  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Films oder mittels Epitaxie unter den in Kap. 6.4 angegebenen Bedingungen präpariert werden.

Basierend auf dem Modell der O(MnO)-Trilage wird die 2. Lage durch Hinzufügen einer weiteren Mn-O-Lage gebildet. Sie wird im Folgenden als  $\text{O}(\text{MnO})_2$  bezeichnet. Allgemein lässt sich das MnO(111)-artige Oxid durch die verallgemeinerte Summenformel  $\text{O}(\text{MnO})_n$ , mit der Lage  $n=1,2,\dots$  beschreiben. Mit zunehmender Bedeckung nimmt das Sauerstoff-Mangan-Verhältnis zu Gunsten des Mangans ab und strebt mit wachsender Schichtdicke gleiche Anteile an.

In der STM-Messung der Abb. 5.42 wird die 2. Lage des  $\text{O}(\text{MnO})_2$ -Films atomar aufgelöst. Dieser Film wurde durch Oxidation der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Schicht hergestellt. Neben dem  $\text{O}(\text{MnO})_2$  existieren noch kleine Bereiche, in denen der um  $\pm 6^\circ$  rotierte  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film auftritt. Zwischen beiden Oxidphasen existiert ein Höhenunterschied von  $(0,10 \pm 0,01)\text{ nm}$  bei  $U_t = -1\text{ V}$  (Höhenprofil 2), zur 1. Lage des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  wurden  $0,29\text{ nm}$  gemessen (nicht abgebildet). Die scheinbare Topografie in Abb. 5.42 entspricht größtenteils einer realen Filmhöhe, da der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film bei dieser Bedeckung noch keine Bandlücke ausbildet (siehe Abschnitt 7.2) und im Höhenkontrast bei Tunnelspannungen zwischen  $U_t = -3$  und  $-1\text{ V}$  ( $\Delta U_t = 0,1\text{ V}$ ) keine signifikanten Änderungen beobachtet wurden. Die gesamte  $\text{O}(\text{MnO})_2$ -Filmhöhe beträgt damit  $0,5\text{ nm} \leq h \leq 0,6\text{ nm}$ .

Ebenso wie in der 1. Lage sind in der 2. Lage Domänen unterschiedlicher Größe mit hexagonaler Atomstruktur anzutreffen, allerdings mit geringerer Ordnung als in der 1. Lage.



**Abbildung 5.43:** Größenverteilungen der  $O(\text{MnO})_2$ -Domänen (rot markiert) der STM-Messung in (a): äquivalente Kreisradien (b) und Flächeninhalt (c)

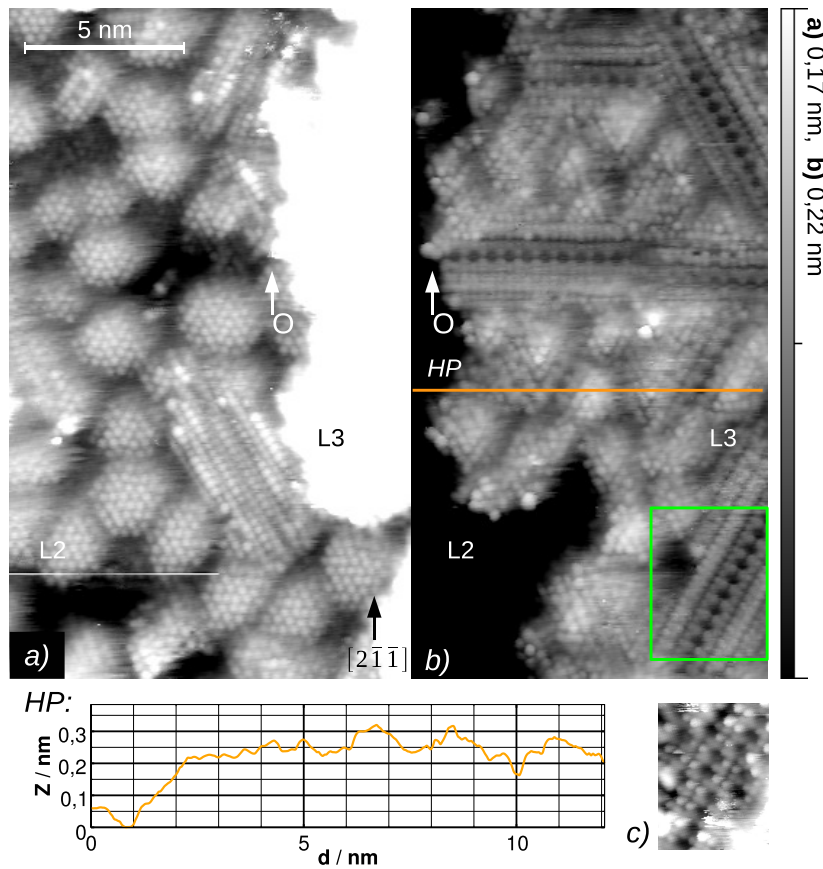
In Abbildung 5.42 heben sich deshalb die FFT-Amplitudenbeträge der atomaren Periodizitäten im Vergleich zu den besser geordneten Strukturen weniger stark vom Spektrum ab. Der interatomare Abstand ist mit  $(0,32 \pm 0,01)$  nm gegenüber der ersten um weitere 7% relaxiert und entspricht damit dem des  $\text{MnO}(111)$ -Atomabstands im Volumen von 0,314 nm. Gemessen wurde der Abstand durch die schwachen Punkte im FFT-Amplitudenbetrag (Abb. 5.42) auf dem Radius  $R = (3,6 \pm 0,1) \text{ nm}^{-1}$  und durch den gemittelten Abstand verschiedener Höhenprofile<sup>16</sup>. Im Höhenprofil 1 der Abb. 5.42 beträgt der Atomabstand zwischen den beiden blauen Pfeilen  $1,66 \text{ nm}/5 = 0,33 \text{ nm}$ .

An den Domänengrenzen ist die Substratorientierung erkennbar (grüne Hilfslinien); orientierte Domänen wurden auch in der 2. Lage nicht beobachtet. Die Domänen werden entweder durch nicht besetzte Atomreihen der obersten Sauerstofflage oder durch Versetzungen voneinander abgegrenzt (Detail und Höhenprofil 1 in Abb. 5.42).

Besonders häufig sind Domänenradien von rund 0,8 nm anzutreffen, entsprechend einer Fläche von  $2 \text{ nm}^2$ , wie der Statistik in Abb. 5.43 zu entnehmen ist. Beide Statistiken wurden mit der Gwyddion-Software erstellt (Klapetek et al. 2009a). In der Maske (roter Bereich in Abb. 5.43) sind die tieferliegenden Domänenrandatome nicht enthalten, so dass der reale Domänenradius etwas größer ausfällt. Neben den größeren Domänen existieren auch Bereiche kleiner Domänen mit Radien um 0,5 nm (Abb. 5.42 links), die in einheitlichen Abständen von 2 nm angeordnet sind. Mit den  $O(\text{MnO})_2$ -Atom-Abständen von  $a_1 = 0,32 \text{ nm}$  und  $a_2 = 0,277 \text{ nm}$  erfüllt dieser Abstand die Moiré-Gleichung 5.6. Der  $O(\text{MnO})_2$ -Film verhält sich teilweise als geordneter epitaktischer Film mit einer Moiré-Modulation und Versetzungslinien.

Bis zur Bedeckung von 2 ML konnte die  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie zumindest für  $U_t > 0$

<sup>16</sup>Der senkrechte Abstand im Fourierraum weicht etwas stärker vom Radius  $R$  ab, was durch den stärkeren Driteinfluss senkrecht zu den schnellen Scan-Achsen des STM verursacht wird.



**Abbildung 5.44:** Atomare aufgelöste STM-Messung der 2. (L2) und 3. Lage (L3) mit Höhenprofil (HP), Bildkontrast auf L2- (a) bzw. auf L3-Überstruktur (b) gesetzt, Teilabbildung (b) horizontal gegenüber (a) verschoben, Bezugspunkt in (a) und (b) bei „O“, (c): Struktur des MnO(100)-artigen Oxids der 5. Lage aus Kapitel 5.1.2 im gleichen Abbildungsmaßstab, STM:  $-1,1\text{ V}$ ,  $0,2\text{ nA}$

durchgeführt werden, die in Abschnitt 7.1 vorgestellt wird. Für eine reproduzierbare Punkt-Spektroskopie in der 3. Lage reichte die Stabilität der Oberfläche nicht aus.

Abb. 5.44 zeigt eine STM-Messung, in der sowohl die 2. als auch die 3. Lage atomar bei relativ geringen Tunnelströmen und hohen Spannungen aufgelöst wurden. Die Teilabbildungen (a) und (b) zeigen aneinander grenzende Bereiche, wobei der Punkt „O“ in beiden Teilbildern die gleiche Position auf der Oberfläche angibt. Dem Höhenprofil der Abb. 5.44 ist ein Höhenunterschied von  $\Delta h = (0,20 \pm 0,025)\text{ nm}$  zwischen der 2. und 3. Lage zu entnehmen. Betrachtet man die 3. Lage als  $\text{O}(\text{MnO})_3$ , dann kann der Wert durchaus real sein.

Die Domänenordnung nimmt in der 3. Lage weiter ab; neben der hexagonalen Struktur existieren quadratische Strukturelemente. Insbesondere die grün umrandete Struktur in Abb. 5.44b ähnelt der auf der 5. Lage des MnO(100)-artigen Oxids gefundenen Über-

struktur. Eine direkte Gegenüberstellung im gleichen Maßstab und gleicher Orientierung ist in Abb. 5.44 unten dargestellt. Beide sind entlang der Pt(111)-Hochsymmetrieachse mit dem Pt(111)-Atomabstand angeordnet. Quadratische Strukturen sind auch in der 2. Lage (Abb. 5.44a) zu finden. Im Gegensatz zum  $\text{O}(\text{MnO})_2$ -Film in Abb. 5.42 wurde der Film in Abb. 5.44 bei einer Temperatur von 730 K im UHV einige Sekunden geheizt, was zur Umstrukturierung geführt haben könnte. S. Sachert konnte eine Reduktion der  $\text{O}(\text{MnO})$ -Trilage nachweisen, die durch das Heizen im UHV bei Temperaturen zwischen 800 und 980 K stattfindet (Sachert 2008, 72). Eine thermische Reduktion könnte daher die quadratischen Strukturelemente in zwei und drei Lagen dicken  $\text{MnO}(111)$ -artigen Oxidfilm gebildet haben.

Die 3. Lage des  $\text{MnO}(111)$ -artigen Oxids zeigt eine schwache Ordnung und im Vergleich zur 1. und 2. Lage hohe Oberflächenrauigkeit, wie im Höhenprofil der Abb. 5.44 zu erkennen ist. Während die Substratwechselwirkung in der 1. Lage für eine Filmstabilisierung sorgt, verliert diese in der 3. deutlich an Einfluss.

Zwei Tendenzen sind erkennbar: Zum einen sind Bereiche ersichtlich, die stabilere quadratische, vermutlich  $\text{MnO}(100)$ -artige Strukturen bilden, die in der 3. Lage eindeutig häufiger auftreten als in der 2. Lage. Zum zweiten kann die zunehmende Oberflächenrauigkeit als eine beginnende Facettenbildung gedeutet werden, welche die fehlende stabilisierende Wirkung des Substrats kompensiert.

## 6 Wachstum, Oxidation und Reduktion der Filme

### 6.1 Wachstum der MnO(100)-artigen Monolage

Eine Besonderheit des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Rastersondenmikroskops ist die Möglichkeit, die Probenoberfläche *während* der Manganoxid-Filmpräparation zu untersuchen. Das Rastersondenmikroskop ist so aufgebaut, dass sich die Pt(111)-Probe im Schnittpunkt des Metalldampfkegels des Elektronenstoßverdampfers mit dem Molekülstrahl des Sauerstoff-Gasdosierers befindet (siehe Kapitel 4). Somit kann der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks, des Manganflusses und in gewissen Grenzen auch der Temperatur auf das Filmwachstum nicht nur *in-situ*<sup>1</sup>, sondern auch instantan beobachtet und ggf. justiert werden. Wenn es die Reaktionsgeschwindigkeiten zulassen, können weiterhin chemische Reaktionen und Umordnungsprozesse in Echtzeit beobachtet werden; die Probe kann sozusagen *in-vivo* untersucht werden.

In diesem Abschnitt werden STM-Messungen präsentiert, welche diese Möglichkeiten des SPM nutzen, um das Filmwachstum des MnO(100)-artigen Oxids zu untersuchen.

Damit Abschattungseffekte durch die Spitze im Messfenster vermieden werden, muss diese auch makroskopisch eine hinreichend lange und spitz zulaufende Form haben, was für CCT-Messungen auf glatten epitaktischen Filmen nicht unbedingt erforderlich ist, da für den Tunnelstrombeitrag hauptsächlich die Mikrospitze verantwortlich ist.

In solchen *in-vivo*-Experimenten können keine ultimativen lateralen Auflösungen erwartet werden, weil die Tunnelspitze einer Sauerstoffatmosphäre und Metalldampf ausgesetzt ist und zu Mehrfachspitzenbildung und Instabilitäten neigt. Häufig verschlechtert sich die Auflösung durch die unvermeidliche Bedampfung der Spitze mit metallischem Mangan oder durch die Aufnahme von Precursor-Phasen. Ein weiteres Problem ist die thermische Drift. Wegen des großen Haftkoeffizienten der Pt(111)-Oberfläche wurde der Kristall erst unmittelbar vor der Filmpräparation durch kurzes Heizen auf  $T=1300\text{ K}$  gereinigt und innerhalb von wenigen Minuten auf die Aufdampfperatur, im folgenden Fall  $T=468\text{ K}$ , abgekühlt. Diese Prozedur führt unweigerlich zu einer erheblichen thermischen Drift während der Messung.

Die Abbildungen 6.1 und 6.2 stellen den Aufdampfprozess von Mn auf Pt(111) unter einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$  dar. Der Bildaufbau beginnt an der unteren Bildkante und erreicht die obere nach 2:40 min. Zwischen den einzelnen Bildern liegt ein Zeitintervall von 3:20 min. Während der STM-Messung adsorbiert Mangan auf der Pt(111)-Oberfläche; deshalb ist die Bedeckung an der oberen Bildkante größer als an der unteren.

Ausgangspunkt der Präparation ist eine gereinigte Pt(111)-Oberfläche, deren Terrassen (T1 und T2) in Abbildung 6.1(1) zu sehen sind. Durch die Bildmitte verläuft eine Pt(111)-Stufenkante (SK). Zum Zeitpunkt  $t=0$  sind die weiten Pt(111)-Terrassen noch unbedeckt. Mangan erreicht die Oberfläche und bildet erste Keime z. B. an der Positi-

---

<sup>1</sup>Zwischen Präparation und Untersuchung der Probe werden immer UHV-Bedingungen aufrechterhalten.

on 1 oder häuft sich an Pt(111)-Stufenkanten. Die Inseln ähneln fraktalen Strukturen. Mangan-Adatome diffundieren auf der Oberfläche, bis sie entweder von bereits gebildeten Keimen oder an Stufenkanten, wie im oberen Bildteil zu sehen, eingefangen werden. Der Diffusionskoeffizient  $D$  verhält sich nach

$$D \sim \exp\left(\frac{-E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

mit der Energiebarriere  $E_{diff}$ , welche das Adatom zur Diffusion auf der Terrasse überwinden muss, sowie der Boltzmann-Konstante  $k_B$  (Oura et al. 2003, 359). Schon eine geringe Temperaturänderung wirkt sich damit deutlich auf die Mobilität der Adatome aus. Kleine Kondensationskeime sind meist instabil, d. h. sie zerfallen wieder in einzelne Atome. Erst wenn die Keime eine kritische Inselgröße erreichen (*critical cluster size*), bilden sich stabile Inseln.

Inseln z. B. an Position 2 der Abb. 6.1(1) unterschieden sich von den kleineren Inseln um die Position 1 durch ausgeprägte Dendriten, die durch eingefangene Adatome gebildet werden.

Abbildung 6.1(2) wurde oberhalb von 6.1(1) angeordnet, da es die topografische Fortsetzung von 6.1(1) ist<sup>2</sup>. Der Mangan-Verdampfer ist über der oberen Bildkante in einem Winkel von rund 30° zur Probenoberfläche angeordnet (siehe Abb. 4.1). Durch die Verschiebung des Messausschnitts in die Richtung des Verdampfers werden Abschattungseffekte der Tunnelspitze vermieden.

Das Wachstum der dendritischen Inseln setzt sich im unteren Drittel der Abb. 6.1(2) fort. Oberhalb der Bildmitte sind ausschließlich kompakte statt dendritische Inseln anzutreffen (Position 3). Das ist zunächst erstaunlich, da die Ursache der Verästelung in der eingeschränkten Mobilität der eingefangenen Adatome an den Inselrändern begründet ist (Oura et al. 2003, 365). Der plötzliche Übergang der Inseln wird durch eine Zunahme der stark temperaturabhängigen Randatome-Mobilität verursacht. Temperaturerhöhungen konnten jedoch innerhalb der Auflösungsgrenze des Pyrometers ( $\Delta T \leq 0,5$  K) während der Aufnahme von Abb. 6.1(2) nicht registriert werden.

Abbildung 6.1(3) wurde unmittelbar nach Abb. 6.1(2) aufgenommen, wobei der Messausschnitt weiter nach oben verschoben wurde. Der Abbildungsmaßstab ist nach Teilbild (2) verdoppelt worden. Manganoxid dekoriert die Pt(111)-Stufenkanten. Ein Höhenkontrast zwischen einer Pt(111)-Stufenkante und dem Manganoxid ist wegen der ähnlichen Höhe der Pt(111)-Terrassen und des MnO(100)-artigen Films bei dem Bildkontrast von  $\Delta Z = 1$  nm nicht zu erkennen. Die Oxidinseln wachsen bevorzugt in den Hochsymmetrierichtungen der Pt(111)-Oberfläche.

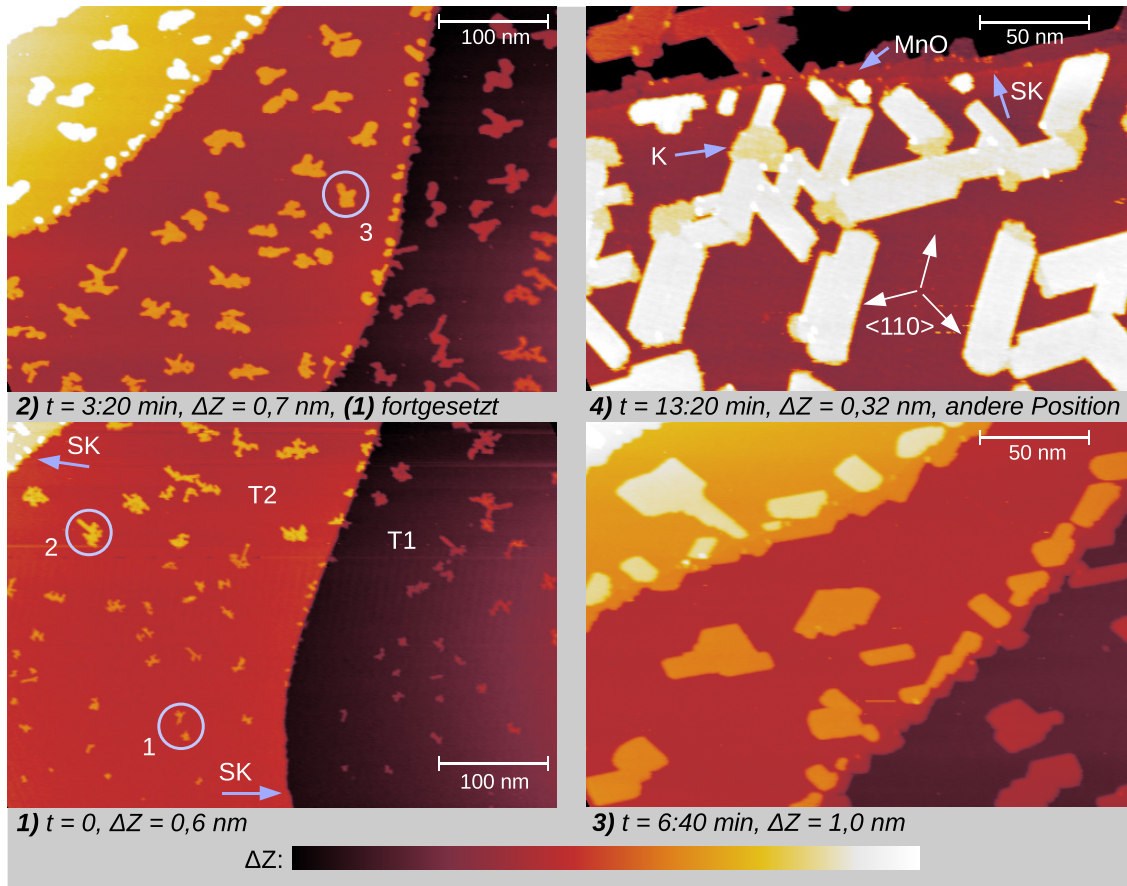
Abbildung 6.1(4) zeigt den Wachstumsfortschritt 13:20 min nach Beginn der Mangandeposition. Der Bildausschnitt wurde um einige  $\mu\text{m}$  verschoben. Außerdem beschränkt sich der Bildkontrast  $\Delta Z$  auf eine Terrasse und die darauf liegenden Inseln. Die Anisotropie des Inselwachstums ist nun deutlicher als in (3) zu erkennen: Das Wachstum erfolgt bevorzugt in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Pt(111)-Substrats.

Weiterhin ist durch die Kontrasterhöhung ein Höhenunterschied in der scheinbaren Topografie zwischen den geordneten Inseln mit scharfen und am Substrat orientierten Grenzen und einer ungeordneten Phase (K) an den Inselgrenzen zu erkennen.

---

<sup>2</sup>Abweichungen entstanden durch Bildverschnitt und Drift.



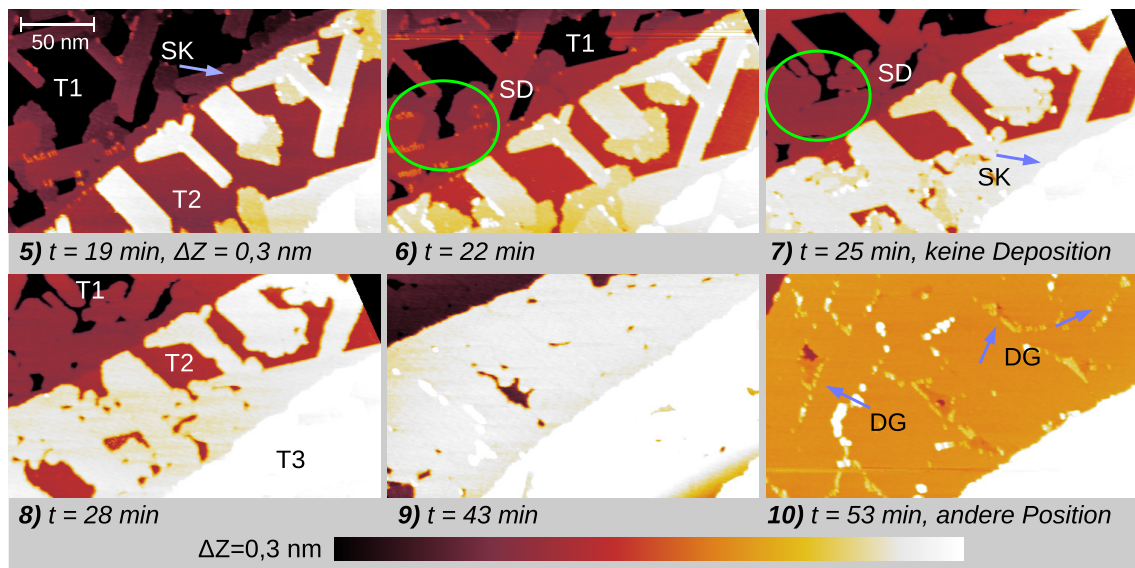


**Abbildung 6.1:** Echtzeit-STM-Bilder der Mangandeposition, der Oxidation und des Filmwachstums. Der Bildaufbau beginnt an der unteren Bildkante und dauert 2:30 min (Bildsequenz: 3:20 min pro Bild, wegen des Verschnitts), so dass an der oberen Kante eine Bedeckung zu einem späteren Zeitpunkt zu sehen ist. Der Aufdampfprozess beginnt links unten mit Teilbild 1), welches von Bild 2) fortgesetzt wird. SK: Pt(111)-Stufenkante, T1: tieferliegende und T2: höherliegende Terrasse, K: Kontrast, M: Material auf 1. Lage des MnO(100)-artigen Oxids, Erklärung siehe Text. STM:  $-2 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ nA}$ ,  $468 \text{ K}$

Um die Eigenschaften dieser Phase weiter zu untersuchen, wurde der Bildkontrast in Abb. 6.2 so festgelegt, dass dieser eine Pt(111)-Terrasse (T2) mit Manganoxidinseln wiedergibt und bei allen Teilbildern der gleichen Höhe  $\Delta Z = 0,3 \text{ nm}$  entspricht.

