

# Photoelektronenbeugung an Übergangsmetalloxiden

## Dissertation

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

vorgelegt von

**Christian Langheinrich**

geboren am 30.12.1978 in Hof

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



Halle, 20.1.2011

verteidigt am 9.5.2011

## **Gutachter**

1. PD Dr. Angelika Chassé (Uni Halle)
2. Prof. Dr. Carsten Westphal (TU Dortmund)
3. Prof. Dr. Wolfram Hergert (Uni Halle)

# Abkürzungen

<b>ARPES</b>	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
<b>DWF</b>	Debye-Waller-Faktor
<b>EXAFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure Kantenferne Feinstruktur der Röntgenabsorption
<b>LEED</b>	Low Energy Electron Diffraction Beugung niederenergetischer Elektronen
<b>MFP</b>	Mean Free Path Mittlere freie Weglänge
<b>MSCM</b>	Multiple-Scattering-Cluster-Model Mehrfach-Streu-Cluster-Modell
<b>PED</b>	Photoelectron Diffraction Photoelektronenbeugung
<b>PES</b>	Photoemission Spectroscopy Photoemissions-Spektroskopie
<b>STM</b>	Scanning Tunnel Microscopy Rastertunnelmikroskopie
<b>TMO</b>	Transition Metal Oxide Übergangsmetalloxid
<b>XPD</b>	X-Ray Photoelectron Diffraction Photoelektronenbeugung mit Röntgenstrahlung
<b>XPS</b>	X-Ray Photoemission Spectroscopy Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie der Photoelektronenbeugung</b>	<b>5</b>
2.1	Hamiltonoperatoren und Greensche Funktionen . . . . .	5
2.1.1	Definition der Greenschen Funktion . . . . .	5
2.1.2	Greensche Funktionen freier Elektronen und Dysongleichung	7
2.2	Anregung der Photoelektronen . . . . .	8
2.2.1	Die direkte Welle . . . . .	8
2.2.2	Übergangsmatrixelemente des Dipoloperators . . . . .	10
2.2.3	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	12
2.3	Das Vielfach-Streu-Cluster-Modell . . . . .	12
2.3.1	Muffin-Tin-Modell . . . . .	12
2.3.2	Streuamplitude und Streuphasen . . . . .	14
2.3.3	Streuung von Kugelwellen . . . . .	16
2.3.4	Streupfadoperator . . . . .	17
2.3.5	Mittlere freie Weglänge . . . . .	19
2.3.6	Photoelektronenstrom . . . . .	21
2.3.7	Refraktion . . . . .	22
2.4	Einfluß der Temperatur . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Simulation</b>	<b>29</b>
3.1	Experimenteller Aufbau und Winkeldefinitionen . . . . .	29
3.2	Die NaCl-Struktur . . . . .	32
3.3	Wichtige Modellparameter . . . . .	33
3.4	Testrechnungen an kleinen Systemen . . . . .	38
3.5	Simulationen an Übergangsmetalloxiden . . . . .	41
3.5.1	Variation der lokalen Umgebung . . . . .	41
3.5.2	Variation der Anregungsenergie . . . . .	43
3.6	R-Faktor . . . . .	44

<b>4</b>	<b>Epitaktisches Wachstum von MnO-Filmen</b>	<b>49</b>
4.1	Geometrie und Parameterwahl . . . . .	49
4.2	Auswertung der LEED-Daten/Oberflächenstruktur . . . . .	51
4.3	Lokale Struktur . . . . .	53
4.4	Abhängigkeit von der Schichtdicke . . . . .	55
4.4.1	Theorie . . . . .	55
4.4.2	Experiment . . . . .	57
4.5	Strukturanalyse bei verschiedenen Filmdicken . . . . .	59
4.5.1	7ML . . . . .	59
4.5.2	3ML . . . . .	63
4.5.3	0.5 und 1.5ML . . . . .	66
<b>5</b>	<b>XPD an Einkristallen und Filmen</b>	<b>71</b>
5.1	Geometrie und Filmherstellung . . . . .	71
5.2	Untersuchung der Einkristalle . . . . .	72
5.2.1	Silber-Einkristall . . . . .	72
5.2.2	MnO-Einkristall . . . . .	77
5.3	Schichtwachstum von MnO-Filmen . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Simulationen zu CoO und NiO</b>	<b>85</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Oxide werden in vielen Bereichen der Grundlagenforschung untersucht. Ihre vielfältigen Eigenschaften finden Anwendung in Bereichen der Katalyse, Elektronik, Photonik und in der Elektrotechnik. Ein klassisches Beispiel stellt die Keramik  $Y_2O_3/ZrO_2$  dar, welche in der Lambda-Sonde bei Abgaskatalysatoren verwendet wird.

In den letzten Jahren werden vermehrt Oxide in reduzierter Dimension betrachtet. Diese neuen Systeme unterscheiden sich deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften, hervorgerufen durch die Oberflächen und Grenzflächen, von denen des Volumenmaterials.

Die Aufklärung der geometrischen Struktur von Oxidfilmen nimmt hierbei eine zentrale Stelle ein. Der Zusammenhang zwischen dem Herstellungsprozeß und der geometrischen Struktur eines Systems spielt eine wesentliche Rolle für das mikroskopische Verständnis eines Systems. Die geometrische Struktur stellt zusammen mit der chemischen Ordnung zudem den Ausgangspunkt für das Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften dar. Beispielsweise werden in vielen ab-initio-Rechnungen die Atompositionen vorgegeben.

Es gibt eine Reihe von Methoden, die einen Zugang zur geometrischen Struktur dünner Filme erlauben. Die bekanntesten Methoden stellen Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Rastertunnelmikroskopie (STM), Photoelektronenbeugung (PED) und Röntgenbeugung (XRD) dar. Die Methoden unterscheiden sich bezüglich der Elementspezifität und der Lokalität der Messung.

In der vorliegenden Arbeit werden Simulationen zur Photoelektronenbeugung mit Photonenquelle im Röntgenbereich (XPD) betrachtet. Die XPD stellt einen Spezialfall der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (ARPES) dar. Die zentrale Fragestellung zielt dabei auf die genaue geometrische Struktur der Filme ab.

Da die "Sonde" (das Photoelektron) bei der XPD erst in der Probe entsteht, erlaubt sie eine Untersuchung der lokalen Struktur und mittelt nicht über größere Probenbereiche. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß die Messung element-spezifisch durchgeführt wird. Wählt man zirkular polarisierte Photonen, so kann der Anfangszustand spinaufgelöst betrachtet werden. Je nach Fragestellung werden andere Parameter im Verlauf des Experiments variiert. Typische Parameter sind die Photonenenergie, die Polarisation des Photons und die Meßgeometrie. Manche Systeme erlauben es auch, das Oberflächensignal vom Volumensignal zu trennen. Eine Übersicht über die XPD findet man in [1, 2].

Die Anregung von Rumpfelektronen (XPD, EXAFS) bietet neben STM die einzige Möglichkeit, Proben auch lokal zu vermessen. Alle anderen Methoden mitteln über einen vergleichsweise großen Bereich. Durch die Wahl der entsprechenden Energie können XPD und EXAFS elementspezifisch messen. In der STM können zwar Atome aufgelöst werden, aber die Zuordnung zu einem bestimmten Element erweist sich als nicht trivial. Auch bezüglich der Eindringtiefe unterscheiden sich die Methoden. Bei LEED beschränken sich die Erkenntnisse typischerweise auf die obersten drei Lagen, und bei STM findet man überhaupt kein Signal aus der Tiefe, während bei der XPD auch noch wesentlich tiefer liegende Schichten nennenswert zum Spektrum beitragen können. Die Methoden der XRD und EXAFS besitzen eine Eindringtiefe, die mit der der XPD vergleichbar ist. Im Vergleich zur XPD verwendet man bei EXAFS Synchrotronstrahlung, so daß eine Umsetzung im Labor nicht möglich ist. Damit stellt die XPD eine Methode dar, mit der die Struktur tiefer liegender Schichten bei gleichzeitigem lokalem Charakter der Anregung im Labor aufgelöst werden kann.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der geometrischen Struktur dünner 3d Übergangsmetalloxidfilme (TMO-Filme). Im Vordergrund stehen binäre TMO-Filme, die wegen ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften seit einigen Jahren intensiver untersucht werden. Einen Überblick findet man in [3, 4].

Zu den 3d Übergangsmetallen (TM) gehören alle Elemente zwischen Sc ( $Z=21$ ) und Zn ( $Z=30$ ), die eine teilweise oder voll besetzte 3d-Schale besitzen. Übergangsmetalloxide (TMO) sind in den letzten Jahren in den Mittelpunkt von Untersuchungen getreten, weil sie interessante elektronische und magnetische Eigenschaften besitzen. Die Monoxide der zweiwertigen Metalle (MnO, FeO, CoO, NiO, CuO und ZnO) besitzen eine Kochsalz(NaCl)- bzw. Wurtzit-Struktur. Die wichtigsten Eigenschaften findet man ausführlich beschrieben in [5, 6, 7].

In dieser Arbeit werden die Oxide MnO, NiO und CoO betrachtet, die NaCl-Struktur zeigen und antiferromagnetisch sind. Aufgrund der Lokalisierung und starken Korrelation zwischen den 3d-Elektronen ist die theoretische Beschreibung dieser Oxide bis heute eine Herausforderung. Voraussetzung für das bessere Verständnis der elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser Systeme ist auch eine präzise Bestimmung der lokalen Struktur.

Neben dem Interesse an der Struktur der dünner TMO-Filme erweist sich auch die Untersuchung der Oberflächenstruktur an TMO-Einkristallen als noch nicht vollständig verstanden. So wurde beispielsweise erst 2003 ein Rumpling im NiO festgestellt [17]. Tabelle 1.1 zeigt einige in jüngster Zeit untersuchte Systeme.

TMO	Substrat	Referenz
NiO	Pt(001)	[8]
CoO	Ag(001)	[9]
CoO	Au(111)	[10]
NiO	Pd(001)	[11]
MnO	Pt(111)	[12]
MnO	Ag(001)	[13]
MnO	Ag(001)	[14]
MnO	Pt(111)	[15]
NiO	Ag(001)	[16]

Tabelle 1.1: Auswahl einiger Veröffentlichungen zu dünnen TMO-Filmen auf metallischen Substraten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Simulationen zu verschiedenen Systemen vorgestellt. Es wird gezeigt, daß das einfache Vorwärtsstreumodell in vielen Fällen für eine genaue Strukturanalyse nicht ausreicht. Die Struktur kann erst in einer R-Faktor-Analyse mit hoher Genauigkeit aufgelöst werden. Es wird gezeigt, welche Bedingungen aus theoretischer Sicht an das Experiment zu stellen sind, um eine möglichst genaue Strukturanalyse zu erhalten. Simulationen an anderen TMO-Filmen mit NaCl-Struktur zeigen, daß die Ergebnisse universell sind.

Im 2. Kapitel werden die Grundlagen der Theorie und die experimentellen Bedingungen erläutert. Kapitel 3 befaßt sich mit dem Zusammenhang von Struktur und Interferenzerscheinungen mit Hilfe einfacher Simulationen an kleinen Modellsystemen. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse auf alle TMO-Systeme übertragbar sind. In Kapitel 4 und 5 werden umfangreiche Strukturanalysen an großen Modellsystemen zu dünnen MnO-Filmen aus zwei unterschiedlichen Experimenten vorgestellt. Kapitel 5 behandelt zudem Simulation und Experiment an Ag- und MnO-Einkristallen. Im 6. Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.



## Kapitel 2

# Theorie der Photoelektronenbeugung

Bei der Photoelektronenbeugung (PED) wird eine Probe mit einer Photonenquelle beleuchtet. Das Licht regt Elektronen an, die sich durch die Probe bewegen und dabei einfach oder mehrmals gestreut werden können. Schließlich treten sie aus der Probe aus und können dann gemessen werden. Das Meßsignal besteht aus dem winkel- und energieabhängigen Strom der Photoelektronen.

Im Rahmen der XPD beschränkt man sich auf Anregung mit Röntgenstrahlen und auf Elektronen, die sich vor der Anregung in einem Rump fzustand befanden, und deren kinetische Energie sich weit (mindestens  $50\text{eV}$ ) über dem Fermi-niveau befindet. Die theoretische Beschreibung zerfällt hierbei in zwei Teile: der Erzeugung der Photoelektronen und die Streuung dieses Photoelektrons. Im folgenden sollen die Grundlagen zum Verständnis dieser Mechanismen vorgestellt werden.

### 2.1 Hamiltonoperatoren und Greensche Funktionen

Viele physikalische Prozesse werden mit Greenschen Funktionen beschrieben. Unter Verwendung der Greenschen Funktion kann die Lösung einer komplizierten Differentialgleichung in eine Integralgleichung umgeformt werden, die leichter zu handhaben ist. Diese Lösungsmethode wird in sehr vielen Potentialtheorien angewandt.

#### 2.1.1 Definition der Greenschen Funktion

Sowohl die Erzeugung der Photoelektronen als auch ihre Streuung wird mit der grundlegenden Gleichung der Quantenmechanik, der Schrödingergleichung, beschrie-

ben. Sie lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right) |\Psi\rangle = 0 . \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  läßt sich in einen zeitunabhängigen Anteil  $\hat{H}$  und einen zeitabhängigen Anteil  $\hat{H}_\omega(t)$  zerlegen:

$$\hat{H}(t) = \hat{H} + \hat{H}_\omega(t) . \quad (2.2)$$

In unserem Fall beschreibt  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  die kinetische Energie der Elektronen  $\hat{T}$  und das Potential  $\hat{V}$  (Coulombpotential, Austausch-Korrelationspotential), in dem sich die Elektronen bewegen, während  $\hat{H}_\omega$  die Störung durch ein Photonenfeld beinhaltet. Unter Einführung der Greenschen Funktion

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) G(t, t') = \delta(t - t') \quad (2.3)$$

kann man die Schrödingergleichung

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) |\Psi(t)\rangle = \hat{H}_\omega(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.4)$$

in eine Integralgleichung umschreiben:

$$|\Psi(t)\rangle \cong |\phi(t)\rangle + \int dt' G(t, t') \hat{H}_\omega(t') |\phi(t')\rangle . \quad (2.5)$$

Der Zustand des ungestörten Systems  $\phi$  beschreibt die Lösung der Schrödingergleichung zum zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $\hat{H}$ :

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) |\phi(t)\rangle = 0 . \quad (2.6)$$

Aus der Definitionsgleichung der Greenschen Funktion (2.3) ist ersichtlich, daß zu jedem bestimmten Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eine dazu gehörende Greensche Funktion  $G(t, t')$  zu bestimmen ist.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht in der Umformulierung des Problems von einer Differentialgleichung in eine Integralgleichung, die in der Praxis wesentlich einfacher zu handhaben ist. Insbesondere erweisen sich viele numerische Verfahren zur Lösung von Integralgleichungen als stabiler.



### 2.1.2 Greensche Funktionen freier Elektronen und Dysongleichung

Da der Hamiltonoperator in (2.3) nicht explizit zeitabhängig ist, hängt die Greensche Funktion nur von der Zeitdifferenz  $t - t'$  ab. Diese Eigenschaft kann man bei einer Fouriertransformation, definiert mit

$$\begin{aligned} G(t, t') &= \int dE G(E) e^{i/\hbar E(t-t')} \quad \text{und} \\ G(E) &= \frac{1}{2\pi} \int d(t-t') G(t, t') e^{i/\hbar E(t-t')} \quad , \end{aligned} \quad (2.7)$$

ausnutzen, wobei  $E$  die Energie ist. Ist die Greensche Funktion  $G$  zu einem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  bekannt, kann man die Greensche Funktion  $G'$  zu einem komplexeren Hamiltonoperator  $\hat{H}' = \hat{H} + V'$  mittels einer Dysongleichung berechnen:

$$G' = G + GV'G' . \quad (2.8)$$

Einen Spezialfall stellt die Greensche Funktion für freie Elektronen dar. Das Potential  $V$  im Hamiltonoperator verschwindet, so daß nur die kinetische Energie beiträgt:

$$\hat{H}_0 = \hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (2.9)$$

$$\left( -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 \right) G_0(t, t') = \delta(t - t') . \quad (2.10)$$

Die Greensche Funktion des Kristalls  $G_c$  wird zum Hamiltonoperator

$$\hat{H}_c = \hat{T} + V_c \quad (2.11)$$

bestimmt. Das Potential  $V_c$  beschreibt das vollständige Kristallpotential. Später wird es unter Verwendung des Muffin-Tin-Modells genähert werden. In dieser Näherung läßt sich  $V_c$  als Summe aller atomaren Potentiale schreiben (siehe Abschnitt 2.3.1).

Alternativ kann die Greenschen Funktion  $G_c$  aus der Greenschen Funktion freier Elektronen  $G_0$  unter Verwendung der Dysongleichung (2.8) konstruiert werden:

$$G_c(E) = G_0(E) + G_0(E) V_c G_c(E) . \quad (2.12)$$

Bisher wurde die Greensche Funktion in der abstrakten Schreibweise verwendet. Die Ortsraumdarstellung gewinnt man aus der abstrakten Darstellung, indem die Greensche Funktion in die neue Basis entwickelt wird:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \langle \mathbf{r} | G(E) | \mathbf{r}' \rangle . \quad (2.13)$$

Die Ortsraumdarstellung der Greenschen Funktion freier Elektronen (2.10) lautet in kartesischen Koordinaten bzw. in Kugelkoordinaten:

$$G_0^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.14)$$

$$= -ik \sum_L h_l^\pm(kr_>) j_l(kr_<) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.15)$$

$$\text{mit } r_> = \text{Max}(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|)$$

$$\text{und } r_< = \text{Min}(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|)$$

Die Gültigkeit dieser beiden Darstellungen weist man durch Einsetzen in die Definition der Greenschen Funktion (2.10) nach. Retardierte oder avancierte Randbedingungen werden mit ”+” bzw. ”-” gekennzeichnet. Die kinetische Energie freier Elektronen mit der Wellenzahl  $k$  ist gegeben durch  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Die Summe läuft über alle Drehimpulsquantenzahlen  $L = (l, m)$ .  $r_>$  und  $r_<$  sind Abkürzungen für den größeren bzw. kleineren Betrag von  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$ .  $h_l$  steht für die Hankelfunktion,  $j_l$  bezeichnet die sphärische Besselfunktion. Eine genaue Beschreibung dieser orthogonalen Funktionensysteme findet man in [18].

## 2.2 Anregung der Photoelektronen

Die Photoemission (PE) ist die Grundlage der Photoelektronenbeugung, weil hier die ”Sonden” entstehen, mit denen die Probe untersucht wird. Unter PE versteht man einen Prozeß, bei dem Elektronen eines Festkörpers durch Photonen angeregt werden und ihn letztlich verlassen. Diese Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet. Es können sowohl Rumpfelektronen als auch Valenzelektronen angeregt werden. Im Rahmen der XPD beschränkt man sich auf die Anregung von Elektronen in den tiefen Rump fzuständen. Da die Rump fzustände verschiedener Atomsorten unterschiedliche Bindungsenergien  $E_a$  besitzen, kann man sich wegen der Energieerhaltung  $\hbar\omega = E_a + E_{kin}$  auf eine Atomsorte als Emitter beschränken. Die (ungestreute) Wellenfunktion des Photoelektrons wird als direkte Welle bezeichnet. Sie besitzt die Form einer Summe aus mehreren auslaufenden Kugelwellen, deren Gewicht über die Dipolmatrixelemente bestimmt wird.

### 2.2.1 Die direkte Welle

Bei der Berechnung der direkten Welle geht man von einem isolierten Atom aus. Das entsprechende Potential in der Schrödingergleichung unterscheidet sich vom Kristallpotential  $V_c$  in der Beschränkung auf ein Atom. Analog zu (2.11) und (2.12)

lauten der Hamiltonoperator und die entsprechende Greensche Funktion:

$$\hat{H}_a = \hat{T} + V_a \quad (2.16)$$

$$G_a(E) = G_0(E) + G_0(E) V_a G_a(E) . \quad (2.17)$$

Der Anfangszustand  $\phi_a(t)$  mit der Eigenenergie  $E_a$  beschreibt die Lösung des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_a$ . Die Störung durch ein Photonenfeld wird beschrieben durch [19]:

$$\hat{H}_\omega(t) = \hat{A}e^{i\omega t} + \hat{A}^\dagger e^{-i\omega t} . \quad (2.18)$$

Der erste Summand in (2.18) beschreibt ein auslaufendes Photon, der zweite ein einlaufendes Photon. Analog zu (2.5) erhält man den Endzustand:

$$|\Psi(t)\rangle \cong |\phi_a(t)\rangle + \int dt' G_a(t, t') \left( \hat{A}e^{i\omega t'} + \hat{A}^\dagger e^{-i\omega t'} \right) |\phi_a(t')\rangle . \quad (2.19)$$

Dieser Endzustand beschreibt sowohl die Absorption von Photonen (Anregung von Elektronen) als auch die Photonenemission (angeregte Elektronen relaxieren). Bei der Beschreibung der Photoemission (Photonenabsorption) ist man nur an der retardierten Lösung interessiert, denn das Photoelektron entsteht erst nach der Wechselwirkung des Photons mit dem Rumpfelektron. Damit vereinfacht sich die Greensche Funktion zu

$$G_a(t, t') = \begin{cases} G_a^+(t, t') & \text{für } t > t' \\ 0 & \text{für } t < t' . \end{cases} \quad (2.20)$$

Die Energieerhaltung für die Absorption kann man mit dem Ansatz

$$|\phi_a(t)\rangle = e^{-i/\hbar E_a t} |\phi_a(t=0)\rangle \quad (2.21)$$

in (2.19) berücksichtigen. Zudem wird im folgenden nur die Elektronenwelle außerhalb der Muffin-Tin-Kugel des Emitters benötigt, so daß der erste Summand  $\phi_a$ , der die atomare Wellenfunktion des Emitters beschreibt, weder zur späteren Beugung noch zum Photoelektronenstrom im allgemeinen beiträgt. Kombiniert man alles, so lautet die Wellenfunktion des auslaufenden Photoelektrons in der Ortsdarstellung:

$$\psi_{ph}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_a + \hbar\omega) A(\mathbf{r}') \phi_a(\mathbf{r}') . \quad (2.22)$$

Die Energieerhaltung  $E_{kin} + E_a = \hbar\omega$  wird in der Greenschen Funktion berücksichtigt.

### 2.2.2 Übergangsmatrixelemente des Dipoloperators

Im folgenden Abschnitt wird die Gleichung für die direkte Welle (2.22) ausgewertet. Das lokale Muffin-Tin-Potential besitzt eine sphärische Symmetrie. Deshalb erweist es sich als zweckmäßig, die Wellenfunktion  $\phi_a(\mathbf{r})$  nach radialen Wellenfunktion  $\phi_l(r)$  und Kugelflächenfunktionen  $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  zu entwickeln. Betrachtet wird ein Rumpfungszustand mit der Quantenzahl  $L_c$ :

$$\phi_a(\mathbf{r}) = \phi_{l_c}(r) Y_{L_c}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.23)$$

Der Index  $L_c = (l_c, m_c)$  steht abkürzend für die Drehimpulsquantenzahl  $l_c$  und die magnetische Quantenzahl  $m_c$  des Rumpfungszustands. Später wird dann über alle entarteten Zustände  $L_c$  aufsummiert werden. Eine weitere Darstellung, die später benötigt wird, ist die Entwicklung von  $G_a$  in Kugelflächenfunktionen (2.17). Sie folgt direkt aus der Dysongleichung (2.8) und der Ortsraumdarstellung für  $G_0$  (2.15):

$$G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -ik \sum_L \chi_l(r) e^{i\delta_l} \phi_l(r') Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.24)$$

$\chi_l$  beschreibt hier die singuläre Lösung der Schrödingergleichung, während  $\phi_l$  für die reguläre Lösung steht. Im Fall  $r > r', r_{mt}$ <sup>1</sup> gilt:

$$\chi_l(r) = h_l^+(kr) \quad (2.25)$$

Setzt man nun Gleichung (2.23) in die direkte Welle (2.22) ein und verwendet die Entwicklung von  $G_a$  (2.24), so erhält man die Dipolmatrixelemente  $M_{LL_c}$ :

$$\begin{aligned} \psi_{ph}(\mathbf{r}) &= -ik \sum_L \sum_{L_c} h_l^+(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) M_{LL_c} \quad \text{für } r > r_{mt} \text{ mit} \\ M_{LL_c} &= \left\langle \phi_l^* Y_L \left| \hat{A} \right| \phi_{l_c} Y_{L_c} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Damit besitzt die direkte Welle die Form einer auslaufenden Welle  $h_l^+(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$  multipliziert mit den entsprechenden Dipolmatrixelementen. Im Grenzfall  $r \rightarrow \infty$  geht die Hankelfunktion  $h_l^+(kr)$  in eine Kugelwelle der Form  $\frac{e^{ikr}}{r}$  über.

Im folgenden sollen die Matrixelemente  $M_{LL_c}$  berechnet werden. Der Operator  $\hat{A}$  beschreibt die einfallenden Photonen. Das Licht selbst kann beliebig polarisiert sein. Man unterscheidet zwischen linearer und zirkularer (links- und rechtszirkular) Polarisation. Im Fall der linearen Polarisation bleibt die Polarisationsebene konstant,

<sup>1</sup> $r_{mt}$  ist der Muffin-Tin-Radius des betrachteten Atoms. siehe Abschnitt 2.3.1

während sie im Fall der zirkularen Polarisation um den Poyntingvektor rotiert. Der Poyntingvektor beschreibt die Ausbreitungsrichtung des Lichts und wird in der allgemeinen Elektrodynamik über das Kreuzprodukt  $\vec{P} = \vec{E} \times \vec{B}$  definiert. Der Einheitsvektor der Polarisation lautet

$$\vec{\epsilon} = \mathbf{e}_1 \cos \alpha + \mathbf{e}_2 \sin \alpha e^{i\zeta} \quad , \quad (2.27)$$

wobei  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_2$  zwei Einheitsvektoren sind, die senkrecht auf den Poyntingvektor stehen. Die Art der Polarisation wird durch  $\alpha$  und  $\zeta$  beschrieben (vgl. Tabelle 2.1). In der Photoelektronenbeugung wählt man  $\mathbf{e}_1$  üblicherweise so, daß er in der Ebene liegt, die durch das einfallende Photon und die Oberflächennormale aufgespannt wird.  $\mathbf{e}_2$  steht senkrecht auf dieser Ebene. Die Lage der Polarisationsebene des Photons zu diesen beiden Ebenen wird durch den Winkel  $\alpha$  beschrieben. In Dipolnäherung vereinfacht sich der allgemeine Photonenoperator (2.18) für die Erzeugung eines Photoelektrons zu:

$$A(\mathbf{r}) \approx -ieA_0\omega\vec{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \quad . \quad (2.28)$$

Die Normierung  $A_0 = \sqrt{\frac{1}{2\epsilon_0\omega V_k}}$  wird so gewählt, daß die gemittelte elektromagnetische Energie in einem Volumen  $V_k$  die Energie  $\hbar\omega$  ergibt. Das Skalarprodukt  $\vec{\epsilon} \cdot \mathbf{r} = |\mathbf{r}| \vec{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}$  läßt sich in einen radialen Anteil und einen Winkelanteil separieren, so daß man die radialen Dipolmatrixelemente

$$M_{LL_c,rad} = \langle \phi_l^* | -ieA_0\omega \cdot r | \phi_{l_c} \rangle \quad (2.29)$$

separat berechnen kann. Die Auswahlregeln lassen sich aus dem Winkelanteil

$$M_{LL_c,sph} = \langle Y_L | \vec{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}} | Y_{L_c} \rangle \quad (2.30)$$

ableiten. Die Auswahlregeln lauten  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta m = 0$  für lineare Polarisation bzw.  $\Delta m = \pm 1$  für zirkuläre Polarisation. Das Gewicht der einzelnen Kanäle wird sowohl vom radialen Anteil als auch vom sphärischen Anteil bestimmt. Bei hohen kinetischen Energien ( $E_{kin} \approx 500eV$ ) dominiert immer der Übergang  $l = l_c + 1$  [20]. Viele Laborquellen emittieren unpolarisiertes Licht. In diesem Fall wird über beide lineare Polarisationen summiert. Ein Rückschluß auf die Magnetisierung der Probe ist nicht möglich. Anders sieht es bei polarisiertem Licht aus. Hier kann man

$\alpha$	$\zeta$	Polarisation
beliebig	0	linear
$\frac{\pi}{4}$	$+\frac{\pi}{2}$	linkszirkular
$\frac{\pi}{4}$	$-\frac{\pi}{2}$	rechtszirkular

Tabelle 2.1: Spezialfälle der Polarisation und ihre Beschreibung mittels  $\alpha$  und  $\zeta$ .

nicht nur einen bestimmten Zustand einer Atomsorte anregen, sondern sogar eine bestimmte Spinpolarisation einschränken. Eine Arbeit zur spinpolarisierten XPD an MnO findet man in [21].

### 2.2.3 Spin-Bahn-Kopplung

Bisher wurden nur Zustände ohne Spin-Bahn-Kopplung (SBK) betrachtet. Die SBK beschreibt die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Magnetfeld, welches durch die Bahnbewegung des Elektrons hervorgerufen wird. Um die SBK zu beschreiben, werden die Hamiltonoperatoren  $H_a$  (2.16) und  $H_c$  (2.11) um einen weiteren Term  $H_{sbk} = \lambda \vec{\mathbf{l}} \cdot \vec{\mathbf{s}}$  erweitert [22, 23].  $\lambda$  gibt hierbei die Stärke der Kopplung an. Wegen dieser Kopplung sind  $m$  und  $\sigma$  keine guten Quantenzahlen mehr, weil der jeweilige Operator nicht mehr mit dem Hamiltonoperator kommutiert ( $[\hat{H}, \hat{l}_z] \neq 0$ ,  $[\hat{H}, \hat{s}_z] \neq 0$ ). Führt man nun als neue Basis die Quantenzahl  $j = l \pm \frac{1}{2}$  mit der Projektion  $\mu = -j, j+1, \dots, j$  ein ( $|j_c l_c \mu_c\rangle$ -Darstellung), so kann man die neuen Zustände aus den alten entwickeln ( $|L, \sigma\rangle$ -Darstellung) [24]:

$$|j_c l_c \mu_c\rangle = \sqrt{\frac{l_c \mp \mu_c + \frac{1}{2}}{2l_c + 1}} \left| l_c \mu_c + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \pm \sqrt{\frac{l_c \pm \mu_c + \frac{1}{2}}{2l_c + 1}} \left| l_c \mu_c - \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (2.31)$$

Eine schöne Darstellung der hier auftretenden Clebsch-Gordon-Koeffizienten, welche die Addition zweier Drehimpulse beschreiben, findet man in [22]. Die neuen Auswahlregeln in Gleichung (2.30) entsprechen denen ohne SBK.