Abbildung 6.2 ist die Fortsetzung der Filmpräparation aus Abb. 6.1, nachdem die Messposition noch einmal geändert wurde, dann aber, abgesehen von einer Restdrift, unverändert blieb.

In Abb. 6.2(5), 19 min nach dem Beginn der Mangandeposition, sind große Bereiche der ungeordneten Phase an den Inselrändern zu erkennen. Mangan-Ablagerungen haben sich auch auf den geordneten Manganoxidinseln gebildet, wie in Abb. 6.2(6) beobachtet



**Abbildung 6.2:** Fortsetzung der in-situ MnO-Filmpräparation aus Abb. 6.1 unter Beibehaltung des Messausschnitts und konstantem Wertebereich ( $\Delta Z$ ), SK: Pt(111)-Stufenkante, SD: Diffusion von MnO über Inselkante (6-7), T1-T3: Pt(111)-Terrassen, DG: Domänengrenzen, STM: -2 V, 0,1 nA, 468 K

werden kann (weiße Punkte auf den Inseln der Terrasse T2 bzw. hellrote an der Position SD auf T1). Zwischen Abb. 6.2(6) und (7) wurde die Mangandeposition durch Schließen der Verdampfer-Verschlussklappe abgestellt, der Sauerstoffpartialdruck blieb jedoch konstant. Im Teilbild (7) ist zu beobachten, dass im Vergleich zu (6) weniger dunkle Bereiche der ungeordneten Phase zu sehen sind und in (8) sogar ganz verschwunden sind. Es handelt sich bei der ungeordneten Phase entweder um metallisches Mangan oder eine ungeordnete Oxid-Precursor-Struktur.

Weiterhin ist durch den Vergleich der Positionen SD in Abb. 6.2(6) und (7) zu beobachten, dass unter diesen Präparationsbedingungen neben *Intralayer*- auch *Interlayer*-Massentransport zwischen den ersten beiden Lagen stattfindet, d. h. dass die Adatome aufgrund ihrer Energie in der Lage sind, die Ehrlich-Schwoebel-Barriere zu überwinden (siehe Abschnitt 5.1.3). Sie diffundieren von der Insel auf das Substrat und werden im MnO(100)-artigen Film eingebaut.

Der Depositionsvorgang wurde fortgesetzt, und nach 43 min (9) ist ein glatter, fast vollständig geschlossener einlagiger Film in der Monolage zu sehen. In diesem Zustand ist der Film bereits rekonstruiert und zeigt die (19×1)-Struktur (siehe Abschnitt 5.1.1). Dies bestätigen Messungen, bei denen die Reihenstruktur direkt nach der Präparation abgebildet wurde (nicht gezeigt).

In Abb. 6.2(10), 53 min nach dem Beginn der Präparation, beginnt die Ausbildung der 2. Lage an den Domänengrenzen der fast vollständig geschlossenen 1. Lage.

Die Apparatur bietet die Möglichkeit, auf der Probenoberfläche während der STM-Messung epitaktische Filme mit einem Molekularstrahlbedampfer wachsen zu lassen. Bei

einer Proben­temperatur von 468 K und unter einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar ist das Wachstum einer geschlossenen Monolage des MnO(100)-artigen Oxids auf Pt(111), ohne nennenswerte Ausbildung einer 2. Lage möglich.

Mit der Echtzeit­STM-Messung aus diesem Abschnitt konnte die Diffusion von Material auf der 1. Lage beobachtet werden. Bei einer Depositionsrate von 1 ML/h und der Substrattemperatur von  $T=468$  K wird die Diffusion noch nicht kinetisch begrenzt. Eine 2. Lage kann sich dann ausbilden, wenn die Depositionsrate so hoch ist, dass sich auf der 1. Lage stabile Inseln mit der kritischen Größe bilden, bevor das Material zur Stufenkante diffundieren kann und in die 1. Lage eingebaut wird. Die Oberflächendiffusion hängt nach Gleichung 6.1 empfindlich von der Substrattemperatur ab.

Mit diesen beiden Parametern, der Depositionsrate und der Substrattemperatur, lässt sich das Filmwachstum beeinflussen und mit dem STM kontrollieren. Bei niedrigeren Temperaturen ( $T \approx 400$  K) und höheren Depositionsraten von 3 ML/h tendiert das System eher zu Multilagenwachstum (Hagendorf et al. 2008).

Ferner konnte eine transiente Phase beobachtet werden, die durch einen schwachen Kontrast von 30 pm bei  $U_t=-2$  V (nicht explizit gezeigt) in der scheinbaren Topografie nachgewiesen wurde. Diese Phase existiert nur einige Minuten und entspricht offenbar dem metallischen Mangan, welches durch die Sauerstoffatmosphäre langsam genug oxidiert wurde, so dass die Beobachtung mit dem STM in Echtzeit möglich war. Bei einer weiteren *in-vivo*-Präparation wurde beobachtet, dass zum Zeitpunkt der Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr keine weitere Phasenänderung erfolgte, die Oxidation also unterbrochen wurde.

## 6.2 Oxidation von $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Filmen

Das Rastersondenmikroskop, welches in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, erlaubt Messungen bei Probertemperaturen oberhalb der Raumtemperatur (siehe Kapitel 4). Damit besteht die Möglichkeit, chemische Reaktionen an der Oberfläche *in-situ* und in Echtzeit zu beobachten.

Bisher wurden nur wenige *in-situ*-Oxidationsexperimente an oxidischen Filmen in Echtzeit realisiert. Oxidationen sind bei Ni/Au(111) (Hannemann et al. 1994) und auf der NiO(100)-Oberfläche durchgeführt worden (Kopatzki und Behm 1995), die jedoch nur mit statischen Einzelmessungen abgebildet werden konnten. Eine *in-situ*-Oxidation der NiO(111)-Oberfläche wurde in Echtzeit mit dem STM von Hildebrandt et al. (2000) beobachtet. Die experimentellen Schwierigkeiten ist neben der meist erforderlichen höheren Probertemperatur die Sauerstoffexposition der Tunnelspitze, die dadurch oxidiert und Instabilitäten der STM-Messung verursacht (Güntherodt et al. 1994, 70). Vor allem Tunnelspitzen aus Wolfram gelten als weniger geeignet, da ihr Spitzenmaterial im Vergleich zum alternativen Platin-Iridium weniger inert ist (Bonnell 1998). Das Problem wurde in den folgenden STM-Messungen umgangen, indem zwischen den einzelnen Bildern der folgenden Sequenz die Spitzenkondition durch Spannungsimpulse wiederhergestellt wurde.

In diesem Abschnitt wird die Oxidation des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Films in Echtzeit präsentiert. Neben der Bestimmung der Oxidationsparameter können Informationen über die Reaktionskinetik des Films und die Endprodukte erhalten werden. Weiterhin erlaubt die räumliche und zeitliche Auflösung des STM die Beobachtung von ersten Oxidationskeimen, die mit integralen Messmethoden nicht direkt zugänglich sind.

Abbildung 6.3a stellt einen 1,75 ML dicken  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film dar, dessen 1. Lage (L1) vollständig geschlossen ist und der eine gut geordnete 2. Lage ausgebildet hat. Beide Strukturen sind in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 beschrieben. Vereinzelt treten Inseln auf der 2. Lage auf (L3). Der Bildkontrast ist so gewählt worden, dass ausschließlich die Überstruktur der 1. und 2. Lage sichtbar ist<sup>3</sup>. Bei den eingebetteten rechteckigen Strukturen, markiert mit Q in Abb. 6.3c in der 2. Lage, könnte es sich um thermisch reduzierte MnO(100)-artige Oxidstrukturen handeln, die nach einem kurzen Heizvorgang im UHV auf  $T=730\text{ K}$  (siehe Abschnitt 5.3.2) entstanden sind.

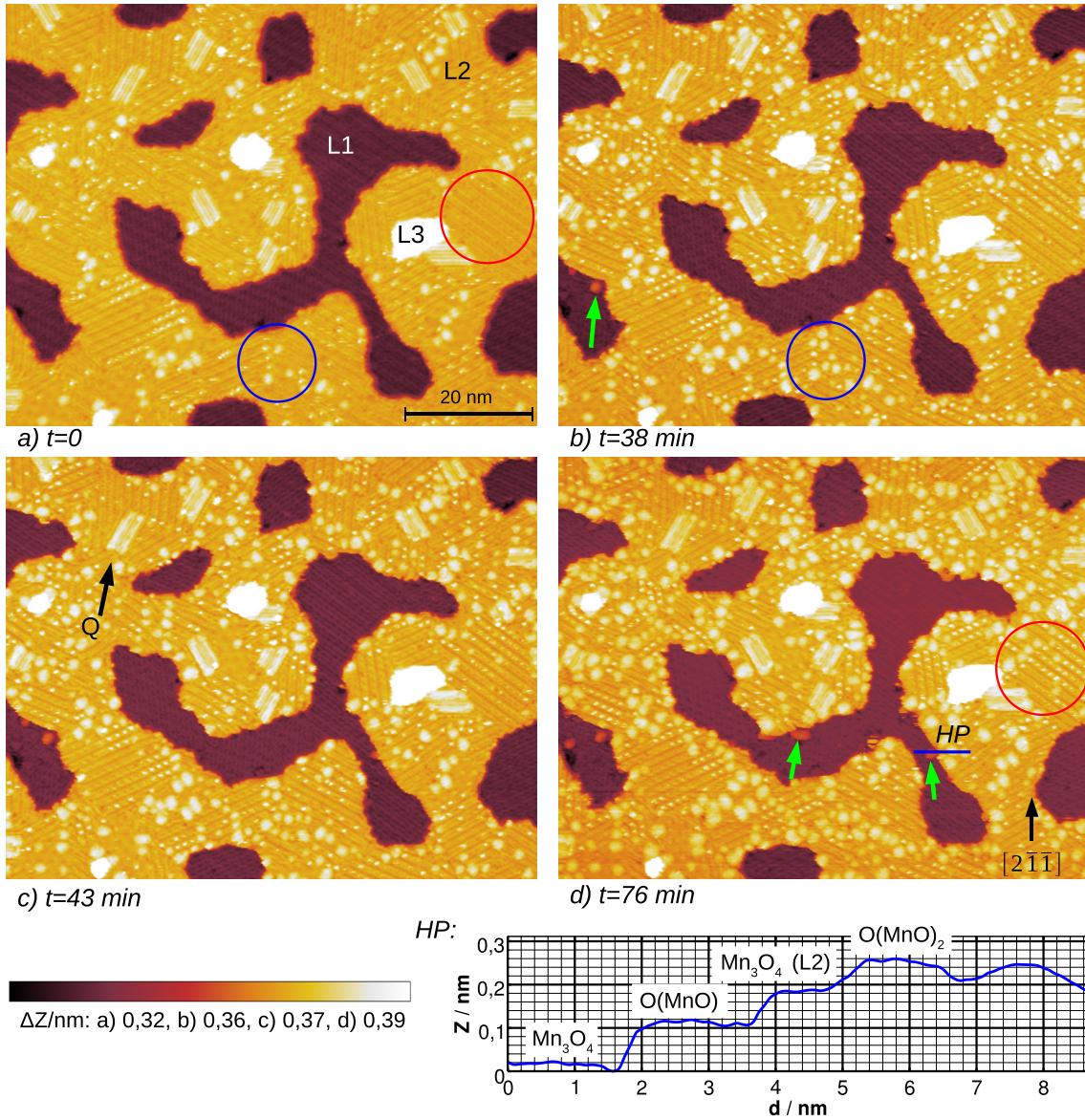
Während der STM-Messung wurde eine Temperatur von  $T_p=460\text{ K}$  aufrechterhalten. Insgesamt dauerte der Oxidationsprozess von (a) nach (d) 76 min, wobei der Sauerstoffpartialdruck schrittweise von  $p_{\text{O}_2}=3 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$  auf  $1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$  erhöht wurde. Die Sauerstoffexpositionen sind in der Abbildung angegeben.

Vor der Messung wurde der Film bereits molekularem Sauerstoff ausgesetzt, der an den hellen kleinen Punkten auf der 2. Lage des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Films in Abb. 6.3a Oxidationskeime bildete. An einigen wenigen Stellen ist  $\text{O}(\text{MnO})_2$  auf der 2. Lage zu erkennen, das während der Filmpräparation oxidierte. Die Dichte der Oxidationskeime nahm in Teilbild (b) nach einer um den Faktor 10 gesteigerten Sauerstoffdosis zu (blaue Kreise in Abb. 6.3a und b). Aus den Oxidationskeimen in (a) bildeten sich kleine  $\text{O}(\text{MnO})_2$ -Domänen.

Auch in der 1. Lage trat zwischen den beiden Teilbildern (a) und (b) eine Struktur-

---

<sup>3</sup>Zur kontrastreichen Darstellung der geringen Höhenänderungen wurde hier, wie im letzten Abschnitt auch, eine nichtlineare Farbskala verwendet.



**Abbildung 6.3:** In-situ Oxidation der 1. und 2. Lage  $Mn_3O_4$  bei  $T=460\text{ K}$ , beobachtet im STM in Echtzeit nach folgenden Sauerstoffexpositionen: a)  $D=1 \cdot 10^{-4}\text{ mbar} \cdot \text{s}$ , b) nach weiteren  $D=1,3 \cdot 10^{-3}\text{ mbar} \cdot \text{s}$ , c)  $D=0,3 \cdot 10^{-3}\text{ mbar} \cdot \text{s}$  und d)  $D=2,4 \cdot 10^{-3}\text{ mbar} \cdot \text{s}$ , STM:  $(82 \times 65)\text{ nm}^2$ ,  $-2\text{ V}$ , a) bis c)  $0,07\text{ nA}$  und d)  $0,08\text{ nA}$

und Kontraständerung an der Stufenkante zur 2. Lage des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  auf (grüner Pfeil). Mit fortschreitender Oxidation ist in den Teilabbildungen (c) und (d) zu erkennen, dass die Oxidation vorrangig an den Stufenkanten stattfindet, da dort vermehrt Sauerstoff adsorbiert (Hildebrandt et al. 2000).

In Abb. 6.3d sind nach einer Sauerstoffexposition von  $D=4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{s}$  1,9 % der exponierten Fläche der 1. Lage oxidiert. Auf der 2. Lage nahm die oxidierte exponierte Fläche einschließlich der Oxidationskeime um 16,6 % im Vergleich zu Abb. 6.3a zu. Die eingebetteten quadratischen Strukturelemente in der 2. Lage blieben unverändert. Daran ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Oxidation auf der 2. Lage um den Faktor 8,7 weiter fortgeschritten ist als auf der 1. Lage des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Oxids. Möglicherweise lässt sich dies auf einen größeren Haftkoeffizienten der 2. Lage zurückführen. Die Oxidation in der 1. Lage findet ausschließlich an energetisch bevorzugten Stufenkanten statt, während sich auf der 2. Lage eine dichte und geordnete Anordnung von Oxidationskeimen bildet (rot umrandet in Abb. 6.3), aus denen  $\text{O}(\text{MnO})_2$ -Domänen wachsen.

Die hexagonale  $\text{MnO}(111)$ -artige Struktur ist nach dem hier vorgestellten Experiment eindeutig einem sauerstoffreicheren Oxid zuzuordnen, das in einer Sauerstoffatmosphäre unter den o. g. Bedingungen durch Oxidation des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Oxids präpariert werden kann. Neben der strukturellen Analyse der  $\text{MnO}(111)$ -artigen Oxide nach der Oxidation, die hier nicht abgebildet wird, dient auch das Höhenprofil der Abb. 6.3 der Identifikation der verschiedenen Manganoxide. Zwischen der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - und  $\text{O}(\text{MnO})$ -Monolage tritt ein Höhenunterschied von  $\Delta h = 0,1 \text{ nm}$  auf (vgl. Abschnitt 5.3.1).

### 6.3 Reduktionen der ersten Lage

In Kapitel 5.3 wurde mit der STM-Messung in Abb. 5.36 der  $\text{O}(\text{MnO})$ -Film vorgestellt, der durch einheitlich hohe Domänengrenzen gekennzeichnet ist. Dieser Zustand ist nur unmittelbar nach der Filmpräparation vorzufinden. Einige Tage nach der Präparation bei einer konstanten Proben temperatur von  $T=400 \text{ K}$  unter UHV-Bedingungen änderte sich die Struktur, wie die folgenden STM-Messungen zeigen. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf die strukturellen und elektronischen Änderungen, die in der ersten Lage des  $\text{MnO}(111)$ -artigen und auch des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Oxids beobachtet wurden. Dabei werden auch Ergebnisse der Tunnelspektroskopie vorgestellt, die zum Verständnis der scheinbaren Topografie notwendig sind.

In Abb. 6.4 ist die Topografie (a) und die differenzielle Leitfähigkeit (CITS) (b) dargestellt, der drei Tage nach der Filmpräparation untersucht wurde. Auf den ersten Blick sind Bereiche erkennbar, die mit der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Überstruktur bedeckt sind. Weiterhin sind zwei verschiedene Zustände der Domänengrenzen, den „Speichen“ des „Wagenrads“, zu erkennen, die sich durch verschiedene Höhen in der scheinbaren Topografie voneinander unterscheiden. Unmittelbar nach der Filmpräparation traten die Domänengrenzen mit einer einheitlichen Höhe auf (siehe Abb. 5.36). Sowohl im Topografie- als auch im CITS-Kanal ist ein Höhenprofil bei den gleichen lateralen Positionen eingezeichnet.

$Z_1$  ist der Zustand der Speiche unmittelbar nach der Filmpräparation. Bei einer Tunnelspannung von  $2 \text{ V}$  treten die Domänengrenzen in diesem  $Z_1$ -Zustand um  $\Delta h=0,045 \text{ nm}$  erhöht gegenüber den Domänen auf (Abb. 6.4c) und sind daher als weiße Linien in der

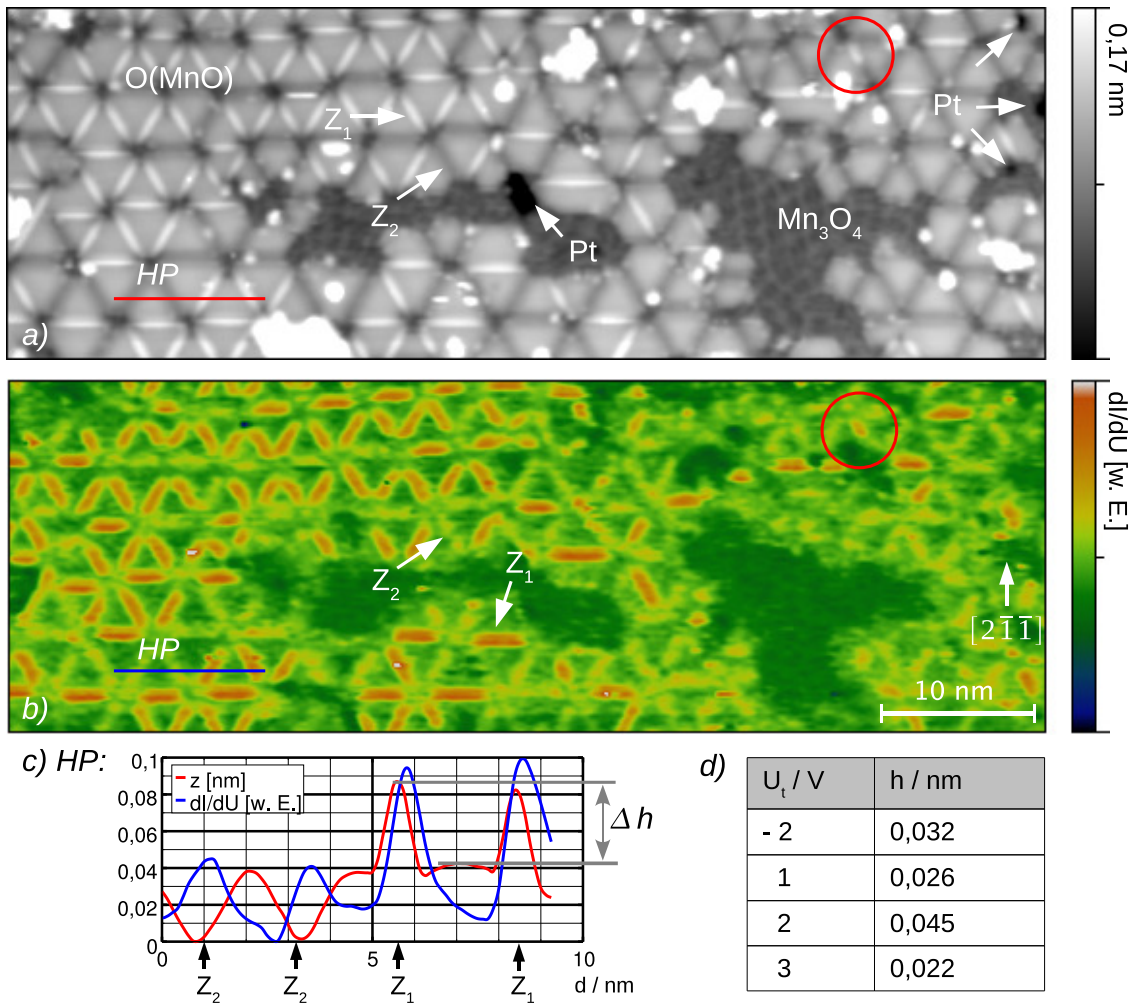


Abbildung 6.4: Topografie (a) und CITS (b) des O(MnO)-Films, einige Tage nach der Präparation bei  $T=400$  K im UHV, Erklärung siehe Text, STM: 2 V, 0,2 nA

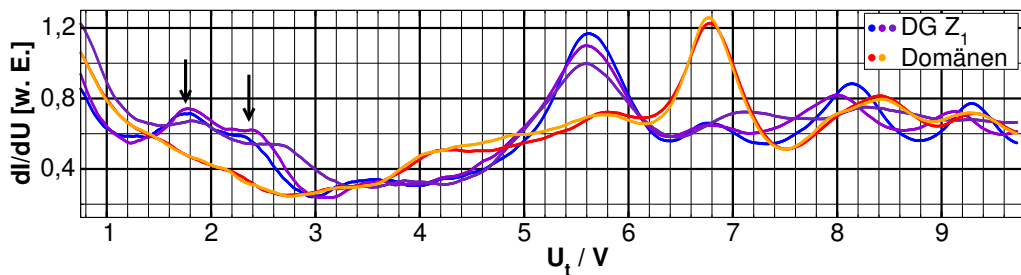


Abbildung 6.5:  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie an Positionen innerhalb der Domänen (Dreiecke) und an den Domänengrenzen im Zustand  $Z_1$  („Speichen“ der „Wagenräder“) ( $Z_1$ ),  $I_t=0,25$  nA

scheinbaren Topografie in Abb. 6.4a zu erkennen. Auch im CITS-Kanal in Abb. 6.4b heben sich Domänengrenzen im  $Z_1$ -Zustand mit einem deutlichen Kontrast (rot) von den anderen Strukturen (grün) ab.

Innerhalb von Tagen gehen einige Speichen in den Zustand  $Z_2$  über, wie besonders im rechten Teil der STM-Messung in Abb. 6.4 erkennbar ist. Der rote Kreis markiert eine Speiche, die zum Zeitpunkt der Messung vom Zustand  $Z_1$  in den  $Z_2$  konvertiert wird.  $Z_2$ -Domänengrenzen sind als dunkle „Speichen“ in der scheinbaren Topografie der Abb. 6.4a mit einer Höhendifferenz von  $-0,040$  nm zwischen Domäne und Domänengrenze (Abb. 6.4c) und mit einem schwachen gelb-grünen Kontrast in Abb. 6.4b zu erkennen. Zwischen beiden Zuständen  $Z_1$  und  $Z_2$  tritt ein scheinbarer Höhenunterschied von  $0,085$  nm auf, wie dem roten Höhenprofil (Abb. 6.4c) zu entnehmen ist.

In der Tabelle (Abb. 6.4d) sind die scheinbaren Höhen einer  $Z_1$ -Speiche bezüglich der Domänenhöhe in Abhängigkeit von einigen Tunnelspannungen weiterer, z. T. hier nicht gezeigter STM-Messungen angegeben. Bei der Tunnelspannung von  $U_t=2$  V tritt eine deutliche Topografieüberhöhung auf, die, wie aus der CITS-Messung Abb. 6.4d zu sehen ist, durch eine lokale Zustandsdichteänderung hervorgerufen wird.

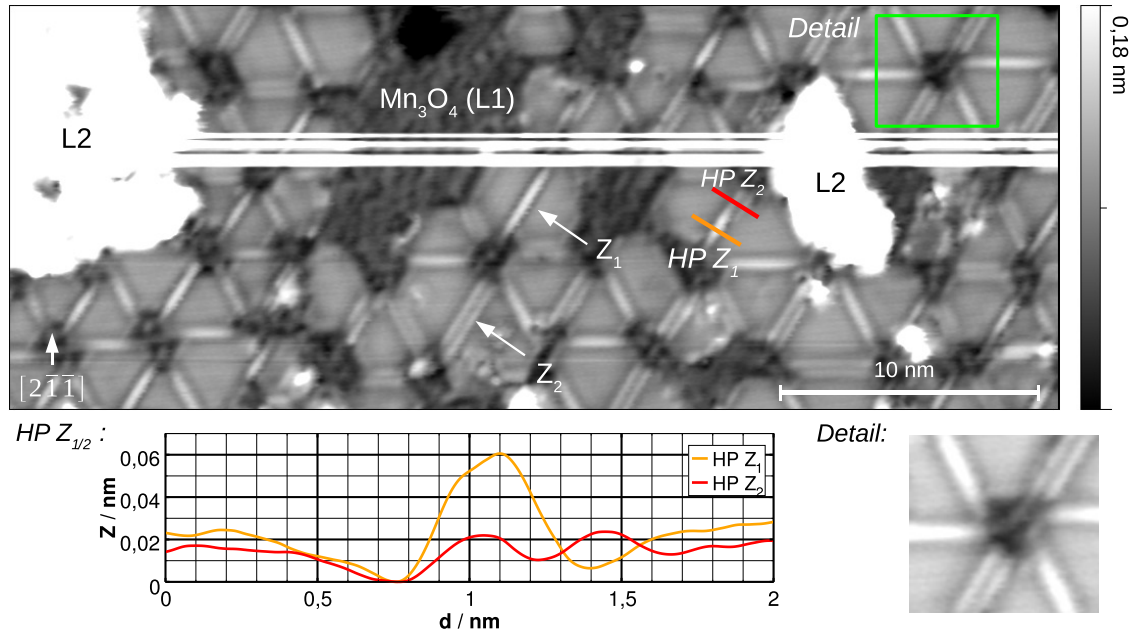
Abbildung 6.5 stellt  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren dar, die auf einer Domäne und einer Domänengrenze im Zustand  $Z_1$  aufgenommen wurden. Bei den Tunnelspannungen  $1,8$  V und  $2,3$  V treten lokale Maxima in den Zustandsdichten der Domänengrenzen auf. Letzteres erklärt eindeutig den starken Kontrast zwischen dem  $Z_1$ -Zustand und den Domänen im CITS-Kanal bei  $U_t=2$  V. Unter der Annahme, dass der größte Teil des Tunnelstroms über Zuständen in der Nähe der Energie  $E_F + eU_t$  abfließt (siehe Abschnitt 3.2.1), kann auch das Verhalten der signifikanten Kontrastüberhöhung bei Tunnelspannungen um  $2$  V und dem starken Kontrastabfall bei  $U_t=3$  V in Tabelle Abb. 6.4d erklärt werden. Weitere elektronische Eigenschaften des O(MnO)-Films werden in Abschnitt 7.1.2 diskutiert.

Wegen des starken tunnelspannungsabhängigen Kontrasts wurde die Schicht noch einmal unter anderen Tunnelbedingungen untersucht. Abbildung 6.6 zeigt eine STM-Messung bei  $U_t=-2$  V desselben O(MnO)-Films, der in Abb. 6.4 dargestellt wurde, hier jedoch mit einer höheren lateralen Auflösung. Dadurch wird erkennbar, dass mit dem Übergang vom  $Z_1$ - in den  $Z_2$ -Zustand eine Speiche von einer scheinbaren Einzelreihe (siehe dazu die Strukturanalyse aus Abschnitt 5.3) in eine Doppelreihe übergeht.

In Abbildung 6.6 sind zwei Höhenprofile senkrecht zu einer Speiche in Richtung  $[11\bar{2}]$  dargestellt, die zur Hälfte vom Zustand  $Z_1$  in den Zustand  $Z_2$  übergegangen ist. Das Höhenprofil HP  $Z_1$  (orange) gibt eine Topografieüberhöhung der  $Z_1$ -Speiche in Bezug zur Domänenhöhe von  $\Delta h = (0,030 \pm 0,005)$  nm wieder, die mit den Überhöhungen bei  $U_t=1$  V und  $3$  V in Abb. 6.4d übereinstimmt. Mit dem Übergang vom  $Z_1$ - in den  $Z_2$ -Zustand reduziert sich die scheinbare Topografie bei  $U_t=-1$  V um  $0,04$  nm. Der mittlere Reihenabstand der Doppelreihen beträgt  $(0,40 \pm 0,05)$  nm. Doppelreihen wurden bei verschiedenen, auch positiven Tunnelspannungen beobachtet, wenn dies durch eine hinreichend hohe laterale Auflösung der STM-Messung ermöglicht wurde. Mit den Domänengrenzen ändert sich auch die Größe der Domänen. Im Höhenprofil ist zu erkennen, dass das Minimum bei  $1,65$  nm der  $Z_2$ -Grenze auf die ehemalige erste Atomreihe der Domäne fällt. Damit geht offenbar der Reduktion der O(MnO)-Domänen eine Änderung an den Speichen voraus.

Weiterhin zeigt die Kontraständerung im Detailausschnitt der Abb. 6.6, dass die Versetzungsnetzwerke, welche die Speichen der Wagenrad-Struktur bilden, auch in den Mittel-





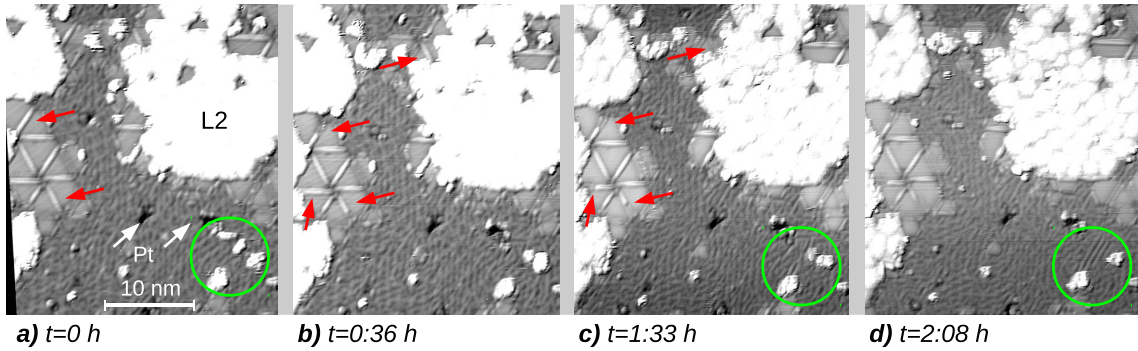
**Abbildung 6.6:** Topografie der teilweise reduzierten  $O(\text{MnO})$ -Schicht. Mit dem  $Z_1 \rightarrow Z_2$ -Übergang an den Domänengrenzen bilden sich aus den kontraststarken Einzelreihen Doppelreihen ohne signifikante Kontrastüberhöhung gegenüber den Domänen. Weiße horizontale Linien sind Scan-Artefakte. STM:  $-2 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ nA}$ , RT

punkten verbunden sind.

Alle STM-Messungen aus Kapitel 5 an den höheren Oxiden ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $O(\text{MnO})$ ) waren statisch, d. h. die Strukturen änderten sich während der Messung nicht. Es konnten zwar zwischen den STM-Messungen vor allem am  $O(\text{MnO})$ -Film einige Tage nach der Präparation strukturelle Veränderungen festgestellt werden, diese wurden jedoch nicht in Echtzeit aufgenommen.

Die Untersuchung der langsam fortschreitenden Reaktionen an den oxidischen Oberflächen erfolgte mit Hilfe von STM-Messungen bei Probertemperaturen von  $T = 430 \text{ K}$ , wobei der Messausschnitt über einen Zeitraum von bis zu einigen Tagen nicht geändert wurde. Die Messungen fanden unter UHV-Bedingungen mit einem Hintergrunddruck von  $p \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$  statt.

Abb. 6.7 zeigt eine Sequenz von STM-Messungen, die über einen Messzeitraum von rund 128 min aufgenommen wurde. Eindeutig sind die Wagenradstrukturen des  $O(\text{MnO})$  zu erkennen. Der dunklere Bereich zwischen den  $O(\text{MnO})$ -Domänen ist einer  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Lage zuzuordnen, die an einigen Stellen (Pt) das Platinsubstrat nicht bedeckt. Anfangs, im Teilbild (a), sind die mit den roten Pfeilen markierten Speichen im Zustand  $Z_1$ , 36 min später in (b) sind bereits einige Speichen in den  $Z_2$ -Zustand konvertiert, erkennbar an der Doppelreihe. Zwischen (b) und (c) sind an den mit roten Pfeilen markierten Positionen entsprechende Übergänge an den Speichen zu erkennen, während die Domänen weitgehend unverändert bleiben. Weiterhin kann an der mit einem grünen Kreis gekennzeichneten



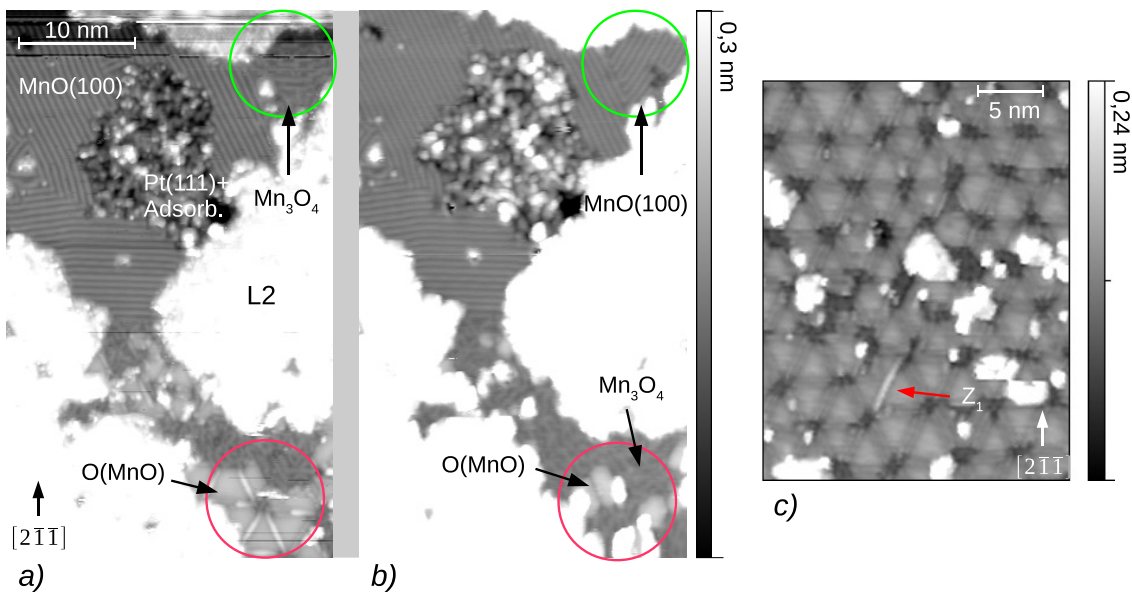
**Abbildung 6.7:** Strukturänderungen in der 1. Lage: die Speichen der O(MnO)-Wagenrad-Struktur verlieren von (a) nach (c) ihren charakteristischen Kontrast (rote Pfeile), während die Domänen erhalten bleiben. Im Kreis links unten entwickelt sich aus  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  von (a) nach (c) und (d) langsam die  $(19 \times 1)$ -Reihenstruktur des MnO(100)-artigen Oxids.  $T=430\text{ K}$ , UHV, STM: 2 V (a) und (b), 1 V (c) und (d), 0,2 nA, Bild leicht differenziert

Position ein Übergang von der  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Struktur zur MnO(100)-artigen Reihenstruktur beobachtet werden.

Etwas deutlicher sind die Überstrukturen in Abb. 6.8 zu erkennen. Diese STM-Messung zeigt eine Koexistenz aller drei Manganoxide der ersten Lage, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Der MnO(100)-artige Film ist an der gleichmäßigen Reihenstruktur zu erkennen. Der Film ist nicht geschlossen; im oberen Teil der Abbildung ist das darunter liegende Pt(111)-Substrat zu erkennen, das mit Adsorbaten aus der Restgasphase bedeckt ist.

In Abb. 6.8a lässt sich im grünen Kreis eine Überstruktur erkennen, die dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  entspricht. Sechs Stunden später ist an der gleichen Position die MnO(100)-artige Oxidstruktur anzutreffen. An der Stelle des MnO(111)-artigen O(MnO)-Oxids in Abb. 6.8a, markiert im roten Kreis unten, bildete sich nach 6 Stunden in Abb. 6.8b eine  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Struktur. Nicht nur die Speichen, sondern auch die O(MnO)-Domänen der Wagenradstruktur sind reduziert worden, wie in Abb. 6.8b zu sehen ist. 62% der mit O(MnO)-Oxid bedeckten Fläche in Abb. 6.8a wurde nach 6 Stunden zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  reduziert. Zwar ist die Überstruktur in den hier vorgestellten Messungen nicht eindeutig dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Film zuzuordnen, die Identifikation der Struktur eines reduzierten O(MnO)-Films als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Struktur aus Abschnitt 5.2.1 wird jedoch durch zahlreiche STM-Messungen gestützt.

Mit der hier vorgestellten Strukturänderung  $\text{O(MnO)} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO(100)}$ -artig in der ersten Lage konnte eindeutig eine Reduktion der beiden Oxide bei  $T = 430\text{ K}$  nachgewiesen werden. Bei dieser Temperatur kann ein unterschiedliches lokales Reaktionsvermögen festgestellt werden. An den Domänengrenzen ist eine etwa doppelt so schnelle Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Domänen zu beobachten. Vor allem aber geht der Reduktion der Domänen ein Übergang der Domänengrenzen vom  $Z_1$ - in den  $Z_2$ -Zustand voraus.



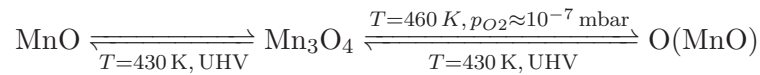
**Abbildung 6.8:** STM-Langzeitmessung (6 Stunden) von (a) → (b), Proben-temperatur  $T=430\text{ K}$  im UHV: oben (grün): Reduktion von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{MnO}(100)$ -artigem Oxid, unten (rot):  $\text{O}(\text{MnO})$  zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , STM:  $1,8\text{ V}$ ,  $0,15\text{ nA}$ , (c): Film aus Abb. 6.4 nach Heizen auf  $T=580\text{ K}$  für  $90\text{ s}$ :  $98\%$  aller Speichen sind von  $Z_1$  nach  $Z_2$  konvertiert, STM:  $1\text{ V}$ ,  $0,1\text{ nA}$

Nachdem der Film aus Abb. 6.4 für rund  $90\text{ s}$  bei  $T=580\text{ K}$  im UHV geheizt wurde, lagen  $98\%$  aller Domänengrenzen im Zustand  $Z_2$  vor, wie in der STM-Messung in Abbildung 6.8c zu erkennen ist. Eine signifikante Änderung der Domänen konnte hingegen nicht festgestellt werden. Daher könnte es sich beim strukturellen Übergang von  $Z_1$  nach  $Z_2$  um eine thermische Desorption einer Atomspezies, möglicherweise einer Sauerstoffreihe, handeln.  $\text{O}(\text{MnO})$  lässt sich durch Heizen im UHV bei Temperaturen von  $T=800\text{...}980\text{ K}$  zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  reduzieren, was S. Sachert durch TDP-Messungen und LEED-Analysen belegte (Sachert 2008, 72). Es wurde zwar kein starkes Sauerstoff-Desorptionsmaximum im Temperaturbereich unterhalb  $800\text{ K}$  festgestellt, was jedoch in der Skalierung des TPD-Spektrums begründet sein kann. Angesichts der sehr viel kleineren Fläche der Domänengrenzen im Vergleich zu den Domänen ist mit einem sehr kleinen Desorptionssignal bei  $T=580\text{ K}$  zu rechnen.

Die Reaktion der Domänen verläuft auch bei höheren Temperaturen bis  $T=580\text{ K}$  deutlich langsamer als die der Speichen. Aus Abb. 6.8 kann eine relative Reduktionsgeschwindigkeit (relative Bedeckungsänderung pro Zeiteinheit) der  $\text{O}(\text{MnO})$ -Domänenfläche von  $3 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  bestimmt werden. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist so niedrig, dass der Einfluss des Restgases der UHV-Kammer nicht mehr zu vernachlässigen ist. Bei einem Haftkoeffizienten von 1 wird die Oberfläche bei einem Druck von  $\approx 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$  in  $1\text{ s}$  mit einer Monolage des Adsorbats belegt. Für die langsame Reaktionsgeschwindigkeit ist, wieder unter der Annahme, dass der Haftkoeffizient 1 ist, ein Partialdruck des reduzierenden Gases in der Größenordnung von  $10^{-11}\text{ mbar}$  notwendig. Neben unkritischen Edelgasen und Koh-

lenwasserstoffen mit sehr gerigen Partialdrücken von  $p < 1 \cdot 10^{-11}$  mbar enthält das Restgas Wasserstoff mit  $p_{H_2} \approx 1 \cdot 10^{-10}$  mbar, Kohlenmonoxid ( $p_{CO} \approx 3 \cdot 10^{-11}$  mbar) und Kohlendioxid ( $p_{CO_2} \approx 6 \cdot 10^{-11}$  mbar). Die Reduktion der O(MnO)- und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Oxide könnte durch Oxidation von Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff an der Oxidoberfläche erfolgen. Eine Reduktion durch Wasserstoff wurde z. B. bei FeO(111)/Pt(111) (Huang und Ranke 2006) und bei Vanadium-Oxid/Rh(111) beobachtet (Schoiswohl et al. 2005). S. Sachert hat gezeigt, dass eine Reduktion des MnO(111)-artigen Oxids durch Oxidation von Kohlenmonoxid schon bei T=85 K einsetzt (Sachert 2008, 73). Die Reduktion des MnO(111)-artigen Oxids erfolgt über ein Zwischenoxid, das mit Hilfe der Strukturanalyse mittels STM dem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Film zugeordnet werden kann und schließlich in das stabile MnO(100)-artige Oxid übergeht.

In diesem Kapitel sind sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsreaktionen zwischen den drei Manganoxiden (MnO(100)-artiges, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und MnO(111)-artiges Oxid) in der 1. Lage, z.T. auch in der 2. Lage mit zeitlich aufgelösten STM-Messungen bei Temperaturen von T=430... 460 K abgebildet worden (mit Ausnahme der Oxidation des MnO(100)-artigen Films).



STM-Messungen, bei denen die Überstruktur der ersten beiden Lagen des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Films während der Oxidation aufgelöst wurde, deckten deutliche Unterschiede im Oxidationsverhalten zwischen der 1. und 2. Lage auf. Die 2. Lage zeigte gegenüber der 1. nach der Sauerstoffexposition einen ca. neunmal größeren Oxidationsfortschritt. Vor der Ausbildung von O(MnO)<sub>2</sub>-Domänen konnte eine regelmäßige Anordnung von Oxidationskeimen beobachtet werden, die über die gesamte 2. Lage verteilt waren, während die Bildung von O(MnO)-Domänen ausschließlich aus Oxidationskeimen von Stufenkanten beobachtet wurde. Die zur Oxidation notwendigen Sauerstoffexpositionen belaufen sich extrapoliert auf  $210 \cdot 10^{-3}$  mbar · s für die 1. Lage und  $24 \cdot 10^{-3}$  mbar · s für die 2. Lage. Die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und O(MnO)-Oxide werden, offenbar durch Einfluss des Wasserstoffs oder des Kohlenmonoxids des Restgases des UHV, langsam reduziert. An den Domänengrenzen der Wagenradstruktur des O(MnO)-Oxids wurde eine stark temperaturabhängige Änderung der Struktur und der elektronischen Zustandsdichte beobachtet. Als langzeitstabil erwies sich das MnO(100)-artige Oxid.

## 6.4 Oxidationsschema

In diesem Abschnitt wird ein Oxidationsschema (vereinfachtes Phasendiagramm) vorgestellt, das Bildung, Reduktion und thermische Strukturänderungen der drei Oxide, die auf der Pt(111)-Oberfläche als epitaktische Filme wachsen, in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck beschreibt.

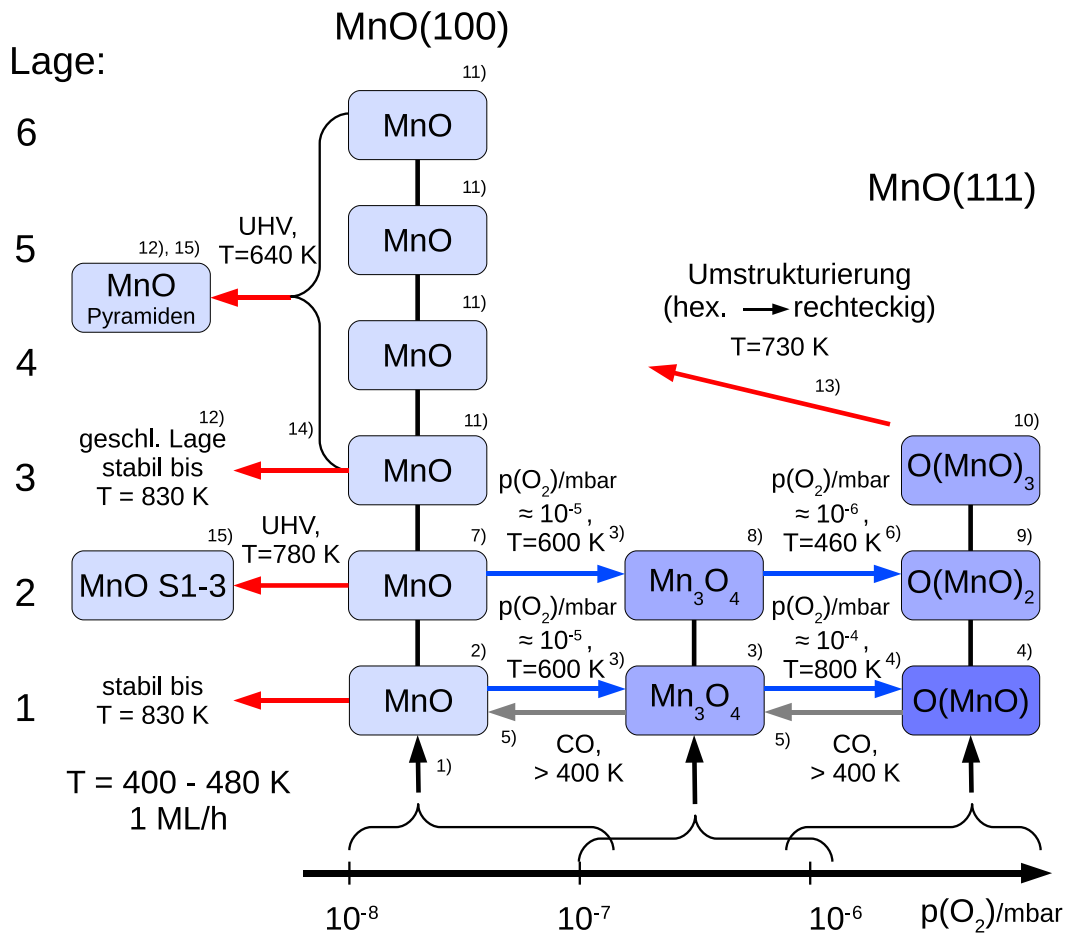
Während der Mangan deposition erhält man im Bereich des Sauerstoffpartialdruckes von  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$  mbar drei verschiedene Phasen: das MnO(100)-artige Oxid,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oder das MnO(111)-artige Oxid. An den Übergangspunkten oberhalb von  $10^{-7}$  mbar und bei etwa  $10^{-6}$  mbar können zwei verschiedene Oxide koexistieren. Die Depositionsrate wurde bei sämtlichen Wachstumsprozessen auf etwa 1 ML/h festgelegt, damit der Einfluss einer wechselnden Rate auf die Oxidbildung ausgeschlossen werden kann. Der Wert wurde bewusst niedrig gehalten, um kinetisch bedingtes dreidimensionales Wachstum zu minimieren und die Filmbildung mit dem STM beobachten bzw. kontrollieren zu können.