## 2.3 Das Vielfach-Streu-Cluster-Modell

### 2.3.1 Muffin-Tin-Modell

Das Muffin-Tin-Modell (MT-Modell, Index "mt") stellt eine Näherung für das Kristallpotential  $V_c$  dar. Die MT-Näherung für  $V_c$  besteht aus kugelsymmetrischen Potentialen an den Rumpfatomen und einem konstanten Potential im Zwischenraum (vgl. Abb. 2.1). In dieser Näherung zerfällt das Kristallpotential in eine Summe von lokalen MT-Potentialen über alle Rumpfatome  $\mathbf{R}$ :

$$V_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v_{mt}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}} v_{mt}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad (2.32)$$

$$v_{mt}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \begin{cases} v^{\mathbf{R}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) & \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_{mt}^{\mathbf{R}} \\ v_{mt} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.33)$$

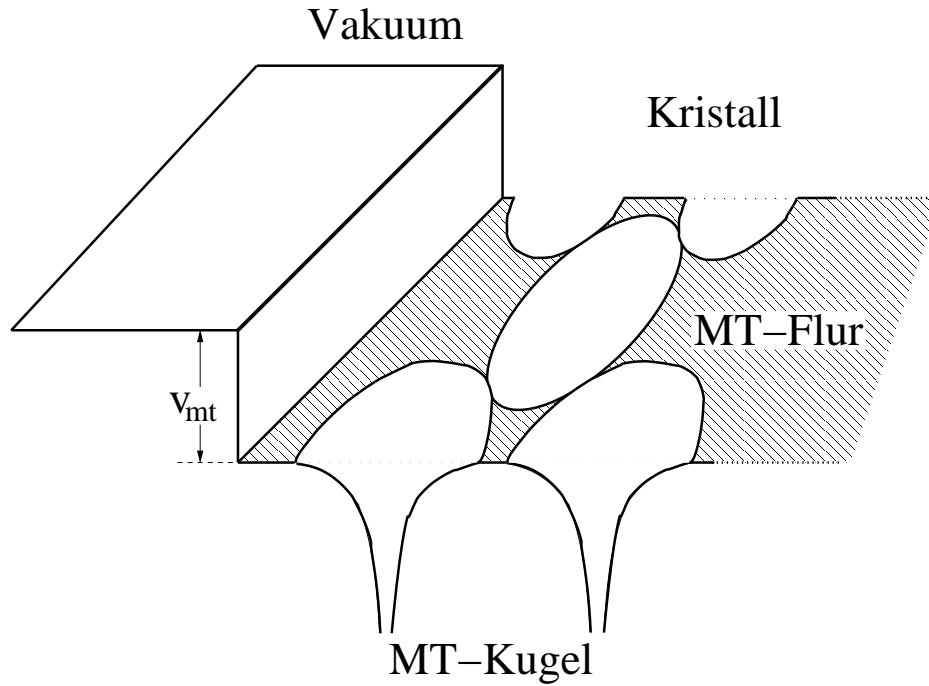


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Muffin-Tin-Modells in einem Festkörper mit einem Potentialsprung an der Oberfläche.

Der Bereich des konstanten Potentials wird als MT-Flur bezeichnet. Das dort vorhandene Potential  $v_{mt}$  als Muffin-Tin-Null. Die Kugeln an den Rumpfatomen werden als MT-Kugeln bezeichnet, der Radius dieser Kugeln als MT-Radius  $r_{mt}$ . Der MT-Radius wird so gewählt, daß sich die Kugeln berühren, aber nicht überlappen. Diese Variante entspricht auch der Annahme unabhängiger Streuzentren, die im folgenden verwendet wird.<sup>2</sup> Diese Konstruktion erleichtert wegen der Kugelsymmetrie die Berechnung der Wellenfunktion in den MT-Kugeln. Das MT-Potential am Ort  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ ,

$$v_{mt}(\mathbf{r}) = v_{coul}(\mathbf{r}) + v_{ex}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.34)$$

besteht aus der Summe des lokalen Coulompotentials  $v_{coul}$  und des Austauschkorrelationspotentials  $v_{ex}$  der Elektronen. Das lokale Coulombpotential wird durch die Summe aus dem Coulombpotential des betrachteten Atoms und dem Coulombpo-

<sup>2</sup>Anmerkung: In der ASA-Näherung wählt man die Kugeln so, daß die Summe über die Volumina aller MT-Kugeln dem Kristallvolumen entspricht. Die Kugeln überlappen leicht, weshalb die Streuzentren nicht mehr voneinander unabhängig sind, was zu einem instabileren Verhalten bei der Mehrfachstreuung führt.

tential der anderen Atome gebildet:

$$v_{coul}(\mathbf{r}) = v_{coul}^a(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} v_{coul}^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad . \quad (2.35)$$

Das Austauschkorrelationspotential

$$v_{ex}(\mathbf{r}) = -\alpha \frac{3}{2} \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.36)$$

wird in der  $X_\alpha$ -Näherung verwendet [25]. Die darin verwendete Elektronendichte wird analog zum Coulombpotential aus der Elektronendichte des Atoms am Ort  $\mathbf{R}$  und der Überlappung mit den anderen Elektronendichten konstruiert (Matheiss-Konstruktion):

$$n(\mathbf{r}) = n^a(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} n^a(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.37)$$

Der Ansatz für das Austausch-Korrelations-Potential entspricht einer Lokalen-Dichte-Näherung (LDA). Die wesentliche Näherung des MT-Modells besteht in der Annahme einer vollständigen Kugelsymmetrie für da lokale MT-Potential  $v_{mt}$ . Im idealen Kristall existiert nur eine diskrete Rotationssymmetrie. Zudem werden die Beiträge von anderen Atomen (hier mit  $\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$  bezeichnet) auch wieder kugelsymmetrisch um den Ursprung (hier  $\mathbf{R} = 0$ ) entwickelt. Im Rahmen der Photoelektronenbeugung bei hohen kinetischen Energien wird das Beugungsbild durch die Streuung an den Rumpfständen dominiert, die hier sehr gut beschrieben werden. Obwohl sich die Näherungen bei Energien im Bereich der Fermikante am stärksten bemerkbar machen, wird das MT-Modell auch erfolgreich für Berechnungen von Elektronendichten nahe der Fermikante verwendet.

### 2.3.2 Streuamplitude und Streuphasen

Es wird die Streuung einer ebenen Welle

$$\Psi_0 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.38)$$

mit der Energie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  an einem MT-Potential am Ort  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$  betrachtet. Der Endzustand kann mit Hilfe einer Integralgleichung

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r}' G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{mt}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \quad (2.39)$$

$$= \Psi_0(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r}' \int d^3 \mathbf{r}'' G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') t^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_0(\mathbf{r}'') \quad (2.40)$$



berechnet werden. Gleichung (2.39) entspricht einer Lippmann-Schwinger-Gleichung. Als Integralgleichung ( $\psi$  im Integranden) ist sie mathematisch schwierig zu handhaben. Mit dem Konzept der Streumatrix wird diese Integralgleichung in ein einfacher zu handhabendes Integral umformuliert. Gleichungen (2.39) und (2.40) definieren die Streumatrix  $t^{\mathbf{R}_0}$  für einen Streuer am Ort  $\mathbf{R}_0$ . Eine andere Variante, die rekursive Definition in (2.39) aufzuheben, stellt die Bornsche Näherung dar, bei der im Integranden die Substitution  $\psi \rightarrow \psi_0$  verwendet wird. Sie wird bei vielen Streuproblemen erfolgreich angewandt. In unserem Fall wird jedoch die exakte Lösung (2.39) bzw. (2.40) verwendet.

Um die Streuamplitude zu berechnen, erweist sich wegen der sphärischen Symmetrie wieder die Drehimpulsdarstellung als vorteilhaft. Die entsprechenden Funktionen lauten in ihrer Drehimpulsdarstellung:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_L c_L \phi_l(\mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.41)$$

$$\psi_0(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_L i^l j_l(kr) Y_L^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.42)$$

$$t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_L t_l(r_1, r_2) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_2) \quad (2.43)$$

Im MT-Flur ist das Potential konstant, so daß hier die Lösung freier Elektronen verwendet wird. Wegen den Randbedingungen zerfällt jede Partialwelle  $\phi_l$  in zwei Summanden:

$$\phi_l(r) = j_l(kr) + t_l h_l^+(kr) \quad r > r_{\text{mt}} \quad (2.44)$$

Der erste Summand  $j_l(kr)$  stellt eine Besselfunktion dar und entspricht der einlaufenden ebenen Welle  $\psi_0$ . Die auslaufende Streuwelle wird im zweiten Summanden beschrieben. Die Hankelfunktion  $h_l^+(kr)$  beinhaltet die reguläre und die singuläre Lösung der radialen Schrödingergleichung. Sie liefert im Übergang  $r \rightarrow \infty$  das geforderte asymptotische Verhalten einer auslaufenden Kugelwelle. Um die Komponenten  $t_l$  der Streumatrix zu berechnen, setzt man die Drehimpulsdarstellung von  $\psi$  (2.41),  $\psi_0$  (2.42),  $t$  (2.43) und  $G_0$  (2.10) in die Definition der Streuamplitude (2.39) bzw. (2.40) ein. Nach einigen Umformungen erhält man für die Elemente der Streumatrix:

$$\begin{aligned} t_l &= -ik \int_0^{r_{\text{mt}}} dr_1 r_1^2 j_l(kr_1) v_{\text{mt}}(r_1) \phi_l(r_1) \\ &= i e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (2.45) \end{aligned}$$

Die neu eingeführten Konstanten  $\delta_l$  werden als Streuphasen bezeichnet. Sie beschreiben die Streuung an einem kugelsymmetrischen Potential vollständig. Ihre

Definition folgt aus den Anschlußbedingungen der Lösung in der MT-Kugel an die freie Lösung im MT-Flur: Sowohl die Wellenfunktion als auch ihre erste Ableitung muß stetig fortsetzbar sein. Die Phase der  $t_l$  ist bis auf ein ganzzahliges Vielfaches von  $\pi$  bestimmt.

Für ein lokales Potential kann die Welle  $\psi(\mathbf{r})$  als Überlagerung der einlaufenden Welle  $\psi_0$  und einer auslaufenden Kugelwelle multipliziert mit einer Streuamplitude  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  geschrieben werden:

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_0(\mathbf{r}) + f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (2.46)$$

Setzt man nun die Drehimpulsdarstellungen von  $\psi_0$  (2.42),  $t$  (2.43) und  $G_0$  (2.10) in (2.40) ein und führt den Grenzübergang  $r \rightarrow \infty$  durch, so lautet die Streuamplitude:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{ik} \sum_l t_l (2l + 1) P_l(\cos \theta_s) \quad \text{mit } \cos \theta_s = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{k}}. \quad (2.47)$$

$P_l$  bezeichnet die Legendreschen Polynome. Der Winkel  $\theta_s$  wird als Streuwinkel bezeichnet.

### 2.3.3 Streuung von Kugelwellen

Alle Betrachtungen wurden bisher nur für ebene Wellen (2.38) durchgeführt. Die Situation wird komplizierter, wenn man nun eine vom Ort  $\mathbf{R}_0$  auslaufende Kugelwelle betrachtet. Die Streuung soll am Ort  $\mathbf{R}_1$  stattfinden (vgl. Abb. 2.2). Der Abstandsvektor zwischen diesen beiden Punkten wird mit  $\mathbf{R}_{10} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0$  gekennzeichnet.

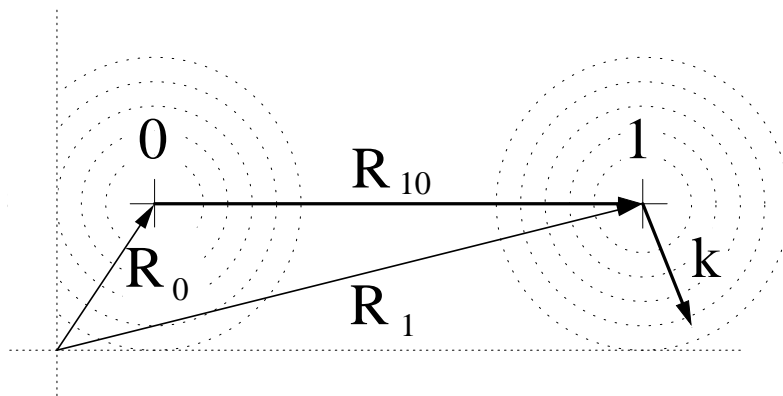


Abbildung 2.2: Vektordefinitionen. 0 beschreibt den Emitter, 1 den Streuer.

Eine vom Ort  $R_0$  auslaufende Kugelwelle besitzt die Form:

$$\psi = h_{l_0}^+(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) Y_{L_0}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_0}) \quad (2.48)$$

Analog zur Streuung einer ebenen Welle wird die einlaufende Kugelwelle um das neue Streuzentrum entwickelt:

$$\begin{aligned} h_{l_0}^+(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) Y_{L_0}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_0}) &= \sum_L j_l(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_1}) G_{LL_0}(\mathbf{R}_{10}) \\ G_{L_1L_0} &= 4\pi \sum_{L_3} i^{l_1-l_0+l_3} h_{l_3}^+(kR_{10}) Y_{L_3}^*(\widehat{\mathbf{R}}_{10}) C_{L_1L_0L_3} \\ C_{L_1L_0L_3} &= \int d\Omega_k Y_{L_1}^*(\widehat{\mathbf{k}}) Y_{L_0}(\widehat{\mathbf{k}}) Y_{L_3}(\widehat{\mathbf{k}}) \quad (2.49) \end{aligned}$$

Diese Entwicklung kann man in [18] nachschlagen. Die Konstante  $C_{L_1L_0L_3}$  findet man in der Literatur als Gauntintegral. Damit wird der Unterschied zwischen der Streuung einer ebenen Welle und einer Kugelwelle an einem kugelsymmetrischen Streupotential ersichtlich. Sowohl bei der Streuung von Kugelwellen als auch bei der Streuung von ebenen Wellen wird eine Entwicklung in das Partialwellenbild durchgeführt. Die einzelnen Partialwellen werden dann unabhängig voneinander gestreut, was der Drehimpulserhaltung entspricht. Der Unterschied zwischen beiden Entwicklungen besteht in einer zusätzlichen Summe über die Drehimpulsquantenzahlen  $L_3$ . Während die Entwicklung der einlaufenden Welle in der Ebenen-Welle-Näherung nicht vom Ursprung der einlaufenden Welle abhängt, geht der Ursprung der Kugelwelle in ihre Entwicklung mit ein (2.49). Deshalb kann die Streuamplitude 2.47 nur explizit für ebene Wellen dargestellt werden. Im folgenden werden alle Streuamplituden immer für die Streuung ebener Wellen gezeigt.

Je weiter sich eine Kugelwelle von ihrem Zentrum entfernt, desto geringer wird ihre Krümmung. Damit nähert sich die Wellenfront immer mehr der einer ebenen Welle an. Dieser Umstand wird in der Ebenen-Wellen-Näherung ausgenutzt.

### 2.3.4 Streupfadoperator

Bisher wurde nur die Entstehung eines Photoelektrons  $\Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}$  (2.22) am Ort  $\mathbf{R}_0$  betrachtet. Dieses Photoelektron läuft nun durch den Kristall und wird einfach oder mehrfach an allen vorhandenen Streuzentren gestreut. Jedes Streuzentrum entspricht einer MT-Kugel. Das Vielfach-Streu-Cluster-Modell (MSCM) erweitert diesen Ansatz auf die Mehrfachstreuung und berücksichtigt Dämpfungsmechanismen auf phänomenologische Art.

Analog zu Gleichung (2.39) lautet der Endzustand in erster Ordnung:

$$\begin{aligned}\Psi_1^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) &= \Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) + \\ &\quad \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r}'' G_0^+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1 - \mathbf{r}') t^{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}'' + \mathbf{R}_1) \\ \Psi_1^{\mathbf{R}_0} &= \Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0} + \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} G_0^+ t^{\mathbf{R}_1} \Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0} .\end{aligned}\quad (2.50)$$

Der Index "1" an der Wellenfunktion steht für die erste Streuordnung. Die direkte Welle  $\Psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}$  wird an allen Atomen außer dem Emittor selbst im Festkörper gestreut. Dies wird erreicht, indem alle Streuer bis auf den Emittor in der Summe über alle Streuzentren berücksichtigt werden.

Die n-te Ordnung erhält man, indem man die (n-1)-fach gestreute Welle um einen Faktor der Form  $G_0^+ t^{\mathbf{R}_n}$  erweitert und in der Summation wie bisher berücksichtigt, daß die Bedingung  $\mathbf{R}_n \neq \mathbf{R}_{n-1}$  erfüllt wird. Der Endzustand der Photoelektronenbeugung lautet somit in allgemeiner Form:

$$\begin{aligned}\psi_\infty^{\mathbf{R}_0} &= \psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}'_1 G_0^+(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1)) t^{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1) \\ &+ \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1} \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \int d^3\mathbf{r}_2 \int d^3\mathbf{r}'_2 \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}'_1 \times \\ &\quad G_0^+(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}_2)) t^{\mathbf{R}_2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) \times \\ &\quad G_0^+((\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}_2) - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1)) t^{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1) \\ &+ \dots \\ &+ \sum_{\mathbf{R}_N \neq \mathbf{R}_{N-1}} \dots \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \int d^3\mathbf{r}_N \int d^3\mathbf{r}'_N \dots \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}'_1 \times \\ &\quad G_0^+(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_n + \mathbf{R}_n)) t^{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n) \times \\ &\quad G_0^+((\mathbf{r}_2 + \mathbf{R}_2) - (\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1)) t^{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \psi_{ph}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_1) .\end{aligned}\quad (2.51)$$

Im Übergang  $r \rightarrow \infty$  kann die Wellenfunktion in einem Streupfadoperator  $B_L^{\mathbf{R}_0}$  multipliziert mit den Dipolmatrixelementen zusammengefaßt werden:

$$\psi_\infty^{\mathbf{R}_0} \rightarrow -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_L \sum_{L_c} B_L^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) M_{LL_c}^{\mathbf{R}_0} \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned}
B_L^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) &= e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} (-i)^l Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \\
&+ \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_1} \sum_{L'} (-i)^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) t_{L'}^{\mathbf{R}_1} G_{L'L}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0) \\
&+ \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1} \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_2} \sum_{L''L'} (-i)^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{k}}) \times \\
&\quad t_{L''}^{\mathbf{R}_2} G_{L''L'}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1) t_{L'}^{\mathbf{R}_1} G_{L'L}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0) \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Gleichung (2.52) stellt die zentrale Gleichung des MSCM dar. Sie beschreibt die Emission eines Photoelektrons aus einem Rumpfungszustand mit der Quantenzahl  $L_c$  und seine Streuung in einem Festkörper. Im Falle einer Entartung wird über alle möglichen Quantenzahlen  $L_c$  summiert. In der Literatur wird diese Gleichung oft als Endzustand der Photoelektronen bezeichnet. Beim Grenzübergang  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$  verschwindet der Anfangszustand  $\Psi_0$  in (2.39). Eine ausführlichere Formulierung des MSCM findet man in [24].

In der hier vorliegenden Variante des MSCM kann die Entwicklung des Beugungsbildes in Abhängigkeit von der Streuordnung bestimmt werden. Es wird angenommen, daß die Konvergenz erreicht ist, wenn sich bei mehreren aufeinanderfolgenden Ordnungen das Beugungsbild nicht mehr ändert.

Im realen Kristall wird die Elektronenwelle durch verschiedene Mechanismen gedämpft. Sie wird inelastisch an anderen Elektronen gestreut. Abweichungen vom idealen Kristall (wie Defekte oder Fehlstellen) führen zu einer Dämpfung. Im Modell werden inelastische Streuungen phänomenologisch durch die mittlere freie Weglänge (MFP) berücksichtigt. Die MFP erzwingt die Konvergenz, weil die Beiträge exponentiell mit der Länge des Streupfades abklingen. Die Dämpfung durch thermische Effekte wird in Abschnitt 2.4 diskutiert.

### 2.3.5 Mittlere freie Weglänge

Um die Streuung durch nichtthermische Effekte phänomenologisch zu beschreiben, wird eine mittlere freie Weglänge  $\lambda$  eingeführt, die von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Der Dämpfungsfaktor  $\exp(-\frac{l}{\lambda})$  beschreibt das exponentielle Abklingen der Amplitude in Abhängigkeit vom Laufweg  $l$ . Abbildung 2.3 zeigt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der Energie. Obwohl sie eine Materialkonstante ist, die zudem noch von Faktoren wie Rauigkeit in Grenzschichten abhängen kann, weist sie für alle Materialien qualitativ dasselbe Verhalten auf.

Am stärksten werden Photoelektronen mit einer kinetischen Energie um die  $50\text{eV}$  gedämpft. Sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren kinetischen Energien nimmt die Dämpfung ab. Diese Tatsache kann ausgenutzt werden, indem man eine Probe bei verschiedenen kinetischen Energien vermisst. In Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge wird die Messung oberflächensensitiver oder volumensensitiver. Die Dämpfung über die mittlere freie Weglänge erhöht die Oberflächensensitivität der Photoelektronenbeugung, weil Elektronen, die aus tieferen Schichten kommen, stärker gedämpft werden als oberflächennahe. Dieser Effekt verstärkt sich bei großen Winkeln, weil hier die in der Probe zurückgelegte Weglänge zunimmt. Diese Methode ist experimentell leichter umzusetzen als die Messung bei verschiedenen kinetischen Energien. Verschiedene kinetische Energien benötigen entweder eine externe Messung am Synchrotron oder unterschiedliche Laborquellen, so daß nur bestimmte Energien untersucht werden können.

Für die Berechnung des Endzustands der Photoelektronen (2.51) wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Ein wesentlicher Unterschied stellt in den Verfahren die Summation über die beteiligten Streuer dar. Betont man die Länge des Streupfads, so wird über alle Streupfade  $0 \rightarrow 1 \rightarrow \dots \rightarrow n$  aufsummiert, deren Länge unter einem bestimmten Wert liegen (Beispiel:[27, 28]). Die maximale Länge ist ein Modellparameter. Dieser Ansatz wird bei großen Clustern problematisch, da

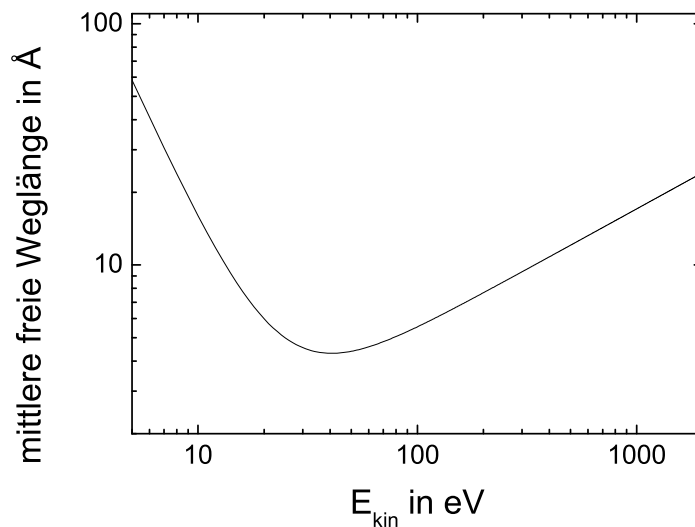


Abbildung 2.3: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Festkörper (nach [26]).

die Anzahl der möglichen Streupfade proportional zu  $(\text{Atomzahl})^{(\text{Ordnung})}$  ist, so daß die Handhabung der einzelnen Streupfade sehr umfangreich wird. Im Gegensatz dazu wird im MSCM über alle Streuordnungen bis zu einem maximalen Wert aufsummiert. Die Unterscheidung von einzelnen Streupfaden entfällt hierbei. Diese Methode erweist sich bei größeren System als schneller.

Die wichtigste Alternative stellt jedoch der Rehr-Albers-Formalismus dar [29]. Es handelt sich hier um ein Näherungsverfahren, welches bei der Berechnung der Streuung mit wenig Drehimpulsen auskommt. Der Rehr-Albers-Formalismus nutzt die Tatsache aus, daß bei hohen Energien die Vorwärtsstreuung dominiert. Um die Vorwärtsstreuung sinnvoll zu beschreiben, genügen bereits wenige Drehimpulse. Aktuelle Rechnungen verwenden  $l_{max} \leq 4$ . Eine Streuung nach dem Rehr-Albers-Formalismus zerfällt in drei Schritte. Zuerst wird das Koordinatensystem so gedreht, daß die Vorwärtsstreuung  $0^\circ$  entspricht. Danach wird die Streuung berechnet, und im letzten Schritt wird das Koordinatensystem wieder in das ursprüngliche überführt. Der Rehr-Albers-Formalismus erweist sich als sehr schnell, wird jedoch bei niedrigen kinetischen Energien der Photoelektronen sehr ungenau, da hier die Anteile aus den Nicht-Vorwärtsstreurichtungen zunehmen.

Das MSCM berücksichtigt eine volle Drehimpulsentwicklung. Es ist für alle möglichen kinetischen Energien der Photoelektronen anwendbar. Da das Modell vollständig im Ortsraum arbeitet, sind die Positionen einzelner Atome leicht zu verändern. Methoden im k-Raum müssen hier auf Superzellen zurückgreifen. Der Nachteil besteht im höheren Rechenaufwand, was jedoch auf modernen Computern keine große Rolle mehr spielt. Somit stellt das MSCM die Methode dar, die bei einem vertretbaren Zeitaufwand die genauesten Ergebnisse liefert.

Vor ein paar Jahren wurde bei hohen kinetischen Energien eine modifizierte Kikuchi-Band-Theorie erfolgreich angewandt, um XPD-Spektren zu berechnen [30, 31]. Diese Spektren werden Mehrfachstreu-Cluster-Rechnungen gegenübergestellt.

### 2.3.6 Photoelektronenstrom

Bisher wurde nur die Berechnung des Endzustands der Photoelektronenbeugung (2.51) betrachtet. Der Emitter befindet sich am Ort  $\mathbf{R}_0$ . Von diesem Endzustand werden nun die Meßgrößen abgeleitet. In der Photoelektronenbeugung wird immer der Strom der Photoelektronen gemessen. Üblicherweise werden entweder Winkelscans (Polarscans, Azimuthscans, Halbraumscans bei konstanter kinetischer Energie der Photoelektronen) oder Energiescans (Variation der kinetischen Energie bei un-

veränderter Geometrie) gemessen. Mit der Definition des Elektronenstroms

$$\mathbf{j} = \sum_{\mathbf{R}_0} \text{Real} \left[ [\psi_{\infty}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r})]^* \frac{e \hbar}{m i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_{\infty}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{r}) \right] \quad (2.54)$$

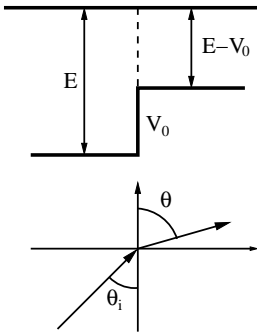
wird die Winkelverteilung des Photoelektronenstroms eines Emitters in Richtung  $\hat{\mathbf{k}}$  festgelegt:

$$I(\mathbf{k}) = \frac{dI}{d\Omega_k} = \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{j}. \quad (2.55)$$

Diese Verteilung wird im folgenden immer als Intensität der Photoelektronen bezeichnet. Der Grenzübergang wird durch das Verhältnis typischer Entfernungen gerechtfertigt. Üblicherweise besitzt eine Probe die Kantenlänge von 1cm, während der Abstand Probe/Detektor 40-50cm beträgt.

Bei der Untersuchung von dünnen Filmen werden im Regelfall Atome an nichtäquivalenten Plätzen  $\mathbf{R}_0$  angeregt. Sie befinden sich in unterschiedlichen Schichten oder an verschiedenen Positionen in der Wigner-Seitz-Zelle. In diesem Fall werden die Intensitäten nichtäquivalenter Emmitter aufsummiert. Wegen der relativ niedrigen Photoionisationsquerschnitte ist eine Interferenz von zwei verschiedenen Emittlern relativ unwahrscheinlich, so daß diese Näherung verwendet werden kann.

### 2.3.7 Refraktion



Zusätzlich wird die Elektronenwelle noch an der Oberfläche gebrochen (vgl. Abb. 2.4). Wenn das Elektron die Probe verläßt, überwindet es eine Oberflächenbarriere. Dieses Potential  $V_0$ , das im Rahmen des MSCM häufig dem MT-Null gleichgesetzt wird, spiegelt die Austrittsarbeit aus der Probe wieder. Die Winkeländerung

$$\sin \theta_i = \frac{E + |V_0|}{E} \sin \theta \quad (2.56)$$

Abbildung 2.4: Refraktion an der Oberfläche.

verschiebt bei Polarscans die unverzerrten Peaks zu größeren Winkeln. Die Verschiebung wird mit sinkender kinetischer Energie und steigendem Polarwinkel größer.

Bei den hohen kinetischen Energien in der XPD spielt die Refraktion eine untergeordnete Rolle. Da im Verlauf jedes PE-Experiments Elektronen aus Probe treten, kann sich die Probe aufladen, was ebenfalls zu einer Refraktion führt. Dies spielt vor allem bei Isolatoren eine Rolle. In den in dieser Arbeit vorliegenden dünnen Filmen findet der Ladungsausgleich über das geerdete metallische Substrat statt.



## 2.4 Einfluß der Temperatur

Ein weiterer Dämpfungsmechanismus wird von der Temperatur der Probe hervorgerufen. Bei endlicher Temperatur schwingen die Rumpfatome um ihre Nullage. Der Debye-Waller-Faktor (DWF) beschreibt die Dämpfung, die von dieser Bewegung hervorgerufen wird [23]. Im Gegensatz zur MFP hängt die Dämpfung hier nur vom Streuwinkel, aber nicht von der Länge des Streupfads ab. Ein Atom  $i$  am Ort  $\mathbf{R}_i$  soll um  $\mathbf{u}_i$  ausgelenkt werden:

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \mathbf{u}_i \quad (2.57)$$

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{ij}^0 + \mathbf{u}_{ij} . \quad (2.58)$$

$\mathbf{R}_{ij}$  wurde als abkürzende Schreibweise eingeführt. Die thermodynamische Mittelung über alle Konfigurationen von  $\mathbf{u}_i$  wird mit  $\langle \dots \rangle_T$  bezeichnet. Nun soll der thermodynamische Mittelwert  $\langle I \rangle_T$  der Intensität (2.55) bestimmt werden. Der Ausgangspunkt für die Berechnung der Intensität stellt der Endzustand der Photoelektronen (2.52) dar:

$$\Psi_{\infty}^{\mathbf{R}_0} = -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_L \sum_{L_c} B_L M_{LL_c} . \quad (2.59)$$

Setzt man dies in den Elektronenstrom (2.54) ein, so wird dieser zu:

$$\mathbf{j} = 2ek\hbar \text{Real} \left( \frac{1}{r^2} \mathbf{e}_r \sum_{L_1, L_2} B_{L_1}^* M_{L_1 L_c}^* \cdot B_{L_2} M_{L_2 L_c} + O\left(\frac{1}{r^3}\right) \right) . \quad (2.60)$$

Der Stern steht für das konjugiert Komplexe. Bei der Berechnung der Intensität wird der Grenzübergang  $r \rightarrow \infty$  durchgeführt, so daß der Summand  $O\left(\frac{1}{r^3}\right)$  verschwindet. Da die Matrixelemente  $M_{LL_c}$  nicht von der Temperatur abhängen, zerfällt die thermodynamische Mittelung in eine Mittelung von Summanden der Form

$$\langle B_{L_1}^* M_{L_1 L_c}^* \cdot B_{L_2} M_{L_2 L_c} \rangle_T = M_{L_1 L_c}^* M_{L_2 L_c} \langle B_{L_1}^* \cdot B_{L_2} \rangle_T . \quad (2.61)$$

Die thermodynamische Mittelung kann nur in erster Ordnung oder in Spezialfällen (wie einem geschlossenen Streupfad  $i \rightarrow j \rightarrow k \rightarrow i$ ) durchgeführt werden (vgl. [26, 32]). Ab der zweiten Ordnung tauchen bei der Berechnung des thermodynamischen Mittelwerts Streupfade der Form  $i \rightarrow j \rightarrow k$  und  $i \rightarrow l \rightarrow k$  auf, in denen wegen des gemeinsamen zweiten Streuers  $k$  die Unabhängigkeit der ersten Streuer  $j$  und  $l$  aufgehoben wird. Deshalb wird die thermodynamische Mittelung über die erste Ordnung durchgeführt und diese Ergebnisse als Näherung für höhere Ordnungen

verwendet. Der Streupfadoperator (2.53) bis einschließlich der ersten Streuordnung lautet:

$$\begin{aligned}
B_L &= B_L^0 + B_L^1 \\
&= (-i)^l Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \\
&\quad + \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{10}} \sum_{L_1} (-i)^{l_1} Y_{L_1}(\hat{\mathbf{k}}) t_{l_1}^{\mathbf{R}_1} G_{L_1, L}(\mathbf{R}_{10})
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Bei kleinen Auslenkungen  $|\mathbf{u}_{10}| \ll |\mathbf{R}_{10}|$  ändern sich die Bravais-Gittervektoren kaum, so daß sich die Winkelbeziehungen

$$Y_L(\widehat{\mathbf{R}_{10} + \mathbf{u}_{10}}) \approx Y_L(\widehat{\mathbf{R}_{10}}) \tag{2.63}$$

in den Kugelflächenfunktionen nicht ändern, während man in der Hankelfunktion

$$\langle h_l^+(k|\mathbf{R}_{10} + \mathbf{u}_{10}|) \rangle_T \approx \langle e^{i\mathbf{k}\cdot\widehat{\mathbf{R}_{10}}\mathbf{u}_{10}} \rangle_T h_l^+(k|\mathbf{R}_{10}|) \tag{2.64}$$

einen zusätzlichen Phasenfaktor abspalten kann. Mit diesen beiden Näherungen wird dann der thermisch gemittelte Streupfadoperator zu:

$$\begin{aligned}
\langle B_L \rangle_T &= \langle B_L^0 + B_L^1 \rangle_T \\
&= B_{L, T=0}^0 \\
&\quad + \langle \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{10} + \mathbf{u}_{10})} \sum_{L_1} (-i)^{l_1} Y_{L_1}(\hat{\mathbf{k}}) t_{l_1}^{\mathbf{R}_1} \\
&\quad \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_{10}\mathbf{u}_{10}} G_{L_1, L}(\mathbf{R}_{10}) \rangle_T .
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Zur Vereinfachung der Notation wurde die Bezeichnung  $B_{T=0}$  für den temperaturunabhängigen Anteil eingeführt. Die temperaturunabhängige Lösung unterscheidet sich somit von der temperaturabhängigen nur durch einen Faktor

$$\langle e^{i(k\mathbf{e}_{10} - k\mathbf{e}_k)\mathbf{u}_{10}} \rangle_T = e^{-k^2 \overline{u_{10}^2} (1 - \cos \theta_s)} = \exp(-2M) \tag{2.66}$$

in jedem Summanden der ersten Streuordnung. Der Winkel zwischen den beiden Einheitsvektoren  $\mathbf{e}_k$  und  $\mathbf{e}_{10}$  entspricht dem Streuwinkel  $\theta_s$ . Der Faktor  $\exp(-2M)$  wird als Debye-Waller-Faktor (DWF) bezeichnet. Hierbei sind  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$  die Wellenzahl des Elektrons,  $\theta_s$  der Streuwinkel und  $u_{ij}^2$  die mittlere quadratische Abweichung des Abstandes der Atome  $i$  und  $j$ . Der DWF besitzt als einzigen frei wählbaren Parameter die mittlere quadratische Auslenkung  $\overline{u_{ij}^2}$ . Bei der Herleitung

wurde die Identität von Glauber (vgl. [32])

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\left\langle [(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{u}_{10}]^2 \right\rangle_T\right) = \langle \exp(i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{u}_{10}) \rangle_T \quad (2.67)$$

verwendet. Die thermodynamische Mittelung führt somit zu einem Dämpfungsfaktor, der im wesentlichen vom Streuwinkel  $\theta_s$  abhängt. Bei der Vorwärtsstreuung wird die Intensität überhaupt nicht abgeschwächt, während in Rückwärtsstreuengeometrie die Dämpfung am stärksten ist. Die Dämpfung nimmt bei großen Wellenzahlen  $k$  (hohen kinetischen Energien) ab und mit der mittleren quadratischen Auslenkung  $u_{10}^2$  zu.

Die Berechnung der mittleren quadratischen Auslenkung erfolgt über die Quantenstatistik. Betrachtet wird ein eindimensionaler quantenmechanischer Oszillator mit

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \text{ und den Eigenenergien} \quad (2.68)$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.69)$$

Die beiden Operatoren  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  werden als Leiteroperatoren bezeichnet [22]. Die mittlere quadratische Auslenkung  $\langle u^2 \rangle_E$  für eine Frequenz  $\omega$  wird durch die Spur bestimmt:

$$\langle x^2 \rangle_E = \frac{\text{Tr } x^2 e^{-\beta\hat{H}}}{\text{Tr } e^{-\beta\hat{H}}} = \frac{\hbar}{2m_a\omega} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} \quad (2.70)$$

Die Temperatur wird durch  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  beschrieben. Der Parameter  $m_a$  beschreibt die Masse des Oszillators. Bei endlicher Temperatur wird jede mittlere quadratische Auslenkung des harmonischen Oszillators mit einer Funktion  $D(\omega)$  gewichtet. Sie beschreibt im allgemeinen die Zustandsdichte und entspricht in unserem Fall dem Phononenspektrum. Somit lautet die thermodynamisch gemittelte mittlere quadratische Auslenkung:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{3N} \int_0^\infty d\omega D(\omega) \langle x^2 \rangle_E \quad (2.71)$$

$$\text{mit der Teilchenzahl } \int d\omega D(\omega) = 3N. \quad (2.72)$$

Die Normierung des Phononenspektrums entspricht den drei möglichen Polarisationsrichtungen (eine longitudinale und zwei transversale). Im folgenden wird diese mit

dem Debye-Modell [23] genähert:

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\hbar^3}{k_B^3} \frac{\omega^2}{T_D^3} & \text{für } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.73)$$

$T_D$  beschreibt die Debye-Temperatur. Im Rahmen dieser Näherung lautet der Zusammenhang zwischen der Temperatur, der Debye-Temperatur und der mittleren quadratischen Auslenkung schließlich:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{m_a k_B T_D^2} \left[ \frac{1}{4} \frac{T_D}{T} + \frac{T^2}{T_D^2} \int_0^{T_D/T} \frac{y}{e^y - 1} dy \right] \quad (2.74)$$

$$\approx \frac{3\hbar^2 T}{m_a k_B T_D^2} \quad \text{für } T \gg T_D. \quad (2.75)$$

Typische Werte für die Debye-Temperatur liegen im Bereich von  $300 - 500K$  [23]. Die in (2.75) durchgeführte Näherung gilt für hohe Temperaturen. Beim Übergang  $T \rightarrow 0$  wird diese Näherung unbrauchbar. Bei Temperaturen in der Größenordnung der Debye-Temperatur  $T \approx T_D$  liefert sie noch zufriedenstellende Ergebnisse. Wie aus Tabelle 2.2 ersichtlich wird, beträgt die Abweichung hier weniger als 10%.

Bei der Herleitung wurde angenommen, daß die Gitterschwingungen isotrop sind, so daß das Phononenspektrum mit einem harmonischen Oszillator genähert werden kann. Diese Annahme stimmt sehr gut mit der Symmetrie kubischer Kristalle überein. Diskrete Symmetrien, die die Isotropie brechen, werden vernachlässigt. Je stärker die Kristallsymmetrie von der kubischen Symmetrie abweicht, desto größere Fehler begeht man mit dieser Näherung. Zudem führt die Symmetriebrechung an der Oberfläche zu starren Abständen senkrecht zur Oberfläche (harte Moden), während in der Ebene die mittleren quadratischen Auslenkungen viel größer sind (weiche Moden) [33]. Eine weitere Vereinfachung stellt die Annahme dar, daß alle Streupfade voneinander unabhängig sind. Dies gilt nur exakt für die erste Ordnung und für Spezialfälle in höheren Ordnungen. Abhängigkeiten treten dann auf, wenn in zwei verschiedenen Streupfaden des Streupfadoperators (2.60) mindestens einmal derselbe Streuer vorkommt. Die Dämpfung der Welle über die mittlere freie Weglänge verhindert bei niedrigen kinetischen Energien lange Streupfade, so daß die Beträge durch höhere Ordnungen im Streupfadoperator schnell abnehmen. Bei ho-

$\frac{T_D}{T}$	0.01	0.50	1.00	2.00	3.00
[...] in (2.74)	$\approx 1$	1.007	1.028	1.107	1.230

Tabelle 2.2: Fehler durch die Näherung in (2.75).

hen kinetischen Energien wird das Bild von der Vorwärtsstreuung dominiert. Damit wird die Anzahl der Streupfade, die nennenswert beitragen und zudem korreliert sind, sehr gering im Vergleich zu den unkorrelierten. Außerdem dämpft der Debye-Waller-Faktor um so stärker, je mehr man von der Vorwärtsstreurichtung abweicht (also je größer  $\theta_s$  wird), so daß hier zusätzlich eine Betonung der Vorwärtsstreuung erreicht wird.

Bei der Herleitung von (2.75) wurde von einer einatomigen Basis ausgegangen. Bei einer mehratomigen Basis wird streng genommen wieder das gesamte Phononenspektrum benötigt. Bestimmt man beispielsweise experimentell die Debye-Temperatur über die Wärmekapazität, so ist sie ein Maß für die Wärmekapazität pro Einheitszelle. Wie die thermische Energie auf alle Atome in der Wigner-Seitz-Zelle verteilt wird ist nicht trivial. Man kann jedoch von zwei Extremfällen ausgehen, zwischen denen die mittlere quadratische Auslenkung liegen wird. Im ersten Fall verteilt man die thermische Energie gleichmäßig auf alle Atome, so daß die atomare Masse  $m_a$  in der Abschätzung (2.75) durch die Masse des jeweiligen Streuers ersetzen kann. Im zweiten Fall wird eine vollständige Korrelation angenommen, indem man die Masse  $m_a$  für alle Streuer durch die reduzierte Masse ersetzt.

Wegen dieser Näherungen kann man die mittlere quadratische Auslenkung, die man aus der Debye-Temperatur für das Volumenmaterial erhält, nur als Richtwert für die Berechnungen nehmen. Der optimale Modellparameter kann ohne weiteres um 50% abweichen.

Insgesamt erweist sich der DWF als sehr wichtig für die Photoelektronenbeugung. Es stellt sich in später gezeigten Rechnungen heraus, daß die Spektren signifikant von der Wahl des DWF abhängen. Eine endliche Temperatur im Modell führt zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Zudem wirkt der DWF wie ein zusätzlicher Dämpfungsfaktor, so daß die Konvergenz beschleunigt wird.

Der DWF kann nun auf zwei verschiedene Weisen gehandhabt werden. Wenn man direkt mit dem Streupfadoperator arbeitet, kann man den Streuwinkel  $\theta_s$  aus dem Streupfad bestimmen, indem man den Winkel zwischen den beteiligten Atomen  $i$ ,  $j$  und  $k$  bestimmt. Bei größeren Systemen erweist sich dieser Streupfadformalismus jedoch als zu zeitaufwendig. Deshalb wird die Korrektur hier bei den Einträgen der Streumatrix durchgeführt, indem neue Matrixelemente mittels

$$f(\theta_s; T) = \frac{1}{ik} \sum_L t'_l (2l + 1) P_l(\cos \theta_s) \quad (2.76)$$

$$\text{mit } t'_l = t_l e^{-k^2 \overline{u^2} (1 - \cos \theta_s)} \quad (2.77)$$

definiert werden [26, 32]. Die dazu gehörigen Streuphasen  $\delta'_l$  sind jedoch im allgemeinen komplexwertig, so daß eine Bewertung der Streuung über die Streuphasen nicht mehr ohne weiteres möglich ist. In den oben genannten Referenzen wird die Umformung detailliert erklärt. Das Endergebnis lautet:

$$\begin{aligned}
 t'_l &= i e^{i\delta'_l} \sin(\delta'_l) \\
 &= i \sum_{L,l''} i^L e^{-2k^2 \overline{u^2}} j_l(-2ik^2 \overline{u^2}) \\
 &\quad \times e^{i\delta_{l''}} \sin(\delta_{l''}) \left[ \frac{4\pi(2L+1)(2l''+1)}{2l+1} \right] C_{l''0,l''0,l0}
 \end{aligned} \tag{2.78}$$

$$\text{mit dem Gauntintegral } C_{l''0,l''0,l0} = \langle Y_{l''0} | Y_{l0} Y_{l''0} \rangle . \tag{2.79}$$

Der Imaginärteil von  $\delta'_l$  ist immer positiv, so daß der Elektronenstrom abnimmt. Im Rahmen dieses Modells wird der gesamte Temperatureinfluß in den geänderten Elementen der Streumatrix  $t_l$  berücksichtigt. Der Streupfadoperator selbst bleibt davon unbeeinflußt.

## Kapitel 3

# Grundlagen der Simulation

Bei der Berechnung des Beugungsspektrums werden verschiedene Parameter verwendet, die in experimentelle Parameter und Rechenparameter unterteilt werden können. Unter den experimentellen Parameter versteht man Vorgaben aus dem Experiment. Hierzu gehören beispielsweise die experimentelle Geometrie, die Energie des Photons und seine Polarisation. Die Rechenparameter umfassen alle Modellparameter, die nicht direkt mit dem Experiment verknüpft sind. Typische Parameter sind hier die Clustergröße oder die Streuordnung.

### 3.1 Experimenteller Aufbau und Winkeldefinitionen

Das Experiment der Photoelektronenspektroskopie besteht aus den Komponenten Photonenquelle, Probe und Analysator (vgl. Abb. 1.2). Je nach Zielsetzung des Experiments werden andere Parameter variiert. Die Photonenquellen unterscheiden sich hinsichtlich der Energie  $\hbar\omega$  und der Polarisation  $\vec{\epsilon}$  der Photonen. Die unterschiedlichen Luminositäten spielen in der theoretischen Betrachtung keine Rolle (im Experiment beeinflussen sie das Signal-Rauschverhältnis signifikant). Gängige Laborquellen sind die Al- $K_\alpha$ -Linie (1.4870 keV) und die Mg- $K_\alpha$ -Linie (1.2536 keV), die unpolarisiertes Licht emittieren. Messungen für beliebige Photonenenergien und damit über die Energieerhaltung verbunden auch beliebige kinetische Energien der Photoelektronen können nur am Synchrotron durchgeführt werden. Messungen mit zirkular polarisiertem Licht werden ausschließlich am Synchrotron durchgeführt. Der Elektronenstrom wird mit einem Elektronenvervielfacher (Multiplier) gemessen. Das Meßsignal entspricht dann einer bestimmten Anzahl an Impulsen pro Sekunde. Als variierbare Parameter stehen hier die kinetische Energie der Photoelektronen und ihre Spinpolarisation zur Verfügung. Die experimentellen Rohdaten beinhalten einen Untergrund bestehend aus einem normalen statistischen Untergrund und Sekundärelektronen, die von anderen Emittoren stammen und inelastisch

gestreut werden. Das Abziehen des Untergrunds wurde in allen Fällen vom Experimentator durchgeführt (vgl. Abb. 3.1d).

Bei der Probe wird entweder die Ausrichtung durch Rotation oder ihre Beschaffenheit (in unserem Fall durch Tempern oder Wachstum neuer Schichten) variiert. Die Ausrichtung der Probe entspricht einer Änderung des Photoneneinfallswinkels und dem Austrittswinkel der betrachteten Photoelektronen. Als Polarwinkel  $\theta$  wird der Winkel zwischen der Probennormalen und dem auslaufenden Photoelektron bezeichnet. Der Azimutalwinkel  $\phi$  beschreibt den Winkel zwischen der Ebene auslaufendes Photoelektron-Probennormale und einer willkürlich gewählten Ebene, die die Probennormale beinhaltet. Die Nulllinie des Azimuts kann frei gewählt werden. Im Regelfall legt man die Null auf eine der Hauptsymmetrieachsen des Kristalls.

Im Rahmen der XPD werden Photoelektronen mit hohen kinetischen Energien ( $E_{kin} \approx 400 - 1000eV$ ) erzeugt. Dieser Energiebereich ist gekennzeichnet durch eine große mittlere freie Weglänge (bei  $500eV$  ca. 5 Gitterkonstanten, siehe Abb. 2.3) und einer starken Betonung der Vorwärtsstreuung, so daß auch tiefer liegende Schichten zum Spektrum beitragen. In allen zugrundeliegenden experimentellen Daten wurden sowohl die Position der Photonenquelle als auch die Position des Analysators nicht verändert. Lediglich die Position der Probe wurde variiert, indem sie zur Änderung des Azimuts gedreht oder zum Einstellen eines neuen Polarwinkels gekippt wird. Daraus resultiert eine andere Projektion der Probe im Analysator. Am häufigsten sind Polarscans (Abb. 3.1a) anzutreffen. Hier wird der Polarwinkel für einen fixen Azimut variiert. Befinden sich nun in der Ebene Azimut-Probennormale Atomketten, entstehen starke Beugungsstrukturen entlang dieser Ketten, so daß sich dieser Scanmodus perfekt für die Aufklärung von Strukturdaten eignet. Zur ersten Interpretation wird hier oft das einfache Vorwärtsstreumodell verwendet, bei dem angenommen wird, daß jede Struktur in der Verteilung der Photoelektronen von einer Kette von Atomen hervorgerufen wird [34].

Azimutscans (Abb. 3.1b) werden nicht so häufig aufgenommen. Dieser Scanmodus erlaubt es, Symmetrien der Oberflächeneinheit zelle wie die Zähligkeit der Rotation um die Probennormalen zu bestimmen. Dieser Modus liefert ähnliche Ergebnisse wie LEED. Mit ihm kann man vor allem die Symmetrie der Oberflächeneinheit zelle bestimmen.

Halbraumscans (Abb. 3.1c) vereinigen die Vorteile von Polarscans und Azimutscans miteinander. Ein großer Vorteil ist hier, daß für jeden äquivalenten Azimut ein Polarscan vorliegt.

Bei Energiescans wird die komplette Geometrie nicht verändert. Lediglich die Photonenergie (und damit auch die kinetische Energie der Photoelektronen über die Energierhaltung) wird variiert. In einem typischen Scan werden kinetische Ener-



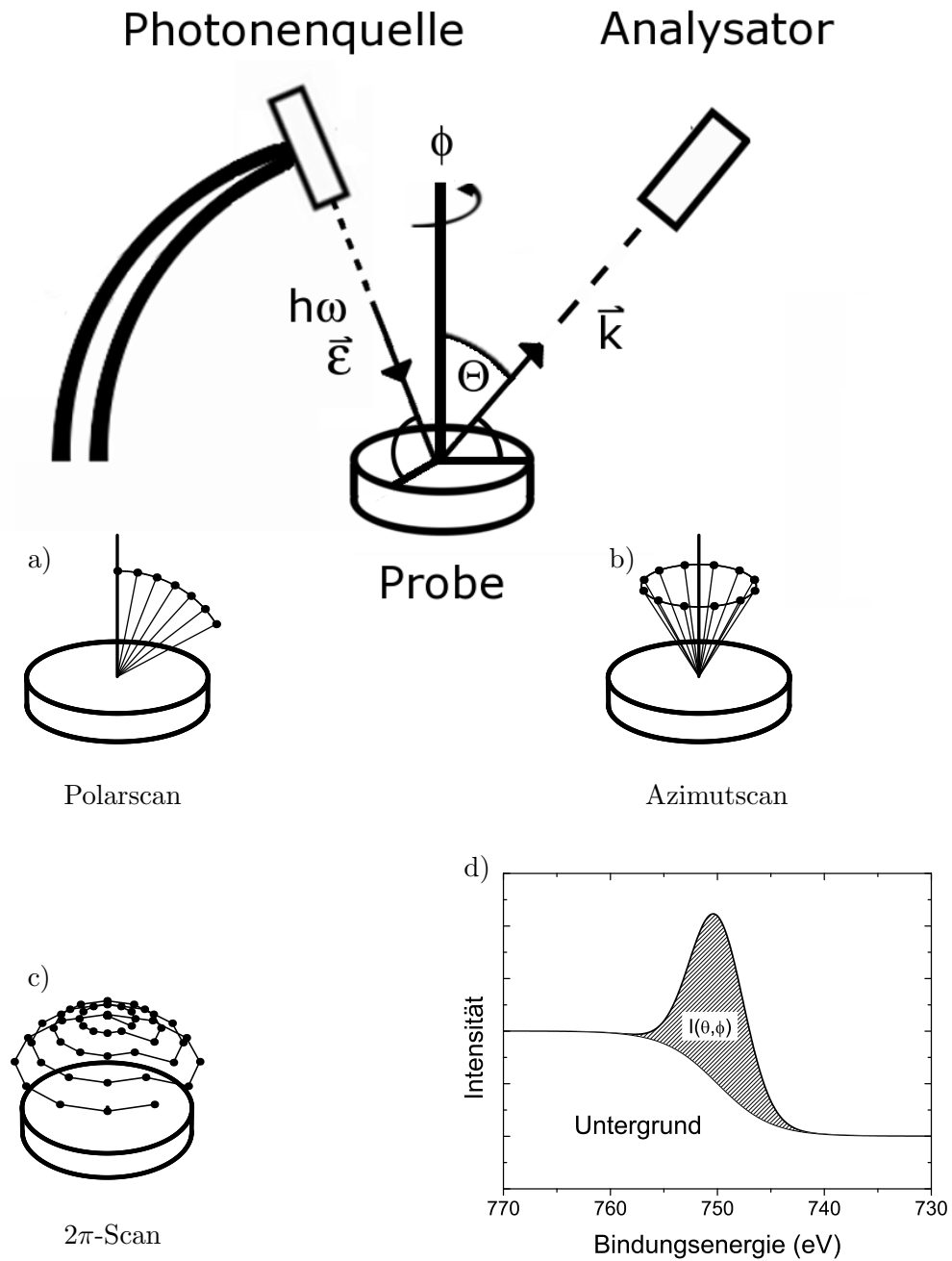


Abbildung 3.1: Allgemeiner Aufbau des Experiments der Photoelektronenbeugung, drei typische Scanmodi (a-c) und (schematisch) eine typische PES-Meßkurve an einem Rumpfungszustand (d). Die Intensität eines Meßpunktes in der XPD entspricht der schraffierten Fläche.

gien von  $50\text{eV}$  bis  $400\text{eV}$  verwendet. Wegen der starken Rückwärtsstreuung bei niedrigen Energien liefern Streufade, bei denen der Streuer tiefer als der Emittter liegt, nennenswerte Beiträge. Diese Rückwärtsstreubeiträge überlagern sich mit der direkten Welle. Aus der Frequenz dieser Überlagerung läßt sich der Abstand  $d$  von Streuer und Emittter gut bestimmen ( $2\pi \approx k \cdot 2d$ , korrigiert durch die Energieabhängigkeit der Streuphasen), was in etwa der Bragg-Bedingung entspricht. Dieser Modus ist vor allem für Adsorbate gut geeignet. Beispielsweise findet man in der Rückwärtsstreugeometrie leicht die Höhenlage des adsorbierten Atoms bezüglich einer aktiven Oberfläche heraus [33].

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden entweder als Polarscans oder  $2\pi$ -Scans aufgenommen.

Bei der XPD wird die Intensität im allgemeinen nicht bei einer bestimmten Energie gemessen, sondern es wird immer über die Linienbreite eines Rumpfzustandes integriert (vgl. Abb. 3.1d). Jeder Meßpunkt in einem XPD-Spektrum entspricht dem Integral über einen Rumpfzustand in einem bestimmten Raumwinkelement.

Betrachtet man kinetische Energien um das Fermi-niveau, so kann man unter Verwendung des PE-Spektrums und des inversen PE-Spektrums die Bandstruktur rekonstruieren [35, 36].

## 3.2 Die NaCl-Struktur

Alle in dieser Arbeit betrachteten Übergangsmetalloxide kristallisieren in der NaCl-Struktur. Die NaCl-Struktur besteht aus zwei ineinander verschachtelte fcc-Gitter [23]. Beide Atomsorten stellen jeweils ein fcc-Gitter dar, so daß das NaCl-Gitter dieselben kristallographischen Achsen wie ein fcc-Gitter besitzt. Der Abstand der Atome entlang einer Kette unterscheidet sich jedoch. Abbildung 3.2 zeigt die Definition einiger kristallographischer Achsen in einer NaCl-Struktur. Tabelle 3.1 beinhaltet die Winkel zwischen der Normalen und der Achse für alle Emitter bis zu vierten Schicht bis zum maximalen Winkel von  $\langle 101 \rangle$  bzw.  $\langle 111 \rangle$ . Verbindet man diese geometrischen Informationen mit der starken Vorwärtsstreuung bei hohen kinetischen Energien, so kann man die Beugungsbilder der XPD in erster Näherung verstehen. Findet man entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Achse einen 0 bei  $45^\circ$ , sind mindestens zwei geordnete Schichten gewachsen. Besitzt dieses Profil keine Strukturen um  $26^\circ$ , existiert mit hoher Wahrscheinlichkeit kein Film mit drei geordneten Lagen. Bei einer tetragonalen Verzerrung wird das System in senkrechter Richtung entweder gestaucht oder gedehnt, so daß sich die Lage der kristallographischen Achsen ändert, was zu Verschiebungen der Peaklagen führen sollte.