Die Oxide wachsen lagenweise auf dem Pt(111); die entsprechenden Lagennummern sind auf der linken Seite angegeben. Die Oxidationsbedingungen, mit denen eine MnO(100)-artige 1. Lage präpariert werden kann, gelten auch für die höheren Lagen. Es werden nur die Lagen schematisch in der Abb. 6.9 dargestellt, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Filme wurden nur bis einschließlich der 2. Lage systematisch analysiert, obwohl ansatzweise Inseln, die eine 3. Lage ausbilden könnten, in den STM-Abbildungen beobachtet wurden. Die höheren Oxide lassen sich entweder direkt mittels Molekularstrahlepitaxie unter Sauerstoffatmosphäre präparieren oder indirekt durch Oxidation der sauerstoffärmeren Oxide, was mit den blauen Pfeilen in Abb. 6.9 angedeutet ist. Bei den Angaben handelt es sich um stärkere Oxidationsbedingungen im Vergleich zu denjenigen aus Abschnitt 6.2, da mit diesen eine sichere Oxidation der Filme innerhalb von 5...15 min möglich ist. In der 1. Lage ist nur das MnO(100)-artige Oxid langzeitstabil, die anderen reduzieren langsam zu sauerstoffärmeren Oxiden (graue Pfeile) unter dem Einfluss der UHV-Restgasbestandteile, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde.

Rote Pfeile symbolisieren UHV-Heizvorgänge. MnO(100)-artige Filme sind in der 1. Lage stabil bis mindestens  $T=830\text{ K}$ <sup>4</sup>. Anders verhält sich ein 2 Lagen dicker Film dieses Oxids. Bei einer Temperatur von  $T=780\text{ K}$  bilden sich drei weitere Strukturen, die sich signifikant von der nicht oder nur moderat ( $T < 680\text{ K}$ ) geheizten MnO(100)-artigen Struktur der 2. Lage unterscheiden. Material auf der 2. Lage bildet nach dem Heizen im UHV bei Temperaturen ab  $640\text{ K}$  dreidimensionale Pyramiden. Im Gegensatz dazu zeigt sich eine geschlossene 3. Lage temperaturstabil bis mindestens  $830\text{ K}$ . Auf der 3. Lage des MnO(111)-artigen Oxids, des  $\text{O}(\text{MnO})_3$ -Films, sind nach dem Heizen im UHV bei Temperaturen um  $730\text{ K}$  Strukturänderungen von der quasi-hexagonalen zu rechteckigen Strukturen beobachtet worden, die Ähnlichkeiten zu MnO(100)-artigen Strukturen aufweisen.

Die kleinen Ziffern in Abb. 6.9 geben mit Hilfe von Tabelle 6.1 die Abschnitte in der vorliegenden Arbeit an, in der die jeweiligen Oxidstrukturen bzw. die Strukturänderungen beschrieben werden.

<sup>4</sup>Sauerstoffdesorption wurde oberhalb von  $1100\text{ K}$  festgestellt (Sachert 2008, 59).



**Abbildung 6.9:** In Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$  mbar können drei verschiedene Manganoxidfilme mit unterschiedlicher Dicke präpariert werden. Das Schema beschränkt sich auf die Oxidstrukturen, Filmdicken und die Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden. Die detaillierte Beschreibung ist dem Text zu entnehmen.

Nr.	Abschnitt	Nr.	Abschnitt	Nr.	Abschnitt
1	6.1	6	6.2	11	5.1.2
2	5.1.1	7	5.1.2	12	5.1.2
3	5.2.1	8	5.2.2	13	5.3.2
4	5.3.1, 6.2	9	5.3.2	14	5.1.4
5	6.3	10	5.3.2	15	5.1.4

**Tabelle 6.1:** Auflistung der Abschnitte, in der die entsprechenden atomaren Strukturen und Strukturänderungen behandelt werden, die in Abb. 6.9 schematisch dargestellt sind

## 7 Lokale elektronische Eigenschaften der Manganoxidfilme

In diesem Kapitel werden die elektronischen Eigenschaften der Manganoxidfilme präsentiert, die mittels Rastertunnelspektroskopie (STS) gewonnen wurden. Aus den Spektren können Informationen darüber abgeleitet werden, ab welcher Filmdicke sich eine Bandlücke ausbildet und welche energetische Position und Größe diese relativ zum Fermi-Niveau einnimmt. Weiterhin können elektronische Zustände, die Austrittsarbeit und Leitwerte der dünnen Manganoxidfilme bestimmt werden. Nicht nur die strukturellen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften der dünnen Filme unterscheiden sich signifikant von denen der Einkristalloberflächen der Manganoxide.

Kenntnisse über die Existenz und die energetische Lage der Bandlücke sind nicht nur für das Verständnis der elektronischen Struktur der Oxidfilme wichtig, sie sind essentiell für die Interpretation der Topografiedaten der Kapitel 5 und 6 der vorliegenden Arbeit. So wurde in Abschnitt 3.2.2 erläutert, dass zur Abbildung der realen Filmtopografie die Tunnelspannung so gewählt werden muss, dass der Tunnelstrom durch Zustände des Oxids außerhalb des verbotenen Bereichs abfließen kann, wie dies am Beispiel des NiO/Ag(100) gezeigt wurde (Bertrams und Neddermeyer 1996; Sebastian et al. 1999; Großer 2008).

Alle in diesem Kapitel vorgestellten STS-Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen, da das STM nicht die Möglichkeit bietet, die Tunnelspitze zu kühlen. Dadurch erfahren die Spektren eine thermische Verbreiterung von  $\Delta E \approx 0,15 \text{ eV}$  (siehe Abschnitt 3.3.2). Als Tunnelspitzen kamen ausschließlich Wolfram-Spitzen zum Einsatz. Vor der Spektroskopie wurden die Spitzen mittels Ar-Sputtern gereinigt, um Wolframoxid-Reste und Material, das bei vorangegangenen Einzelpunktspektroskopie-Messungen aufgenommen wurde, zu entfernen.

Der differentielle Leitwert  $dI/dU(U_t)$  wurde mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers gemessen. Spektroskopie-Messungen mittels Lock-In-Technik bieten zwar ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu numerischen Ableitungen, der Einschwingvorgang des Lock-In-Verstärkers bzw. dessen Ausgangsfilter kann das Spektrum am Beginn der Datenaufnahme jedoch verfälschen. Aus diesem Grund wurden teilweise bei der Spektroskopie der unbesetzten Zustände ( $U_t > 0$ ) fallende Spannungsrampen eingesetzt ( $\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0$ ), um mögliche Einschwingvorgänge in den nicht genauer beachteten Bereich der Feldemissionsresonanzen zu verschieben. Wenn keine explizite Angabe erfolgt, dann wurden die Spektren mit steigenden Rampen aufgenommen ( $\frac{\partial U_t}{\partial t} > 0$ ).

Methoden, die zur Aufbereitung jeder einzelnen STS-Abbildung eingesetzt wurden, sind im Anhang B.2 erläutert und tabellarisch aufgeführt. Anzumerken sei noch, dass hinter den farbig dargestellten Spektren, die in einigen Fällen zur Rauschreduzierung gestapelt (Mittelung einer Sequenz von aufeinanderfolgenden Spektren) oder gefiltert wurden, die Rohdaten grau hinterlegt sind. Bei sehr großen Datensätzen mit mehr als 2000 Datenpunkten pro Spektrum wurde zur Wahrung der Erkennbarkeit nur jeder 3. Datenpunkt

der Rohdaten dargestellt. Die Datenpunktreduktion wurde ausschließlich bei den grau hinterlegten Rohdaten durchgeführt. Nicht alle Spektren wurden gemittelt oder gefiltert, in diesen Fällen sind zur Darstellung der Reproduzierbarkeit andere Spektren der Messserie grau hinterlegt worden.

## 7.1 Rastertunnelspektroskopie auf MnO-artigen Oxidfilmen

### 7.1.1 MnO(100)-artiges Oxid

Abbildung 7.1 gibt die  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren der MnO(100)-artigen Oxidfilme bis zu Lagendicken von 6 ML und des unbedeckten Pt(111)-Substrats wieder. In dieser Darstellung ist die Einheit der Ordinate willkürlich. Zwischen den Spektren der einzelnen Lagen wurde ein Abstand von einer Höheneinheit eingefügt. Die ersten beiden Lagen sowie die Lagen 3-6 stammen aus jeweils einer Messserie, so dass die differentiellen Leitwerte bei  $U_t > 0$  vergleichbar sind. Offset-Werte im  $dI/dU$ -Signal wurden bei dieser Abbildung entfernt.

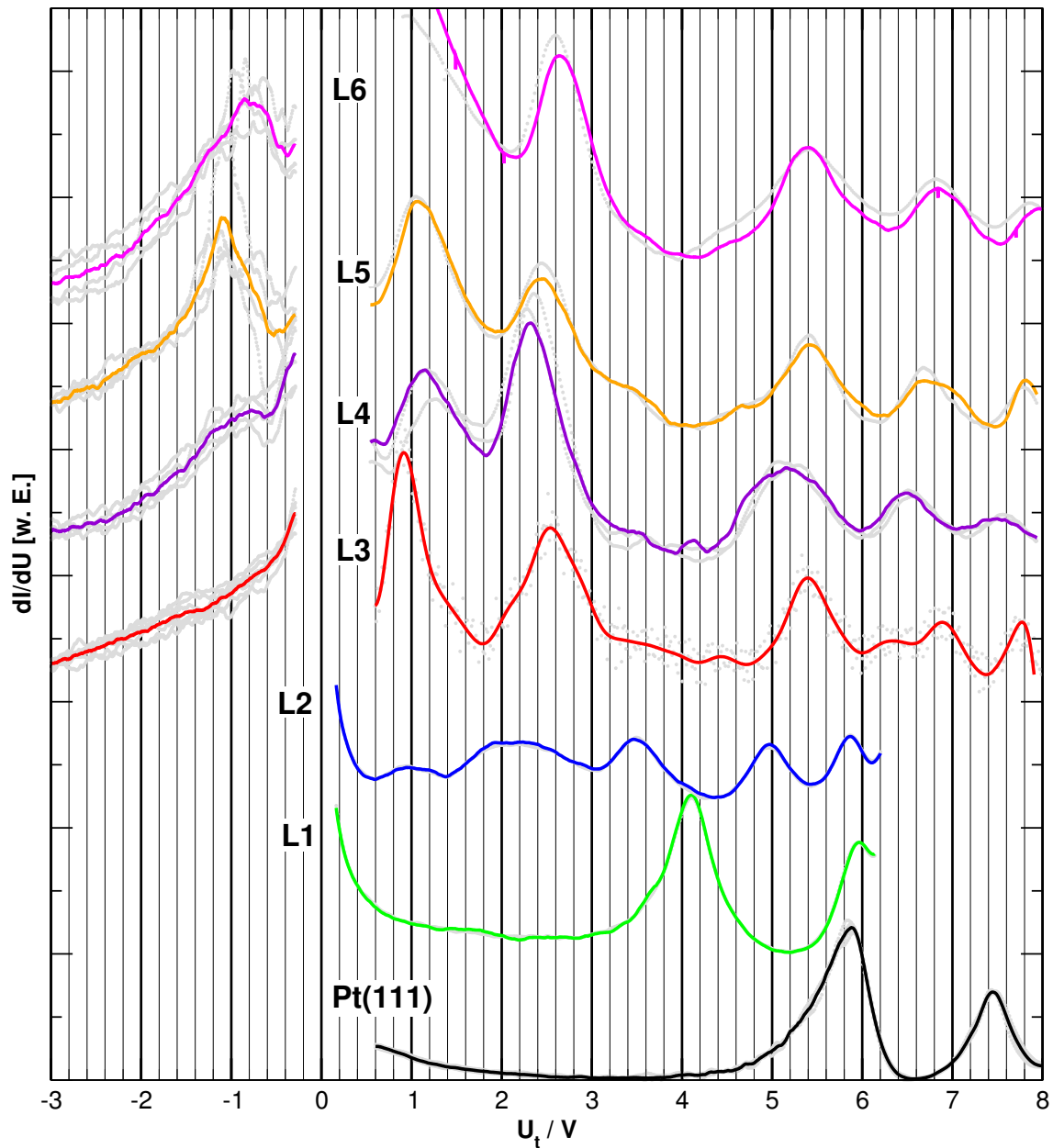
Wie in Abschnitt 3.3 bereits erklärt, können die  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren in drei Bereiche eingeteilt werden. Für Tunnelspannungen  $U_t \rightarrow 0$  steigt der differentielle Leitwert exponentiell an, so dass in diesem Bereich keine Zustandsdichte gemessen werden kann (siehe Abschnitt 3.3.2). Für die 1. und 2. Lage, L1 und L2, ist dies bei  $|U_t| < 0,6\text{ V}$  zu erkennen. Oberhalb dieses Tunnelspannungsbetrags im 2. Bereich ist der Leitwert  $dI/dU$  bis zum Einsetzen der Feldemissionszustände in erster Näherung der proportional zur elektronischen Zustandsdichte der Probe. Der 3. Bereich der Feldemissionszustände, auf der Seite der besetzten Zustände ab  $U_t \approx 4 \dots 7\text{ V}$ , wird in der vorliegenden Arbeit nicht quantitativ ausgewertet.

Die elektronische Struktur der Pt(111)-Oberfläche besitzt bis zum Einsetzen der 1. FER keine lokalen Maxima. Bei der Energie  $E=5,8 \dots 5,9\text{ eV}$  oberhalb des Fermi-Niveaus tritt die erste Resonanz auf und stimmt mit der Austrittsarbeit von  $\Phi=5,93\text{ eV}$  gut überein (Fukushima et al. 2000, und Zitate darin). Die 2. FER liegt bei  $U_t=7\text{ V}$ .

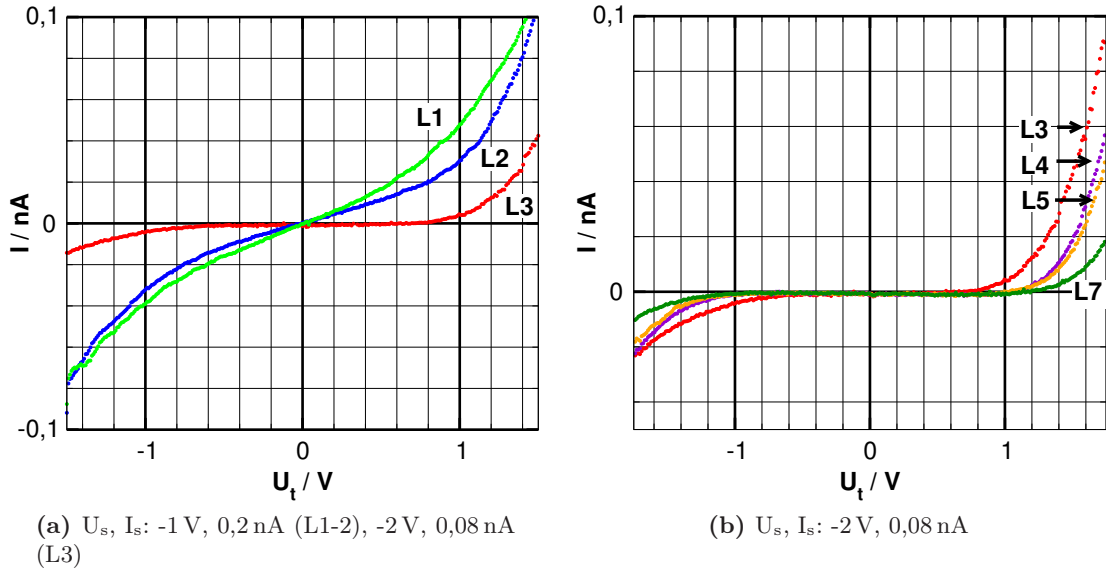
Das Spektrum der 1. Lage des MnO(100)-artigen Oxids besitzt ein scharfes Maximum bei  $4,1\text{ V}$ , das der 1. FER entsprechen könnte. Die 2. FER tritt an der gleichen energetischen Position und mit einer ähnlichen Amplitude wie die 1. FER der Pt(111)-Oberfläche auf. In dieser Abbildung ist ein Knick im Verlauf des differentiellen Leitwertes in der 1. Lage bei  $U_t=1,6\text{ V}$  zu beobachten. Dies ist eine elektronische Eigenschaft der Oberfläche, deren Ursache jedoch erst Bandstrukturrechnungen zweifelsfrei klären können. Gleiches gilt für die elektronische Struktur der 2. Lage, die ab  $U_t=0,6 \dots 5\text{ V}$  in Abb. 7.4 und 7.1 zu erkennen ist. Die Feldemissionsresonanzen liegen offenbar bei  $U_t > 5\text{ V}$ . Die Reproduzierbarkeit der STS-Messungen auf den ersten zwei Lagen des MnO(100)-artigen Oxids ist sehr gut; die hinterlegten Rohdaten weichen kaum von den gemittelten farbig hervorgehobenen Kurven ab und waren in verschiedenen Messungen gut reproduzierbar.

In Abb. 7.1 ist zu sehen, dass die  $dI/dU(U)|_I$ -STS mit zunehmender Lagendicke deutlich instabiler wurde. Das Spektrum des dreilagigen MnO-Films ist durch ein ausgeprägtes und energetisch scharfes Maximum bei  $U_t=0,9\text{ V}$  gekennzeichnet. Lage 3 wurde mit  $\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0$  aufgenommen, so dass es sich bei dem Maximum bei  $U_t=0,9\text{ V}$  nicht um einen Einschwingvorgang handeln kann.





**Abbildung 7.1:**  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie auf MnO(100)-artigen Filmen (1-6 ML) und auf Pt(111). Die Bandlücke bildet sich von der 4. Lage an aus: obere Valenzbandkante bei  $U_t = (-1 \pm 0,2)$  V, untere Leitungsbandkante bei  $U_t = (2,5 \pm 0,2)$  V. In der Bandlücke existiert ein Zustand bei  $E/e \approx 1$  V oberhalb von  $E_F$ . Messparameter: Pt(111):  $I_t = 0,2$  nA, L1-L2:  $I_t = 0,3$  nA,  $\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0$ , L3-6 ( $U_t > 0$ ):  $I_t = 0,1$  nA,  $\frac{\partial U_t}{\partial t} > 0$ , L3-6 ( $U_t < 0$ ):  $I_t = 0,06$  nA,  $\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0$



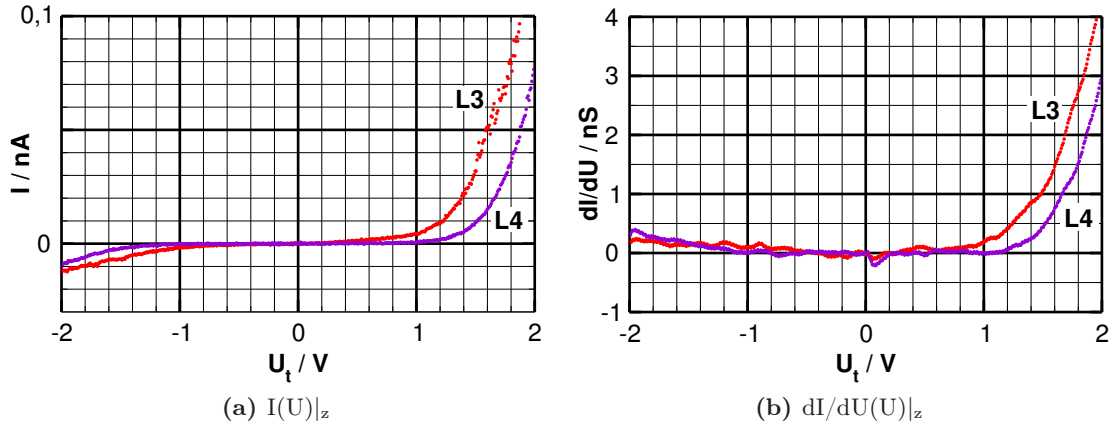
**Abbildung 7.2:**  $I(U)|_z$ -STIS auf 1-7 ML dicken Schichten des MnO(100)-artigen Oxids

Schichtdicke/ML	G/pS	$\sigma_G$ /pS
1	32,12	0,13
2	22,24	0,10
3	0,44	0,10
4	-0,46	0,06
5	-0,47	0,06
7	-0,55	0,05

**Tabelle 7.1:** Absolute Leitwerte  $G$  der Lage 1-5 und 7 des MnO(100)-artigen Oxids der  $I(U)|_z$ -Messungen aus Abb. 7.2. Die ersten beiden Lagen zeigen metallisches Verhalten; erst von der 3. Lage an bildet sich eine Bandlücke aus. Auf dem Plateau bei  $|U_t| < 0,5 \text{ V}$  sind bei Filmdicken ab 3 ML keine messbaren Leitwerte zu ermitteln (negative Werte ab 4 ML von Drift verursacht).  $\sigma_G$ : Standardabweichungen von  $G$

MnO(100)-artige Filme mit Lagendicken  $> 3 \text{ ML}$  sind durch vier signifikante Maxima bei  $U_t \approx 1, 1, 2,5$  und  $5,5 \text{ V}$  gekennzeichnet. Im Bereich der besetzten Zustände ( $U_t < 0$ ) handelt es sich bei  $U_t = (-1 \pm 0,2) \text{ V}$  offenbar um ein lokales Maximum der oberen Valenzbandkante der sich ausbildenden Bandlücke. Auf der Seite der unbesetzten Zustände ( $U_t > 0$ ) könnte es sich bei den Maxima um  $U_{t1} = (1 \pm 0,1) \text{ V}$  oder  $U_{t2} = (2,5 \pm 0,2) \text{ V}$  um das Leitungsbandminimum handeln. Der Zustand bei  $E = eU_{t1}$  könnte ein  $3d_{z^2}$ -Zustand sein, der eine weitaus höhere Überlappwahrscheinlichkeit mit der Wellenfunktion der Tunnelspitze als z. B. die mehr an der Oberfläche lokalisierten  $3d_{x^2-y^2}$ -Zustände besitzen. Ein  $3d_{z^2}$ -Oberflächenzustand konnte von S. Großer beim NiO/Ag(100) nachgewiesen werden, der, wie hier erst von einem 3 Lagen dicken Film an auftritt (Großer 2008, 67).

Nimmt man die Bandlücke des Mangan(II)-oxids mit einer Breite zwischen 3,6 und



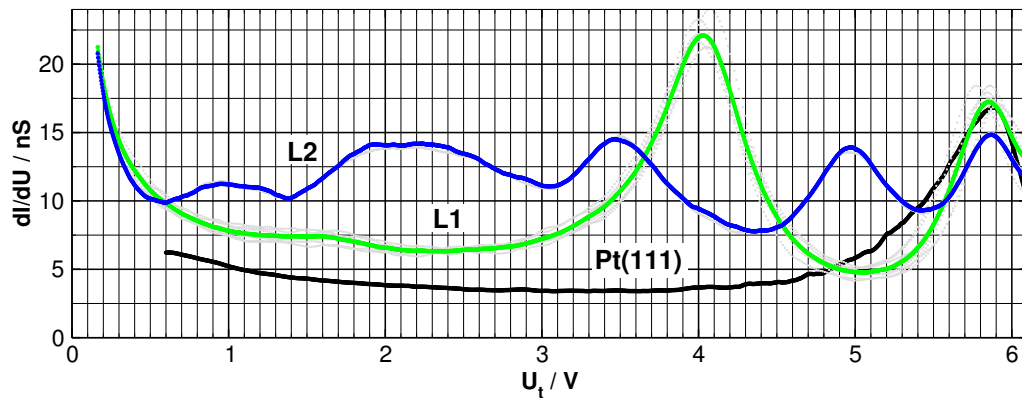
**Abbildung 7.3:**  $I(U)|_z$  (a) und  $dI/dU(U)|_z$  (b) auf der 3. und 4. Lage des MnO(100)-artigen Oxids,  $U_s, I_s: -3$  V,  $0,08$  nA

3,9 eV (siehe Abschnitt 2.2.1) als erste Schätzung, dann ist die energetische Position bei  $E=eU_{t2}$  wahrscheinlicher als Leitungsbandunterkante anzusehen. Die mittels  $dI/dU(U)|_I$  bestimmte Bandlücke des MnO(100)-artigen Oxids mit Filmdicken ab 4. Lagen beträgt dann 3,5 eV und ist näherungsweise mit der Bandlücke des Mangan(II)-oxids konform. Das 4. signifikante Maximum, die 1. FER, entspricht in erster Näherung der Austrittsarbeit und beträgt ab 3 ML dicken Filmen  $\Phi = (5,4 \pm 0,2)$  eV.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur der Manganoxidfilme in der Nähe des Fermi-Niveaus bei Tunnelspannungen  $|U_t| < 1$  V wurden der  $I(U)|_z$ -Modus eingesetzt.