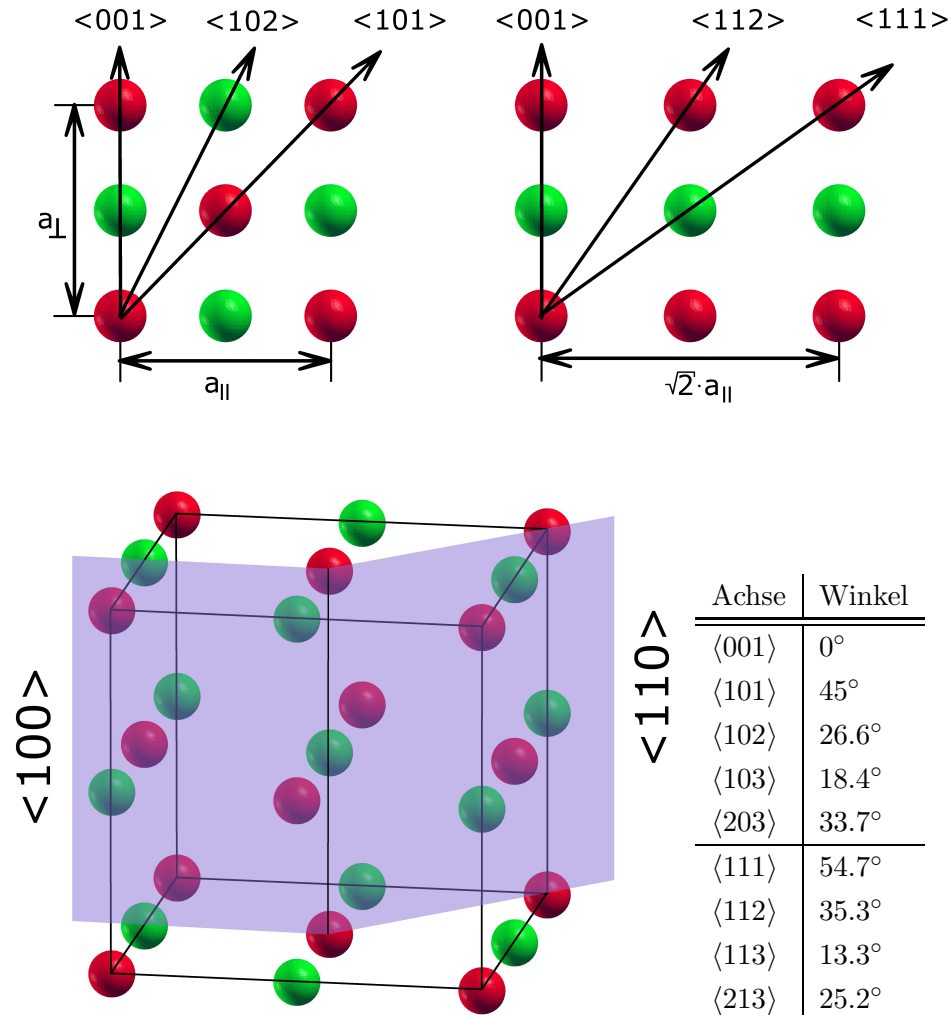


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus einer NaCl-Struktur. Die oberen Bilder zeigen Schnitte entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Ebene (links) und der  $\langle 110 \rangle$ -Ebene (rechts).

Tabelle 3.1: Winkel der wichtigsten Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$  und der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

### 3.3 Wichtige Modellparameter

Die Wahl der Modellparameter in der Simulation erfolgt nach den Gesichtspunkten Konvergenz, Genauigkeit und Rechenzeit. Je nach Zielsetzung werden diese Punkte anders gewichtet.

Eine kurze Rechenzeit erweist sich bei der Untersuchung der Umgebung als wesentlich. Im Regelfall werden Serien von Spektren berechnet, bei denen ein Parameter variiert wird. Gängige Variationen sind der Aufbau der Umgebung Atom für Atom

oder die Untersuchung des Einflusses der Position eines Streuers auf das Spektrum. Es kommt hier häufig vor, daß sich die weitere Vorgehensweise erst im Verlauf der Rechnung herauskristallisiert. Die Untersuchung von Vulkankegelformen stellt einen Fall mit variabler Vorgehensweise dar. Typischerweise wird mit einer Kette entlang einer Kristallachse begonnen. Mit zunehmender Umgebung wird die Peakform strukturierter und spaltet sich schließlich auf. Danach wird die Position der Atome, die zuletzt der Umgebung zugeführt worden sind, variiert. Im Regelfall erhält man so einen Einblick in die Abhängigkeit der Vulkankegelform von der Position. Beispiele hierzu findet man in Abschnitt 3.4.

Bei der Simulation realer Systeme steht die Konvergenz bezüglich der Streuordnung, der Systemgröße und dem Abbruch der Entwicklung der Reihen bei einem maximalen Drehimpuls im Vordergrund (Gln. (2.51)-(2.53), [37]). Die Variationen werden im Regelfall vorher anhand von Testrechnungen mit kleinen Systemen festgelegt.

Für die Abschwächung der Beiträge mit zunehmender Tiefe sind mehrere Prozesse verantwortlich, nämlich die Dämpfung über die mittlere freie Weglänge und Defokussierungs- bzw. Interferenzeffekte (siehe Abb. 5.5) entlang einer Kette. Um eine optimale Systemgröße zu ermitteln, werden die Beiträge der einzelnen Emitter separat aufgezeichnet. Sobald die Beiträge das Spektrum nicht mehr wesentlich ändern, kann die Aufsummierung abgebrochen werden (siehe Abb. 5.5). Im Fall von MnO besteht das System aus 400-500 Atomen. Eine Testrechnung an einem größeren System ergab keine signifikanten Verbesserungen.

Es wird eine vollständige Drehimpulsentwicklung bis zu einem maximalen Drehimpuls  $l_{max} = 15$  durchgeführt. Eine Erweiterung auf  $l_{max} = 20$  hatte in einer Testrechnung kaum Einfluß auf die Spektren. Die relativen Unterschiede in der Intensität sind in allen Fällen  $\leq 5\%$  bei identischen Feinstrukturen. Dieses Ergebnis deckt sich mit der semiklassischen Näherung, daß man die Drehimpulsentwicklung bei  $kr_{mt} \approx \sqrt{l_{max} \cdot (l_{max} + 1)}$  abbrechen kann.

Van Hove et. al [37] schlagen für ihren EDAC-Code eine geringfügig abweichende Parameterwahl vor (Clustergröße,  $l_{max}$ ).

Die Berechnung der Streuamplitude erweist sich als sehr stabil. Dies ist auf die hohen Energien zurückzuführen, bei denen die Streuung an den Rumpfständen die dominanten Beiträge liefert. Abbildung 3.3 zeigt den Betrag der Streuamplitude in Abhängigkeit vom Streuwinkel und verdeutlicht den geringen Einfluß der Rechenmethode. Die KKR-Rechnung wurde an einem nichtmagnetischen MnO-Einkristall von Markus Däne durchgeführt [38]. Auch eine magnetische Ordnung

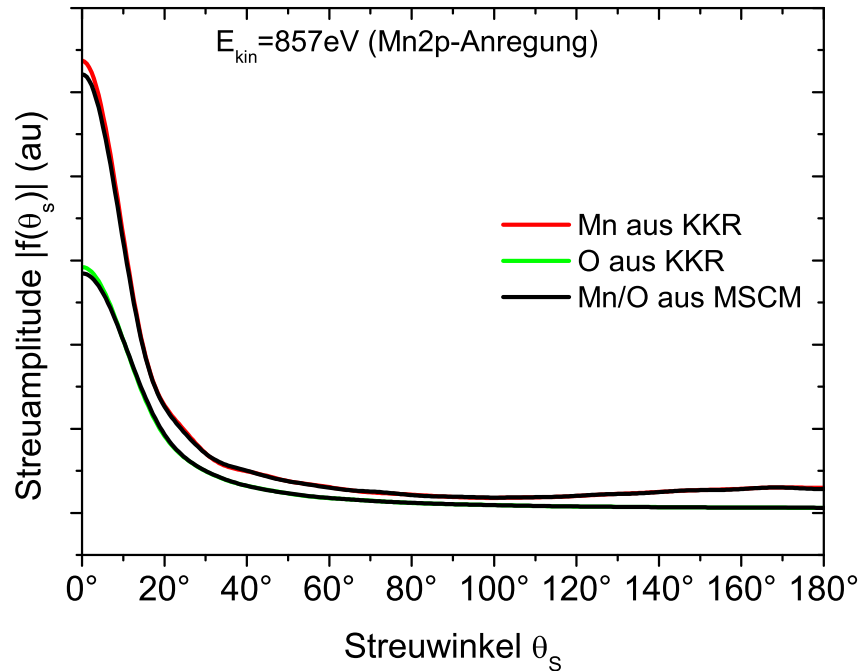


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Streuamplituden für die Anregung von Mn2p in einem MnO-Einkristall von der Methode. MSCM ist das hier verwendete Mehrfachstreu-Cluster-Modell, KKR eine selbstkonsistente DFT-Rechnung [38].

übt bei den betrachteten Energien keinen starken Einfluß auf die Streuamplitude aus. Die Streuamplitude aus einer (nichtmagnetischen) LDA-Näherung für das Austausch-Korrelationspotential ist vergleichbar mit der aus einer (magnetischen) Rechnung mit LDA+SIC. Auch die Spektren, die man aus den unterschiedlichen Streuamplituden erhält, unterscheiden sich nur unwesentlich (rel. Intensitäten in der Größenordnung von maximal 5% bei gleichen Strukturen). Der Einfluß von unterschiedlichen Austausch-Korrelations-Potentialen zur Bestimmung der atomaren Wellenfunktion erweist sich als noch geringer. Bei niedrigen Energien wird der Einfluß der Elektronenstruktur auf die Streuamplitude stärker.

Die starke Betonung der Streuung in kleine Winkel [34, 39] hat zur Entwicklung des Vorwärtsstreumodells geführt. Im Rahmen dieses Modells wird jedem Peak im Experiment eine kristallographische Achse zugeordnet. Bei einer NaCl-Struktur erwartet man Maxima gemäß Tabelle 3.1.

Beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den berechneten Daten ist auf unterschiedliche Definitionen zu achten. So wird die kinetische Energie unterschiedlich bestimmt. Während im Rahmen des MSCM die kinetische Energie immer bezüglich des MT-Nulls (entspricht  $v_{mt}$ ) angegeben wird (vgl. Abbildung

3.4), kann sie im Experiment nur bezüglich der (negativen) Austrittsarbeit  $W_a$  des Spektrometers bestimmt werden:

$$E_{kin,theo} + v_{mt} = E_{kin,exp} + W_a . \quad (3.1)$$

Typische Werte für den MT-Flur liegen im Bereich von  $10 - 15eV$  im Vergleich zum Vakuum, typische Austrittsarbeiten bei  $5 - 10eV$ , so daß man eine empirische Korrektur der Energien von  $5 - 10eV$  begründen kann. Bei hohen kinetischen Energien ( $E_{kin} > 500eV$ ) hat eine Differenz der kinetischen Energie in dieser Größenordnung kaum Einfluß auf die Spektren. Bei kleinen kinetischen Energien ( $E_{kin} \approx 100eV$ ) können Differenzen von bis zu  $10eV$  bei der kinetischen Energie signifikante Unterschiede in den Spektren hervorrufen. Üblicherweise werden hier Spektren für verschiedene kinetische Energien berechnet, so daß die kinetische Energie einen weiteren Optimierungsparameter darstellt. Bei Energiescans entspricht diese Korrektur einer Verschiebung der Spektren entlang der Energieachse zueinander. Rechnungen zeigten, daß Unterschiede bis zu  $20eV$  in der Energie der Photoelektronen die Spektren nur unwesentlich verändern. Somit spielt diese Unbestimmtheit keine große Rolle. Größere Differenzen, wie sie beispielsweise durch den Wechsel von der Anregung mit  $Mg - K_\alpha$  auf  $Al - K_\alpha$  entstehen, sind jedoch signifikant (siehe Abschnitt 3.5).

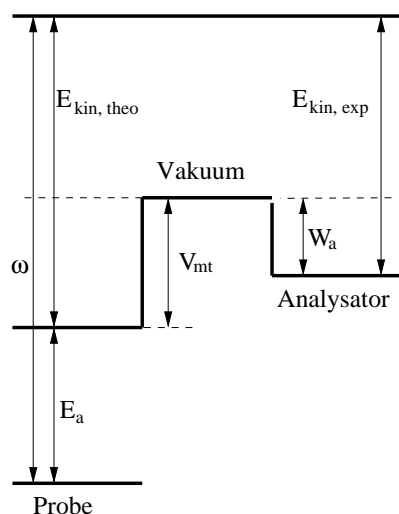


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der bei der Photoelektronenbeugung vorkommenden Energien: Photonenergie  $E = \hbar\omega$ , Bindungsenergie  $E_a$ , kin. Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$ , MT-Null  $v_{mt}$  und Austrittsarbeit  $W_a$ . (nach [40]).

Als letzter Parameter wird der Debye-Waller-Faktor (DWF) betrachtet. Obwohl er direkt mit den Gitterschwingungen verknüpft ist, erweist sich im vorhandenen Experiment eine direkte Bestimmung der Debye-Temperatur als unmöglich. Die experimentellen Parameter sind für diese Aufgabe ungeeignet gewählt. Der DWF dämpft bei hohen Streuwinkeln am stärksten, so daß eine Rückwärtsstreugeometrie benötigt wird. Zudem hängt die Dämpfung von der kinetischen Energie der Photoelektronen ab, so daß Spektren bei unterschiedlichen Energien sinnvoll wären.

Daß man mit der XPD den DWF bestimmen kann, kann man beispielsweise in [33] nachlesen. Dort wird am System  $PF_3/Ni\langle 111 \rangle$  mit einem Energiescan gezeigt, daß die mittleren Auslenkungen von der Schwingungsachse abhängen. Beide Bedingungen sind hier nicht erfüllt, so daß der DWF lediglich als Dämpfungsfaktor betrachtet werden kann. Abbildung 3.5 zeigt die Abhängigkeit der Polarscans bei der O1s-Anregung vom DWF. Die Dämpfung durch den DWF ist deutlich zu erkennen. Während man bei einem sehr kleinen DWF noch viele Feinstrukturen sieht, verschwinden diese mit steigendem DWF. Entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung findet man drei Feinstrukturen bei  $17^\circ$  (Subpeak),  $35^\circ$  (Schulter) und  $41^\circ$  (Schulter). Entlang des anderen Azimuts findet man eine Schulter bei  $60^\circ$  und einen Peak bei  $26^\circ$ , dessen relative Intensität mit zunehmenden DWF merklich abnimmt. Bei höheren Werten für den DWF ändern sich die Spektren nicht mehr signifikant. Da Werte um die 0.10 einer mittleren Auslenkung von  $0.3a_{Bohr}$  entsprechen und damit nicht mehr der Annahme kleiner Auslenkungen genügen, sollte man einen kleineren Wert für den DWF verwenden. Für eine genauere Festlegung reagieren die Spektren nicht empfindlich genug auf Änderungen im DWF. Der Vorteil besteht in der Stabilität

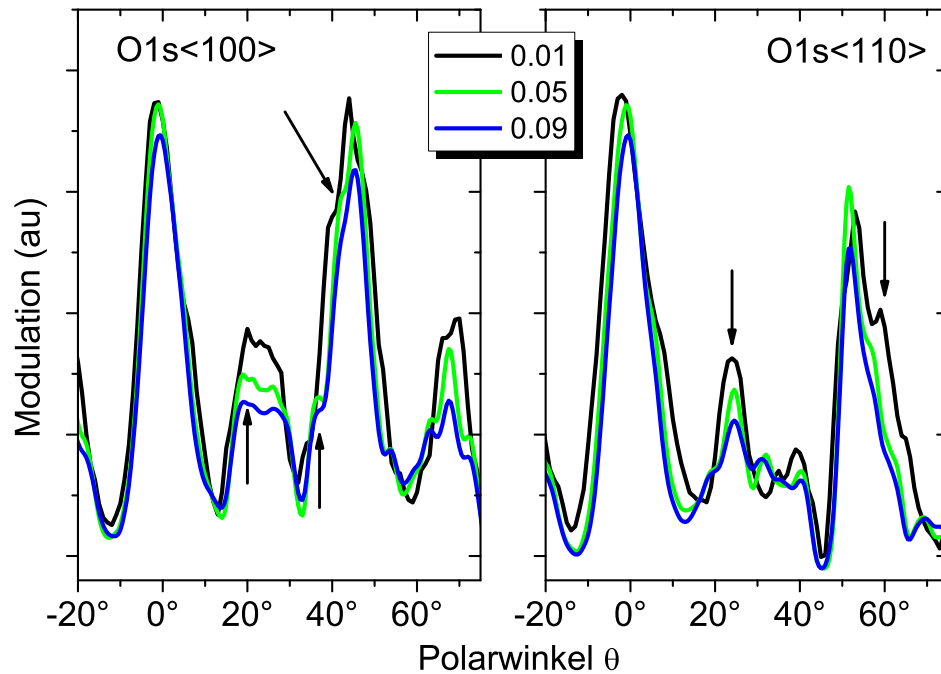


Abbildung 3.5: Die Entwicklung der Sauerstoffspektren des MnO-Einkristalls bei Anregung mit  $Al-K_\alpha$  in Abhängigkeit vom Debye-Waller-Faktor. Der DWF wird in Einheiten von  $a_{Bohr}^2$  angegeben. Die Dämpfung durch den DWF ist klar erkennbar.

der Rechnung gegenüber der Wahl des DWF. In Abschnitt 4.1 wird dann der Wert für den MnO-Einkristall auf 0.05 festgelegt werden.

Da die Masse des Manganatoms das 3.5-fache eines Sauerstoffatoms beträgt, existiert die Möglichkeit eines größeren Unterschieds in den mittleren quadratischen Auslenkungen der Mangan- und Sauerstoffatome. Testrechnungen mit atomspezifischen Werten für den DWF führten zu keinen nennenswerten Änderungen in den Spektren, so daß diese Idee verworfen wurde.

### 3.4 Testrechnungen an kleinen Systemen

Um den Einfluß von bestimmten Streuern auf das Spektrum abschätzen zu können, haben sich Rechnungen mit kleinen Systemen (Atomzahl  $\leq 30$ ) bewährt. Da sich die zugehörigen Spektren effizient berechnen lassen, kann man sehr viele Konfigurationen betrachten, die sich beispielsweise in der Anzahl der Streuer oder in ihrer Position unterscheiden. Eine weitere Möglichkeit besteht im sukzessiven Aufbau der Umgebung, um den Einfluß der Umgebung auf das Beugungsbild eines bestimmten Streuers näher zu untersuchen.

Im folgenden wird ein Ausschnitt des Systems 3ML MnO auf Ag(001) betrachtet.

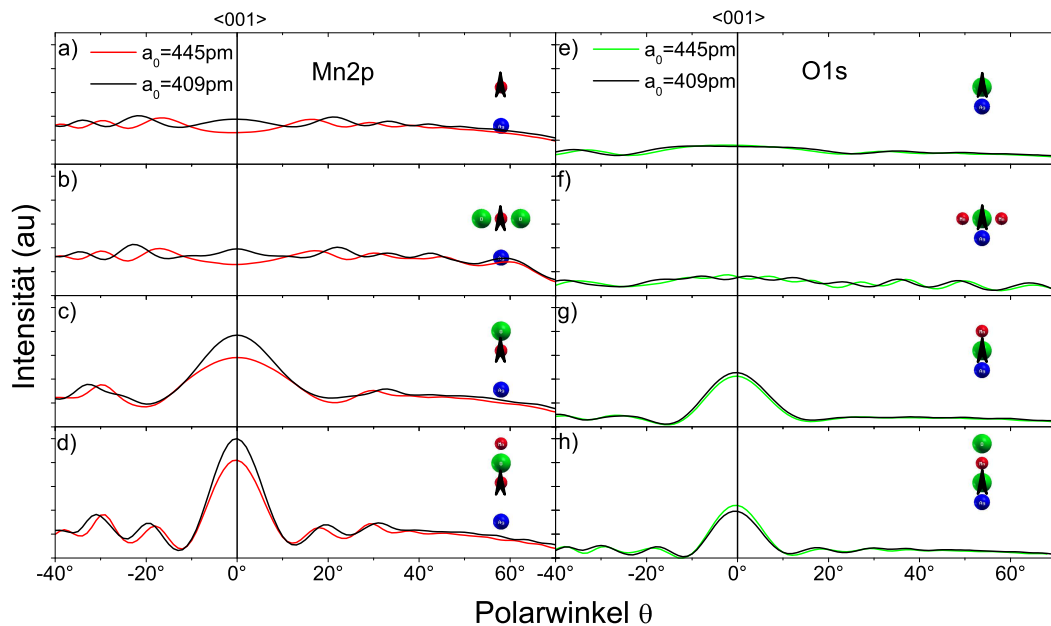


Abbildung 3.6: Vergleich der Entwicklung des Peaks bei senkrechter Emission in Abhängigkeit von der Umgebung (blau=Silber, rot=Mangan, grün=Sauerstoff, schwarzer Pfeil=Emitter). Das Vorwärtsstrebild ist klar erkennbar.



Als Gitter wird eine ideale kubische Struktur mit der Gitterkonstante  $a_0(\text{MnO}) = 445\text{pm}$  oder  $a_0(\text{Ag}) = 409\text{pm}$  angenommen. Eine wahrscheinliche tetragonale Verzerrung der Gitter oder eine Verzerrung der Gitterkonstanten in der Ebene ( $a_{\parallel, \text{Film}} \neq a_{\parallel, \text{Substrat}}$ ) werden hier nicht berücksichtigt. Jedoch wird in der Realität  $a_{\parallel}$  zwischen den beiden Extremfällen des MnO-Einkristalls und des Ag-Einkristalls liegen. Die Streuphasen werden einmal für ein ausgedehntes System bestimmt und dann für alle Cluster verwendet. Mit dieser Vorgehensweise wird garantiert, daß die beobachteten Änderungen nur von der Clusterwahl abhängt.

Zunächst wird die Entwicklung des Beugungsbilds entlang einer einzelnen Kette untersucht. Dazu werden Polarscans für die Mn2p- und O1s-Anregung verschiedener kleiner Cluster in Abbildung 3.6 verglichen. Streuer, die tiefer oder auf derselben Tiefe wie der Emittor liegen, führen zu keinen nennenswerten Strukturen. Dies findet man sowohl bei der Anregung von Mn2p (a und b) als auch von O1s (e und f). Befindet sich ein Streuer in Emissionsrichtung, so wird ein ausgeprägter Peak sichtbar (c und g). Wird die Kette um ein weiteres Glied verlängert, nimmt die

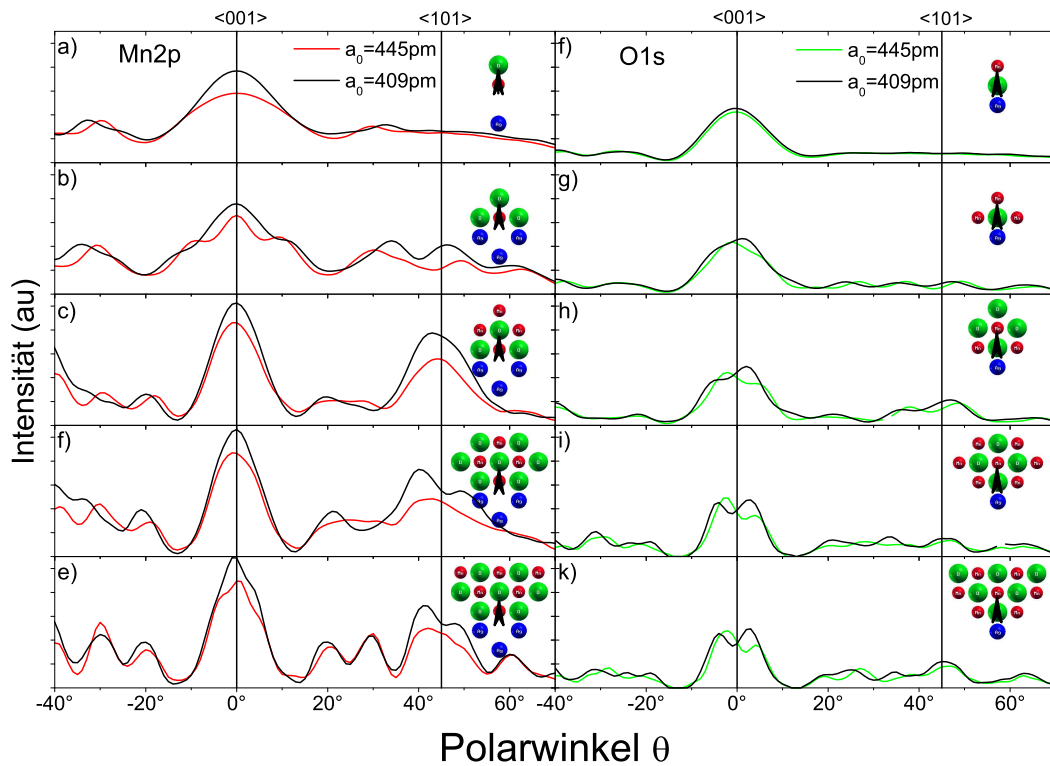


Abbildung 3.7: Einfluß von Streuern mit Streuwinkeln  $\theta_s \neq 0^\circ$  auf das Beugungsbild (blau=Silber, rot=Mangan, grün=Sauerstoff, schwarzer Pfeil=Emittor). Die Umgebung führt zu deutlichen Deformationen der Peakform im Vergleich zu den einfachen Ketten a und f.

relative Intensität des Peaks zu, und seine Breite, die über den Abstand Minimum-Peak-Minimum definiert wird, nimmt ab ( $d$  und  $h$ ). Dieser Effekt wird als Vorwärts-Fokussierung bezeichnet [34]. Die Gitterkonstante selbst übt keinen nennenswerten Einfluß auf das qualitative Verhalten aus. Bei der Anregung von Mn2p ändern sich die relativen Intensitäten, während bei den O1s-Spektren kaum Unterschiede zu beobachten sind. All dies entspricht dem klassischen Vorwärtsstreubild.

Neben der Abhängigkeit von der Kettenlänge wird das Beugungsbild auch von Streuern beeinflusst, die sich nicht in der Kette befinden. Abbildung 3.7 zeigt die Entwicklung des  $\langle 001 \rangle$ -Peaks in Abhängigkeit von der Umgebung. Während man bei den einfachen Ketten einen symmetrischen Peak mit einem Maximum in Richtung der Kettenachse bekommt, ändert sich seine Form in Abhängigkeit von der Gitterkonstante und von der Umgebung. Mit der Gitterkonstante ändert sich die Länge der Streupfade und damit auch die Phase (in etwa  $\propto ikr$ ), mit der sich die Wellen aus zwei unterschiedlichen Streupfaden überlagern. Im Vergleich zum vorhergehenden Abschnitt wird hier eine größere Umgebung betrachtet, so daß mehr Streupfade beitragen. Bei der Anregung von Mn2p (a-e) verliert der Peak seine

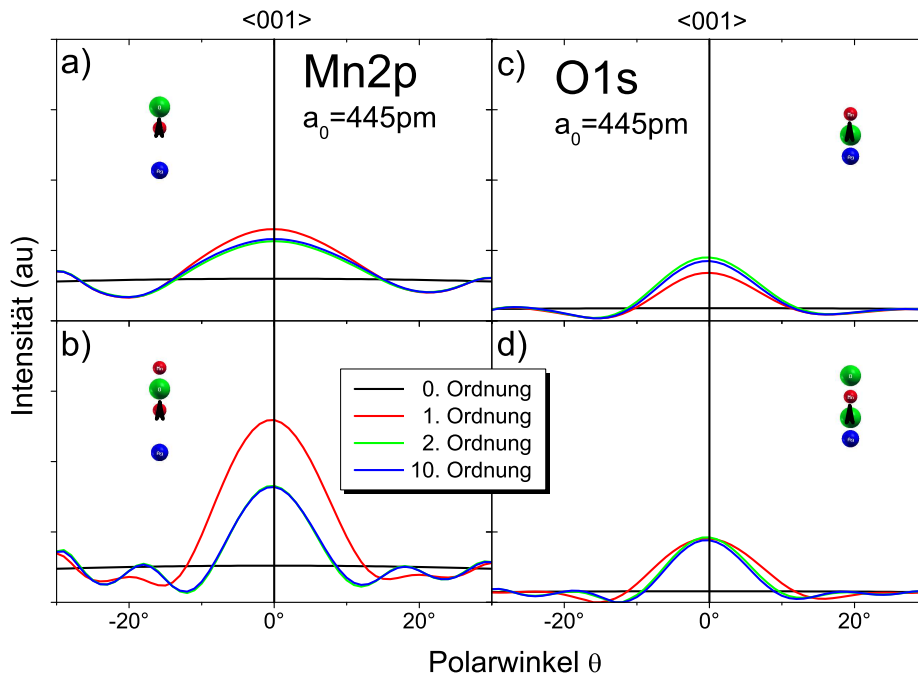


Abbildung 3.8: Konvergenz der Spektren in Abhängigkeit von der Streuordnung. Der Emitter ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Konvergenz tritt in diesen Systemen erst ab der zweiten Streuordnung auf.

Symmetrie, obwohl der Cluster symmetrisch zum Emitter ist. Sein Maximum und sein Schwerpunkt verschieben sich leicht. Dies ist auf die Symmetriebrechung durch das einfallende Photon zurückzuführen. Bei der Anregung von O1s (f-k) bildet sich eine Doppelstruktur heraus. Die Form einer Struktur, bei ein Peak in zwei gleichwertige Subpeaks aufspaltet, wird als Vulkankegelform bezeichnet [41, 42, 43]. Eine Vulkankegelform entsteht, wenn sich die "Streuwellen der Kette" destruktiv mit Streuwellen aus anderen Streupfaden überlagert. Die hier vorzufindende Vulkankegelform hat zudem noch die Eigenschaft, daß sich ihr Schwerpunkt in Abhängigkeit von der Gitterkonstante zu kleineren oder zu größeren Winkeln verschiebt (i und k). Auf keinen Fall kann von der Position des Maximums auf die Lage der Kette geschlossen werden.

In einigen Fällen wird die Berechnung des Spektrums bereits nach der ersten Streuordnung abgebrochen. So verwenden Atrei et al. in ihrer Arbeit ein Einfach-Streu-Cluster-Modell (SSC) [44]. Diese Näherung erweist sich bereits bei kleinen Testsystemen als relativ grob. In Abbildung 3.8 wird die Konvergenz von Polarscans an kleinen Ketten in Abhängigkeit von der Streuordnung gezeigt. Selbst bei kleinen Systemen mit drei bis vier Atomen tritt die Konvergenz erst mit höheren Streuordnungen ein. Bei der Anregung von Mn2p (a und b) erscheinen die Spektren in erster Streuordnung überhöht. Durch die Mehrfachstreuung kommt es zu einer Dämpfung. Ähnliche Effekte, wenn auch nicht so stark, beobachtet man auch bei der Anregung von O1s (c und d). Auch hier tritt die Konvergenz erst ab der zweiten Ordnung ein. Zudem nimmt die Linienbreite mit wachsender Streuordnung ab.