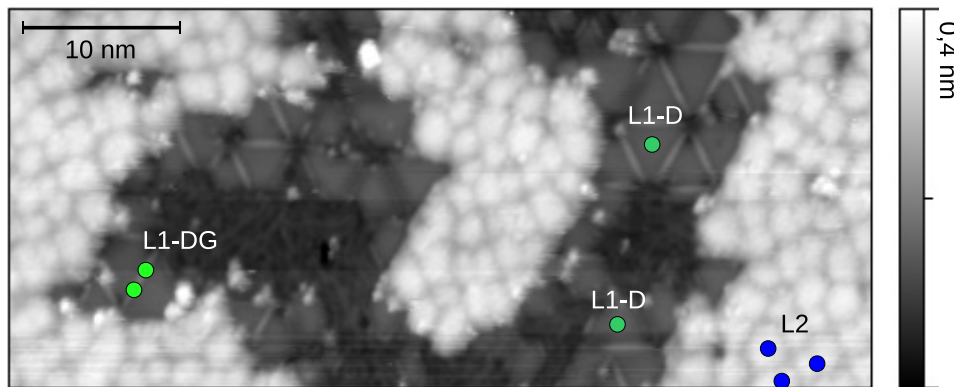
Abbildung 7.2 stellt die  $I(U)|_z$ -Spektren des MnO(100)-artigen Oxids der Lagen 1-5 und 7 dar. Der Proben-Spitzen-Abstand wird über die Tunnelparameter ( $U_s, I_s$ ) vor der Messwertaufnahme eingestellt und ist wegen der unbekanntenen Tunnelspitzenform nicht bekannt. Trotzdem lässt sich, wie Abb. 3.6 zeigt, der ohmsche Bereich um  $U_t=0$  V nutzen, um Leitfähigkeiten abzuschätzen und vor allem die Leitfähigkeiten der einzelnen Lagen zu vergleichen. Tabelle 7.1 gibt die absoluten Leitwerte des Tunnelkontakts der Kennlinien aus Abb. 7.2 im ohmschen Bereich zwischen  $U_t=-0,5 \dots 0,5$  wieder. Die ersten beiden Lagen zeigen noch deutlich messbare Leitwerte von  $G > 20$  pS. Auf der 3. Lage fällt der Leitwert um fast 1,5 Größenordnungen auf 0,44 pS ab. Dickere Schichten  $> 3$  ML zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit, die im wesentlichen durch Drift und nicht durch das Rauschen begrenzt wird, verschwindende Leitwerte. Diese Messungen zeigen, dass sich die Bandlücke der MnO(100)-artigen Oxide bei Filmdicken  $\geq 3$  ML ausbildet.

In Abb. 7.3 sind  $I(U)|_z$ - und  $dI/dU|_z$ -Kennlinien der Lagen 3 und 4 abgebildet. Abbildung 7.3a zeigt deutlich, dass die 3. gegenüber der 4. Lage noch einen messbaren Leitwert besitzt. Die  $dI/dU(U)|_z$ -Messungen der Abbildung 7.3b zeigen beginnende Anstiege bei  $U_t \approx 1$  V auf der 3. und  $U_t = (1,3 \pm 0,2)$  V auf der 4. Lage und stimmen mit den Positionen der Maxima der  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren in Abb. 7.1 überein.



**Abbildung 7.4:**  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren des MnO(100)-artigen Oxids (1. und 2. Lage) bei  $I_t=0,3\text{ nA}$ ,  $\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0$  und des Pt(111)-Substrats bei  $I_t=0,2\text{ nA}$

### 7.1.2 MnO(111)-artiges Oxid

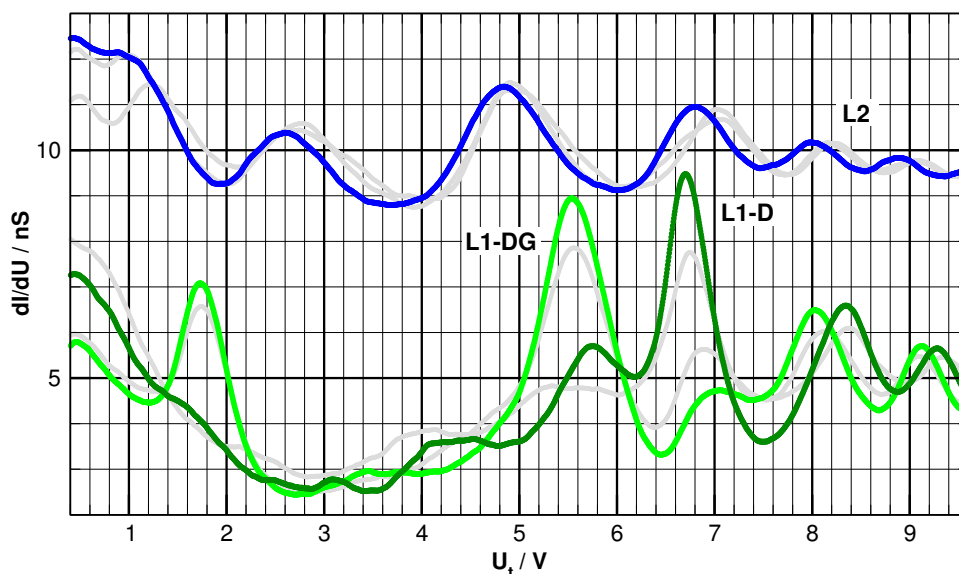


**Abbildung 7.5:** Positionen der Spektroskopiemessungen in Abb. 7.6 auf einem MnO(111)-artigen Film (1. Lage), STM: 1,3 V, 0,15 nA

Auf MnO(111)-artigen Oxid-Filmen konnten auf den ersten beiden Lagen reproduzierbare  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren für  $U_t > 0$  aufgenommen werden. Dickere Filme ab 3 Lagen erlaubten keine reproduzierbare Spektroskopie.

Abbildung 7.6 stellt  $dI/dU(U)|_I$ -Spektren des MnO(111)-artigen Oxids dar. Die Spektren wurden an den in Abb. 7.5 gekennzeichneten Positionen aufgenommen. Innerhalb der Domänen (Dreiecke) tritt das erste deutlich ausgeprägte Maximum bei  $U_t=6,70\text{ V}$  auf. Damit liegt die Austrittsarbeit des O(MnO)-Films mit  $\Phi \approx 6,7\text{ eV}$  deutlich über der des MnO(100)-artigen Oxids in der ersten Lage ( $\Phi \approx 4,1\text{ eV}$ ). Für die hohe Austrittsarbeit könnte der Mn-O-Dipol der beiden oberen Schichten der O-Mn-O-Trilage verantwortlich sein.

Das Spektrum an den Domänengrenzen, der „Speichen“ der „Wagenräder“ (L1-DG), un-



**Abbildung 7.6:**  $dI/dU(U)|_I$ -STS an der Wagenradstruktur des  $MnO(111)$ -artigen Oxids in der 1. (grün) und 2. Lage (blau). Innerhalb der Domänen ist ein signifikantes Maximum (Austrittsarbeit) bei  $U_t=6,7$  V, das an den Domänengrenzen (L1-D) bei  $5,5$  V auftritt. Außerdem bildet sich ein Zustand bei  $1,7$  eV an den Domänengrenzen aus. Positionen siehe Abb. 7.5, Lage 2: Offset von  $5$  nS addiert.  $I_t=0,15$  nA

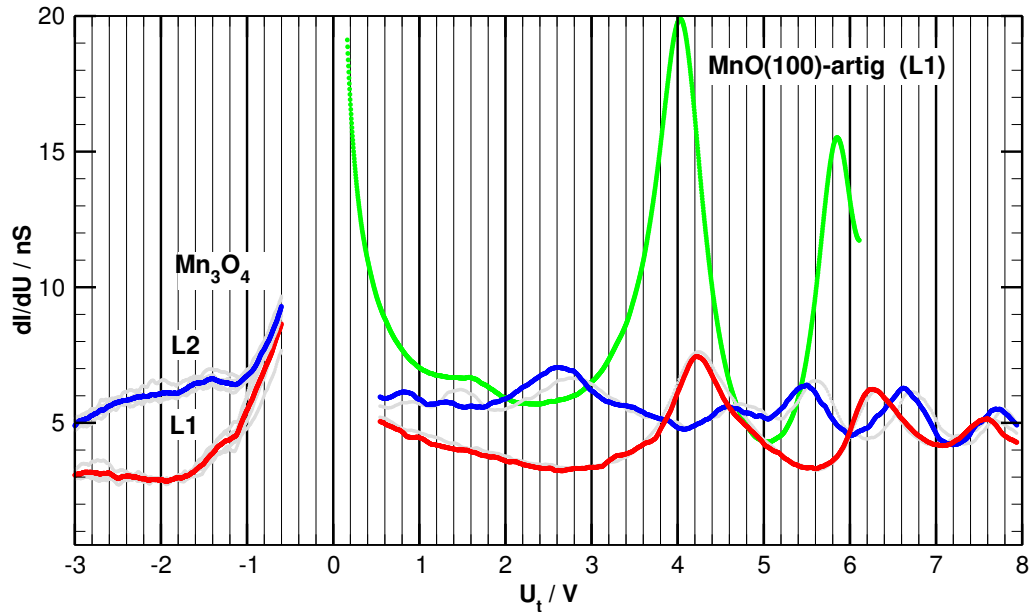
terscheidet sich von dem der Domänen. Zum einen tritt die 1. FER nun bei  $U_t=5,6$  V auf. Damit weist der  $O(MnO)$ -Film eine lokale Variation der Austrittsarbeit von  $\Delta\Phi \approx 1,1$  eV auf, wenn man die energetische Position der 1. FER als Näherung der Oberflächenaustrittsarbeit zu Grunde legt. Zum anderen ist an den Speichen bei  $U_t=1,8$  V ein Maximum im differentiellen Leitwert zu beobachten. Bei diesem könnte es sich um einen eindimensionalen Oberflächenzustand handeln, der entlang der Domänengrenzen verläuft.

Auf der 2. Lage des  $MnO(111)$ -artigen Oxids ( $O(MnO)_2$ ) in Abb. 7.6 treten weniger scharf definierte Maxima im Vergleich zur 1. Lage auf. Die Austrittsarbeit beträgt entweder  $\Phi=4,9$  eV oder  $\Phi=(6,9 \pm 0,1)$  eV, da nicht eindeutig festgestellt werden kann, welche der beiden Positionen im Spektrum der 1. FER zuzuordnen ist.

## 7.2 $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie auf $Mn_3O_4$

Auf  $Mn_3O_4$ -Filmen konnten bis zu Filmdicken von 2 ML stabile  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopiemessungen durchgeführt werden. Auf der 3. Lage konnten im Tunnelspannungsbereich von  $U_t=1 \dots 6$  V wegen Proben-Spitzen-Kollisionen keine reproduzierbaren Messungen aufgenommen werden, die offenbar durch Ausbildung einer Bandlücke bei dieser Schichtdicke begünstigt worden sind.

Abbildung 7.7 stellt die Spektren der ersten beiden Lagen des  $Mn_3O_4$ -Films vor. Während der  $dI/dU(U)|_I$ -Messungen bei negativen Tunnelspannungen wurde ein geringfügig



**Abbildung 7.7:**  $dI/dU(U)|_I$ -STS auf der 1. (rot) und 2. Lage (blau)  $Mn_3O_4$  mit  $I_t=0,2\text{ nA}$  ( $U_t < 0$ ) und  $I_t=0,15\text{ nA}$  ( $U_t > 0$ ) im direkten Vergleich mit dem Spektrum des MnO(100)-artigen Oxids ( $I_t=0,3\text{ nA}$ )

höherer Tunnelstrom von  $I_t=0,2\text{ nA}$  im Vergleich zu den Messungen bei positiven Spannungen ( $I_t=0,15\text{ nA}$ ) verwendet. Das Spektrum des MnO(100)-artigen Oxids (1. Lage) aus Abb. 7.4 ist zum direkten Vergleich mit abgebildet – die höhere Amplitude ist zum Teil im höheren Tunnelstrom begründet, das MnO(100)-artige Oxid bildet jedoch auch einen höheren Leitwert bei der 1. FER.

Die Austrittsarbeit der 1. Lage des  $Mn_3O_4$ -Films von  $\Phi=4,2\text{ eV}$  ist nur  $0,1\text{ eV}$  höher als die des MnO(100)-artigen Oxids. In der 2. Lage beträgt sie  $\Phi=(5,5\pm 0,1)\text{ eV}$  unter der Voraussetzung, dass es sich bei dem schwach ausgeprägten Maximum bei  $U_t=4,6\text{ V}$  um einen elektronischen Zustand und nicht um eine FER handelt. Weiterhin unterscheiden sich die Spektren im Bereich zwischen  $1 \dots 3\text{ eV}$  oberhalb des Fermi-Niveaus. Das MnO(100)-artige Oxid besitzt in dem Bereich ein Plateau und fällt ab  $U_t=1,6\text{ eV}$  weiter ab. Im Vergleich dazu fällt das Spektrum auf der 1.  $Mn_3O_4$ -Lage oberhalb von  $1\text{ eV}$  bis  $2,6\text{ eV}$  linear ab.

Analog zum MnO(100)-artigen Oxid kann auch auf der 2. Lage die Ausbildung einer Bandlücke angenommen werden. Ein schwaches Maximum ist bei  $U_t=-1,4\text{ V}$  anzutreffen, das als der Beginn einer sich ausbildenden Valenzbandoberkante gedeutet werden kann (vgl. Lage 4 in Abb. 7.1). Auf der Seite der unbesetzten Zustände kann das Maximum bei  $U_t=2,7\text{ V}$  der Leitungsbandunterkante zugeordnet werden, so dass eine Bandlücke von  $E_{\text{gap}}=4,1\text{ eV}$  abgeschätzt werden kann.

### 7.3 Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle werden die in diesem Kapitel gemessenen Austrittsarbeiten und Bandlücken, falls vorhanden, der drei verschiedenen Manganoxide und des Substrats zusammengefasst.

Die Rastertunnelspektroskopie liefert auch bei Raumtemperatur reproduzierbare Messungen auf allen drei oxidischen Phasen bei geringen Filmdicken bis zu 2 ML. Damit lassen sich die lokalen elektronischen Besonderheiten, wie beispielsweise der Oberflächenzustand des MnO(111)-artigen Oxids bei 1,7 eV, aufdecken, sowie Austrittsarbeiten und Leitfähigkeiten abschätzen. Auf dem MnO(100)-artigen Oxid gelang die Spektroskopie bis einschließlich der 6. Lage, so dass die Ausbildung einer Bandlücke von 3,5 eV in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, beobachtet werden konnte.

System	$\Phi$ /eV	$E_{\text{gap}}$ /eV
Pt(111)	$5,85 \pm 0,1$	-
MnO(100) L1	$4,1 \pm 0,05$	-
MnO(100) L2	$5,0 \pm 0,05$	-
MnO(100) $\geq$ L3	$5,3 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,4$
MnO(111) L1	$6,7 \pm 0,05$ und $5,6 \pm 0,05$	-
MnO(111) L2	$4,9 \pm 0,1$ oder $6,9 \pm 0,1$	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> L1	$4,2 \pm 0,05$	-
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> L2	$5,5 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,3$

**Tabelle 7.2:** Austrittsarbeiten ( $\Phi$ ) und Bandlücken ( $E_{\text{gap}}$ ) der drei Manganoxide und des Pt(111), abgeleitet aus  $dI/dU(U)|_I$ -STS-Messungen





## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert erstmals eine ausführliche und systematische Analyse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von ultradünnen Manganoxidfilmen auf Pt(111), die mittels atomar aufgelöster Rastertunnelmikroskopie bei Temperaturen zwischen 300 und 470 K von bis zu 6 ML dicken MnO(100)-artigen Filmen und Rastertunnelspektroskopie erfolgte. Die Analyse der teils komplizierten Strukturen wurde von LEED-Messungen gestützt, wobei sich die LEED-Reflexe mit den beobachteten Periodizitäten der STM-Daten erklären lassen.

Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck wachsen auf dem Pt(111)-Substrat gut geordnete epitaktische Filme, die sich drei verschiedenen Manganoxiden zuordnen lassen. Bei einer Mangandepositionsrates von 1 ML/h und einem Partialdruck von  $p_{\text{O}_2}=10^{-8} \dots 10^{-7}$  mbar bildet sich ein MnO(100)-artiges Oxid aus, im Druckbereich  $p_{\text{O}_2}=10^{-7} \dots 10^{-6}$  mbar entsteht ein Oxidfilm, der sich dem  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zuordnen lässt, und ab  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-6}$  mbar wachsen MnO(111)-artige Strukturen.

Das MnO(100)-artige Oxid ist in der 1. Lage durch komprimierte, quasi-quadratische MnO(100)-artige Struktureinheiten gekennzeichnet, die auf der hexagonalen Pt(111)-Oberfläche wachsen. In den drei  $\langle 110 \rangle$ -Substratrichtungen passt sich der Oxidfilm an die atomaren Abstände der Pt(111)-Oberfläche an und erfährt damit eine Kompression von 13,3%. In den  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtungen wurde eine mittlere Kompression gegenüber der MnO(100)-Oberfläche von ca. 10% festgestellt. Diese quasi-quadratische MnO(100)-artige Oxidstruktur passt sich in dieser Richtung nicht an die Periodizität der atomaren Reihen der hexagonalen Pt(111)-Oberfläche an, sondern bildet eine langreichweitige Überstruktur. Der Film ist daher durch eine uniaxial rekonstruierte Reihenstruktur mit einer  $(19 \times 1)$ -Einheitszelle charakterisiert. Mit Hilfe von atomar aufgelösten STM-Messungen konnte für diese Struktur ein Atommodell entwickelt werden.

Die Eigenschaft, dass sich der MnO(100)-artige Film an den Pt(111)-Reihenabstand in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Substrats anpasst, konnte auch bei bis zu 6 ML dicken Filmen festgestellt werden. Durch die starke laterale Kompression des Films entsteht eine enorme Verspannung, die für eine Welligkeit („Buckling“) der Atomreihen der MnO(100)-artigen Strukturen verantwortlich ist. Aus den STM-Daten wurden die Dicken von  $(0,22 \pm 0,02)$  nm der einzelnen Lagen bestimmt, die dem Modell der MnO(100)-artigen Filmstruktur entsprechen.

MnO(100)-artiges Oxid tendiert beim Heizen im UHV bei Temperaturen ab 650 K zur Bildung von dreidimensionalen Objekten. Auf einer geschlossenen 2. Lage mit MnO(100)-artigen Inseln ordneten sich diese Inseln nach Heizen im UHV bei Temperaturen zwischen  $T=640 \dots 840$  K zu Pyramiden mit dreieckiger MnO(111)-Grundfläche und MnO(100)-Facetten um. Trotz der zu erwartenden Aufladungseffekte des isolierenden Manganoxids konnten MnO(100)-Pyramiden mit einer Höhe von 3 nm mit dem STM bei Raumtemperatur abgebildet werden.

Geschlossene MnO(100)-artige Oxidfilme sind mit Ausnahme eines 2 ML dicken Films

temperaturstabil bis 830 K. Auf der zweite Lage konnten ab  $T=780$  K strukturelle Veränderungen festgestellt werden, wobei neben der bis 680 K temperaturstabilen Phase des MnO(100)-artigen Oxids drei weitere Strukturen identifiziert werden konnten, die sich durch regelmäßige Wölbungen bzw. einer um  $3 - 4^\circ$  rotierten Überstruktur von der temperaturempfindlicheren MnO(100)-artigen Phase der 2. Lage unterscheiden.

Mit der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Apparatur ist es möglich, die Filmbildung mit dem STM während der Mangandeposition zu beobachten. Damit konnte nicht nur die Nukleation und Filmbildung beobachtet werden; es existiert einige Minuten vor der Oxidation bzw. Rekonstruktion des Films eine ungeordnete, transiente Precursor-Phase. Die Mangandeposition und Oxidation wurde bis zur Ausbildung eines geschlossenen MnO(100)-artigen Films (1 ML) in Echtzeit beobachtet.

Mittels  $I(U)|_z$ -Kennlinien ist gezeigt worden, dass die ersten beiden Lagen des MnO(100)-artigen Oxids metallisches Verhalten zeigen und sich erst ab der 3. Lage die ersten isolierenden Eigenschaften in der Nähe des Fermi-Niveaus ausbilden. MnO(100)-artige Filme mit der Dicke von 4–6 ML besitzen eine Bandlücke mit der energetischen Breite von  $(3,5 \pm 0,4)$  eV, die mittels  $dI/dU(U)|_I$ -Spektroskopie bestimmt wurde. Dieser Wert stimmt gut mit den Literaturwerten des kristallinen Mangan(II)-oxids von 3,6–3,9 eV überein.

Der kommensurable  $Mn_3O_4$ -Film wächst in großen defektfreien Domänen mit der Fläche von einigen  $(100 \times 100)$  nm<sup>2</sup> und ist durch eine schiefwinklige,  $(6,6 \pm 0,1)$  nm<sup>2</sup> große Einheitszelle charakterisiert. Die Überstruktur ist gegenüber den  $\langle 112 \rangle$ -Substratrichtungen um  $\pm 6^\circ$  rotiert. In der 1. Lage existieren auf Grund der Spiegelsymmetrie der Struktur sechs verschiedene Domänenausrichtungen, während sich in der 2. Lage des  $Mn_3O_4$ -Films neben den rotierten auch nicht-rotierte Domänen ausbilden. Daher sind auf der 2. Lage neun verschiedene Domänenausrichtungen zu beobachten. Der Vergleich der STM-Topografie mit der  $Mn_3O_4$ -Volumenstruktur lässt darauf schließen, dass es sich beim  $Mn_3O_4$ -Film um eine  $Mn_3O_4(001)$ -ähnliche Struktur handeln könnte.

Unter den stärksten Oxidationsbedingungen bildet sich ein MnO(111)-artiges Oxid mit einer „Wagenrad-Struktur“ in der ersten Monolage, das auf Grund des Mangan-Sauerstoffverhältnisses und der Filmhöhe von 0,32 nm einer O-Mn-O-Trilage zugeordnet werden kann. Zwischen dreieckigen Domänen, die Seitenlängen von lediglich 9 bis 13 Atomen besitzen, weist die Struktur ein unregelmäßig verteiltes Domänengrenzennetzwerk auf, das sich bei Tunnelspannungen von 1... 3 V mit einem signifikanten Kontrast in der scheinbaren Topografie von der Domänenstruktur abhebt. Diese Kontrastüberhöhung ist auf einen elektronischen Zustand an den Domänengrenzen 1,7 eV oberhalb des Fermi-Niveaus zurückzuführen, der mittels STS nachgewiesen werden konnte. Oberhalb einer Temperatur von 400 K ist unter UHV-Bedingungen an den Domänengrenzen ein struktureller Übergang beobachtet worden, der wegen der schnellen Übergangsgeschwindigkeit bei  $T=650$  K einer Sauerstoffdesorption zuzuordnen sein kann. In der 1. Lage tritt auf Grund der Wechselwirkung zwischen Substrat und Film eine Kompression von 6,5% gegenüber der relaxierten MnO(111)-Oberfläche auf. Die 2. Lage des MnO(111)-artigen Oxids weist bereits einen Atomabstand von 0,32 nm auf, der dem Atomabstand der MnO(111)-Kristalloberfläche entspricht.

Die Filme des MnO(100)-artigen Oxids und des  $Mn_3O_4$ , die in den vorigen Abschnitten beschrieben wurden, sind kommensurabel. Sie wachsen in großen Domänen, deren Ausrichtung durch die Symmetrie des Substrats bestimmt ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit

---

der Instrumente wurden ganzzahlige Periodizitäten des Substrats gemessen; sowohl die LEED-Muster als auch die FFT-Analysen der STM-Daten liefern scharf definierte Periodizitäten. Die Domänengrößen dieser Filme sind durch die Präparationsparameter, wie die Substrattemperatur und die Mangan-Depositionsrate, bestimmt. Im Gegensatz dazu ist das MnO(111)-artige Oxid auf Pt(111) inkommensurabel. Ein Indiz für diese Eigenschaft ist die Existenz eines nicht streng periodischen Netzwerks von Versetzungslinien, an dem die Spannung innerhalb des Films abgebaut wird.

Die Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und MnO(111)-artigen Oxide können entweder direkt durch Mangan-Deposition unter einer Sauerstoffatmosphäre oder indirekt durch Oxidation der sauerstoffärmeren MnO(100)-artigen bzw. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Oxide hergestellt werden. Mit Hilfe von zeitlich aufgelösten STM-Messungen konnten sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsprozesse der ultradünnen Manganoxidfilme in Echtzeit beobachtet werden. MnO(111)-artige und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Filme mit der Dicke von einer Monolage werden im UHV bei Temperaturen oberhalb von 400 K zu Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und MnO(100)-artigen Filmen reduziert. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist dabei so niedrig, dass die Reduktion auf eine Kohlenmonoxid- bzw. Wasserstoffoxidation, beides Bestandteile des UHV-Restgases, zurückzuführen sein kann. Nur das MnO(100)-artige Oxid verhält sich passiv gegenüber einer weiteren Reduktion.