## 3.5 Simulationen an Übergangsmetalloxiden

Das Vorwärtsstreubild [34] wird häufig benutzt, um Spektren mit kinetischen Energien über 500eV zu beschreiben. Im Rahmen des Vorwärtsstreumodells wird jedem Peak eine Kette von Atomen zugeordnet, was in der Summe die Beschreibung der Gitterstruktur liefert. Im folgenden wird an verschiedenen TMO gezeigt, daß dieser einfache Ansatz bei TMO mit großen Fehlern behaftet ist. Typische Vertreter von binären Metalloxiden mit NaCl-Struktur sind CoO, MnO und NiO.

### 3.5.1 Variation der lokalen Umgebung

Im ersten Abschnitt soll der Einfluß der unterschiedlichen Streustärke der Metalle verglichen werden. Die kinetischen Energien werden hierbei auf denselben Wert gesetzt. Dies könnte man mit einem Experiment an einem Synchrotron verwirklichen. Abbildung 3.9 zeigt die Polarscans entlang der beiden Hauptkristallachsen

für die Metalloxide. Die kinetische Energie beträgt 500eV. Jedes Spektrum setzt sich aus vielen kleineren Peaks zusammen. Nach dem klassischen Vorwärtsstreubild würde man wegen der identischen Kristallsymmetrie die Peaks bei jedem TMO bei denselben Polarwinkeln erwarten. In den vorliegenden Spektren bilden sich sehr reichhaltige Interferenzstrukturen aus, was zu Verschiebungen in den Peaklagen führt. Die genaue Art und Weise der Überlagerung bestimmt die Feinstruktur und hängt u.a. von der Gitterkonstante, der kinetischen Energie der Photoelektronen und den Streuern (der Streuamplitude) selbst ab. Somit bieten gerade die Feinstrukturen einen guten Zugang zur exakten Geometrie.

Auch wenn sich die Spektren in den Details stark unterscheiden, findet man heraus, daß viele Feinstrukturen der Spektren bei allen Metalloxiden vorkommen. So besteht beispielsweise jedes TM2p(110)-Spektrum aus fünf Peaks, die um maximal  $2^\circ$  zueinander verschoben sind. Diese Peaks liegen bei  $0^\circ$ ,  $27.5^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $46^\circ$  und  $60^\circ$ . Diese Idee trifft auf alle Peaks zu, wenn man die Erweiterung auf Vulkankegelformen zuläßt, wie es beispielsweise bei den TM2p(100)-Spektren um  $20^\circ$  der Fall ist. Damit gibt zwar die Kristallsymmetrie die wesentliche Struktur der Spektren vor, aber eine einfache Zuordnung über das Vorwärtsstreumodell ist nicht mehr möglich.

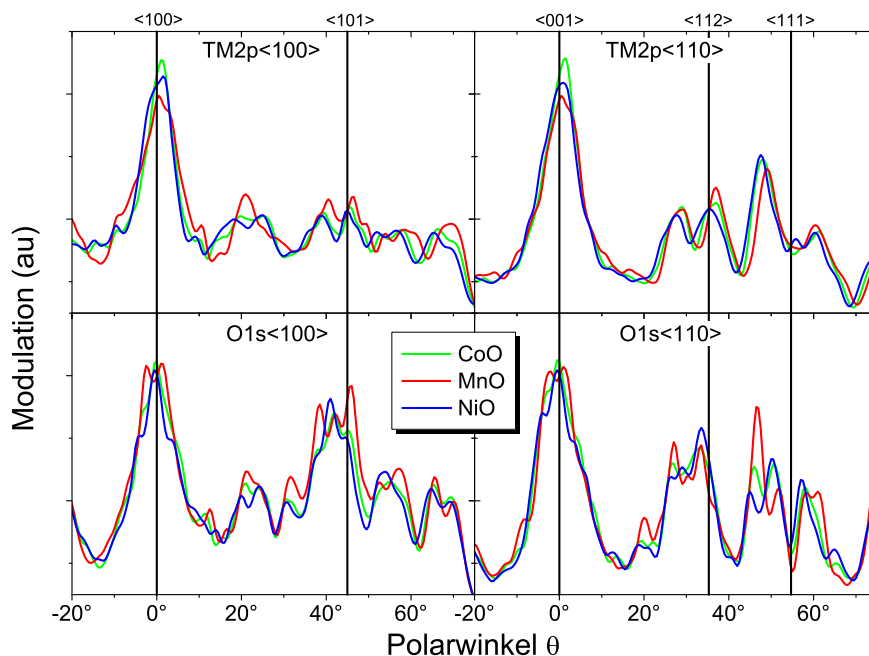


Abbildung 3.9: Vergleich der Spektren verschiedener Metalloxide bei  $E_{kin} = 500\text{eV}$ . Peaklagen, -formen und relative Intensitäten sind trotz der hohen kinetischen Energie vom jeweiligen System abhängig.

### 3.5.2 Variation der Anregungsenergie

Abbildung 3.10 zeigt Polarscans für die Anregung des Mn2p- bzw. des O1s-Niveaus im MnO-Einkristall. Die Peaklagen in den Spektren des MnO-Einkristalls verschieben sich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie um mehrere Grad. Besonders deutlich wird dies an der Entwicklung der O1s(101)-Peaks. Hier befindet sich das Maximum bei einer kinetischen Energie von 1000eV um  $46^\circ$ , während sich das Maximum bei 500eV bei  $40^\circ$  befindet.

Weiterhin werden starke Unterschiede in den Feinstrukturen an den Peaks ersichtlich. So entwickelt sich der Mn2p(001)-Peak von einer Gaußform bei 500eV über eine Vulkankegelform bei 700eV zu einem asymmetrischen Peak bei 1000eV. Vergleichbares, wenn auch mit einer anderen Abfolge, findet man bei O1s(001).

Die Zwischenstrukturen selbst werden noch stärker als die Hauptstrukturen von der

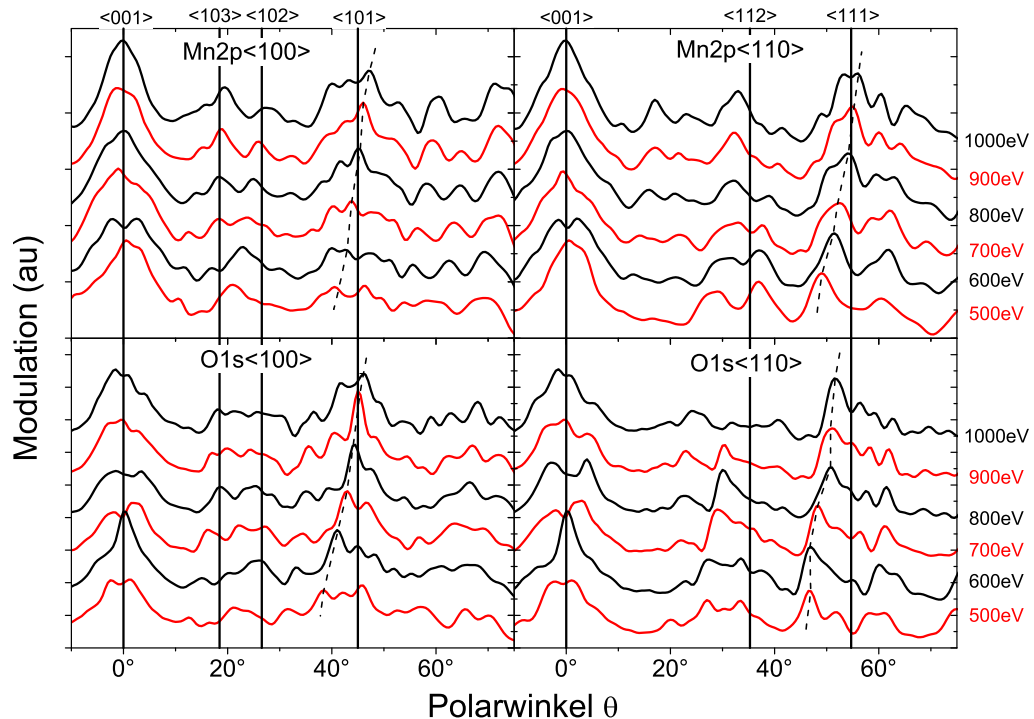


Abbildung 3.10: Entwicklung der MnO-Spektren in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen. Die gestrichelte Linie verdeutlicht die energieabhängige Verschiebung der Hauptstrukturen.

kinetischen Energie beeinflusst. Die Zwischenstruktur bei Mn2p liegt bei  $15^\circ - 35^\circ$  und somit im Bereich der Ketten entlang der  $\langle 102 \rangle$ - und der  $\langle 103 \rangle$ -Richtung. Bei einer kinetischen Energie von 1000eV sind die Peaks, die diesen beiden Ketten zuzuordnen sind, gut zu sehen. Diese beiden Peak überlagern bei 600eV zu einem einzigen Peak bei  $22^\circ$ , der mit keiner Kristallachse in Einklang steht. Bei einer Argumentation mit klassischen Vorwärtsstreubild würde man hier nach einer Kette entlang der  $22^\circ$  suchen. Die Interferenz kann somit Peaks komplett unterdrücken. Ein analoges Verhalten konnte auch bei den anderen Systemen CoO und NiO festgestellt werden (siehe Anhang A).

Folglich kann man im Rahmen des Vorwärtsstreubilds nicht die exakte Lage von Ketten bestimmen. Eine starke Beugungsstruktur liefert häufig einen Hinweis, daß sich entlang des zugehörigen Polarwinkels eine Kette im Kristall befindet. Mit den Ergebnissen der Simulation muß man jeder Interpretation, die allein auf das Vorwärtsstreubild beruht, einen Fehler von  $\pm 3^\circ$  zuordnen. Damit erweist sich das reine Vorwärtsstreubild als zu ungenau, um zur Bestimmung einer tetragonalen Verzerrung herangezogen werden zu können, denn die Änderungen einer tetragonalen Verzerrung liegen in derselben Größenordnung. Genauere Aussagen können somit nur mit Simulationen getroffen werden.

Ein weitere Punkt ist, daß wegen der gezeigten starken Interferenzeffekte Spektren von NaCl-Strukturen immer als "Kollektivspektren" zu interpretieren sind. Es hat sich in vielen Fällen herausgestellt, daß mehrere Streuer wesentlich zu einer Struktur beitragen. Die Spektren hängen auch vom DWF ab, weil der DWF das Gewicht der einzelnen Streupfade beeinflusst.

### 3.6 R-Faktor

Bei der Strukturanalyse werden häufig R-Faktoren verwendet (R=reliability). R-Faktoren sind Abbildungen, die den Grad der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie angeben. Bei der R-Faktor-Analyse wird ein experimentelles Spektrum mit mehreren simulierten Spektren zu verschiedenen Strukturmodellen verglichen. Das berechnete Spektrum mit dem niedrigsten R-Faktor besitzt die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum und seine Struktur stellt die beste Annäherung an die real verwirklichte Struktur dar.

Für R-Faktoren gibt es verschiedene Definitionen. Eine Möglichkeit, die oft bei Analysen von LEED-Spektren verwendet wird, stellt der Pendry-R-Faktor dar [26]. Dieser R-Faktor mißt die Übereinstimmung der logarithmischen Ableitung von Experiment und Theorie, so daß er vor allem auf die Lage von Peaks empfindlich wird.

Er erweist sich allerdings bei der Analyse von XPD-Spektren als nicht geeignet, weil diese viel mehr Feinstrukturen wie beispielsweise Volcano-Shapes aufweisen. Im folgenden wird hier die Definition nach Saiki et. al verwendet [45]. Hier wird im wesentlichen die mittlere quadratische Abweichung berechnet.

Bevor man einen R-Faktor bestimmen kann, muß das theoretische Spektrum auf das experimentelle abgebildet werden. Zunächst wird sowohl vom Experiment als auch von der Theorie die Modulation bestimmt. Die Modulation  $M = \frac{I}{I_0}$  beschreibt die Division der Intensität durch eine Normkurve  $I_0$ . Die experimentelle und die theoretische Modulation besitzen üblicherweise unterschiedliche Mittelwerte, und die Stärke der Oszillationen unterscheidet sich. Im folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, wie man die Modulationskurven so umnormieren kann, daß ein direkter Vergleich möglich ist.

Zunächst wird die experimentelle Intenstität  $I_{exp}$  normiert, indem sie durch die Transmissionsfunktion (Gerätefunktion)  $T$  normiert wird:

$$I_{exp}^* = \frac{I_{exp}}{T}. \quad (3.2)$$

Damit werden systematische Winkelabhängigkeiten in der Apparatur beseitigt. Die Transmissionsfunktion kann beispielsweise durch Messungen an einer polykristallinen Probe bestimmt werden. Eine Diskussion über die Winkelabhängigkeit des Detektors und Korrekturvorschläge findet man in [46]. Für die Normkurve  $I_{0,exp}$  verwendet man eine glatte Kurve, die entweder aus einer analytischen Funktion oder einem Ausgleichsspline besteht.  $I_{0,exp}$  besitzt im Regelfall ein Maximum bei senkrechter Emission und fällt mit steigendem Polarwinkel ab. Damit lautet die experimentelle Modulation:

$$M_{exp}^0 = \frac{I_{exp}^*}{I_{0,exp}}. \quad (3.3)$$

Bei dünnen Filmen hängt das im Analysator betrachtete Volumen sehr stark vom Emissionswinkel ab, so daß man diesen Dünnschichteffekt korrigieren muß. Hier wird zusätzlich eine gerade Funktion  $g(\theta) = a + b\theta^2$  an  $M_{exp}^0$  angefitet, durch die dann geteilt wird. Damit erhält man für die experimentelle Modulation:

$$M_{exp} = \frac{M_{exp}^0}{a + b\theta^2}. \quad (3.4)$$

Andere gerade Ansatzfunktionen wie  $g(\theta) = a + b \cos^{-1} \theta$ , vorgeschlagen in [47], liefern vergleichbare Resultate.

Nun wird die aus dem theoretischen Modell erhaltene Modulation  $M_{theo}$  auf die experimentelle Modulation abgebildet. Der R-Faktor wird dabei auf dem Intervall  $[\theta_{min}; \theta_{max}]$  bestimmt. Um die theoretische Modulation zu berechnen, wird die berechnete Intensität  $I_{theo}$  durch eine Normkurve  $I_{0,theo}$  dividiert:

$$M_{theo} = \frac{I_{theo}}{I_{0,theo}} \quad (3.5)$$

Für  $I_{0,theo}$  wird im Regelfall die Intensität der direkten Welle (2.22) verwendet. Beide Spektren sollen um denselben Mittelwert oszillieren. Dazu wird bei beiden Modulationskurven der Mittelwert bestimmt:

$$\overline{M_{exp}} = \frac{1}{\theta_{max} - \theta_{min}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta M_{exp} \quad (3.6)$$

$$\overline{M_{theo}} = \frac{1}{\theta_{max} - \theta_{min}} \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta M_{theo} . \quad (3.7)$$

Diese beiden Mittelwerte definieren später die Verschiebung des theoretischen Spektrums. Die Oszillationen in beiden Spektren sollen dieselbe Größenordnung besitzen. Hierfür wird ein Skalierungsfaktor benötigt. Ein Maß für die Stärke der Oszillationen ist die Fläche, die ein Spektrum mit seinem Mittelwert einschließt:

$$A_{exp} = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M_{exp} - \overline{M_{exp}}| \quad (3.8)$$

$$A_{theo} = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M_{theo} - \overline{M_{theo}}| . \quad (3.9)$$

Mit diese beiden Flächen wird das theoretische Spektrum skaliert. Die eingangs genannten Bedingungen lassen sich mit folgender Transformation des theoretischen Spektrums erfüllen:

$$M_{theo}^\dagger = \frac{A_{exp}}{A_{theo}} (M_{theo} - \overline{M_{theo}}) + \overline{M_{exp}} . \quad (3.10)$$

Nun oszillieren  $M_{theo}^\dagger$  und  $M_{exp}$  um denselben Mittelwert in vergleichbarer Stärke.



Mit den so normierten Spektren kann man nun die R-Faktoren nach Saiki berechnen:

$$R_1 = \frac{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M_{exp} - M_{theo}^\dagger|}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M_{exp}|} \quad (3.11)$$

$$R_2 = \frac{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta [M_{exp} - M_{theo}^\dagger]^2}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta [M_{exp}]^2} \quad (3.12)$$

$$R_3 = \frac{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M'_{exp} - M'_{theo}|}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta |M'_{exp}| d} \quad (3.13)$$

$$R_4 = \frac{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta [M'_{exp} - M'_{theo}]^2}{\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} d\theta [M'_{exp}]^2} . \quad (3.14)$$

$R_1$  gibt die mittlere Abweichung zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum an,  $R_2$  die mittlere quadratische Abweichung  $R_3$  und  $R_4$  die entsprechenden Größen für die erste Ableitung. Im folgenden wird nur  $R_2$  verwendet.

In der Praxis treten bei der Wahl der Normkurve  $I_0$  verschiedene Probleme auf.  $I_0$  wird im Experiment und in der Theorie unterschiedlich definiert. Die Intensität der direkten Welle ist im Experiment nicht zugänglich. Umgekehrt können im Experiment unterschiedliche Störungen auftreten. So erweist sich der Ansatz für  $I_{0,exp}$  als nicht trivial. Zudem kann ein noch vorhandener Restuntergrund die Modulation verfälschen. Auch gibt es für das theoretische  $I_0$  weitere Möglichkeiten. So kann beispielsweise ein Fit auf die Intensität ähnlich wie im Experiment verwendet werden.

Insgesamt existieren verschiedene Möglichkeiten, wie man jetzt genau  $I_0$  festlegt. Je nach Wahl von  $I_0$  unterscheiden sich auch die Modulationen geringfügig.



## Kapitel 4

# Epitaktisches Wachstum von MnO-Filmen

In diesem Kapitel wird das Wachstum von MnO auf einem Ag(001)-Substrat näher untersucht. Um die Struktur des MnO-Films beschreiben zu können, werden die gemessenen Spektren mit Simulationen für verschiedene Modelle verglichen und eine R-Faktor-Analyse durchgeführt. Experimentelle Details findet man in [48, 49].

### 4.1 Geometrie und Parameterwahl

In der hier verwendeten Geometrie (Abb. 4.1) liegen die Probennormale, der Einfallswinkel der Photonen und das auslaufende Photoelektron in einer Ebene. Der Winkel zwischen den Photonen und dem auslaufenden Photoelektron beträgt konstant  $54^\circ$ . Dieser Winkel wird als "magischer" Winkel bezeichnet, weil hier die Übergangsmatrixelemente der Photoionisation nicht vom Einfallswinkel des Lichts abhängen [40, 50, 51]. Es wurden für verschiedene Proben Polarscans aufgenommen. Der Winkel zwischen der Probennormalen und dem auslaufenden Elektron wird als Polarwinkel  $\theta$  bezeichnet. An allen Proben wurden Polarscans entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung durchgeführt. Zusätzlich sind bei manchen Proben noch Daten über die andere Hauptsymmetrieachse, entlang dem  $\langle 110 \rangle$ -Azimut, verfügbar. Die Anregung erfolgt mit Al- $K_\alpha$ -Strahlung ( $1486.7\text{eV}$ ). Wegen der Energieerhaltung bei der Photoemission ergeben sich daraus für die Anregung von Mn2p eine kinetische Energie von  $\hbar\omega - E_B^{MT} = 857\text{eV}$  und für O1s  $972\text{eV}$ . Die kinetischen Energien werden bezüglich des Muffin-Tin-Flurs in der Theorie festgelegt. Die experimentellen Größen können gemäß Gleichung (3.1) davon abweichen.

Die Wahl der Modellparameter erfolgt im wesentlichen nach den bereits vorgestellten Kriterien. Tabelle 4.1 zeigt die Wahl der wichtigsten Parameter. Ab der

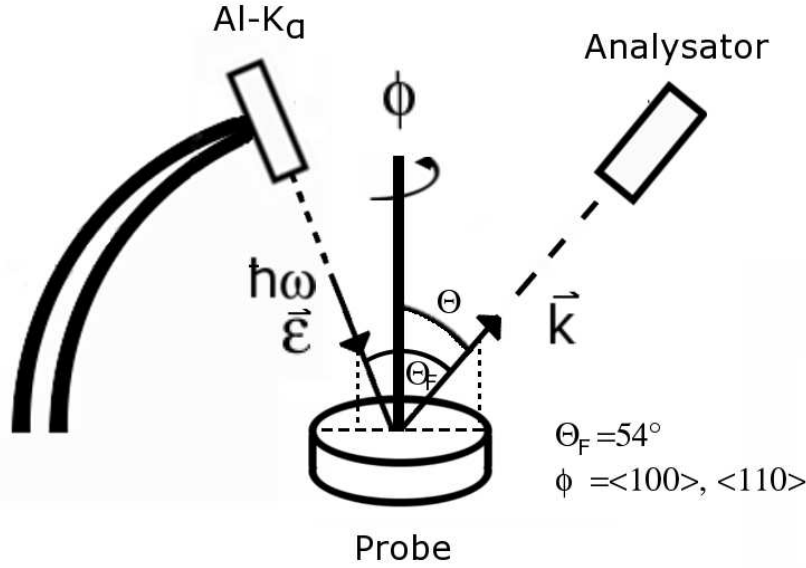


Abbildung 4.1: Geometrie des Experiments von Frank Müller.

fünften Streuordnung tritt die Konvergenz ein. In diesem Kapitel wird immer die 7. Ordnung gezeigt, wenn es nicht anders vermerkt ist. Mit der Debyetemperatur  $\theta_D = 525.7K$  bzw.  $\theta_D = 533K$  des MnO-Einkristalls, die aus zwei unterschiedlichen Messungen in [52] stammen, und der reduzierten Masse  $\frac{1}{m_a} = \frac{1}{m_{Mn}} + \frac{1}{m_O}$  erhält man bei Raumtemperatur über Gleichung (2.75) eine mittlere quadratische Auslenkung von  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle = 0.045a_0^2$ . In vielen Fällen ist die Debyetemperatur von dünnen Filmen deutlich geringer als die des entsprechenden Einkristalls (Fe/Ni001: [53]), so daß eine höhere mittlere quadratische Auslenkung wahrscheinlich ist. Die Wahl von  $0.05a_0^2$  für den DWF berücksichtigt diesen Dünnschichteffekt. Zudem zeigten Rechnungen für MnO-Einkristall, daß sich die Modulationskurven für Debye-Waller-Faktoren im Bereich von 0.04 bis 0.06 nur geringfügig unterscheiden (relative Unterschiede im Bereich  $\approx 5\%$  bei nahezu identischen Strukturen, vgl. Abb. 3.5).

Parameter	Wert
Ordnung	7
lmax	15
Clustergröße	300-600 Atome
DWF	$0.05a_0^2$

Tabelle 4.1: Die wichtigsten Parameter für die 7 Monolagen

## 4.2 Auswertung der LEED-Daten/Oberflächenstruktur

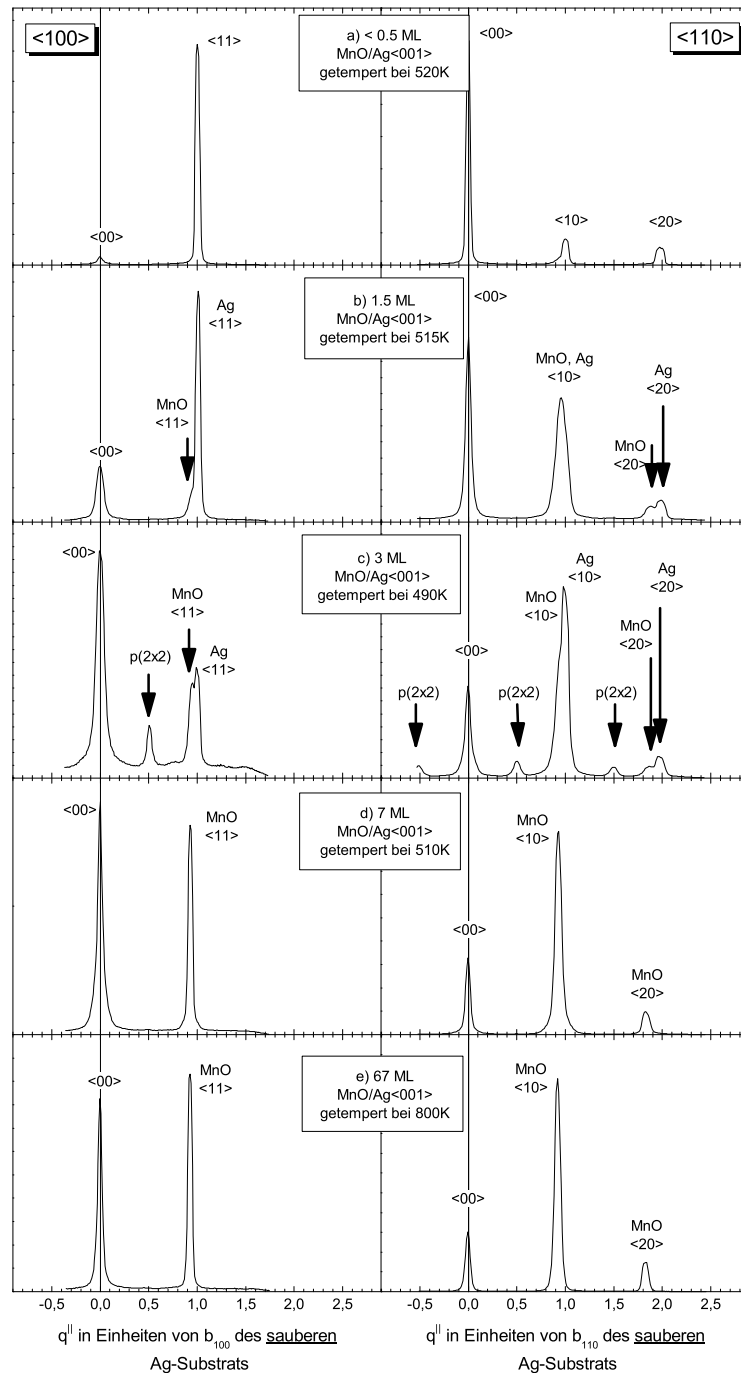


Abbildung 4.2: Entwicklung von LEED-Spektren mit wachsender Schichtdicke gemessen von Frank Müller. In allen Systemen findet man eine quadratische Oberflächeneinheitszelle, die für ein fcc-Gitter typisch ist. Nur bei 3ML findet man eine  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur und einen vergleichsweise starken Untergrund (aus [54]).

Um die Oberflächenstruktur näher bestimmen zu können, wurden im Experiment LEED-Profile für verschiedene Filmdicken erstellt. Die Filmdicken reichen von 0.5 ML bis 67 ML. Die Messungen wurden entlang den beiden Hauptkristallachsen, der  $\langle 100 \rangle$  und der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt die Entwicklung der Profile in Abhängigkeit von den Filmdicken. Bei geringer Bedeckung (0.5 ML) entspricht das Profil im wesentlichen dem eines Ag-Einkristalls. In keinem LEED-Spot konnten unterschiedliche Gitterkonstanten festgestellt werden. Sollte der Film mit einer Dicke von einer Lage aufwachsen, entspricht seine Gitterkonstante  $a_{\parallel}$  der Gitterkonstanten des Silber-Einkristalls. Im Falle einer Inselbildung müssen die Inseln so klein sein, daß sie durch LEED nicht aufgelöst werden können.

Bei steigender Bedeckung spalten die scharfen Ag-Peaks in zwei Subpeaks auf, von denen einer dem Substrat und der andere dem Film zugeordnet werden können. Die Gitterkonstante des Substrats wird durch den Film nicht beeinflußt, während die Gitterkonstante des MnO-Films deutlich vom Einkristall abweicht (siehe unten). Das Substrat bleibt bis zu einer Bedeckung von einschließlich 3 ML sichtbar. Bis auf diese Doppelstrukturen entsprechen alle Profile mit Ausnahme von 3 ML einer reinen fcc Oberfläche. Bei 3 ML findet man zusätzlich eine  $p(2 \times 2)$  Überstruktur, deren Gitterkonstante doppelt so groß ist wie die Gitterkonstante von reinem Silber. Diese Struktur könnte somit von Sauerstoff hervorgerufen werden, der am Silber absorbiert wird. Eine Spinellstruktur [55, 56] wäre ebenso denkbar, jedoch

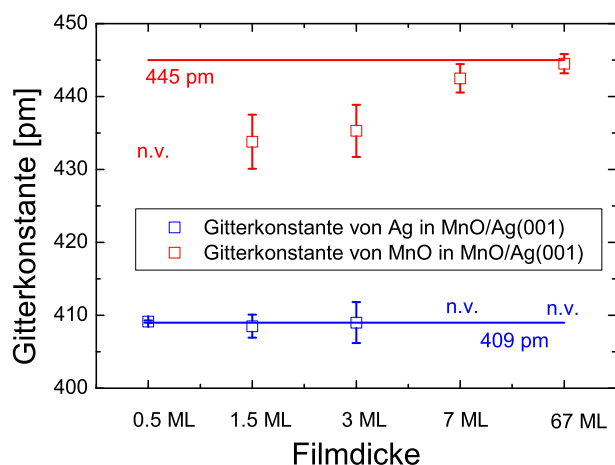


Abbildung 4.3: Entwicklung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Filmdicke. Jeder Punkt entspricht dem Fit mit einer Gaußkurve in Abb. 4.2. Die blaue Linie entspricht der Gitterkonstante des Ag-Einkristalls, die rote der des MnO-Einkristalls (aus [54]).

sprechen die Mn3s-Aufspaltung [48] und die guten Ergebnisse mit einem NaCl-ähnlichen Modell im Rahmen dieser Arbeit gegen diese Möglichkeit.

Um die reziproken Gittervektoren und damit die Gitterkonstante zu bestimmen, wurden die Peaks im Experiment mit Gaußkurven angefitet. Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Filmdicke. Die Gitterkonstante des Substrates ändert sich während des ganzen Wachstumsprozesses nicht, während sich die Gitterkonstante des Films mit steigender Dicke der des Einkristalls annähert. Auch bei sehr dünnen Filmen liegt die Gitterkonstante des Films nahe an der des MnO-Einkristalls. Bei einer Bedeckung von 7 ML weicht die Gitterkonstante nur noch leicht (ca. 1%), aber dennoch signifikant vom Einkristall ab. Wegen der Oberflächensensitivität von LEED kann nur die Gitterkonstante der obersten Lagen bestimmt werden. Insbesondere kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie sich die Gitterkonstante im Übergangsbereich Substrat/Film entwickelt.

### 4.3 Lokale Struktur

Im Gegensatz zu LEED, das große geordnete Schichten von 5x5 bis 10x10 Einheitszellen in der Ebene benötigt, kann man mit XPD die lokale Struktur der Emitterumgebung bestimmen. Insbesondere liefert XPD Informationen über tiefer liegende Schichten und senkrechte Abstände. Aufgrund der starken Fokussierung in Vorwärtsstreurichtung bei hohen kinetischen Energien erwartet man die stärksten Beugungseffekte entlang den kristallographischen Hauptachsen. Dies entspricht der gängigen Interpretation im Rahmen des Vorwärtsstreumodells.

Bei einer tetragonalen Verzerrung wird das System in senkrechter Richtung entweder gestaucht oder gedehnt, so daß sich die Lage der kristallographischen Achsen ändert, was zu Verschiebungen der Peaklagen führen sollte.

Bei NaCl-Strukturen hingegen kann man nicht ohne weiteres die tetragonale Verzerrung ablesen. Wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, hängt die genaue Peakform hier stark von Interferenzen bestimmt, so daß das Maximum ohne weiteres um  $2 - 3^\circ$  von der kristallographischen Richtung abweichen kann. In einem genaueren Vergleich der Spektren wird gezeigt, daß in den Zwischenstrukturen kein richtiger Zusammenhang zwischen den Atomketten und den Spektren mehr besteht.

Dies zeigt sich schon beim direkten Vergleich der Beugungsbilder der O1s-Anregung mit der Mn2p-Anregung. Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Polarscans entlang den beiden Hauptkristallachsen für beide Emitter. In MnO-Einkristall besitzen sowohl Sauerstoff als auch Mangan dieselbe (geometrische) Umgebung. Lediglich die Atomsorte ist genau komplementär. Wegen der starken Vorwärtsstreuung wären

mit einem simplen Vorwärtsstreuemodell Strukturen an denselben Positionen zu erwarten. Die relative Höhen dürften sich wegen der unterschiedlichen Streustärke unterscheiden. Diese Annahme erfüllt sich, wenn überhaupt, nur entlang der beiden Hauptachsen in  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 101 \rangle$  bzw.  $\langle 111 \rangle$ . In  $\langle 100 \rangle$ -Richtung befinden sich die beiden Hauptstreupeaks  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 101 \rangle$  an derselben Position. In den Zwischenstrukturen unterscheiden sich die Spektren jedoch erheblich. Bei Mn2p-Anregung findet man einen Peak mit einer steilen Flanke bei kleinen Winkeln und einer flachen bei großen Winkeln. Im Gegensatz dazu zeigt das Sauerstoffspektrum eine Doppelstruktur, die eher an ein Plateau erinnert. In beiden Fällen stimmt die Lage

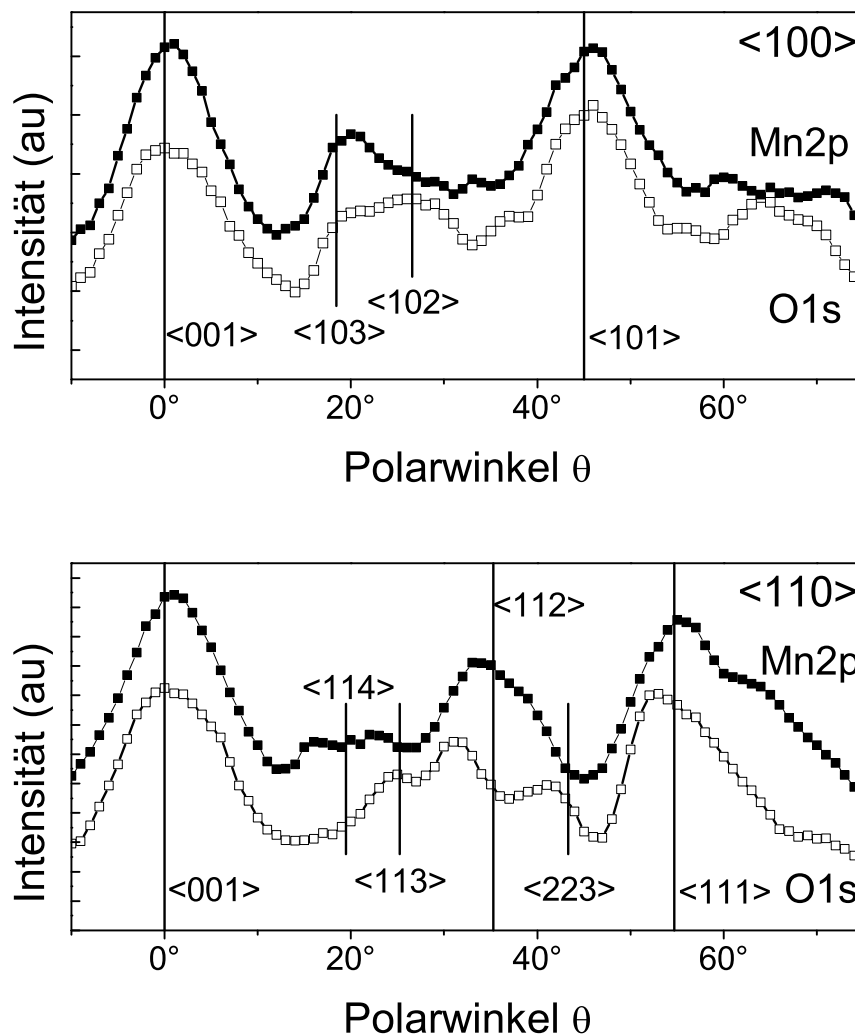


Abbildung 4.4: Vergleich von äquivalenten Azimutalrichtungen der Mn2p- und O1s-Anregung im Experiment. Trotz der bis auf die "inverse" Atomsorte identischen Umgebung sind klare Unterschiede erkennbar (aus [54]).



des Maximums nicht exakt mit der Richtung überein, die aus den Überlegungen zur Vorwärtsstreuung erhalten wird. Die Lage des Maximums bei  $\langle 001 \rangle$  befindet sich nicht exakt bei  $0^\circ$ . Diese Verschiebung wird von der Symmetriebrechung des Photoelektrons erzeugt und ist ebenso in den berechneten Spektren zu finden. Die Unterschiede fallen beim anderen Azimut noch stärker aus. Schon die  $\langle 110 \rangle$ -Peaks unterscheiden sich wesentlich. Beim Sauerstoff befindet sich das Maximum um  $3-4^\circ$  zu kleineren Winkeln verschoben. Zudem besitzt der Peak bei der Mn2p-Anregung an der rechten Schulter ein starkes Plateau. Im Zwischenbereich selbst sind keine Gemeinsamkeiten mehr feststellbar. Bei Mn2p bildet sich noch ein scharfer Peak heraus, der in etwa mit der  $\langle 112 \rangle$ -Richtung übereinstimmt. Zusätzlich befindet sich noch zwischen  $10^\circ$  und  $25^\circ$  eine Struktur, die anscheinend durch viele Interferenzen dominiert wird. Beim Sauerstoff fehlt letztere Struktur vollständig. Der  $\langle 112 \rangle$ -Peak wird Teil einer außergewöhnlichen Struktur, die aus drei Maxima besteht und an eine Krone erinnert. Insgesamt gesehen unterscheiden sich die beiden Spektren viel stärker als man mit einer Betrachtung aus dem Vorwärtsstreumodell mit Peakverschiebungen erwarten könnte. Nahezu alle Unterschiede zwischen Vorwärtsstreumodell und den gezeigten Spektren konnten in Testrechnungen ähnlich wie in Abschnitt 3.4 mit starken Interferenzeffekten erklärt werden.

## 4.4 Abhängigkeit von der Schichtdicke

### 4.4.1 Theorie

Im Gegensatz zum Experiment ist die Filmdicke in den Rechnungen exakt vorgegeben. Das berechnete Spektrum hängt deutlich von der Schichtdicke ab. Abbildung 4.5 zeigt die Entwicklung der Spektren in Abhängigkeit von der Filmdicke. In allen Systemen erzeugt ein Film mit einer Dicke von einer ML kein geordnetes Beugungsbild, weil es keine Stapelfolgen in Vorwärtsstreurichtung gibt. Nur bei höheren Winkeln sind leichte Modulationen aufgrund von Interferenzeffekten zu beobachten. Bei den betrachteten kinetischen Energien trägt die Rückwärtsstreuung am Substrat kaum bei. Erst bei einer Dicke von zwei ML findet man in allen Spektren ein kontrastreiches Beugungsbild. Zudem wird der zentrale Vorwärtsstreupeak um  $0^\circ$  mit steigender Schichtdicke in allen Spektren immer schmaler. Dies entspricht einer Fokussierung entlang einer immer länger werdenden Kette. Die Peakform selbst ist asymmetrisch mit Interferenzeffekten, die bei Mangan an einen Vulkankegel erinnern. Die Beiträge der einzelnen Schichten selbst nehmen viel schneller ab, als man mit einer Dämpfung nur über die mittlere freie Weglänge erwarten kann.

Die mittlere freie Weglänge entspricht hier einer Filmdicke von 7 Lagen, so daß auch die tieferen Schichten nahezu ungedämpft beitragen sollten (vgl. [37]). Die schnelle Abnahme wird durch die Mehrfachstreuung und der nicht konstruktiven Überlagerung verschiedener Streupfade verursacht. Das Beugungsbild von O1s in der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung zeigt darüber hinaus noch eine starke Struktur um  $\theta = 20^\circ$ , deren erste wesentlichen Beiträge aus der vierten Schicht stammen. Im Rahmen des Vorwärtsstreumodells ist allerdings bereits ab der dritten Schicht eine scharfe Struktur zu erwarten, denn der  $\langle 102 \rangle$ -Peak liegt bei  $26.6^\circ$ . Die Streuung erfolgt hier jedoch an einem Sauerstoffatom, das im Vergleich zu Mangan ein schwacher Streuer ist, so daß nur leichte Modulationen erkennbar sind. Die scharfen Strukturen entstehen erst bei der Streuung eines Emitters aus der vierten Schicht an der ersten Schicht. Entlang der  $\langle 101 \rangle$ -Achse klingen die Beiträge wegen der Defokussierung sehr schnell ab: Der Beitrag aus der sechsten Schicht ist hier bereits vernachlässigbar.

In der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung findet man diese starke Defokussierung nicht vor. Der  $\langle 112 \rangle$ -Peak taucht ab drei Schichten auf. Allerdings findet man ein signifikantes Minimum aus der zweiten Schicht bei  $33^\circ$ . Dieses Minimum ist ein Interferenzeffekt

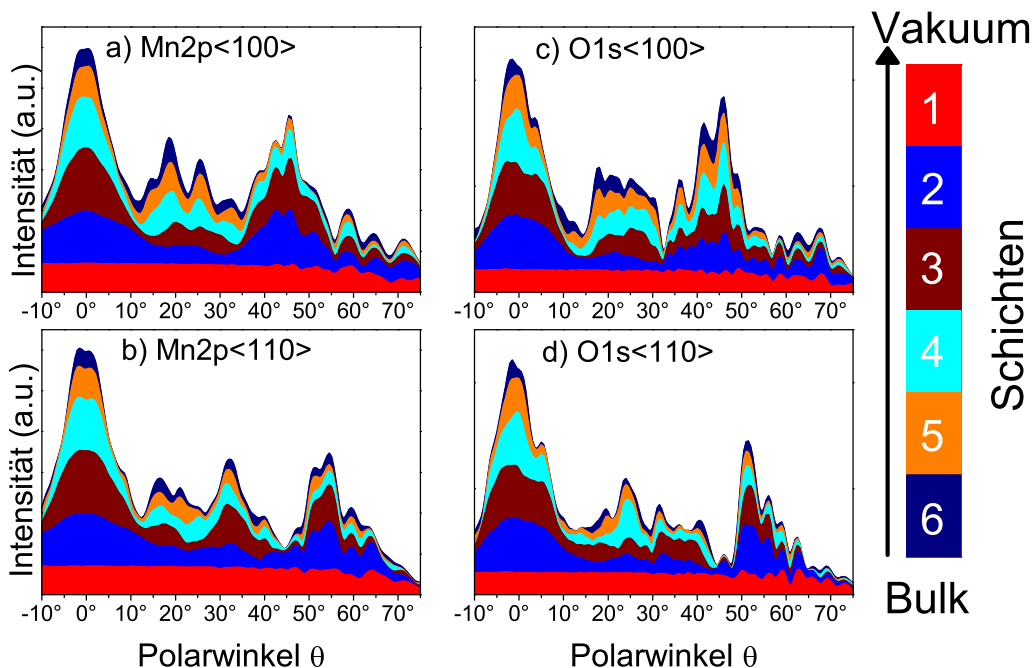


Abbildung 4.5: Beiträge der einzelnen Schichten zur Gesamtintensität bei einem MnO-Einkristall. Da die Spektren nicht über den Öffnungswinkel gemittelt sind, zeigen sie viele Feinstrukturen, die man im Experiment nicht beobachtet.

vieler Streuer. Es konnte kein Atom identifiziert werden, welches für sich allein genommen dieses Minimum verursacht. Die Struktur um  $20^\circ$  bildet sich erst ab 5ML heraus.

Bei der Entwicklung der Peaks bei O1s in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung lassen sich keine besonderen Merkmale erkennen. Die Zwischenstruktur taucht bereits nach drei Schichten auf, weil hier die Streuung im Gegensatz zu Mn2p an einem Manganatom erfolgt. In der anderen Azimutrichtung unterscheiden sich die Zwischenstrukturen vollständig. Während man bei Mn2p -Anregung noch einzelne Vorwärtsstreurichtungen bestimmen kann, verschmelzen diese zu einer umfangreichen Struktur zwischen  $20^\circ$  und  $45^\circ$ . Eine Hauptkristallachse läßt sich überhaupt nicht mehr erkennen. Auffällig ist nur der große Beitrag aus der vierten Schicht zum Subpeak bei  $25^\circ$ .

Es existieren drei Punkte in den Spektren, wo sämtliche Beiträge aus den obersten 2-3 Schichten kommen: Mn2p in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung bei  $45^\circ$ , O1s ebenfalls in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung bei  $32^\circ$  und O1s  $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei  $45^\circ$ . Diese Punkte könnten verwendet werden, um bei relativ steilem Austrittswinkel oberflächensensitive XPS-Daten zu bekommen. Bisher wurden oberflächensensitive Daten immer bei hohen Austrittswinkeln und den damit verbundenen niedrigen Intensitäten vermessen. Hier könnte man bei vergleichsweise hohen Intensitäten entsprechende Messungen durchführen und diese den Daten aus tieferen Schichten, beispielsweise bei senkrechter Emission, vergleichen.

#### 4.4.2 Experiment

Das Wachstum der Schichten erfolgte durch Aufdampfen von Mn mit nachfolgender Oxidation in einer Sauerstoffumgebung. Um eine bessere Ordnung zu erhalten, wurden die Proben bei  $\approx 500K$  getempert. Details zum Experiment findet man in [48, 49, 54].

Es werden Filme mit den Dicken von 0.5ML, 1.5ML, 3ML und 7ML betrachtet. Diese Dickenangaben entsprechen einer nominellen Schichtdicke, d.h. es wird angegeben, wie dick der Film bei einer gleichmäßigen Bedeckung des Substrats ist. Die Kalibrierung erfolgte mit Reflektometrie an einem "dicken" Film mit 67ML [48]. Abweichende Filmdicken könnten durch die Bildung einer Ag/Mg-Legierung [57] oder durch den Wachstumsmechanismus [58] entstehen. Beim Wachstum von NiO auf Ag(001) konnte zudem eine kritische Dicke beobachtet werden. Die Filme wachsen zunächst verspannt auf. Ab einer gewissen Filmdicke im Bereich von 1-5ML kommt es dann zu Umordnungsprozessen, bei denen die Verspannungen abgebaut werden [59]. Für das System ZnO auf einem  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat konnte gezeigt werden, daß sich Kristalldefekte vermehrt an der Grenzfläche auftreten [60]. Bei dem

System Co auf NiO(001) wurde eine gemischte Lage CoNiO in der Grenzschicht beobachtet [61].

Bei allen Systemen sind Polarscans entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Achse verfügbar. Die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung wurde nur bei 7ML vermessen. Bereits bei einer Bedeckung unter einer Monolage tritt ein Peak in  $\langle 101 \rangle$ -Richtung auf (s. Abb. 4.6), der erst ab zwei Monolagen beobachtet werden kann. Das MnO verteilt sich somit nicht gleichmäßig auf das Substrat, sondern es bilden sich Inseln mit einer Höhe von mindestens 2ML. Da das aufgebrauchte Material nicht ausreicht, um das komplette Substrat mit einer Dicke von mindestens 2ML zu bedecken, liegen noch Bereiche des Ag-Substrats frei an der Oberfläche. Ein weiterer Hinweis auf frei an der Oberfläche

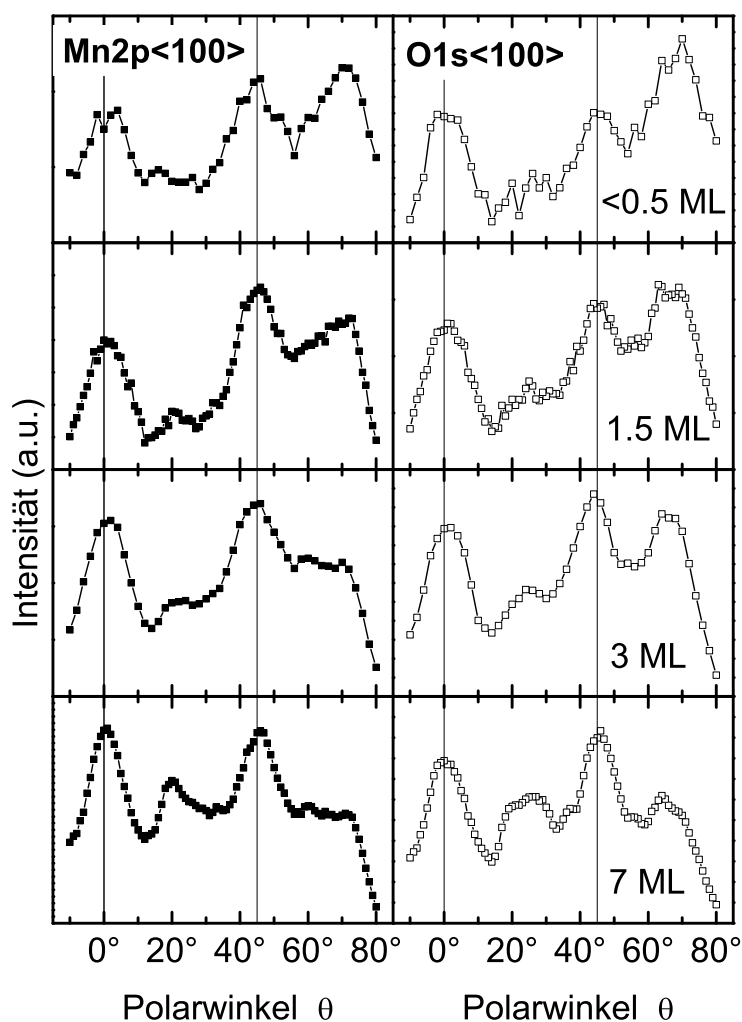


Abbildung 4.6: Entwicklung der experimentellen XPD-Spektren mit wachsender Schichtdicke.

liegendes Silber ist sein starkes Signal im LEED. Im Experiment steigt bei Filmdicken bis einschließlich 3ML die Intensität bei großen Winkeln an. Dieser Anstieg wird durch die Zunahme des im Analysator vermessenen Volumens verursacht und als Dünnschichteffekt bezeichnet [47]. Er wird später bei der Auswertung der Daten korrigiert. Die Beugungsbilder bei Dicken bis zu 3ML unterscheiden sich qualitativ wenig. Sowohl die Peakform als auch die Lage bleibt im wesentlichen erhalten. Lediglich die Zwischenstruktur um die  $20^\circ$  wird schärfer und das Signal-Rausch-Verhältnis bessert sich. Diese Zwischenstruktur nimmt bei 7ML noch an Bedeutung zu und ist nun klar ausgeprägt. Aufgrund der Lage der Hauptstrukturen bei  $0^\circ$  und  $45^\circ$  und der Lage der Peaks in LEED ist eine NaCl-Struktur nahegelegt.

## 4.5 Strukturanalyse bei verschiedenen Filmdicken

In den folgenden Abschnitten werden nun verschiedene Möglichkeiten der Strukturanalyse vorgestellt. Zunächst wird der Film mit 7ML näher untersucht. Hier wird die Gitterkonstante der Oberflächeneinheit zelle  $a_{\parallel}$  variiert und  $a_{\perp}$  über die Volumenerhaltung festgelegt. Bei den dünneren Filmen (3ML, 1.5ML und 0.5ML) wird die Gitterkonstante  $a_{\parallel}$  über eine andere Methode (LEED) vorgegeben und der Grad der Verzerrung bestimmt.

### 4.5.1 7ML

Zunächst wird der dickste Film mit einer Dicke von 7ML untersucht. Aus den LEED-Daten folgt, daß die Einheitszelle an der Oberfläche quadratisch ist. Kombiniert man dies mit der Lage der Hauptstrukturen in  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, so hat der Film im wesentlichen die NaCl-Struktur eines MnO-Einkristalls angenommen. Lediglich die Gitterkonstante weicht mit  $a_0 = 442.5\text{pm}$  leicht von der des reinen MnO-Einkristalls von  $a_0 = 445\text{pm}$  ab. Es existieren keine Überstrukturen. Deshalb bietet sich das Modell eines leicht verzerrten Einkristalls an. Unter der Annahme der Volumenerhaltung bei einer Verzerrung,  $V_{bulk}(MnO) = a_{\parallel}^2 a_{\perp}$ , wird ein direkter Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante in der Ebene  $a_{\parallel}$  und dem Abstand der Lagen  $a_{\perp}$  hergestellt. Eine Verzerrung, bei der sich die Gitterkonstanten in der Ebene von der senkrechten Gitterkonstanten unterscheidet, wird als tetragonale Verzerrung bezeichnet. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß ein System mit 3ML so relaxiert, daß das Volumen der Einheitszelle erhalten bleibt. Da es keinen Grund gibt, dies bei einem dickeren Film nicht anzunehmen, wird der Lagenabstand durch die Volumenerhaltung festgelegt.

Weiterhin soll festgestellt werden, wieviele geordnete Lagen der Film besitzt. Der verschwindende Untergrund der LEED-Bilder zeigt nur, daß die obersten 2-3 Schich-

ten wohlgeordnet sind. Über das Verhalten der tieferen Schichten kann keine Aussagen getroffen werden. Zudem führt der Unterschied von knapp 10% in den Gitterkonstanten des Substrats  $a_0(\text{Ag}) = 409\text{pm}$  und des MnO-Einkristalls zu Spannungen in der Grenzfläche, so daß das System dort in irgendeiner Form relaxieren wird.

Um die genaue Struktur zu bestimmen, werden die Spektren aus verschiedenen Modellen mit einer Gitterkonstante  $425\text{pm} \leq a_{\parallel} \leq 445\text{pm}$  mit den experimentellen Daten verglichen. Es wird ein System mit 6ML verwendet. Die Beugungsbilder der dünneren Filme ergeben sich dann, indem man nur über die entsprechenden Emitter summiert. Die Summe der beiden obersten Emitter entspricht einem System mit 2ML, die Summe der obersten drei Emitter 3ML, usw. Da ein System mit 7ML zu aufwendig zu berechnen war, werden die Systeme mit 7ML oder 8ML extrapoliert, indem der tiefste Emitter aus der 6. Schicht mit 2 (bei 7ML) bzw. mit 3 (bei 8ML) gewichtet wird. Diese Vorgehensweise wird durch die hohe kinetische Energie ermöglicht, weil hier nur Streupfade mit kleinen Streuwinkeln nennenswerte Beiträge liefern. Insbesondere trägt die Rückwärtsstreuung an tieferen Schichten nicht zum Beugungsbild bei.

Abbildung 4.7 zeigt die generelle Entwicklung der Spektren bei tetragonaler Verzerrung. Mit steigender tetragonaler Verzerrung werden die Strukturen aller Spektren zu kleineren Winkeln verschoben. Dies deckt sich mit dem klassischen Vorwärtsstreumodell. Nicht im Einklang dazu befinden sich jedoch starke Veränderungen von Strukturen. Der O1s  $\langle 001 \rangle$ -Peak verändert sich von einem scharfen, gaußförmigen Peak zu einem Vulkankegel. Auch die Zwischenstruktur von O1s  $\langle 110 \rangle$  ändert sich sehr stark in ihren relativen Intensitäten. Mit zunehmender Verzerrung bildet sich die mittlere Struktur der Krone erst heraus. Im kristallinen MnO ist sie nur leicht angedeutet. Die relativen Intensitäten hängen auch vom Grad der Verzerrung ab.

Da allen Spektren das gleiche Strukturmodell zugrundeliegen muß, wird ein über alle Spektren gemittelter R-Faktor diskutiert (vgl. Abb. 4.8a). Alle R-Faktoren besitzen ein Minimum bei  $a_{\parallel} = 442.5\text{pm}$ . Das Minimum ist klar ausgeprägt und die Gitterkonstante unterscheidet sich deutlich vom Einkristall, so daß diese Abweichung als signifikant angesehen werden kann. Somit wird das Ergebnis aus den LEED-Daten mit einer anderen Methode bestätigt. Die beste Übereinstimmung wird bei einem System von 6ML oder 7ML erreicht. Dabei sind die Unterschiede zwischen 6ML und 7ML so gering, daß sie im Rahmen der Fehlerbalken nicht aufgelöst werden können. Aufgrund dieses Ergebnisses und der Tatsache, daß die Spektren für 7ML extrapoliert sind, wird in der folgenden Diskussion eine Filmstärke von 6ML angenommen. Abbildung 4.8b) zeigt die R-Faktoren für die einzelnen Spektren.

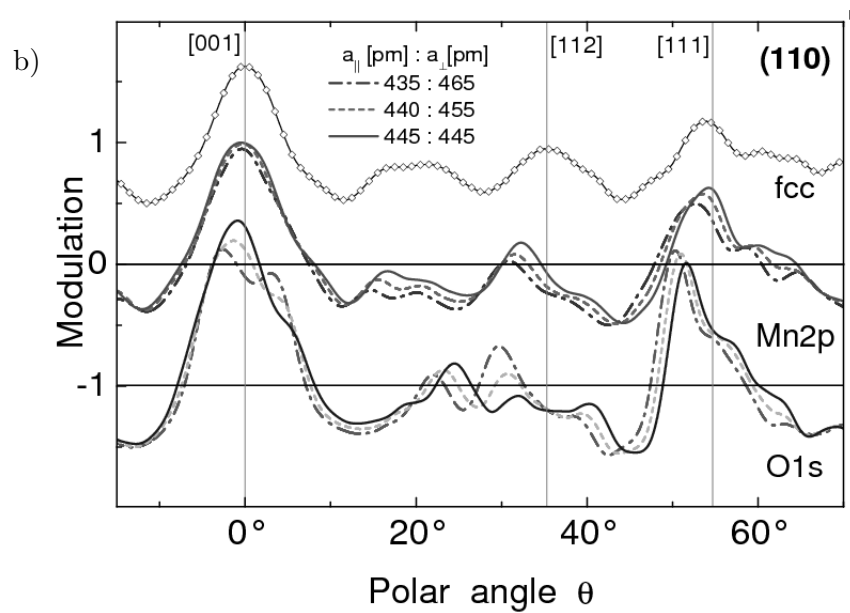
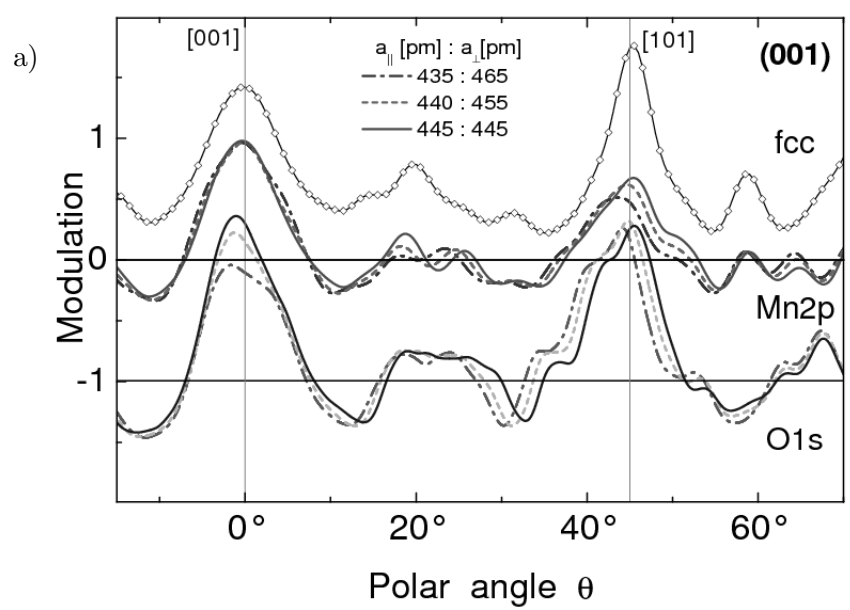


Abbildung 4.7: Entwicklung der Spektren mit zunehmender tetragonaler Verzerrung bei Volumenerhaltung. Der Vergleich mit einer "fcc"-Struktur zeigt den starken Einfluß der Interferenz deutlich (aus [54]).