Neben den Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die zwischen den einzelnen Oxidphasen im UHV und unter Sauerstoffpartialdrücken im Bereich zwischen  $p_{\text{O}_2}=10^{-8}$  und  $10^{-4}$  mbar stattfinden, wurden auch die Präparationsparameter und die Temperaturstabilitäten der drei Manganoxide auf dem Pt(111) in einem Phasendiagramm zusammengefasst.

Mit der Dissertation von S. Sachert und der vorliegenden Arbeit wurden erste zusammenhängende Erkenntnisse über die strukturellen, elektronischen und vibratorischen Eigenschaften von ultradünnen Manganoxidfilmen auf dem Pt(111)-Substrat gewonnen. Weiterhin sind die Oxidations- und Reduktionsreaktionen sowie das Filmwachstum und die strukturellen Umordnungsprozesse zwischen den drei verschiedenen Oxidphasen charakterisiert worden.

Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich interessante weiterführende Fragen. Es wurde gezeigt, dass epitaktisches Filmwachstum möglich ist. Offenbar existieren noch dickere oxidische Filme. Welche atomare Struktur wird das MnO(100)-artige Oxid bei Filmdicken oberhalb von 6 ML annehmen? Weiterhin nimmt der Unterschied im Mangan-Sauerstoffverhältnis zwischen der MnO(100)-artigen und der MnO(111)-artigen Phase mit zunehmender Filmdicke ab. Es ist auch zu vermuten, dass bei dickeren Filmen nur das stabilere MnO(100)-artige Oxid existieren wird. Für derartige weiterführende Untersuchungen ist der Einsatz eines Rasterkraftmikroskops im kontaktlosen Modus sinnvoll, da dieses Messprinzip nicht von der Leitfähigkeit der Proben abhängt. Weiterhin könnte mit ergänzenden Topografieinformationen des Rasterkraftmikroskops ein tieferes Verständnis der *realen* Topografie der Manganoxidfilme gewonnen werden.



# Literaturverzeichnis

## **Allegretti et al. 2007**

ALLEGRETTI, F. ; FRANCHINI, C. ; BAYER, V. ; LEITNER, M. ; PARTEDER, G. ; XU, B. ; FLEMING, A. ; RAMSEY, M. G. ; PODLOUCKY, R. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Epitaxial stabilization of MnO(111) overlayers on a Pd(100) surface. In: *Physical Review B* 75 (2007), 224120(1–7)

## **Ametek 2002**

AMETEK: *Dual Phase Lock-in Amplifier, Model 5210 Instruction Manual*. Ametek Advanced Measurement Technology Inc., 2002

## **Ammer et al. 1997**

AMMER, Ch. ; MEINEL, K. ; WOLTER, H. ; BECKMANN, A. ; NEDDERMEYER, H.: High-resolution LEED analysis of strained Cu layers on Ru(0001). In: *Surface Science* 375 (1997), 302–314

## **Anisimov et al. 1990**

ANISIMOV, V. I. ; KOROTIN, M. A. ; KURMAEV, E. Z.: Band-structure description of Mott insulators (NiO, MnO, FeO, CoO). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (1990), 3973–3987

## **Armstrong und Bruce 1996**

ARMSTRONG, A. R. ; BRUCE, P. G.: Synthesis of layered LiMnO<sub>2</sub> as an electrode for rechargeable lithium batteries. In: *Nature* 381 (1996), 499–500

## **Aubry und Daeron 1983**

AUBRY, S. ; DAERON, P. Y. L.: The discrete Frenkel-Kontorova model and its extensions : I. Exact results for the ground-states. In: *Physica D: Nonlinear Phenomena* 8 (1983), 381–422

## **Baldi et al. 1998**

BALDI, M. ; ESCRIBANO, V. S. ; AMORES, J. M. G. ; MILELLA, F. ; BUSCA, G.: Characterization of manganese and iron oxides as combustion catalysts for propane and propene. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1998), L175–L182

## **Barcaro et al. 2009**

BARCARO, G. ; AGNOLI, S. ; SEDONA, F. ; RIZZI, G. A. ; FORTUNELLI, A. ; GRANOZZI, G.: Structure of Reduced Ultrathin TiO<sub>x</sub> Polar Films on Pt(111). In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), 5721–5729

## **Baron et al. 1998**

BARON, V. ; GUTZMER, J. ; RUNDLOF, H. ; TELLGREN, R.: The influence of iron

substitution on the magnetic properties of hausmannite. In: *American Mineralogist* 83 (1998), 786–793

**Barth et al. 1990**

BARTH, J. V. ; BRUNE, H. ; ERTL, G. ; BEHM, R. J.: Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. In: *Physical Review B* 42 (1990), 9307–9318

**Bayer et al. 2007a**

BAYER, V. ; FRANCHINI, C. ; PODLOUCKY, R.: Ab initio study of the structural, electronic, and magnetic properties of MnO(100) and MnO(110). In: *Physical Review B* 75 (2007), 035404(1–9)

**Bayer et al. 2007b**

BAYER, V. ; PODLOUCKY, R. ; FRANCHINI, C. ; ALLEGRETTI, F. ; XU, B. ; PARTEDER, G. ; RAMSEY, M. G. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Formation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) on MnO(001): Surface and interface structural stability. In: *Physical Review B* 76 (2007), 165428(1–10)

**Beard und Ross 1986**

BEARD, B. C. ; ROSS, P. N.: Platinum-titanium alloy formation from high-temperature reduction of a titania-impregnated platinum catalyst: implications for strong metal-support interaction. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986), 6811–6817

**Becker et al. 1985**

BECKER, R. S. ; GOLOVCHENKO, J. A. ; SWARTZENTRUBER, B. S.: Electron Interferometry at Crystal Surfaces. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), 987–990

**Bertrams und Neddermeyer 1996**

BERTRAMS, T. ; NEDDERMEYER, H.: Growth of NiO(100) layers on Ag(100): Characterization by scanning tunneling microscopy. In: *The Journal of Vacuum Science and Technology B* 14 (1996), 1141–1144. – 8th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods (STM 95), Snow Mass Colorado, July 25-29, 1995

**Billik et al. 2008**

BILLIK, P. ; CAPLOVICOVÁ, M. ; JANATA, J. ; FAJNOR, V. S.: Direct synthesis of nanocrystalline, spherical  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles by mechanochemical reduction. In: *Materials Letters* 62 (2008), 1052–1054

**Binnig 1993**

BINNIG, G.: Scanning Tunneling Microscopy – from Birth to Adolescence. In: EKSPONG, G. (Hrsg.): *Nobel Lectures in Physics 1981–1990*. World Scientific Publishing Company, 1993. – [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1986](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986), abgerufen am 13.7.2009

**Binnig et al. 1986**

BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch.: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review B* 56 (1986), 930–933

**Binnig et al. 1982**

BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), 178–180

**Bobrov et al. 2001**

BOBROV, K. ; MAYNE, A. J. ; DUJARDIN, G.: Atomic-scale imaging of insulating diamond through resonant electron injection. In: *Nature* 413 (2001), 616–619

**Boeglin et al. 1992**

BOEGLIN, C. ; CARRIÈRE, B. ; DEVILLE, J. P. ; SCHEURER, F. ; GUILLOT, C. ; BARRETT, N.: Photoemission study of the Co/Pt(100) interface. In: *Physical Review B* 45 (1992), 3834–3837

**Boffa et al. 1995**

BOFFA, A. B. ; GALLOWAY, H. C. ; JACOBS, P. W. ; BENÍTEZ, J. J. ; BATTEAS, J. D. ; SALMERON, M. ; BELL, A. T. ; SOMORJAI, G. A.: The growth and structure of titanium oxide films on Pt(111) investigated by LEED, XPS, ISS, and STM. In: *Surface Science* 326 (1995), 80–92

**Bonnell 1998**

BONNELL, D. A.: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of oxide surfaces. In: *Progress in Surface Science* 57 (1998), 187–252

**Bott et al. 1993**

BOTT, M. ; HOHAGE, M. ; MICHELY, T. ; COMSA, G.: Pt(111) reconstruction induced by enhanced Pt gas-phase chemical potential. In: *Physical Review Letters* 70 (1993), 1489–1492

**Brodd et al. 2004**

BRODD, R. J. ; BULLOCK, K. R. ; LEISING, R. A. ; MIDDAUGH, R. L. ; MILLER, J. R. ; TAKEUCHI, E.: Batteries, 1977 to 2002. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), K1–K11

**Chambers 2000**

CHAMBERS, S. A.: Epitaxial growth and properties of thin film oxides. In: *Surface Science Reports* 39 (2000), 105–180

**Chang und McCarty 1996**

CHANG, Y.-f. ; MCCARTY, J. G.: Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles. In: *Catalysis Today* 30 (1996), 163–170. – Proceedings of the 1st Global Conference of Young Chinese Scientist on Catalysis Science and Technology

**Chassé et al. 2008**

CHASSÉ, A. ; LANGHEINRICH, Ch. ; MÜLLER, F. ; HÜFNER, S.: Growth and structure of thin MnO films on Ag(001) in dependence on film thickness. In: *Surface Science* 602 (2008), 597–606

**Chen 1993**

CHEN, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 1993

**Copel et al. 1989**

COPEL, M. ; REUTER, M. C. ; KAXIRAS, Efthimios ; TROMP, R. M.: Surfactants in epitaxial growth. In: *Physical Review Letters* 63 (1989), 632–635

**Cotton et al. 1999**

COTTON, F. A. ; WILKENS, G. ; A., Murillo C. ; BOCHMANN, M.: *Advanced Inorganic Chemistry*. 6. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto : John Wiley and Sons, Inc., 1999

**Cox 1995**

COX, P. A. (Hrsg.): *Transition metal oxides : An introduction to their electronic structure and properties*. Clarendon Press, Oxford (u. a.), 1995

**Crampin 2005**

CRAMPIN, S.: Lifetimes of Stark-Shifted Image States. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), 046801(1–4)

**Davisson und Germer 1927**

DAVISSON, C. ; GERMER, L. H.: Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. In: *Physical Review* 30 (1927), 705–740

**Dwight und Menyuk 1960**

DWIGHT, K. ; MENYUK, N.: Magnetic Properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the Canted Spin Problem. In: *Physical Review* 119 (1960), 1470–1479

**Eaton et al. 2009**

EATON, J. W. et al.: *GNU Octave high-level language*. Version: 3.0.5, 2009. – <http://www.gnu.org/software/octave>

**Egelhoff und Steigerwald 1989**

EGELHOFF, W. F. ; STEIGERWALD, D. A.: The role of adsorbed gases in metal on metal epitaxy. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7 (1989), 2167–2173

**Ehrlich und Hudda 1966**

EHRlich, G. ; HUDDA, F. G.: Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. In: *Journal of Chemical Physics* 44 (1966), 1039–1049

**Ertl 2007**

ERTL, G.: *Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity*. 2007. – [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007), abgerufen am 24.8.2009



**Esaki 1973**

ESAKI, L.: *Long Journey into Tunnelling.* 1973. –  
[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1973](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973), abgerufen  
am 25.8.2009

**Feenstra et al. 2001**

FEENSTRA, R. M. ; RAMACHANDRAN, V. ; CHEN, H.: Recent developments in scanning tunneling spectroscopy of semiconductor surfaces. In: *Applied Physics A* 72 (2001), S193–S199

**Feenstra et al. 1987**

FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, Joseph A. ; FEIN, A. P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 × 1 surface. In: *Surface Science* 181 (1987), 295–306

**Fert 2007**

FERT, A.: *The Origin, Development and Future of Spintronics.* 2007.  
– [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007), abgerufen am  
24.8.2009

**Finazzi et al. 2007**

FINAZZI, M. ; DUO, L. ; CICCACCI, F.: Magnetic properties of interfaces and multilayers based on thin antiferromagnetic oxide films. In: *Surface Science Reports* 62 (2007), 337–371

**Fowler und Nordheim 1928**

FOWLER, R. H. ; NORDHEIM, L.: Electron Emission in Intense Electric Fields. In: *Proceedings of the Royal Society of London* A119 (1928), 173

**Franchini et al. 2006**

FRANCHINI, C. ; BAYER, V. ; PODLOUCKY, R. ; PARTEDER, G. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Density functional study of the polar MnO(111) surface. In: *Physical Review B* 73 (2006), 155402(1–14)

**Franchini et al. 2009a**

FRANCHINI, C. ; PODLOUCKY, R. ; ALLEGRETTI, F. ; LI, F. ; PARTEDER, G. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Structural and vibrational properties of two-dimensional  $Mn_xO_y$  layers on Pd(100): Experiments and density functional theory calculations. In: *Physical Review B* 79 (2009), 35420(1–12)

**Franchini et al. 2009b**

FRANCHINI, C. ; ZABLOUDIL, J. ; PODLOUCKY, R. ; ALLEGRETTI, F. ; LI, F. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Interplay between magnetic, electronic, and vibrational effects in monolayer  $Mn_3O_4$  grown on Pd(100). In: *The Journal of Chemical Physics* 130 (2009), 124707(1–16)

**Frigo und Johnson 1998**

FRIGO, M. ; JOHNSON, S. G.: FFTW: An adaptive software architecture for the FFT. In: *Proc. 1998 IEEE Intl. Conf. Acoustics Speech and Signal Processing* Bd. 3, IEEE, 1998, 1381–1384

**Fukushima et al. 2000**

FUKUSHIMA, T. ; SONG, M. B. ; ITO, M.: Local work-function changes of Pt(111) studied by STM and IRAS: coadsorption of Cl<sup>-</sup> with H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO, and CO molecules. In: *Surface Science* 464 (2000), 193–199

**Gallego et al. 2001**

GALLEGO, S. ; OCAL, C. ; MENDEZ, J. ; TORRELLES, X. ; SORIA, F.: Synthesis and structure of ordered stoichiometric Pt<sub>3</sub>Mn-based surface alloys. In: *Surface Science* 482–485 (2001), 1303–1307

**Gallego et al. 1997**

GALLEGO, S. ; OCAL, C. ; SORIA, F.: Surface and bulk reconstruction of Pt(111) 1 × 1. In: *Surface Science* 377–379 (1997), 18–22. – European Conference on Surface Science

**Galloway et al. 1996**

GALLOWAY, H. C. ; SAUTET, P. ; SALMERON, M.: Structure and contrast in scanning tunneling microscopy of oxides: FeO monolayer on Pt(111). In: *Physical Review B* 54 (1996), R11145–R11148

**Giaever 1973**

GIAEVER, I.: *Electron Tunneling and Superconductivity*. 1973. – [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1973](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973), abgerufen am 25.8.2009

**Glemser 1939**

GLEMSE, O.: Über eine neue Modifikation des Mangandioxyds. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 72 (1939), 1879–1881

**Gradmann und Waller 1982**

GRADMANN, U. ; WALLER, G.: Periodic lattice distortions in epitaxial films of Fe(110) on W(110). In: *Surface Science* 116 (1982), 539–548

**Großer 2008**

GROSSER, S.: *Wachstum und lokale elektronische Struktur von ultradünnen NiO- und CoO-Schichten auf einer Silberoberfläche*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2008

**Grübel et al. 1993**

GRÜBEL, G. ; HUANG, K. G. ; DOON GIBBS ; ZEHNER, D. M. ; SANDY, A. R. ; MOCHRIE, S. G. J.: Reconstruction of the Pt(111) surface: X-ray-scattering measurements. In: *Physical Review B* 48 (1993), 18119–18139

**Grünberg 2007**

GRÜNBERG, Peter: *From Spinwaves to Giant Magnetoresistance (GMR) and Beyond*. 2007. – [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007), abgerufen am 24.8.2009

**Grütter und Dürig 1994**

GRÜTTER, P. ; DÜRIG, U. T.: Growth Of Vapor-Deposited Cobalt Films On Pt(111) Studied By Scanning-Tunneling-Microscopy. In: *Physical Review B* 49 (1994), 2021–2029

**Gundlach 1966**

GUNDLACH, K. H.: Zur Berechnung des Tunnelstroms durch eine trapezförmige Potentialstufe. In: *Solid State Electronics* 9 (1966), 949–957

**Güntherodt et al. 1994**

GÜNTHERODT, H.-J. ; WIESENDANGER, R. ; ANSELMETTI, D. ; BEHM, R. J. ; M., van Bentum P. J. ; CHIANG, S. ; HAMERS, R. J. ; HUG, H. J. ; VAN KEMPEN, H. ; KUK, Y. ; ROHRER, H. ; WINTTERLIN, J. ; GÜNTHERODT, H.-J. (Hrsg.) ; WIESENDANGER, R. (Hrsg.): *Scanning Tunneling Microscopy*. Bd. 1. 2. Ausgabe. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 1994

**Hagendorf et al. 2008**

HAGENDORF, Ch. ; SACHERT, S. ; BOCHMANN, B. ; KOSTOV, K. ; WIDDRA, W.: Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt(111). In: *Physical Review B* 77 (2008), 75406(1-9)

**Hamers 1989**

HAMERS, R. J.: Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 40 (1989), 531–559

**Hamers et al. 1986**

HAMERS, R. J. ; TROMP, R. M. ; DEMUTH, J. E.: Surface Electronic Structure of Si (111)-(7×7) Resolved in Real Space. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), 1972–1975

**Hamilton und Foiles 1995**

HAMILTON, J. C. ; FOILES, S. M.: Misfit Dislocation Structure for Close-Packed Metal-Metal Interfaces. In: *Physical Review Letters* 75 (1995), 882–885

**Hannemann et al. 1994**

HANNEMANN, H. ; VENTRICE, JR., C. A. ; BERTRAMS, Th. ; BRODDE, A. ; NEDDERMEYER, H.: Scanning tunneling microscopy on the growth of ordered NiO layers on Au(111). In: *Physica Status Solidi A* 146 (1994), 289–297

**Hasegawa und Avouris 1992**

HASEGAWA, Y. ; AVOURIS, Ph.: Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM. In: *Science* 258 (1992), 1763–1765

**Hauberg 2009**

HAUBERG, S.: *Octave-Forge - Extra packages for GNU Octave*. 2009. – <http://octave.sourceforge.net/index.html>

**Haude 2001**

HAUDE, D.: *Rastertunnelspektroskopie auf der InAs(110)-Oberfläche: Untersuchungen*

*an drei-, zwei- und nulldimensionalen Elektronensystemen im Magnetfeld*, Universität Hamburg, Diss., 2001

**Henzler 1999**

HENZLER: Comment on 'Rotated incommensurate domains of Co ultrathin films on Pt(111)' by J.S. Tsay and C.S. Shern [Surf. Sci. 396 (1998) 319]. In: *Surface Science* 419 (1999), 321–324

**Henzler 1976**

HENZLER, M.: Atomic steps on single crystals: Experimental methods and properties. In: *Applied Physics A* 9 (1976), 11–17

**Henzler 1982**

HENZLER, M.: LEED studies of surface imperfections. In: *Applications of Surface Science* 11–12 (1982), 450–469

**Henzler 1993**

HENZLER, M.: LEED from epitaxial surfaces. In: *Surface Science* 298 (1993), 369–377

**Henzler und Göpel 1994**

HENZLER, M. ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994

**Henzler et al. 1999**

HENZLER, M. ; PFENNIGTORF, O. ; LANG, K. ; LÜER, T. ; MORESCO, F. ; HILDEBRANDT, T.: Structure and electronic properties of epitaxial metallic monolayers. In: *Surface Science* 438 (1999), 178–184

**Heyde et al. 1999**

HEYDE, M. ; STURM, H. ; RADEMANN, K.: New application for the calibration of scanning probe microscopy piezos. In: *Surface and Interface Analysis* 27 (1999), 291–295

**Hildebrandt et al. 2000**

HILDEBRANDT, S. ; HAGENDORF, Ch. ; DOEGE, T. ; JECKSTIESS, Ch. ; KULLA, R. ; NEDDERMEYER, H. ; UTTICH, Th.: Real time scanning tunneling microscopy study of the initial stages of oxidation of Ni(111) between 400 and 470 K. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000), 1010–1015

**Hitachi GST 2009**

HITACHI GST: *Recording Head/ Head Materials*. 2009. – [http://www.hitachigst.com/hdd/research/recording\\_head/headmaterials/](http://www.hitachigst.com/hdd/research/recording_head/headmaterials/)

**Hoffrogge et al. 2001**

HOFFROGGE, P ; KOPF, H ; REICHEL, R: Nanostructuring of tips for scanning probe microscopy by ion sputtering: Control of the apex ratio and the tip radius. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), 5322–5327

**Hohage et al. 1995**

HOHAGE, M. ; MICHELY, T. ; COMSA, G.: Pt(111) network reconstruction: structure, growth and decay. In: *Surface Science* 337 (1995), 249–267. – Surface Reconstruction: Structure and Dynamics

**Horn-von Hoegen et al. 1993**

HORN-VON HOEGEN, M. ; POOK, M. ; AL FALOU, A. ; MÜLLER, B. H. ; HENZLER, M.: The interplay of surface morphology and strain relief in surfactant mediated growth of Ge on Si(111). In: *Surface Science* 284 (1993), 53–66

**Huang und Ranke 2006**

HUANG, W. ; RANKE, W.: Autocatalytic partial reduction of FeO(111) and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) films by atomic hydrogen. In: *Surface Science* 600 (2006), 793–802

**Hugenschmidt et al. 1991**

HUGENSCHMIDT, M. B. ; VERHEIJ, L. K. ; FREITAG, M. K. ; POELSEMA, B. ; COMSA, G.: Local adlayer order and sticking probability: D<sub>2</sub> adsorption on p(2×2)O/Pt(111). In: *Surface Science* 259 (1991), L763–L768

**Huth 2008**

HUTH, M.: *JSTML*. Version: Build 15, 2008, 2008. – <http://mail.lipsia.de/~enigma/jstml/JSTMLDocumentation.html>

**IMPAC Infrared GmbH 2005**

IMPAC INFRARED GMBH: *Datenblatt IP 140 MB 5.5*. Kleyerstraße 90, D-60326 Frankfurt/Main, 2005

**Isai et al. 2000**

ISAI, M. ; ICHIKAWA, H. ; SHIMADA, T. ; MORIMOTO, K. ; FUJIYASU, H. ; ITO, Y.: Priority of the Mn Deposition Rate in Reactive Evaporation Conditions. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (2000), 6676–6679

**Jaklevic und Lambe 1966**

JAKLEVIC, R. C. ; LAMBE, J.: Molecular Vibration Spectra by Electron Tunneling. In: *Physical Review Letters* 17 (1966), 1139–1140

**Jarosch 1987**

JAROSCH, D.: Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmanite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In: *Mineralogy and Petrology* 37 (1987), 15–23

**Jennings 1974**

JENNINGS, P. J.: A fast, approximation method for LEED intensity calculations. In: *Surface Science* 41 (1974), 67–76

**Jung et al. 1995**

JUNG, T. ; MO, Y. W. ; HIMPSEL, F. J.: Identification of Metals in Scanning Tunneling Microscopy via Image States. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), 1641–1644

**Kim et al. 1998**

KIM, Y. J. ; WESTPHAL, C. ; YNZUNZA, R. X. ; WANG, Z. ; GALLOWAY, H. C. ; SALMERON, M. ; HOVE, M. A. ; FADLEY, C. S.: The growth of iron oxide films on Pt(111): a combined XPD, STM, and LEED study. In: *Surface Science* 416 (1998), 68–111

**Klapetek et al. 2009a**

KLAPETEK, P. et al.: *Gwyddion (A modular program for SPM data visualization and analysis)*. Versionen 2.16–2.18, 2009. – <http://gwyddion.net>

**Klapetek et al. 2009b**

KLAPETEK, P. ; NEČAS, D. ; ANDERSON, C.: *Gwyddion user guide*. Version 2009-11-11, 2009. – <http://gwyddion.net>

**Kopatzki und Behm 1995**

KOPATZKI, E. ; BEHM, R. J.: Step Faceting: Origin of the Temperature Dependent Induction Period in Ni(100) Oxidation. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), 1399–1402

**Kubby und Greene 1993**

KUBBY, J. A. ; GREENE, W. J.: Particle in a variable-size box: The influence of the tip in thin-film electron interferometry. In: *Physical Review B* 48 (1993), 11249–11255

**Land Instruments Inc.**

LAND INSTRUMENTS INC.: *Minolta/Land Cyclops 52 Manual*. Tullytown, USA: Land Instruments Inc.