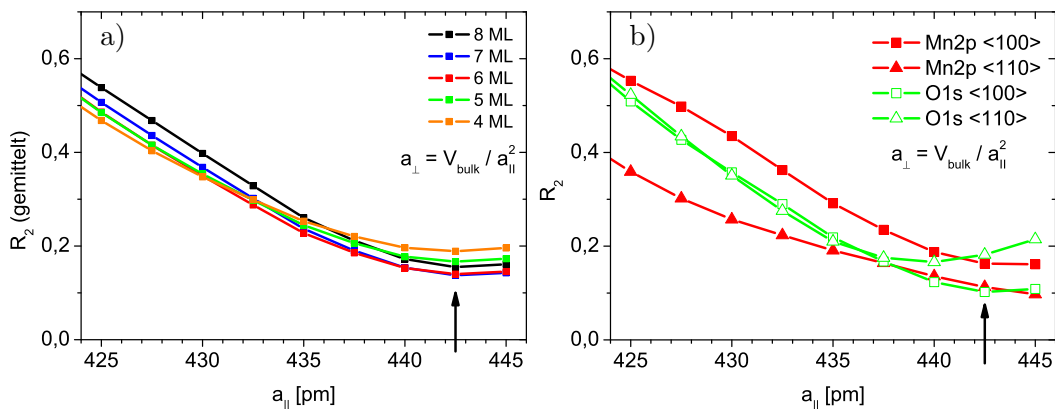


Abbildung 4.8: R-Faktoren für die tetragonale Verzerrung. a) zeigt die Abhängigkeit von der Filmdicke, b) die einzelnen R-Faktoren für alle vier Spektren (6ML).

Entlang des Azimuts  $\phi = \langle 100 \rangle$  läßt sich keine tetragonale Verzerrung beobachten. Den niedrigsten R-Faktor für O1s in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung liefert die Gitterkonstante  $a_{||} = 445$  pm. Bei O1s liegt das Minimum bei  $a_{||} = 442.5$  pm. Signifikante Unterschiede zum Einkristall sind hier weder beim Wert des R-Faktors noch in den Spektren auszumachen. Die Lage der Minima des R-Faktors unterscheidet sich entlang des anderen Azimuts  $\langle 110 \rangle$  deutlich. Während Mn2p einen minimalen R-Faktor bei der Gitterkonstante  $a_{||} = 445$  pm besitzt, stimmt das O1s-Spektrum am besten bei  $a_{||} = 440$  pm mit dem Experiment überein.

Die Übereinstimmung der simulierten Spektren mit  $a_{||} = 442.5$  pm mit den experimentellen Daten wird in Abbildung 4.9 verdeutlicht. Alle wesentlichen Strukturen sind vorhanden. Die Hauptpeaks  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  stimmen sowohl in ihrer Form als auch in den relativen Intensitäten sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Lediglich bei der Kronenstruktur von O1s in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung und beim  $\langle 112 \rangle$ -Peak von Mn2p treten größere Abweichungen auf. Der Vergleich mit den Daten für 4ML zeigt, daß die Hauptstrukturen sich nicht verändern, aber die Zwischenstrukturen deutlich besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen, wenn man einen dickeren Film annimmt. Der  $\langle 112 \rangle$ -Peak von Mn2p wird in der Form richtig reproduziert, wenn man eine fcc-Rechnung durchführt, d.h. man berechnet das Spektrum mit denselben Streuphasen ohne Sauerstoffstreuer (siehe Abb. 4.4). Die Streuung an Sauerstoffatomen führt somit zu dieser Deformation. Möglicherweise handelt es sich hier um den bekannten Effekt, daß die Streustärke von Sauerstoff überschätzt wird. Jedoch konnte eine manuelle Skalierung der Streuamplitude des Sauerstoffs mit Werten bis zu 0.5 den Effekt nicht erklären. Die Kronenstruktur von O1s in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung wird bei einem größeren Lagenabstand



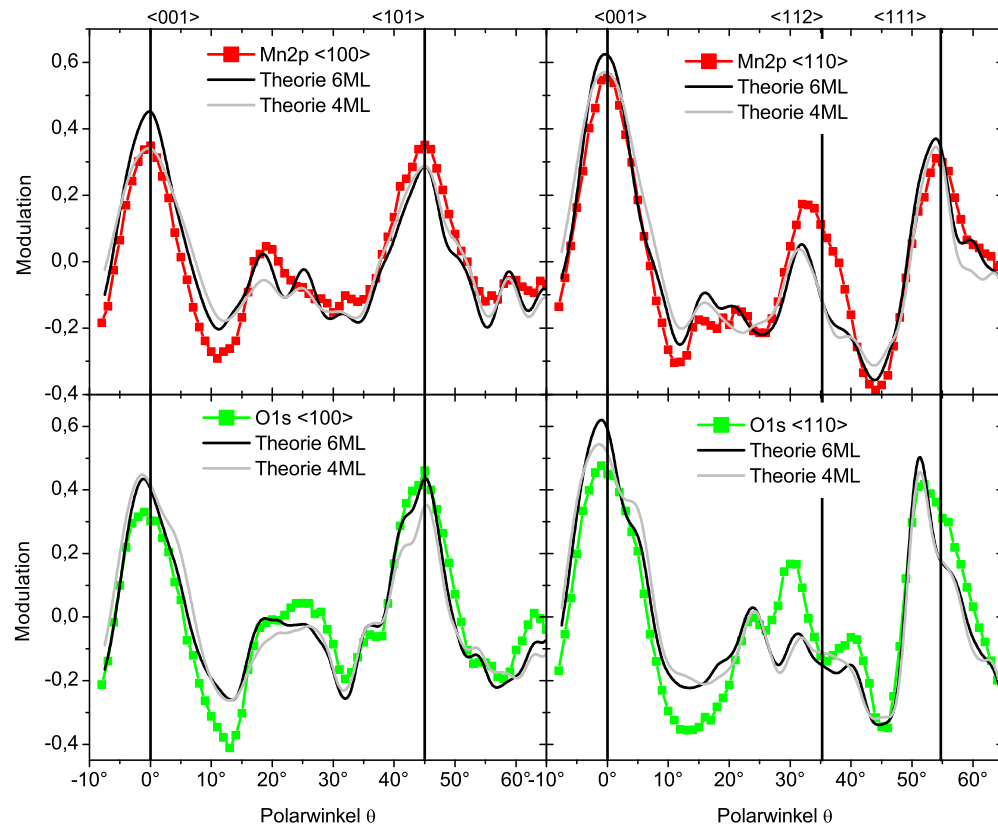


Abbildung 4.9: Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den berechneten Spektren für den optimalen R-Faktor bei  $a_{||} = 442.5\text{pm}$ . Die experimentellen Daten werden sehr gut reproduziert. Das Modell mit 6ML wird durch den R-Faktor bevorzugt. Zum Vergleich ist das (schlechtere) Modell mit 4ML eingezeichnet.

(stärkere tetragonale Verzerrung) richtig reproduziert. Allerdings stimmt dann die Lage des  $\langle 111 \rangle$ -Peaks nicht mehr mit dem Experiment überein. Ebenso wie die Mn2p - $\langle 112 \rangle$ -Struktur deutet dies darauf hin, daß im Film noch eine Rekonstruktion stattfindet, die die Lage der Hauptstrukturen unverändert läßt. Testrechnungen zeigten, daß das Rumpling [62, 63] oder andere kleine Änderungen in den Atompositionen keinen signifikanten Einfluß auf das Beugungsbild hat. Insbesondere die oben erwähnten Hauptabweichungen werden dadurch nicht korrigiert.

#### 4.5.2 3ML

Aus den LEED-Daten für einen Film mit einer Dicke von 3ML können zwei Gitterkonstanten extrahiert werden (siehe Abb. 4.2 und 4.3). Die Gitterkonstante  $a_{||} = 409\text{pm}$  entspricht des Ag-Einkristalls, während man dem Film eine Gitterkonstante von  $a_{||} = 435\text{pm}$  zuordnen kann. Mit den LEED-Daten wird die Gitterkonstante des Films auf  $a_{||} = 435\text{pm}$  festgelegt. Als einziger Parameter wird hier der senkrechte Lagenabstand  $a_{\perp}$  variiert, um den Grad der tetragonalen Verzerrung zu

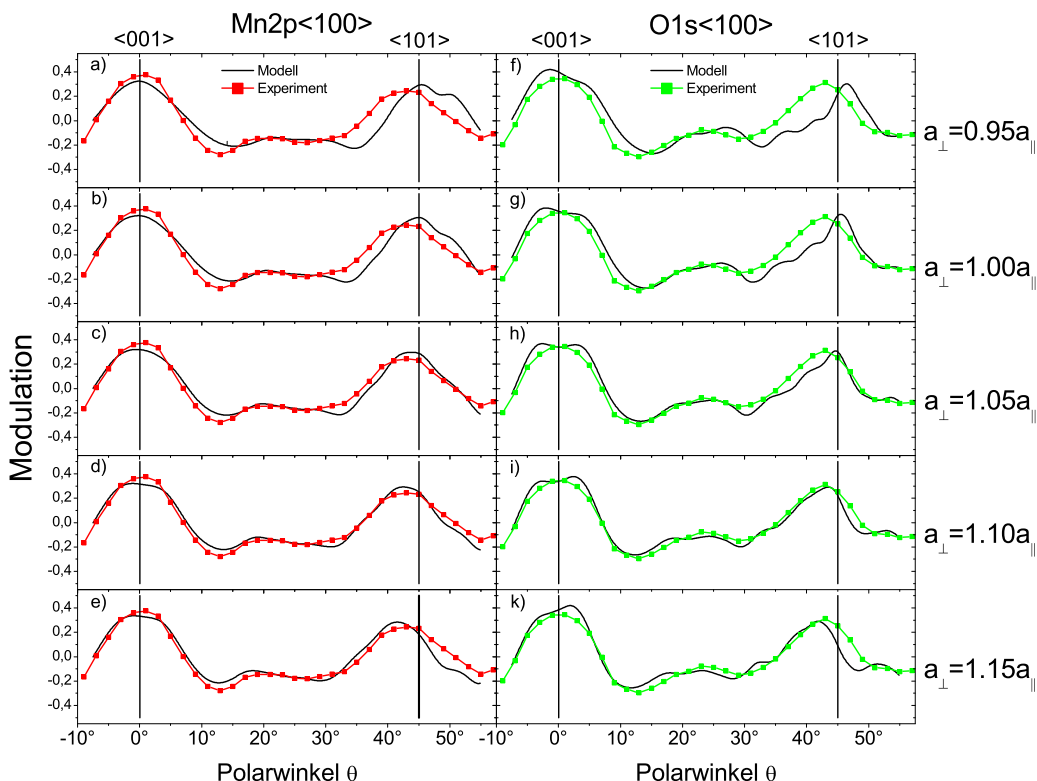


Abbildung 4.10: Entwicklung der Beugungsbilder für das System Experiment(3ML)/Theorie(3ML) in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Die Serie a-e zeigt die Anregung von Mn2p, f-k die Anregung des O1s-Niveaus. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des  $\langle 101 \rangle$ -Peaks von der tetragonalen Verzerrung.

bestimmen. Testrechnungen zeigten, daß ein eventuell vorhandenes Rumpling das Beugungsbild kaum beeinflusst. Bei einer Filmdicke von 3ML sind kaum Unterschiede zwischen einem Modell mit Rumpling und einem Modell ohne Rumpling festzustellen. Für andere Oberflächeneffekte wie adsorbierte Atomen (am MnO) gibt es keine Hinweise aus den LEED-Daten.

Abbildung 4.10 zeigt die Entwicklung der Spektren in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Sowohl bei der Anregung von Mn2p (a-e) als auch von O1s (f-k) verschiebt sich die  $\langle 101 \rangle$ -Hauptstruktur in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Je größer der Lagenabstand wird, desto stärker verschiebt sie sich zu kleineren Winkeln. Damit kann die Lage des Schwerpunktes als gutes Maß für die Stärke der tetragonalen Verzerrung genommen werden. Zudem ändert sich die Peakform signifikant. Auch hier setzt sich der Peak wieder aus verschiedenen Feinstrukturen zusammen. Bei einem gestauchten System findet man eine Schulter bei höheren Winkeln des  $\langle 101 \rangle$ -Peaks der Mn2p -Anregung (vgl. 4.10a). Im Vergleich dazu besitzt der  $\langle 101 \rangle$ -Peak bei Sauerstoffanregung eine flache Flanke bei kleineren

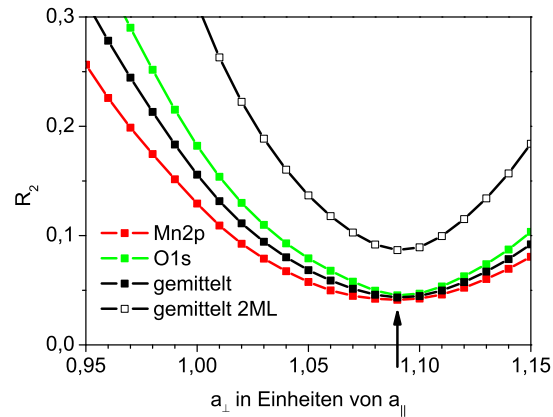


Abbildung 4.11: R-Faktoren für den Vergleich von Experiment(3ML) mit Theorie(3ML). Das Modell mit 2ML stimmt signifikant schlechter mit dem Experiment überein.

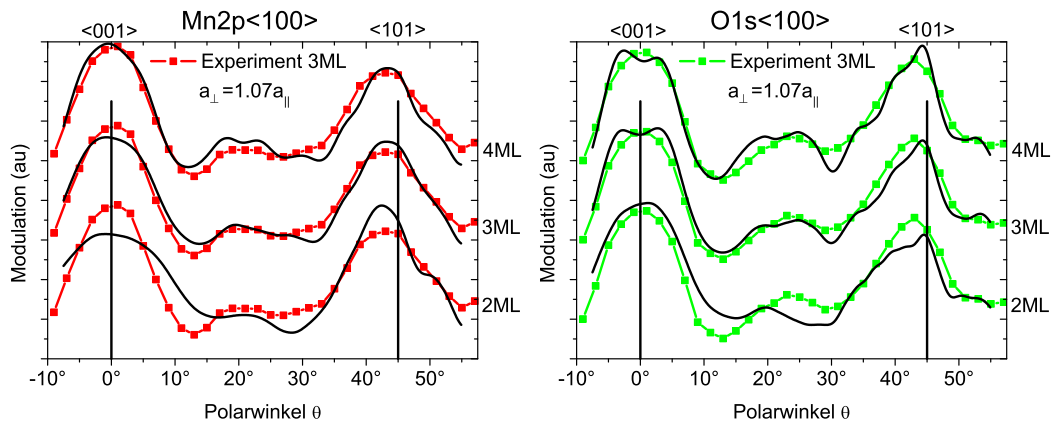


Abbildung 4.12: Vergleich des Experimentes mit 3ML mit verschiedenen theoretischen Modelldicken. Es ist unschwer zu erkennen, daß eine Filmdicke von 3ML die besten Übereinstimmungen liefert.

Winkeln und eine steile Flanke bei größeren Winkeln (vgl. 4.10i). Die flache Flanke wird von zwei Subpeaks erzeugt, die sich zusammen mit dem Hauptpeak zu dieser charakteristischen Form überlagern. Zusätzlich kann man noch kleinere Änderungen in der Form des  $0^{\circ}$ -Peaks und eine Verschiebung der mittleren Struktur im Bereich  $15^{\circ} - 30^{\circ}$  beobachten. Insbesondere weist das O1s-Spektrum bei leichter Stauchung einen asymmetrischen  $\langle 001 \rangle$ -Peak auf, der bei starken Verzerrungen in eine Volcano-Shape übergeht (4.10 f und i).

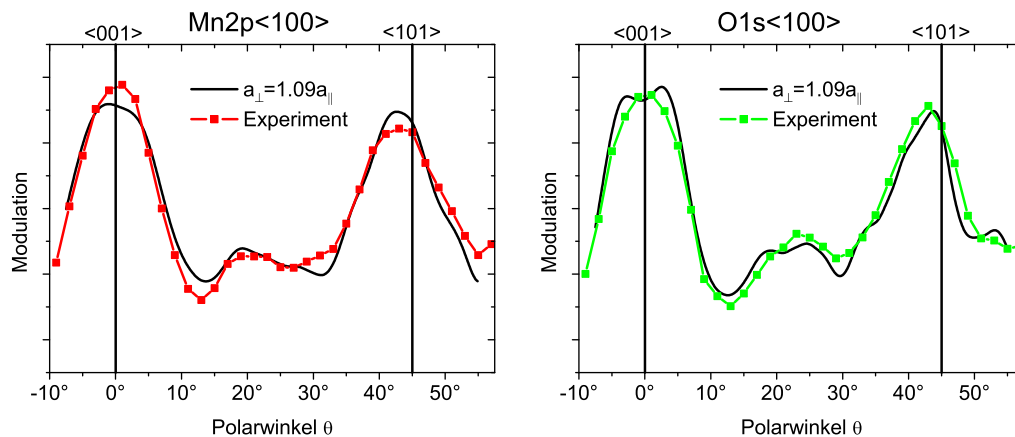


Abbildung 4.13: Vergleich der experimentellen Daten mit dem besten Fit bei 3ML. Die experimentellen Spektren können nahezu perfekt reproduziert werden.

Abbildung 4.11 zeigt die zu dieser Serie gehörenden R-Faktoren. Die R-Faktoren sind vor allem auf die Lage des  $\langle 101 \rangle$ -Peaks sensitiv. Sowohl bei der Anregung von O1s als auch Mn2p findet man ein klares Minimum bei  $a_{\perp} = 1.09a_{\parallel} = 474\text{pm}$ . Das Volumen  $V = a_{\parallel}^2 a_{\perp} = 1.018V_{MnO}$  der verzerrten Einheitszelle weicht damit nur leicht von dem des idealen Einkristalls ab. Nimmt man ein System mit Volumenerhaltung  $V = V_{MnO}$  an, so betrüge die tetragonale Verzerrung  $a_{\perp} = 1.07a_{\parallel} = 465.7\text{pm}$ . Dies unterstützt auch die Annahme bei 7ML, wo ein Modell mit vollständiger Volumenerhaltung verwendet worden ist.

Die simulierten Daten für verschiedene Schichthöhen werden in Abbildung 4.12 mit dem Experiment zu 3ML verglichen. Die simulierten Spektren unterscheiden sich vor allem in der relativen Intensität ihrer Zwischenstrukturen, so daß diese als signifikanter Indikator für die Schichtdicke dienen. Zudem weist ein Modell mit 3ML einen bedeutend besseren R-Faktor auf als ein Modell mit 2ML. Der R-Faktor für 4ML befindet sich im relevanten Bereich zwischen den R-Faktoren für 2ML und 3ML.

Abbildung 4.13 zeigt die Übereinstimmung für das beste Spektrum. Sowohl in der Lage der Maxima und Minima als auch in den relativen Intensitäten und Feinstrukturen stimmen Experiment und Theorie überein.

### 4.5.3 0.5 und 1.5ML

Im Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß die beiden Filme mit 1.5ML und 3ML dieselbe Gitterkonstante  $a_{\parallel}$  besitzen. Auch findet man in den Polarscans keine qualitativen

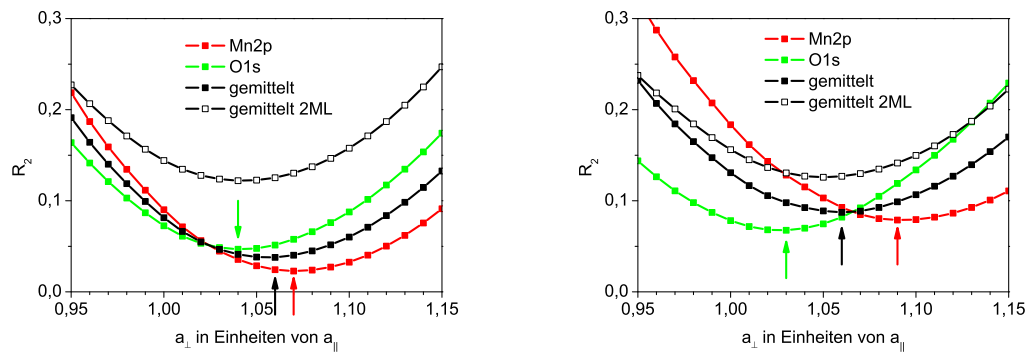


Abbildung 4.14: R-Faktoren in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung für die Systeme mit 1.5ML (links) und 0.5ML (rechts). Das theoretische System besitzt die Gitterkonstante  $a_{\parallel} = 435\text{pm}$  und besteht aus 3ML.

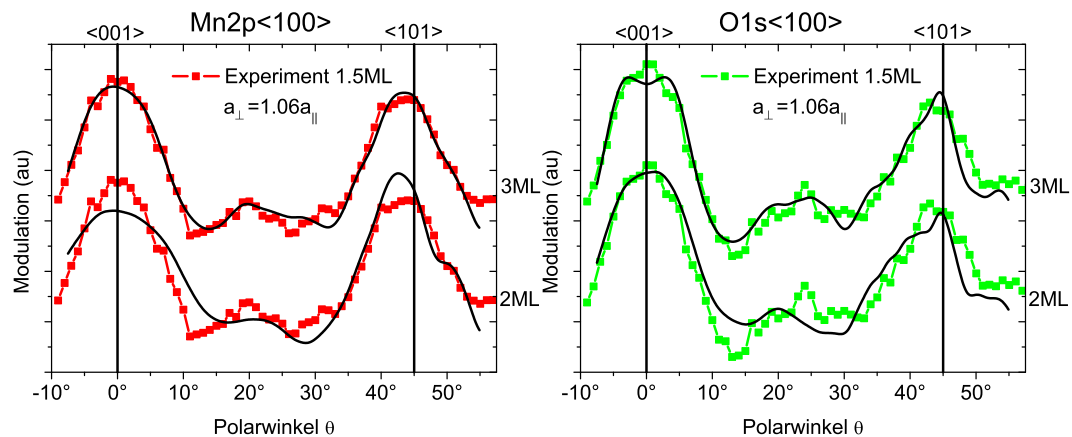


Abbildung 4.15: Beste Fits eines 1.5ML dicken Films mit einem Modell von 3ML. Zum Vergleich wird das berechnete Spektrum eines Films mit 2ML gezeigt.

strukturellen Änderungen. Lediglich der Dünnschichteffekt ist bei 1.5ML deutlicher zu bemerken (vgl. Abb. 4.6). Wegen der starken Beugungsstrukturen müssen auch hier mindestens zwei geordnete Schichten übereinanderliegen. Abbildung 4.14 zeigt die Entwicklung des R-Faktors in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Als Modell wird in allen Fällen ein Film mit einer Dicke von 3ML und einer Gitterkonstante  $a_{\parallel} = 435\text{pm}$  verwendet. Jede R-Faktor-Analyse weist ein klares Minimum auf. Das gemittelte Minimum befindet sich in allen Fällen bei  $a_{\perp} = 1,06 a_{\parallel}$ . Das Volumen der Einheitszelle des Films beträgt hier  $V = 0,99 V_{MnO}$ .

Die Spektren für die beste Übereinstimmung werden in Abbildung 4.15 gezeigt. Die berechneten Spektren stimmen auch hier sehr gut mit den experimentellen Daten

überein. Insbesondere stimmt wieder die Lage des  $\langle 101 \rangle$ -Peaks sehr genau überein. Die R-Faktoranalyse erweist sich auch hier als sehr sensitiv für eine tetragonale Verzerrung. In beiden Spektren stimmen sowohl die Peakposition als auch die Form der Peaks sehr gut überein. Insbesondere werden die Strukturen zwischen den Hauptpeaks reproduziert. Bei den experimentellen Daten ist zudem ein Rauschen erkennbar. Dies wird durch ein schlechtes Signal-Rauschverhältnis bedingt durch die wenigen Emittierer eines ultradünnen Films verursacht. Dieser Effekt ist bei 0.5ML noch ausgeprägter zu beobachten. Die berechneten Spektren eines Films mit 2ML stimmen wesentlich schlechter mit den experimentellen Daten überein. Die stärksten Unterschiede findet man beim Mn2p- $\langle 001 \rangle$ -Peak und in den Zwischenstrukturen. Beim ersteren bemerkt man den fehlenden Mn-Streuer in der Kette, während die Zwischenstrukturen sich erst ab drei Schichten herausbilden. Vor allem das Fehlen dieser Zwischenstrukturen führt zu wesentlich schlechteren Werten bei den R-Faktoren des Modells für 2ML. Der beste R-Faktor für ein System mit 2ML ist ungefähr doppelt so groß wie der entsprechende für 3ML und kann somit ausgeschlossen werden.

Es konnte kein Modell gefunden werden, das aus Inseln mit 2ML und 3ML besteht, welches bei beiden Spektren simultan zu wesentlich besseren Übereinstimmungen führt. Die Anzahl der Parameter (Verhältnis der Inselflächen mit 2ML zu der mit 3ML,  $a_{\perp,2ML}$ ,  $a_{\perp,3ML}$ ) erwies sich als zu groß für die vorhandene Datenmenge. Zudem weichen die einzelnen Minima der R-Faktoren voneinander ab. So liegen bei einer Filmdicke von 1.5ML (Abb. 4.14a) die Minima bei  $a_{\perp} = 1.07a_{\parallel}$  für Mn2p und  $a_{\perp} = 1.04a_{\parallel}$  für O1s. Im Fall einer nominellen Dicke von 0.5ML (Abb. 4.14b)

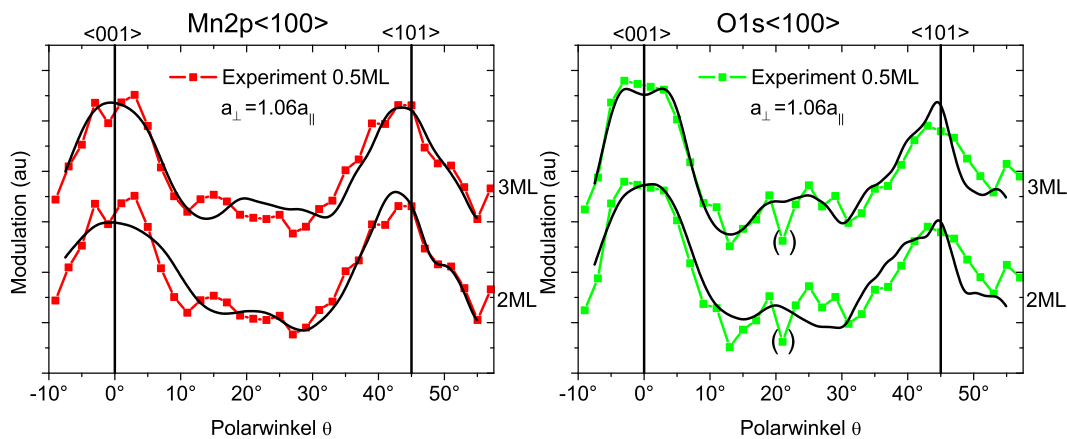


Abbildung 4.16: Beste Fits eines 0.5ML dicken Films mit einem Modell von 3ML. Zum Vergleich das Modell mit 2ML.

findet man  $a_{\perp} = 1.09a_{\parallel}$  für Mn2p und  $a_{\perp} = 1.03a_{\parallel}$  für O1s . Ein einfaches Rump-ling konnte die Unterschiede nicht erklären. Es wurde ein Modell untersucht, in dem alle Atompositionen variiert werden. Signifikante Verbesserungen traten dabei nicht auf. Vor allem die Beschreibung Zwischenstrukturen verbesserte sich nicht. Zusätzliche XPD-Daten beispielsweise entlang des  $\langle 110 \rangle$ -Azimuts oder zusätzliche Information aus STM könnten helfen, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

Bei den Daten für 0.5ML findet man eine gute Übereinstimmung der Spektren, wenn man ein Modell von 3ML annimmt. Die andere Form der berechneten Spektren in 4.16 im Vergleich zu den vorangegangenen Spektren in 4.15 wird von den anderen Werten bei der tetragonalen Verzerrung verursacht. Auch hier spielen wieder Interferenzeffekte bei den Feinstrukturen eine große Rolle. Auch hier stimmen wieder die Positionen der Hauptpeaks gut überein. Insbesondere die Form des O1s - $\langle 001 \rangle$ -Peaks wird sehr gut reproduziert. Zudem wird bei O1s die Zwischenstruktur gut erklärt. Lediglich die Zwischenstruktur bei Mn2p unterscheidet sich signifikant von den experimentellen Daten. Einfaches Rauschen kann diese Unterschiede nicht erklären, weil die Unterschiede über einen Bereich von  $20^{\circ}$  erstrecken. Im Gegensatz dazu wird das Minimum bei  $21^{\circ}$  des O1s -Spektrums von einem Meßpunkt verursacht. Wegen der Schrittweite von  $2^{\circ}$  kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich um ein Artefakt des Experiments oder um eine reale physikalische Struktur handelt.