**Lang 1986**

LANG, N. D.: Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 34 (1986), 5947–5950

**Langell und Cameron 1987**

LANGELL, M. A. ; CAMERON, N. R.: Thermally induced surface reconstruction of MnO(100). In: *Surface Science* 185 (1987), 105–119

**Langell et al. 1996**

LANGELL, M. A. ; HUTCHINGS, C. W. ; CARSON, G. A. ; NASSIR, M. H.: High resolution electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100). In: *The 42nd national symposium of the American Vacuum Society* 14 (1996), 1656–1661

**Lauterborn et al. 1995**

LAUTERBORN, W. ; KURZ, T. ; WIESENFELDT, M.: *Coherent Optics: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 1995

**Li et al. 2009**

LI, F. ; PARTEDER, G. ; ALLEGRETTI, F. ; FRANCHINI, C. ; PODLOUCKY, R. ; SURNEV, S. ; NETZER, F. P.: Two-dimensional manganese oxide nanolayers on Pd(100): the surface phase diagram. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009), 134008(1–11)

**Li et al. 1991**

LI, H. ; QUINN, J. ; LI, Y. S. ; TIAN, D. ; JONA, F. ; MARCUS, P. M.: Multilayer relaxation of clean Ag{001}. In: *Physical Review B* 43 (1991), 7305–7307

**Lide et al. 2003**

LIDE, D. R. et al. ; LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85. Ausgabe. CRC Press (Boca Raton, London, New York, Washington D.C.), 2003

**Melmed 1991**

MELMED, A. J.: The art and science and other aspects of making sharp tips. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 9 (1991), 601–608

**Metselaar et al. 1981**

METSELAAR, R. ; VAN TOL, R. E. J. ; PIERCY, P.: The electrical conductivity and thermoelectric power of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at high temperatures. In: *Journal of Solid State Chemistry* 38 (1981), 335–341

**Mocuta et al. 2000**

MOCUTA, C. ; BARBIER, A. ; RENAUD, G. ; SAMSON, Y. ; NOBLET, M.: Structural characterization of NiO films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 211 (2000), 283–290

**Mortensen et al. 1989**

MORTENSEN, K. ; LLINK, C. ; JENSEN, F. ; BESENBACHER, F. ; STENSGAARD, I.: Adsorption position of oxygen on the Pt(111) surface. In: *Surface Science* 220 (1989), L701–L708

**Motobayashi et al. 2008**

MOTOBAYASHI, K. ; MATSUMOTO, C. ; KIM, Y. ; KAWAI, M.: Vibrational study of water dimers on Pt(111) using a scanning tunneling microscope. In: *Surface Science* 602 (2008), 3136–3139

**Müller et al. 2002**

MÜLLER, F. ; DE MASI, R. ; D., Reinicke ; STEINER, P. ; HÜFNER, S. ; STÖWE, K.: Epitaxial growth of MnO/Ag(001) films. In: *Surface Science* 520 (2002), 158–172

**Nagel et al. 2007**

NAGEL, M. ; BISWAS, I. ; NAGEL, P. ; PELLEGRIN, E. ; SCHUPPLER, S. ; PEISERT, H. ; CHASSÉ, T.: Ultrathin transition-metal oxide films: Thickness dependence of the electronic structure and local geometry in MnO. In: *Physical Review B* 75 (2007), 195426(1-6)

**Nakamura et al. 1999**

NAKAMURA, Y. ; MERA, Y. ; MAEDA, K.: A reproducible method to fabricate atomically sharp tips for scanning tunneling microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 70 (1999), 3373–3376

**Nishikata et al. 1992**

NISHIKATA, K. ; MURAKAMI, K. ; YOSHIMURA, M. ; KAWAZU, A.: Structural studies of Al/Si(111) surfaces by LEED. In: *Surface Science* 269–270 (1992), 995–999

**Noguera 2000**

NOGUERA, C.: Polar oxide surfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), R367–R410

**Noguera et al. 2002**

NOGUERA, C. ; POJANI, A. ; CASEK, P. ; FINOCCHI, F.: Electron redistribution in low-dimensional oxide structures. In: *Surface Science* 507–510 (2002), 245–255

**Omicron 2001a**

OMICRON: *SCALA Electronics Technical Reference Manual*. Version 1.5. Omicron Nanotechnology GmbH, März 2001

**Omicron 2001b**

OMICRON: *The SCALA PRO Software Manual*. Version 4.1. Omicron Nanotechnology GmbH, November 2001

**Otto 1965**

OTTO, E. M.: Equilibrium Pressures of Oxygen over  $\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  at Various Temperatures. In: *Journal of The Electrochemical Society* 112 (1965), 367–370

**Oura et al. 2003**

OURA, K. ; LIFSHITS, V. G. ; SARANIN, A. A. ; ZOTOV, A. V. ; KATAYAMA, M.: *Surface Science*. Springer-Verlag, (Berlin, Heidelberg, New York), 2003

**Park et al. 1987**

PARK, C. ; BAUER, E. ; POPPA, H.: A re-examination of the Cu/Ru(0001) system. In: *Surface Science* 187 (1987), 86–97

**Park et al. 1971**

PARK, Robert L. ; HOUSTON, J. E. ; SCHREINER, D. G.: The LEED Instrument Response Function. In: *Review of Scientific Instruments* 42 (1971), 60–65

**Parkin 1995**

PARKIN, S. S. P.: Giant Magnetoresistance in Magnetic Nanostructures. In: *Annual Review of Materials Science* 25 (1995), 357–388

**Parkinson et al. 1991**

PARKINSON, B. A. ; OHUCHI, F. S. ; UENO, K. ; KOMA, A.: Periodic lattice distortions as a result of lattice mismatch in epitaxial films of two-dimensional materials. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), 472–474

**Parks und McClellan 1972**

PARKS, T. ; MCCLELLAN, J.: Chebyshev Approximation for Nonrecursive Digital Filters with Linear Phase. In: *IEEE Transactions on Circuit Theory* 19, Issue: 2 (1972), 189–194



**Pascual et al. 2007**

PASCUAL, J. I. ; CORRIOL, C. ; CEBALLOS, G. ; ALDAZABAL, I. ; RUST, H.-P. ; HORN, K. ; PITARKE, J. M. ; ECHENIQUE, P. M. ; ARNAU, A.: Role of the electric field in surface electron dynamics above the vacuum level. In: *Physical Review B* 75 (2007), 165326(1-6)

**Pask et al. 2001**

PASK, J. E. ; SINGH, D. J. ; MAZIN, I. I. ; HELLBERG, C. S. ; KORTUS, J.: Structural, electronic, and magnetic properties of MnO. In: *Physical Review B* 64 (2001), 24403(1-7)

**Pearson 1958**

PEARSON, W. B.: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, 1958

**Pike et al. 2007**

PIKE, J. ; HANSON, J. ; ZHANG, L. ; CHAN, S.-W.: Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), 5609–5616

**Pötschke und Behm 1991**

PÖTSCHKE, G. O. ; BEHM, R. J.: Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001). In: *Physical Review B* 44 (1991), 1442–1445

**Ranke et al. 1999**

RANKE, W. ; RITTER, M. ; WEISS, W.: Crystal structures and growth mechanism for ultrathin films of ionic compound materials: FeO(111) on Pt(111). In: *Physical Review B* 60 (1999), 1527–1530

**Reddy et al. 2009**

REDDY, A. L. M. ; SHAIJUMON, M. M. ; GOWDA, S. R. ; AJAYAN, P. M.: Coaxial MnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Array Electrodes for High-Performance Lithium Batteries. In: *Nano Letters* 9 (2009), 1002–1006

**Reinert et al. 2001**

REINERT, F. ; NICOLAY, G. ; SCHMIDT, S. ; EHM, D. ; HÜFNER, S.: Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. In: *Physical Review B* 63 (2001), 115415(1-7)

**Renaud und Barbier 2001**

RENAUD, G. ; BARBIER, A.: Chapter 6 Atomic structure of oxide surfaces by surface x-ray scattering. In: WOODRUFF, D. P. (Hrsg.): *Oxide Surfaces* Bd. 9. Elsevier, 2001, 256–300

**Ritter et al. 1998**

RITTER, M. ; RANKE, W. ; WEISS, W.: Growth and structure of ultrathin FeO films on Pt(111) studied by STM and LEED. In: *Physical Review B* 57 (1998), 7240–7251

**Rizzi et al. 2001**

RIZZI, G. A. ; PETUKHOV, M. ; SAMBI, M. ; ZANONI, R. ; PERRIELLO, L. ; GRANOZZI, G.: An X-ray photoelectron diffraction structural characterization of an epitaxial MnO ultrathin film on Pt(111). In: *Surface Science* 482–485 (2001), 1474–1480

**Rosenfeld et al. 1997**

ROSENFELD, G. ; POELSEMA, B. ; COMSA, G.: Chapter 3: Epitaxial growth modes far from equilibrium. In: KING, D. A. (Hrsg.) ; WOODRUFF, D. P. (Hrsg.): *Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers* Bd. 8. Elsevier, 1997, 66–101

**Rosenthal 2007**

ROSENTHAL, D.: *Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)*, Freien Universität Berlin, Diss., 2007

**Sachert 2008**

SACHERT, S.: *Bestimmung der vibratorischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften von Manganoxiden auf Pt(111) mittels HREELS, TPD und LEED*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2008

**Sainoo et al. 2005**

SAINOO, Y. ; KIM, Y. ; OKAWA, T. ; KOMEDA, T. ; SHIGEKAWA, H. ; KAWAI, M.: Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110). In: *Physical Review Letters* 95 (2005), 246102(1–4)

**Saranin et al. 2002**

SARANIN, A. A. ; KOTLYAR, V. G. ; ZOTOV, A. V. ; KASYANOVA, T. V. ; CHEREVIK, M. A. ; LIFSHITS, V. G.: Structure of domain walls in Al/Si(111)  $\gamma$ -phase. In: *Surface Science* 517 (2002), 151–156

**Scandella und Güntherodt 1992**

SCANDELLA, L. ; GÜNTHERODT, H.-J.: Field emission resonances studied with  $dI/ds(V)$  and  $dI/dV(V)$  curves. In: *Ultramicroscopy* 42–44 (1992), 546–552

**Schintke et al. 2001**

SCHINTKE, S. ; MESSERLI, S. ; PIVETTA, M. ; PATTHEY, F. ; LIBIOULLE, L. ; STENGEL, M. ; DE VITA, A. ; SCHNEIDER, W.-D.: Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001). In: *Physical Review Letters* 87 (2001), 276801(1-4)

**Schintke und Schneider 2004**

SCHINTKE, S. ; SCHNEIDER, W.-D.: Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), R49–R81

**Schoiswohl et al. 2005**

SCHOISWOHL, J. ; SURNEV, S. ; SOCK, M. ; ECK, S. ; RAMSEY, M. G. ; NETZER, F. P. ; KRESSE, G.: Reduction of vanadium-oxide monolayer structures. In: *Physical Review B* 71 (2005), 165437(1–8)

**Schwoebel und Shipsey 1966**

SCHWOEBEL, R. L. ; SHIPSEY, E. J.: Step Motion on Crystal Surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), 3682–3686

**Sebastian et al. 1999**

SEBASTIAN, I. ; BERTRAMS, T. ; MEINEL, K. ; NEDDERMEYER, H.: Scanning tunneling microscopy on the growth and structure of NiO(100) and CoO(100) thin films. In: *Faraday Discussions* 114 (1999), 129–140

**Sedona et al. 2006**

SEDONA, F. ; AGNOLI, S. ; GRANOZZI, G.: Ultrathin Wagon-Wheel-like TiO<sub>x</sub> Phases on Pt(111): A Combined Low-Energy Electron Diffraction and Scanning Tunneling Microscopy Investigation. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 15359–15367

**Shantyr 2004**

SHANTYR, R.: *Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001)*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2004

**Shantyr et al. 2004**

SHANTYR, R. ; HAGENDORF, C. ; NEDDERMEYER, H.: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of CoO precursor and oxide layers on Ag(001). In: *Surface Science* 566–568 (2004), 68–73

**Shaw et al. 1978**

SHAW, Ch. G. ; FAIN, S. C. ; CHINN, M. D.: Observation of Orientational Ordering of Incommensurate Argon Monolayers on Graphite. In: *Physical Review Letters* 41 (1978), 955–958

**Simmons 1963**

SIMMONS, J. G.: Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), 2581–2590

**Soares et al. 2006**

SOARES, E. A. ; PANIAGO, R. ; CARVALHO, V. E. ; LOPES, E. L. ; ABREU, G. J. P. ; PFANNES, H.-D.: Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100). In: *Physical Review B* 73 (2006), 35419(1–7)

**Srinivasan und Seehra 1983**

SRINIVASAN, G. ; SEEHRA, Mohindar S.: Magnetic properties of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and a solution of the canted-spin problem. In: *Physical Review B* 28 (1983), 1–7

**Steadman et al. 2001**

STEADMAN, P. ; PETERS, K. F. ; ISERN, H. ; FERRER, S.: Atomic relaxations near surface steps on Pt(977). In: *Physical Review B* 64 (2001), 125418(1–6)

**Stipe et al. 1998**

STIPE, B. C. ; REZAEI, M. A. ; HO, W.: Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. In: *Science* 280 (1998), 1732–1735

**Stroschio et al. 1986**

STROSCIO, J. A. ; FEENSTRA, R. M. ; FEIN, A. P.: Electronic Structure of the Si(111) $2 \times 1$  Surface by Scanning-Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 57 (1986), 2579–2582

**Su et al. 2002**

SU, C. W. ; HO, H. Y. ; SHERN, C. S. ; CHEN, R. H.: Structure evolution of Ni ultrathin films on Pt(111). In: *Surface Science* 499 (2002), 103–108

**Suzuki et al. 2009**

SUZUKI, T. ; HASAN, Z. ; FUNAHASHI, Y. ; YAMAGUCHI, T. ; FUJISHIRO, Y. ; AWANO, M.: Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells. In: *Science* 325 (2009), 852–855

**Tarascon und Armand 2001**

TARASCON, J.-M. ; ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Nature* 414 (2001), 359–367

**Tasker 1979**

TASKER, P. W.: The stability of ionic crystal surfaces. In: *Journal of Physics C* 12 (1979), 4977–4984

**Tersoff und Hamann 1985**

TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 31 (1985), 805–813

**The MathWorks 2008**

THE MATHWORKS: *Image Processing Toolbox 6 User's Guide*. 3 Apple Hill Drive, Natick, MA 01760-2098, USA : The MathWorks, Inc., 2008

**Tietze und Schenk 2002**

TIETZE, U. ; SCHENK, Ch.: *Halbleiter-Schaltungstechnik*. 12. Auflage. Springer-Verlag, (Berlin, Heidelberg, New York), 2002

**Tromp 1989**

TROMP, R. M.: Spectroscopy with the scanning tunnelling microscope: a critical review. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 1 (1989), 10211–10228

**van Elp et al. 1991**

VAN ELP, J. ; POTZE, R. H. ; ESKES, H. ; BERGER, R. ; SAWATZKY, G. A.: Electronic structure of MnO. In: *Physical Review B* 44 (1991), 1530–1537

**Viernow et al. 1999**

VIERNOW, J. ; PETROVYKH, D. Y. ; KIRAKOSIAN, A. ; LIN, J.-L. ; MEN, F. K. ; HENZLER, M. ; HIMPSEL, F. J.: Chemical imaging of insulators by STM. In: *Physical Review B* 59 (1999), 10356–10361

**Vurens et al. 1992**

VURENS, G. H. ; MAURICE, V. ; SALMERON, M. ; SOMORJAI, G. A.: Growth, structure and chemical properties of FeO overlayers on Pt(100) and Pt(111). In: *Surface Science* 268 (1992), 170–178

**Vurens et al. 1988**

VURENS, G. H. ; SALMERON, M. ; SOMORJAI, G. A.: Structure, composition and chemisorption studies of thin ordered iron oxide films on platinum (111). In: *Surface Science* 201 (1988), 129–144

**Weiss und Ranke 2002**

WEISS, W. ; RANKE, W.: Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. In: *Progress in Surface Science* 70 (2002), 1–151

**Weiss und Ritter 1999**

WEISS, W. ; RITTER, M.: Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt(111). In: *Physical Review B* 59 (1999), 5201–5213

**Wiesendanger 1994**

WIESENDANGER, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy - Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994

**Wyckoff 1963**

WYCKOFF, R. W. G.: *Crystal Structures*. Bd. 1. 2. Interscience Publishers, New York, 1963

**Young et al. 1971**

YOUNG, R. ; WARD, J. ; SCIRE, F.: Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region. In: *Physical Review Letters* 27 (1971), 922–924

**Zegenhagen et al. 1997**

ZEGENHAGEN, J. ; LYMAN, P. F. ; BÖHRINGER, M. ; BEDZYK, M. J.: Discommensurate Reconstructions of (111)Si and Ge Induced by Surface Alloying with Cu, Ga and In. In: *physica status solidi (b)* 204 (1997), 587–616

**Zhang et al. 2009a**

ZHANG, C. ; ZHENG, Y. ; LIN, Y. ; RAN, R. ; SHAO, Z. ; FARRUSSENG, D.: A comparative study of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$  as cathode materials of single-chamber SOFCs operating on a methane-air mixture. In: *Journal of Power Sources* 191 (2009), 225–232

**Zhang et al. 1999**

ZHANG, L. P. ; VAN EK, J. ; DIEBOLD, U.: Spatial self-organization of a nanoscale structure on the Pt(111) surface. In: *Physical Review B* 59 (1999), 5837–5846

**Zhang et al. 2009b**

ZHANG, W. ; LI, Z. ; LUO, Y. ; YANG, J.: First Principles Study on the Geometric and

Electronic Structures of the FeO/Pt(111) Surface. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), 8302–8305

# A Datenentzerrung der STM-Abbildungen

## A.1 Datenaufbereitung

In diesem Abschnitt wird die Datenaufbereitung der STM-Daten vorgestellt, die für die vorliegende Arbeit eingesetzt wurde.

Vor der Datenanalyse mit der SPM-Software „Gwyddion“ (Klapetek et al. 2009a) sind die STM-Rohdaten korrigiert worden. Im Einzelnen sind das:

1. Skalierungsfehler des STM-Scanners (Abweichung zwischen Soll- und Istskalierung) in x-, y- und z-Richtung,
2. Längenunterschiede zwischen langsamer (x) und schneller Scan-Achse (y) des Vektor-Scan-Generators,
3. Bildverzerrungen durch die thermische Drift des STM,
4. z-Wertebereichsüberschreitungen, die gelegentlich eintreten können, wenn die  $2^{16}-1$  Werte des Z-Signals, die einer Höhe von  $\Delta Z=21,6$  nm entsprechen, nicht ausreichen, um die Topografie der Probe abzubilden (Omicron 2001b).

Die thermische Drift ist bei Messungen mit der SPM-Apparatur nicht zu vermeiden, da das SPM selbst nicht gekühlt werden kann. Eine Drift mit gleichförmiger Geschwindigkeit in Richtung der langsamen Scan-Achse (y-Achse) bewirkt eine Stauchung bzw. Streckung der realen Proben-Topografie. In Richtung der schnellen Scan-Achse (x-Achse) führt hingegen eine konstante Drift zur Parallelogramm-Verzerrung (Scherung) der abzubildenden Struktur. In den meisten Fällen ist die Änderung von Betrag und Richtung der thermischen Drift so gering, dass die Driftbewegung während der Aufnahme eines STM-Bildes als gleichförmig und geradlinig betrachtet werden kann. Die Drift lässt sich leicht bestimmen, wenn eine Bildsequenz am gleichen Ort aufgenommen wird. Mit dem Programm „JSTML“ können die Komponenten der Driftbewegung in x- und y-Richtung ermittelt werden (Huth 2008).

Für die Datenauswertung der vorliegenden Arbeit wurden Programme in der Hochsprache „Octave“ (Eaton et al. 2009) entwickelt, welche die Informationen über die Drift, den Scanner und die Elektronik (VSG) nutzen, um die oben aufgeführten Messartefakte in erster Näherung zu eliminieren. Für die Bildbearbeitung wurde das „Image“-Paket verwendet (Hauberg 2009). Die STM-Rohdaten liegen binär in einer zweidimensionalen Bildmatrix mit  $(x \times y)$  Pixeln (px) vor; meistens wurden  $(600 \times 600)$  px aufgenommen. Da die eingesetzte „Scala“-Elektronik der Fa. Omicron ein 16-Bit-System ist, kann ein Pixel die Werte  $0 \dots 2^{16}-1$  annehmen.

Folgende wesentliche Schritte werden von den Programmen durchgeführt:

- Subtraktion der mittleren Ebene und Ausgleich von z-Wertebereichsüberschreitungen

- z-Skalierung des Scanners
- Interpolation der Datenmatrix (falls notwendig)
- Skalierung des Scanners in den lateralen Scan-Richtungen ( $x$ ,  $y$ ), des VSG und der thermischen Drift durch Anwendung einer affinen Abbildungsmatrix auf die STM-Datenmatrix

Die ersten beiden Schritte wirken ausschließlich auf den z-Wertebereich und sind einfach anzuwenden.

Eine Skalierung der Datenmatrix mit nicht ganzzahligen und unterschiedlichen Skalierungsfaktoren in x- und y-Richtung ist nicht trivial, weil damit ein Resampling der Datenmatrix verbunden ist. Das entzerrte STM-Bild muss in x- und y-Richtung die gleiche Skalierung besitzen.

Vor dem Resampling wird eine affine Transformationsmatrix berechnet, welche auf die STM-Datenmatrix angewandt wird. Als einfaches Beispiel dient eine Schermatrix. Die folgende Transformationsmatrix mit dem Scherfaktor  $Sh_x$  kann das STM-Bild parallel zur x-Achse scheren (The MathWorks 2008, 6-15)<sup>1</sup>. Dazu werden die Bildpunkte ( $x$ ,  $y$ ) mit der Transformationsmatrix multipliziert:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & Sh_x \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

In der Software wird eine Transformationsmatrix aus den Kalibrierungsfaktoren des Scanners und des VSG sowie aus den Driftinformationen berechnet, die dann auf die Daten angewandt wird.

Die Interpolation der STM-Daten ist immer dann notwendig, wenn die Struktur in der STM-Datenmatrix nur durch so wenige Stützstellen (Datenpunkte) wiedergegeben wird, dass das Abtasttheorem noch erfüllt wird. Da die meisten Skalierungsfaktoren  $< 1$  sind, wird die Anzahl der Messpunkte in der STM-Datenmatrix reduziert. In diesem Fall besteht die Gefahr, dass das Abtasttheorem beim Resampling verletzt wird.

Mit Hilfe der Interpolation wird ein möglicher Informationsverlust vermieden, der durch Verletzung des Abtasttheorems bei der Anwendung der Transformationsmatrix auftreten könnte (The MathWorks 2008, 6-4). An dieser Stelle sei betont, dass mit der Interpolation keine Datenglättung oder Filterung erreicht wird; sie dient der Erhaltung der Strukturinformation der STM-Abbildung. Störungen wie das Rauschen der Messelektronik oder Einflüsse von mechanischen Schwingungen werden nicht entfernt.

## A.2 Kalibrierung des SPM

### Scanner

Die Kalibrierung des Piezoscanners lateral und normal zur Probenoberfläche ist für die korrekte Bestimmung der Einheitszellen von entscheidender Bedeutung.

---

<sup>1</sup>x und y ist wegen der Matrix-Notation Zeile/Spalte vertauscht



Zur lateralen Kalibrierung wurde die bekannte Ag(100)-Oberfläche in einem Bildausschnitt von  $(50 \times 50) \text{ nm}^2$  atomar aufgelöst und der Abstand von ca. 100 Atomen ausgewertet. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der Kalibrierungsfaktoren durch Messungen an unterschiedlichen Tagen und Bildausschnitten betrug  $< 0,3 \%$ . Zur Vermeidung von Einflüssen der Temperaturdrift wurden die atomaren Abstände entlang der schnellen Scan-Achse ausgewertet. Daher sind zwei Messungen notwendig, die zweite um  $90^\circ$  gegenüber der ersten gedreht, um die Kalibrierungsfaktoren der beiden Piezoscannerachsen zu erhalten. Die Länge der Tunnelspitze beeinflusst die lateralen Kalibrierungsfaktoren.

Als Referenz zur Kalibrierung des STM-Scanners in Z-Richtung wurden Messungen auf dem Ag(100)-Kristall ausgewertet. Nach Li et al. (1991) konnte in der obersten Atomlage mit einer Messunsicherheit von  $1,5 \%$  keine Relaxation nachgewiesen werden. Relaxationen wurden vernachlässigt und der Wert der halben Gitterkonstante von  $0,4086/2 \text{ nm}$  zur Berechnung des Kalibrierungsfaktors verwendet (Lide et al. 2003, 4-166). Die Messung der Stufenhöhe ist deutlich einfacher und genauer als die einer lateralen Struktur.

## VSG

Der „Vector Scan Generator“ (VSG) der SPM-Steuerung ist ausschließlich aus analogen Bauelementen aufgebaut und wird durch den Echtzeit-Computer innerhalb der STM-Elektronik gesteuert. Er generiert die Rampen und Treppensignale für die Spannungen, mit denen der Piezoscanner in X-Y-Richtungen angesteuert wird. Analoge Schaltungen unterliegen im Allgemeinen Schwankungen der Ausgangssignale, die durch Bauteiltoleranzen und Temperaturabhängigkeiten verursacht werden. Damit verbunden sind Orthogonalitäts- und Skalierungsfehler des VSG, die in der Größenordnung von einigen Prozent liegen können (Omicron 2001a, 45).

Anhand der Kalibrierungsmessungen am Ag(100) wurde eine Abweichung zwischen der X- und Y-Skalierung von  $5,8 \%$  gemessen, die in der Datenentzerrung berücksichtigt wird. Im Gegensatz zum festen Scanner-Koordinatensystem rotiert der VSG-Fehler mit dem Messausschnitt mit und ist daher leicht von der Scanner-Kalibrierung zu unterscheiden.

## Skalierungsfaktoren

Tabelle A.1 gibt die Skalierungsfaktoren an, die aus den Messdaten der Ag(100)-Oberfläche abgeleitet wurden. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung der lateralen Skalierungsfaktoren liegt bei  $\approx 0,3 \%$ ; bei  $S_z \approx 0,1 \%$  und bei  $S_{\text{VSG}(y)}$  beträgt diese  $0,5 \dots 1 \%$ .

Skalierungsfaktor	
$S_x$	0,8527
$S_y$	0,8691
$S_z$	0,8768
$S_{\text{VSG}(y)}$	1,058

**Tabelle A.1:** Skalierungsfaktoren des SPM



## B Spektroskopiedatenanalyse

### B.1 Lock-In-Verstärker

Ein Lock-in-Verstärker (LIV) ist ein frequenzselektiver Gleichrichter. Die modulierte Tunnelspannung  $u_{mod} = U_{mod} \cos(\omega t)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  dient als Referenzsignal. Am Eingang des LIV liegt das Tunnelstromsignal  $U_{It} \propto I_t$  als Spannung an, in dem neben anderen Frequenzanteilen die Komponente  $i_{mod} = u_{mod}/R_{tunnel}$  enthalten ist, die aus der Spannungsmodulation  $u_{mod}$  im ohmschen<sup>1</sup> Tunnelkontakt resultiert. Die Modulationsspannung und der daraus resultierende Tunnelstrom wären ohne die parasitäre Kapazität der Apparatur phasengleich ( $\phi = 0$ ).

Im LIV erfolgt die Gleichrichtung durch einen phasensensitiven Detektor (PSD), der Eingangs- und Referenzsignal multipliziert. Enthält das Tunnelstromsignal nur das Modulationssignal ( $U_{It} \propto U_{mod}$ ) mit einer möglichen Phasenverschiebung  $\phi$ , liegt am Ausgang des PSD folgendes Signal an:

$$\begin{aligned} u_{psd} &= U_{mod} \cos(\omega t) U_{It} \cos(\omega t + \phi) \\ &= \frac{1}{2} U_{mod} U_{It} \cos(\phi) + \frac{1}{2} U_{mod} U_{It} \cos(2\omega t + \phi). \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Die Signale mit gleicher Frequenz und Phase ( $\phi = 0$ ) erscheinen mit der Frequenz 0 und  $2f$  und den Amplituden  $\frac{1}{2} U_{mod} U_{It}$  am Ausgang des PSD.

Alle Frequenzanteile im Eingangssignal des LIV, die nicht exakt mit der des Referenzsignals übereinstimmen, resultieren in Mischfrequenzen<sup>2</sup> ( $f_1 - f_2$ ,  $f_1 + f_2$ ) mit  $f_m > 0$ .

Um das gewünschte (gleichgerichtete) Nutzsinal mit der Frequenz 0 von anderen unerwünschten Frequenzanteilen mit  $f_m > 0$  zu trennen, wird ein Tiefpassfilter hoher Ordnung als Integrator eingesetzt. Die Selektivität des Lock-in-Verstärkers basiert auf Frequenzmultiplikation und Integration. Für  $\phi = 0$  gilt:

$$u_{LIV} = \frac{1}{2} U_{mod} U_{It} \frac{1}{T} \int_0^T (\cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi)) dt \quad (\text{B.2})$$

$$\stackrel{T \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{2} U_{mod} U_{It}. \quad (\text{B.3})$$

Die hohe Selektivität für das Nutzsinal  $I_{mod}$  des Lock-in-Verstärkers ist der Grund für das sehr gute Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber numerischen Ableitungsverfahren.

Die Modulationsfrequenz kann beliebig gewählt werden. Sie wird so hoch gewählt, dass der Abstandsregler dem resultierenden Modulations-Tunnelstromanteil nicht folgt, da diese sonst als Schwingung in der Topografie in Erscheinung tritt. Die Frequenz muss niedrig

<sup>1</sup>Ohmsch bedeutet in diesem Zusammenhang weder kapazitiv noch induktiv.

<sup>2</sup> $\cos(\alpha) \cos(\beta) = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta)$ .

genug gewählt werden, so dass der Tunnelstrom-Spannungswandler (IVC) diese Wechselspannung noch umsetzen kann, ohne dass die Klein- bzw. Großsignalbandbreite<sup>3</sup> des IVC erreicht wird.

In der Realität treten durch die unvermeidbaren Kapazitäten der Apparatur, vor allem die Kapazitäten der Kabel zwischen Spitze und IVC, neben Phasenverschiebungen auch beträchtliche parasitäre Verschiebungsströme auf, die als Gleichspannungsanteil (Offset) im CITS-Kanal auftreten und sogar den IVC übersteuern können. Mit Hilfe einer aktiven Kompensationsschaltung kann der Verschiebungsstromanteil minimiert werden.

## B.2 Aufnahme und Auswertung der STS-Daten

Punktspektren wurden in der vorliegenden Arbeit an verschiedenen definierten Topografiepositionen aufgenommen und zur Reduzierung des Rauschens gestapelt. In dieser Arbeit wurde das durch eine arithmetische Mittelung erreicht. In einigen Fällen wurde zur weiteren Rauschreduzierung ein digitaler FIR-Filter angewandt, der mit dem etablierten Algorithmus von Parks und McClellan (1972) unter der Hochsprache *Octave* (Eaton et al. 2009) erstellt wurde. FIR-Filter entsprechend hoher Ordnung sind den fehlerbehafteten analogen Filtern, die zwischen dem Ausgang des Lock-In-Verstärkers und der Datenaufzeichnungseinheit, der SPM-Steuerung, verwendet werden, in allen wesentlichen Eigenschaften überlegen. Insbesondere zählt die absolute Konstanz der Gruppenlaufzeit über den gesamten Frequenzbereich zu den Merkmalen, die sie für den Einsatz in der Spektroskopie besonders auszeichnet. Eine abweichende Gruppenlaufzeit, die bei analogen Filtern in der Nähe der Grenzfrequenz grundsätzlich auftritt, kann zur Dispersion und zu Verschiebungen der Intensitätsmaxima (Phasenverzerrungen) führen. Besonders starke Gruppenlaufzeitunterschiede besitzen Butterworth-Tiefpassfilter (Tietze und Schenk 2002, 827), die im Lock-In-Verstärker (Ametek 2002) als Glättungs- bzw. Anti-Alias-Filter 2. Ordnung eingesetzt werden. Unkritisch ist deren Anwendung nur, wenn das Signal ausschließlich Frequenzanteile im Durchlassbereich enthält, in dem die Gruppenlaufzeit des analogen Tiefpassfilters konstant ist.

Damit Phasenverzerrungen vermieden werden, die sich in der frequenzabhängigen Verschiebung der Spannungsmaxima andeuten, sollte eine hinreichend hohe Filterfrequenz gewählt werden, um den sogenannten Übergangsbereich des Filters vom Nutzfrequenzbereich auszuschließen. Der Frequenzbereich des Spektroskopiesignals ist von der Anzahl und Form der „Features“ und von der Datenaufnahmegeschwindigkeit abhängig.

Daher muss bei der Wahl der Datenaufnahmegeschwindigkeit unbedingt auch das Abtasttheorem berücksichtigt werden, das besagt, dass die Abtastfrequenz  $f_a$  mindestens doppelt so hoch wie die maximale im Frequenzband vorkommende Frequenz sein muss:

$$f_a \geq 2f_{max} . \tag{B.4}$$

Andernfalls treten Alias-Verzerrungen auf, die auch in die niedrigen Nutzfrequenzbereiche gefaltet werden und sich als „Bildfrequenzen“, im Fall der Spektroskopie als überlagerte Schwingungen äußern. Aus der unteren Grenze der Filtereckfrequenz (Phasenverzer-

---

<sup>3</sup>Ein IVC ist eine einfache Operationsverstärkerschaltung, er ist daher durch die gleichen dynamischen Eigenschaften charakterisiert, die z. B. in Tietze und Schenk (2002) zu finden sind.

rungen) und der oberen (Abtasttheorem) ergibt sich ein schmales Frequenzband, in dem Messartefakten vermieden werden können. In diesem Bereich treten noch konstante Laufzeitverzerrungen auf, die ggf. anhand von Tabellen (Tietze und Schenk 2002, 818) korrigiert werden können. Dies wurde bei der Verwendung von längeren Zeitkonstanten ( $T \geq 10$  ms) getan. Überprüft wurde schließlich die Korrektur durch den Vergleich der Maximapositionen des  $dI/dU(U)$ -Kanals bei der Anwendung von steigenden ( $(\frac{\partial U_t}{\partial t} > 0)$ ) und fallenden Spannungsrampen ( $(\frac{\partial U_t}{\partial t} < 0)$ ). Nach der Korrektur stimmten die Positionen der Maxima in den Spektren überein.

In gewissen Grenzen<sup>4</sup> konnte mit Überabtastung gearbeitet werden, um den Filtereinfluss des analogen Filters und das Rauschen weiter zu minimieren. Dabei wird die Abtastfrequenz weit über der maximal zu erwartenden Höchsthfrequenz des Messsignals gewählt. Damit kann die Grenzfrequenz des analogen Filters erhöht werden, um Phasenverzerrungen zu vermeiden. Der Frequenzbereich oberhalb der Höchsthfrequenz des Nutzsinalns bis zur Abtastfrequenz, in dem sogar das Abtasttheorem verletzt werden darf, ohne das Spektroskopiesignal zu beeinflussen, kann dann mit einem effizienten digitalen Filter entfernt werden. Damit erhält man ein rauscharmes Spektrum ohne Artefakte der Messelektronik.

In der folgenden Tabelle sind die Informationen, mit der die Rohdaten bearbeitet wurden, zusammengefasst. Die Spalte „Spektrum“ bezieht sich auf den Namen in der Legende und „Stapel“ ist die Anzahl der Spektren, die zur Stapelung verwendet wurden. In einigen Fällen wurden an einer Messposition mehrere Spektren aufgenommen (Werte in Klammern), die zur Stapelung verwendet wurden. In der letzten Spalte sind die Werte angegeben, die zur Konstruktion des Filters notwendig sind. Bei der  $I(U)_Z$ -Spektroskopie wurden an einer Topografieposition mehrere Spektren hintereinander aufgenommen, die zur Stapelung verwendet wurden; die Anzahl der Messungen an einem Punkt sind in Klammern hinter den Spektren angegeben. Verschiebungsströme, die durch parasitäre Kapazitäten und die Tunnelspannungsvariation nach

$$I_{par} = C_{par} \frac{dU_t}{dt} \quad (\text{B.5})$$

bei der Aufnahme der Spektren entstanden, und die konstanten Offset-Spannungen der Verstärkerstufen ( $U_{\text{Offset}} \approx 20$  mV) wurden bei der  $I(U)_Z$ -Spektroskopie vom gemessenen Tunnelstrom abgezogen.

Bei einigen Spektren, die mit „Rohdaten“ gekennzeichnet sind, erfolgte weder eine Stapelung noch eine Filterung. Meist sind in diesem Fall die Messungen besonders reproduzierbar und stabil. Um die Reproduzierbarkeit zu belegen, wurden die Spektren durch eine Kurvenschar dargestellt, die bis auf eines zur Wahrung der Übersichtlichkeit grau hinterlegt sind.

Das Frequenzband des digitalen Filters wird mit den Frequenzen, bezogen auf die halbe Abtastfrequenz  $f_a$ , mit den Werten des Übergangsfrequenzbereichs (Breite) angegeben, der zwischen Durchlass- und Sperrbereich liegt. Im Durchlassfrequenzbereich wird die Amplitude nicht beeinflusst und ist daher mit 1 angegeben. Im Sperrbereich wird sie vollständig unterdrückt (0). Damit sind alle Werte, die zum Filterdesign nach dem o. g. Algorithmus notwendig sind, spezifiziert und damit auch die entsprechende Übertragungsfunktion des digitalen Filters.

<sup>4</sup>Die SPM-Messelektronik kann nur max. 4096 Werte pro Spektrum speichern.

Wenn die  $U_t$ -Spannungsrampe in der Abbildungsbeschriftung nicht explizit angegeben wurde, dann sind die Spektren mit  $\frac{\partial U_t}{\partial t} > 0$  aufgenommen worden.

Die Modulationsamplitude aller  $Z(U)_I$ -Spektren betrug  $U_{mod} = 40 \text{ mV}_{\text{rms}}$ .

### B.3 Datenaufbereitung der einzelnen STS-Abbildungen

Abbildung	Spektrum	Stapel	Filter (Ordnung: Breite)
3.6		1(6)	-
3.7		Rohdaten	-
5.20b	MnO L2	3	128: 0,05-0,1
	MnO L2-S2	5	128: 0,05-0,1
5.22a	MnO L1	10	-
	MnO L2	4	-
	MnO L2 S1	5	-
	MnO L2 S2	6	-
5.22b	MnO L2	2(6)	-
	MnO L2 S1	3(6)	-
	MnO L2 S2	2(6)	-
6.5		Rohdaten	-
7.1	Pt(111)	4	-
	L1	Rohdaten	-
	L2	Rohdaten	-
	L3 ( $U_t > 0$ )	1	256: 0,01-0,05
	L3 ( $U_t < 0$ )	8	-
	L4 ( $U_t > 0$ )	Rohdaten	-
	L4 ( $U_t < 0$ )	4	-
	L5 ( $U_t > 0$ )	Rohdaten	-
	L5 ( $U_t < 0$ )	4	-
	L6 ( $U_t > 0$ )	Rohdaten	-
	L6 ( $U_t < 0$ )	4	-
7.2a	L1	6(6)	-
	L2	5(6)	-
	L3	1(6)	-
7.2b	L3-L5	1(6)	-
	L7	1(6)	-
7.3	L3 (IU)	1(3)	-
	L4 (IU)	1(4)	-
	L3 (dI/dU)	1(2)	-
	L4 (dI/dU)	1(2)	-
7.4	Pt(111)	4	-
	L1	8	-
	L2	Rohdaten	-
7.6		Rohdaten	-
7.7	L1 ( $U_t > 0$ )	Rohdaten	-
	L1 ( $U_t < 0$ )	4	-
	L2 ( $U_t > 0$ )	Rohdaten	-
	L2 ( $U_t < 0$ )	5	-
	MnO(100)	8	-

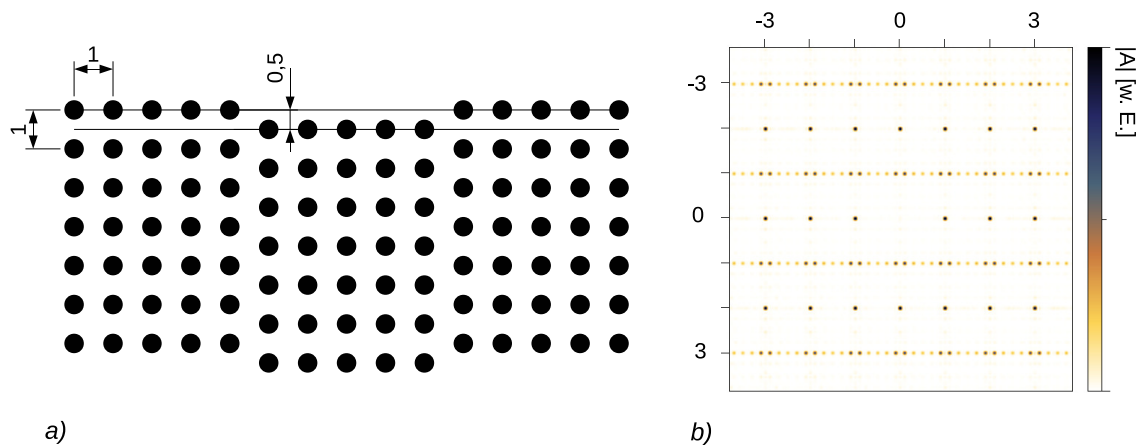




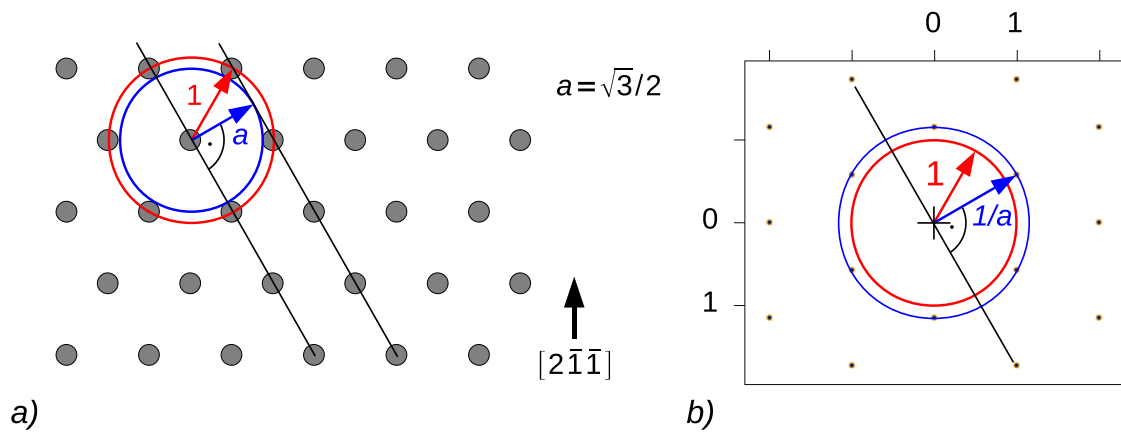
## C Fourieranalysen einiger Strukturen

Die folgenden Abbildungen geben die Fourieranalysen einiger idealisierter Strukturen wieder, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden.

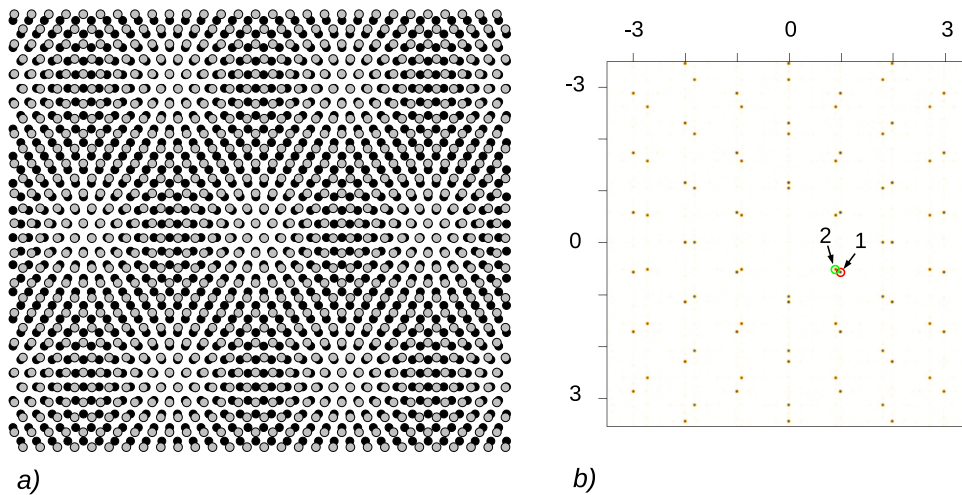
Für die FFT-Transformation wurde ein wesentlich größerer Ausschnitt im Ortsraum verwendet, als in den Abbildungen wiedergegeben wird. Dadurch werden Fenstereffekte vermieden und der Punktdurchmesser im Frequenzraum reduziert. In den FFT-Darstellungen sind die Beträge (RMS) des Fourierpektrums abgebildet. Zur Berechnung wurde die Software „Gwyddion“ eingesetzt, das die Fourier-Transformation mit Hilfe der FFTW-Bibliotheken (Version 3.1.2) durchführt (Klapetek et al. 2009a; Frigo und Johnson 1998).



**Abbildung C.1:** Quadratische Struktureinheiten (a) mit der Gitterkonstante 1, die nach fünf horizontalen Atompositionen um eine halbe Gitterkonstante versetzt sind. Im Frequenzraum (b) ist jeder ungerade ganzzahlige Punkt auf der vertikalen Achse aufgespalten.



**Abbildung C.2:** Eine hexagonale Struktur mit dem Nächsten-Nachbarabstand von 1 im Ortsraum (a) tritt im Frequenzraum (b) mit einem Punktabstand von  $1/(\sqrt{3}/2)$  auf. Die Punkte sind in der Richtung der realen Periodizität des Ortsraumes, die durch die Hilfslinien angedeutet sind, anzutreffen. Zur Orientierung ist der Abstand des Ortsraumes mit dem Radius 1 in (b) mit eingezeichnet.



**Abbildung C.3:** Einfaches hexagonales  $(1 \times 1)$ -Moiré-Muster durch Überlagerung von 2 Strukturen (a). Die obere Lage (grau) ist gegenüber der unteren (schwarz) mit dem Abstand 1 um 10% gestreckt. Die FFT in (b) setzt sich aus der inkohärenten Überlagerung des unteren und oberen Gitters 1 und 2 zusammen.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Zuerst möchte ich Prof. Widdra dafür danken, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und mir die Möglichkeit gegeben hat, an diesem sehr interessanten Thema zu arbeiten. Besonders bedanke ich mich dafür, dass ich die Möglichkeit erhielt, dieses Thema weitgehend selbständig zu erarbeiten, und für das entgegengebrachte Vertrauen bei der Gewährung von technischen Änderungen an der Apparatur.

Karl-Michael Schindler möchte ich ganz herzlich für seine Hilfsbereitschaft vor allem in der Abschlussphase der Dissertation und für anregende und hilfreiche Diskussionen danken. Für die kurze, aber fruchtbare Zusammenarbeit danke ich Christian Hagendorf.

Ralf Kulla danke ich für die technische Unterstützung und für seinen Einsatz im „interdisziplinären Gesprächskreis“ der Fachgruppe.

Ohne die kompetente und engagierte Unterstützung der elektrotechnischen und mechanischen Werkstätten des Fachbereichs wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür bedanke ich mich stellvertretend für die anderen Mitarbeiter bei Dirk Schmetzdorf und Andreas Müller für die Hilfe bei der Lösung von elektronischen Problemen sowie Lothar Büttner für die große Mühe und Präzision, die er in die Realisierung von feinmechanischen Ideen investiert hat.

Bei der gesamten Fachgruppe Grenzflächen- und Oberflächenphysik bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme und das angenehme Arbeitsklima.

Meiner Frau Minari gebührt besonderer Dank für die mentale Unterstützung während des Zusammenschreibens der Dissertation. Bei meinen Eltern Renate und Klaus Bochmann bedanke ich mich für die Durchsicht meines Textes. Meiner Oma Erika Krüger danke ich für die finanzielle Unterstützung meines Physikstudiums und der Zeit danach.

Außerdem danke ich Moritz Beletes für sein Verständnis und die Unterstützung im Projekt „Dosatsu“, vor allem in den letzten Wochen des Zusammenschreibens.



## Lebenslauf

Name: Benjamin Bochmann  
Geburtsdatum: 27.3.1978  
Geburtsort: Halle/Saale  
Familienstand: verheiratet

seit 07/2009 Exist-Stipendiat an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg  
03/2005 – 04/2009 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik,  
Fachgruppe Oberflächenphysik (Prof. Dr. Widdra)  
05/2004 Abschluss des Studiums als Diplomphysiker  
09/2001 – 05/2004 Fortsetzung des Physikstudiums an der Georg-August-Universität  
Göttingen, Diplomarbeit am Institut für Geophysik  
10/1998 – 09/2001 Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität  
Halle/Wittenberg  
01/1997 – 02/1998 Zivildienst in Halle  
09/1992 – 05/1996 Thomas-Müntzer-Gymnasium in Halle  
ab 09/1984 Polytechnische Oberschule in Halle



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), den 10. Februar 2010

Benjamin Bochmann