## Kapitel 5

# XPD an Einkristallen und Filmen

### 5.1 Geometrie und Filmherstellung

In der hier vorliegenden Geometrie befinden sich die Probennormale, der Photoneinfall und die Richtung des auslaufenden Photoelektrons nicht in einer Ebene (eine genaue Beschreibung des Experiments findet man in [13, 64, 65]). Die beiden Ebenen Probennormale-Photoneneinfall und Probennormale-Photoelektron schnei-

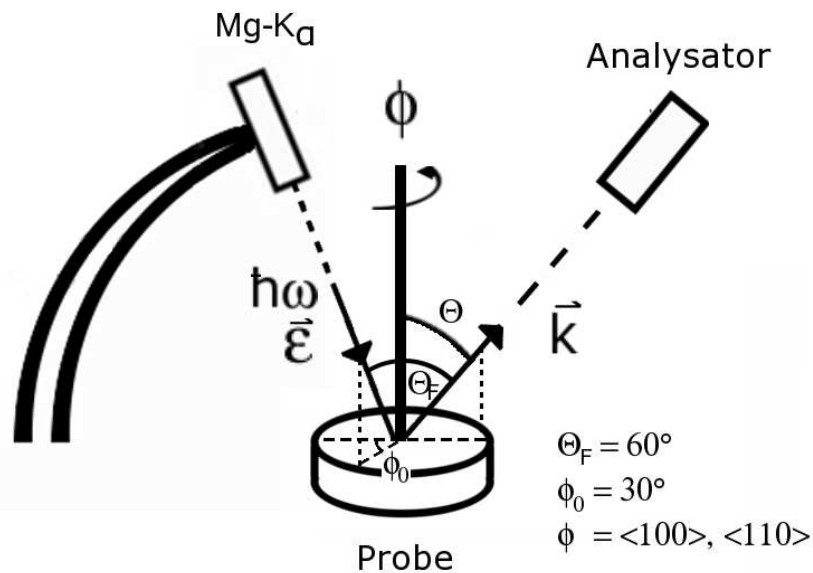


Abbildung 5.1: Geometrie in der von Mathias Nagel verwendeten Apparatur.

den sich in einem Winkel von  $30^\circ$  (Abb. 5.1). Die Anregung mit Mg- $K_\alpha$ -Strahlung (1253eV) führt zu kinetischen Energien der Photoelektronen, die um rund 230eV geringer sind als bei der Anregung mit Al- $K_\alpha$  (1486eV). Trotzdem befinden sich die kinetischen Energien der Photoelektronen mit 624eV bei Mn2p und 740eV bei O1s in einem Bereich, wo die Vorwärtsstreuung dominiert. Von jeder Probe sind Halbraumscans verfügbar. Beginnend mit dem Polarwinkel  $\theta = 0^\circ$  wurde für jeden Polarwinkel ein Azimutscan angefertigt. Im Regelfall beträgt die Schrittweite sowohl für den Polarwinkel als auch für den Azimut  $1^\circ$ .

Die Herstellung des MnO-Films erfolgte über das Aufdampfen von Mn mit nachfolgender Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre. Um eine bessere Ordnung zu gewährleisten, wurde die Probe getempert. Im vorangegangenen Kapitel wurde schwerpunktmäßig untersucht, ob MnO überhaupt geordnet auf einer Ag(001)-Oberfläche wächst. Hier wurde im Experiment Wert auf die Entwicklung der Spektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke gelegt. Zudem liegt hier eine andere Präparation/Apparatur vor – so wird beispielsweise beim Tempern eine niedrigere Temperatur verwendet –, was zu einer anderen Struktur im Film führen könnte. So konnte Michael Huth in seiner Dissertation zeigen, daß man mit einem anderen Wachstumsmechanismus  $Mn_3O_4$  (Spinell) herstellen kann [55].

## 5.2 Untersuchung der Einkristalle

Da sowohl beim Silber- als auch beim MnO-Einkristall die Struktur bekannt ist [52], kann man mit diesen Daten allgemeine apparative Eigenschaften feststellen oder die Justierung der Probe überprüfen.

### 5.2.1 Silber-Einkristall

Neben den Messungen für das Schichtsystem MnO liegen hier die Daten für die Anregung von Ag3d-Photoelektronen des Substrats vor. Ausgehend von den exakten Symmetrieachsen ( $\phi = \langle 100 \rangle$  und  $\phi = \langle 110 \rangle$ ) werden Abweichungen bis  $\Delta\phi = 5^\circ$  untersucht. Diese Variation soll eine Fehljustierung der Azimutalrichtungen simulieren, wie sie beispielsweise durch eine nicht korrigierte Nutationsbewegung im Experiment auftreten könnte.

Abbildung 5.2 zeigt die Entwicklung der Polarscans in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel. Entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achse unterscheiden sich die berechneten Spektren nur für Polarwinkel  $\theta \geq 50^\circ$  signifikant. Auch beim gemessenen Spektrum findet man nur bei großen Polarwinkeln starke Änderungen vor. Sowohl im Experiment als auch in der Theorie findet man eine breite Interferenzstruktur im Bereich des  $\langle 111 \rangle$ -Peaks um  $54^\circ$ , bei der der hochwinklige Anteil mit zunehmender Abweichung

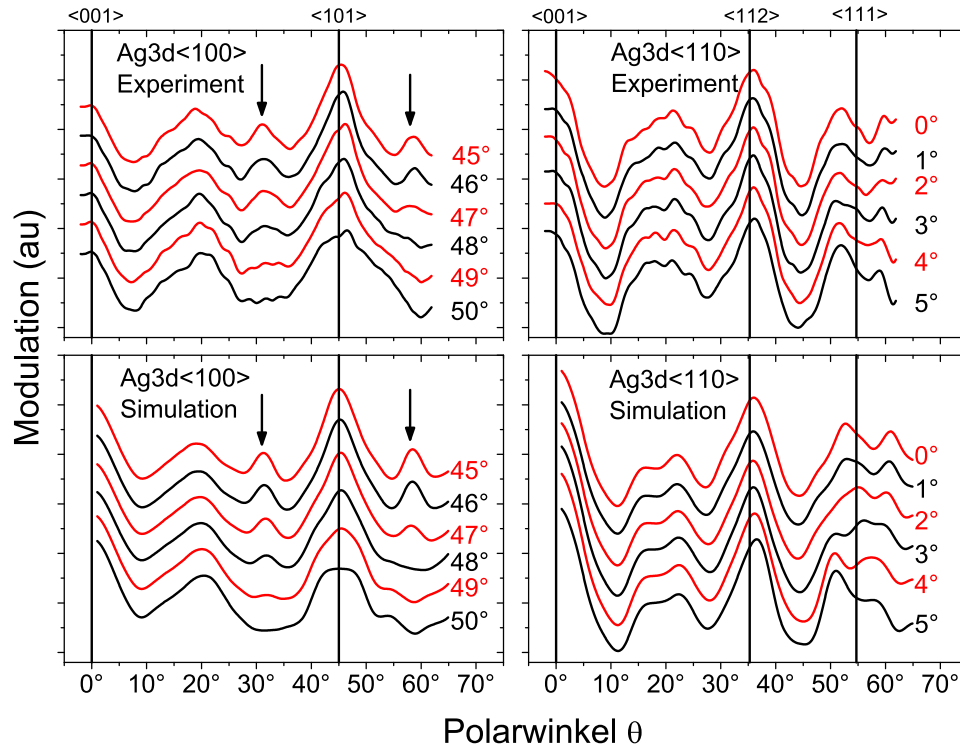


Abbildung 5.2: Indikatorpeaks für den Azimutalwinkel bei Polarscans. a und b zeigen die gemessenen Daten für die  $\langle 100 \rangle$ - ( $0^\circ$ ) bzw.  $\langle 110 \rangle$ -Richtung ( $45^\circ$ ), c und d berechnete Spektren für die entsprechende Geometrie. In der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung erweisen sich die beiden Peaks bei  $\theta = 30^\circ$  und  $\theta = 60^\circ$  als sehr empfindlich gegenüber azimutalen Fehljustierungen.

von der Symmetrieachse schwächer wird. Die experimentelle Intensität (und damit auch die Gerätefunktion) fällt in diesem Bereich steil ab, und die Modulationen sind bereits relativ schwach, so daß in diesem Bereich die experimentellen Fehlerbalken groß werden. Weiterhin hängt die Feinstruktur zwischen  $15^\circ - 30^\circ$  vom gewählten Azimut ab. Ihre Form ändert sich im Experiment von einem Peak mit einer ausgeprägten Schulter bei kleineren Winkeln für  $\phi = 0^\circ$  zu einem Plateau bei  $\phi = 5^\circ$ . In der Simulation setzt sich die Struktur aus zwei Peaks zusammen, von denen der rechte bei einer exakt getroffenen Symmetrieachse ( $\phi = 0^\circ = \langle 110 \rangle$ ) eine höhere relative Intensität besitzt. Mit steigender Abweichung reduziert sich die relative Intensität des rechten Peaks, so daß das Verhalten im Experiment reproduziert wird. Auch verschieben sich einige Peakpositionen in Abhängigkeit vom Azimut, was ein weiteres Mal die Grenzen des einfachen Vorwärtsstreuomodells aufzeigt.

Entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung tauchen zwei signifikante Peaks auf, die sehr sensitiv auf den gewählten Azimut reagieren. Sowohl im Experiment als auch in der Simu-

lation verschwinden die Peaks um  $30^\circ$  und  $60^\circ$  bei Abweichungen von der Symmetrieachse, so daß diese Strukturen als Indikatorpeaks für experimentelle Artefakte verwendet werden können. Zusätzlich beeinflusst die Wahl des Azimuts die relative Intensität des  $\langle 101 \rangle$ -Peaks. Die Indikatorpeaks können daher zur Bestimmung des Azimuts verwendet werden. Sind beide Peaks klar erkennbar, so beträgt die Abweichung von der Symmetrieachse weniger als  $2^\circ$ . Danach ist nur noch der Peak bei  $30^\circ$  deutlich ausgeprägt. Er verschwindet ab einer Winkelabweichung von  $5^\circ$ . Die Gerätefunktion beeinflusst in diesem Fall lediglich die relativen Intensitäten der Hauptstrukturen, aber nicht die Existenz der Indikatorpeaks an sich.

Tatsächlich wurde durch die Simulation eine Nutationsbewegung der Probe im Experiment entdeckt. Diese wurde vom Experimentator korrigiert.

In der Literatur findet man diese Indikatorpeaks in einigen Arbeiten [49, 66, 67], in anderen tauchen sie wiederum nicht auf [57, 68]. Rechnungen zeigten, daß bei einer Anregung mit  $\text{Al-K}_\alpha$  statt  $\text{Mg-K}_\alpha$  die beiden Indikatorpeaks weiterhin auftreten, obwohl sich die Form der beiden Hauptstrukturen bei  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 101 \rangle$  ändert. Damit verbleiben als mögliche Ursachen für die Unterschiede in der Literatur Fehljustierungen oder eine schlechtere Winkelauflösung.

Es ist offensichtlich, daß die in Abbildung 5.2 simulierten Daten sehr gut mit den experimentellen Spektren übereinstimmen. Abbildung 5.3 zeigt Polarscans für die beiden Hauptsymmetrieachsen. Die Spektren entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Achse in Abbildung 5.3a weisen eine nahezu perfekte Übereinstimmung auf. Lediglich der Vorwärtsstreupeak bei  $\theta = 0^\circ$  zeigt Abweichungen. Da das Experiment den  $\langle 001 \rangle$ -Peak nicht vollständig erfaßt, kann seine Position nicht exakt bestimmt werden. Damit kann keine Aussage getroffen werden, wie gut die Positionen dieses Peaks in Theorie und Experiment übereinstimmen. Dasselbe trifft auf das Spektrum entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achse in Abbildung 5.3b zu. Abgesehen von diesen beiden Ausnahmen werden alle experimentellen Spektren sowohl in den relativen Intensitäten als auch in ihren Feinstrukturen im Rahmen des Modells sehr gut reproduziert.

Die bisher gezeigten experimentellen Spektren waren alle Projektionen aus einem Halbraumscan. Abbildung 5.4 zeigt nun den kompletten experimentellen Scan und stellt ihm die simulierten Daten gegenüber. Ähnlich wie bei LEED wird in beiden Spektren die vierzählige Rotationssymmetrie der quadratischen Oberflächeneinheitszelle reproduziert. Lediglich der Vorwärtsstreupeak bei  $\theta = 0^\circ$  ist bei den simulierten Daten viel stärker ausgeprägt als bei den experimentellen Daten. Dies ist auf die Nutationsbewegung der Probe zurückzuführen. Analog zu den Polarscans in Abbildung 5.3 findet man in Abbildung 5.4 wieder in senkrechter Emission die größten Abweichungen.

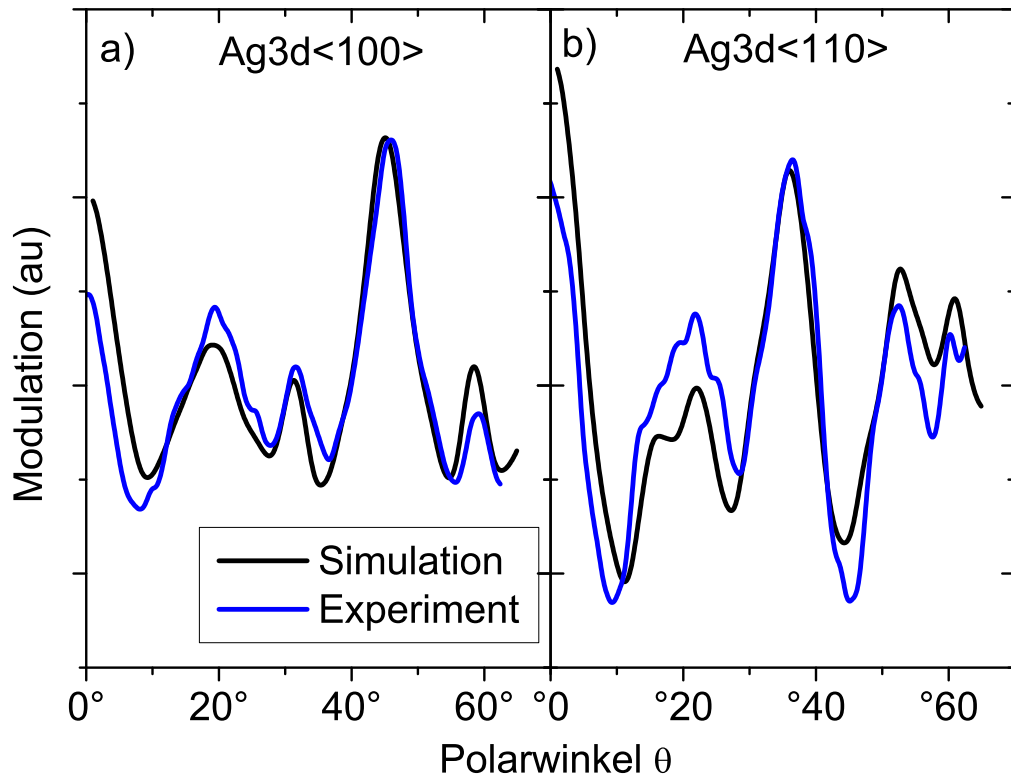


Abbildung 5.3: Vergleich der berechneten Spektren für Ag3d mit den experimentellen Daten entlang der beiden Hauptachsen. Sowohl in den Feinstrukturen als auch in den relativen Intensitäten stimmen die Spektren sehr gut überein.

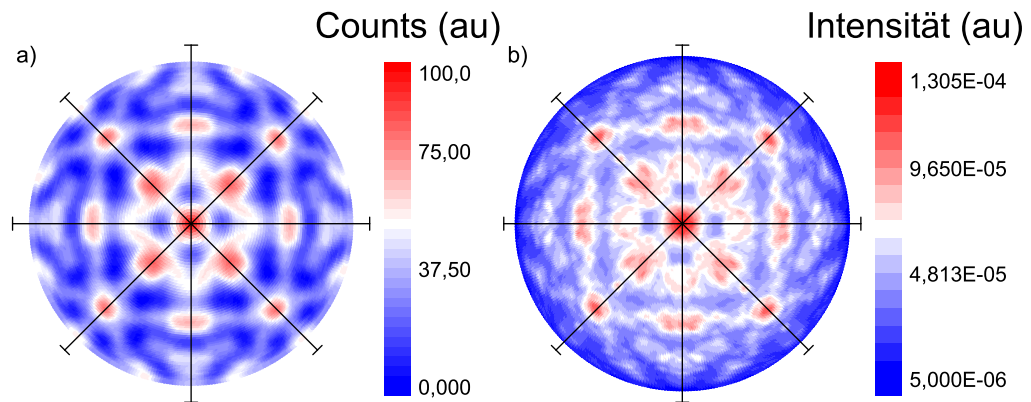


Abbildung 5.4: Vergleich des experimentellen Halbraumscans a) für Ag3d mit den simulierten Daten b). Die schwarzen Linien kennzeichnen die Hauptsymmetrieachsen  $\langle 100 \rangle$  (senkrechte und waagerechte Linie) und  $\langle 110 \rangle$  (diagonale Linien). Der Kreis in der Mitte kennzeichnet die Breite des Peaks in senkrechter Emission.

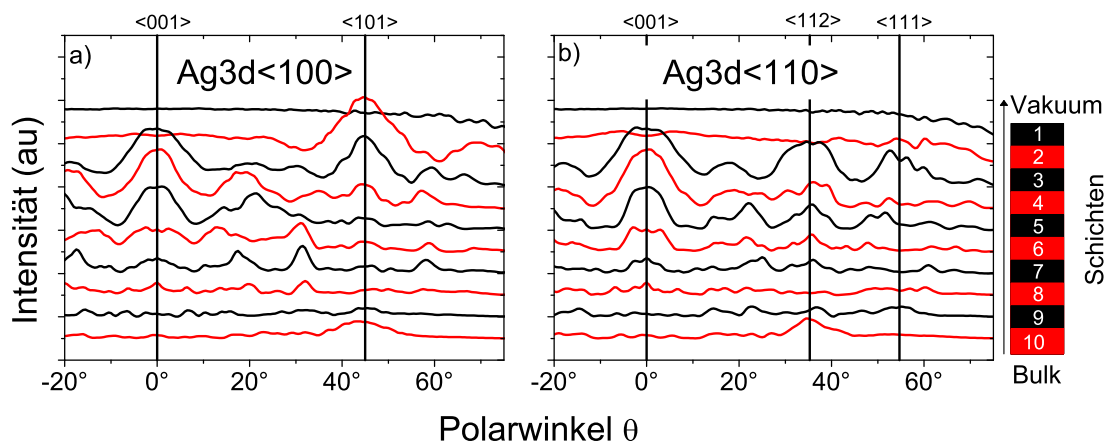


Abbildung 5.5: Beträge der einzelnen Emitter zum Gesamtspektrum bei Ag3d - Anregung. Abbildung a) zeigt die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung, b) die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Ziffern am rechten Rand geben die Lage des Emitters an. Der Emitter in der Oberfläche wird mit "1" bezeichnet.

Zur Berechnung der Ag3d-Spektren des Silber-Einkristalls werden mindestens 8 Schichten benötigt, um die Feinstrukturen mit entsprechender Genauigkeit zu reproduzieren. Abbildung 5.5a zeigt die Beträge der einzelnen Emitter für die  $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Die beiden Hauptstrukturen in  $0^\circ$  ( $\langle 001 \rangle$ ) und  $45^\circ$  ( $\langle 101 \rangle$ ) bilden sich sofort heraus, wenn die Atomkette im entsprechenden Polarwinkel mindestens zwei Atome umfaßt. Dieser Fall tritt ab der dritten Schicht bzw. ab der zweiten Schicht ein. Defokussierungseffekte führen dann sehr schnell zu einer Reduktion der Beiträge. Beispielsweise tragen nur die ersten vier Schichten nennenswert zum  $\langle 101 \rangle$ -Peak bei. Wegen der hohen mittleren freien Weglänge und dem Fehlen einer derartigen Defokussierung tragen tiefere Schichten vor allem zu den Zwischenstrukturen nennenswert bei. Neben Korrekturen zu den relativen Intensitäten entstehen die beiden Indikatorpeaks erst bei der Anregung von tief liegenden Emittern. So wird der Indikatorpeak bei  $30^\circ$  durch Emitter aus den Schichten 6-8 verursacht. Der Peak um die  $60^\circ$  wird aus den Schichten 3,4,6 und 7 verursacht.

Entlang des anderen Azimuts findet man in Abbildung 5.5b vergleichbare Effekte. Auch hier liefert die 7. Schicht noch nennenswerte Beiträge zu den Zwischenstrukturen. Jedoch entstehen hier keine neuen Peaks. Neben den Beiträgen selbst ändern sich auch die Feinstrukturen mit zunehmender Emittertiefe. Der  $\langle 001 \rangle$ -Peak aus der 6. Schicht zeigt eine typische Vulkankegel-Form.

Insgesamt deckt sich die Clustergröße in den Rechnungen mit den Vorhersagen aus [37]. Bei den Simulationen zum MnO-Einkristall fielen die Beiträge der einzelnen Schichten schneller ab (siehe Abb. 4.5). Der Grund liegt in der Kristallstruktur. Während Silber eine einfache fcc-Struktur ausbildet, besteht die NaCl-Struktur aus zwei zueinander verschobenen fcc-Gittern. Damit werden beim MnO die Photoelektronen öfters gestreut wie die von einem vergleichbaren Emitter des Silbers, was zu einer stärkeren Dämpfung führt.

### 5.2.2 MnO-Einkristall

Zusätzlich zu den Spektren des MnO-Films liegen hier Daten für einen MnO-Einkristall vor. Trotz der geringeren kinetischen Energie der Photoelektronen (und damit auch der geringeren mittleren freien Weglänge) bei der Mg- $K_\alpha$ -Anregung im Vergleich zur Al- $K_\alpha$ -Anregung wird ein System mit sechs Schichten benötigt, um einen Einkristall zu beschreiben. Wie die Polarscans in Abbildung 5.6 verdeutlichen,

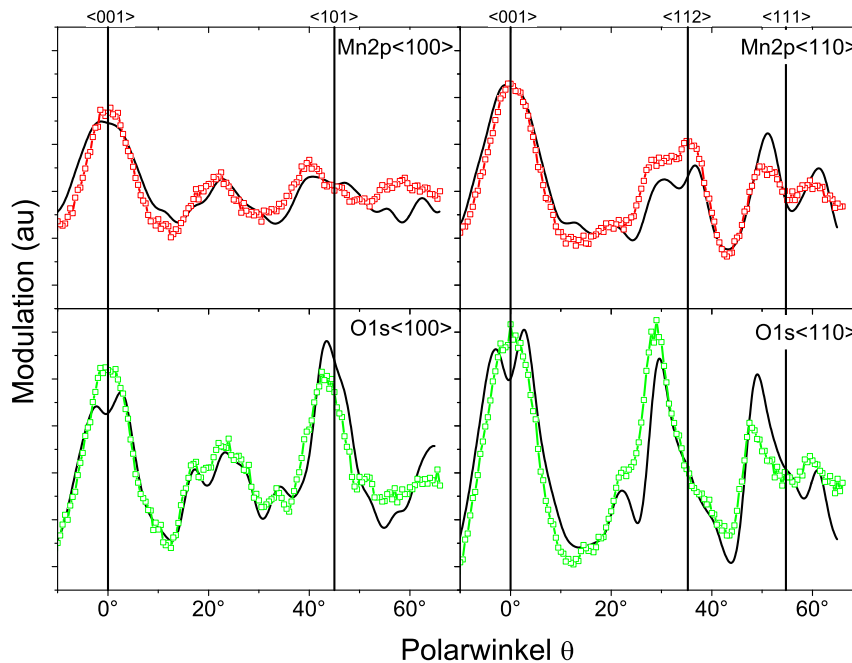


Abbildung 5.6: Vergleich der simulierten Spektren mit den experimentellen Spektren für einen MnO-Einkristall entlang der beiden Hauptachsen  $\langle 100 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Angeregt werden das O1s - bzw. das Mn2p -Niveau.

können mit diesem Modell die Spektren sowohl für die Anregung von O1s- als auch von Mn2p-Photoelektronen entlang den beiden Hauptachsen mit hoher Genauigkeit reproduziert werden. In senkrechter Emission tritt bei der Anregung von O1s ein Vulkankegel auf, der in dieser Form beim Experiment nicht beobachtet wird. Die noch vorhandenen Unterschiede konnten nicht mit Rumpling erklärt werden [69]. Soares et al. [62] schlagen aus LEED-Experimenten für ein MnO-Schichtsystem ein Rumpling von 4.2% bei 24ML (O sinkt um 2.1% des Lagenabstands ein, Mn wandert um 2.1% zum Vakuum) und 5.5% bei 48ML vor. In beiden Fällen verkleinert sich der Abstand der obersten Lage zur zweiten um 1%. Testrechnungen zeigten, daß eine solche Struktur nicht die Unterschiede erklären kann. Auch eine Abschätzung mit dem Vorwärtsstreumodell liefert dasselbe Ergebnis. Ein Einsinken von 3% entsprechen beim  $\langle 101 \rangle$ -Peak bzw. beim  $\langle 111 \rangle$ -Peak eine Verschiebung von  $0.8^\circ - 0.9^\circ$ . Beobachtet werden jedoch  $2^\circ - 3^\circ$ .

### 5.3 Schichtwachstum von MnO-Filmen

Das Schichtwachstum erfolgt mittels Aufdampfen von Mn auf ein Ag(001)-Substrat mit nachfolgender Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre und anschließendem Tempern [13, 64, 65, 70]. Abbildung 5.7 zeigt die Entwicklung der experimentellen Polarscans entlang beider Hauptkristallachsen bei der Anregung von Mn2p- und O1s-Photoelektronen in Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke. Bereits bei einer Bedeckung von 4ML findet man scharfe Beugungsbilder. Vor allem die Hauptstrukturen um  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 101 \rangle$  bzw.  $\langle 111 \rangle$  sind klar ausgeprägt. Wegen dem Tempern bei niedrigeren Temperaturen und mit kürzerer Dauer im Vergleich zum vorangegangenen Kapitel, wo eine Inselbildung beobachtet werden konnte, ist diese Feststellung keineswegs trivial. Bei wachsender Filmdicke werden die Zwischenstrukturen immer stärker sichtbar, und ein Film mit 24ML ist kaum noch vom Beugungsbild des MnO-Einkristalls zu unterscheiden. Dies deckt sich mit den Aussagen von Cheng et al. [71], die mit ARPES bei Filmdicken von 10ML keinen Unterschied zwischen den Bindungsenergien im Film im Vergleich zum Einkristall feststellen konnten.

Die Positionen des  $\langle 101 \rangle$ - und des  $\langle 111 \rangle$ -Peaks zeigen jedoch einen interessanten Verlauf. Bei 4ML befindet sich der Schwerpunkt dieser Peaks bei höheren Winkeln als bei den Filmen mit 6.5ML bzw. 12ML. Interpretiert man diese Verschiebung mit einer tetragonalen Verzerrung, so würde man annehmen, daß die 4ML nicht so stark verzerrt sind wie die dickeren Filme. Umgekehrt sollte aber ein Film mit steigender Dicke immer weniger verzerrt sein und sich dem Einkristall annähern.



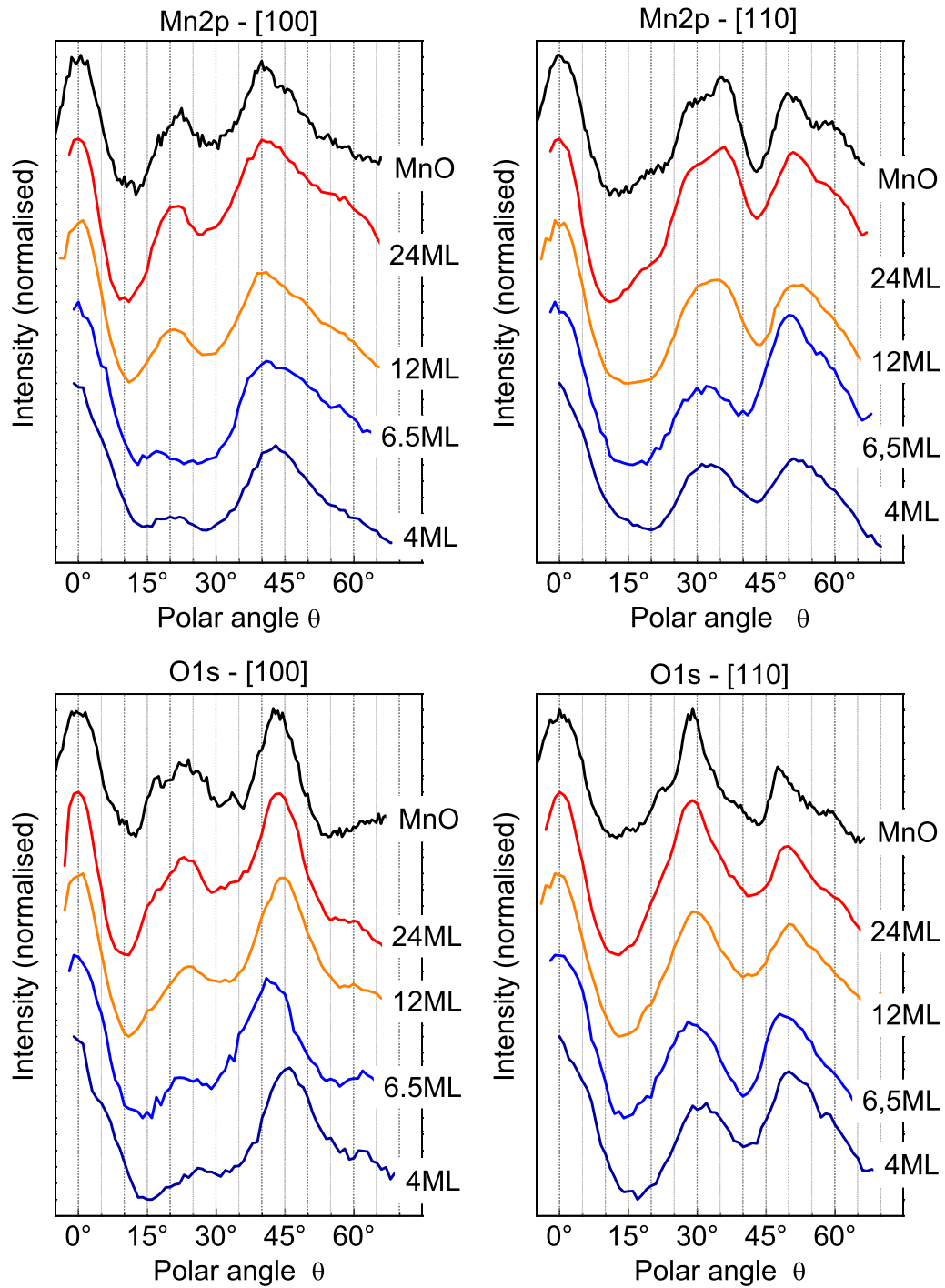


Abbildung 5.7: Entwicklung der experimentellen Spektren in Abhängigkeit von der nominellen Schichtdicke für die  $\langle 100 \rangle$  bzw.  $\langle 110 \rangle$ -Richtung gemessen von Mathias Nagel (aus [65, 70]). Dünnschichteffekt und Gerätefunktion wurden nicht berücksichtigt.

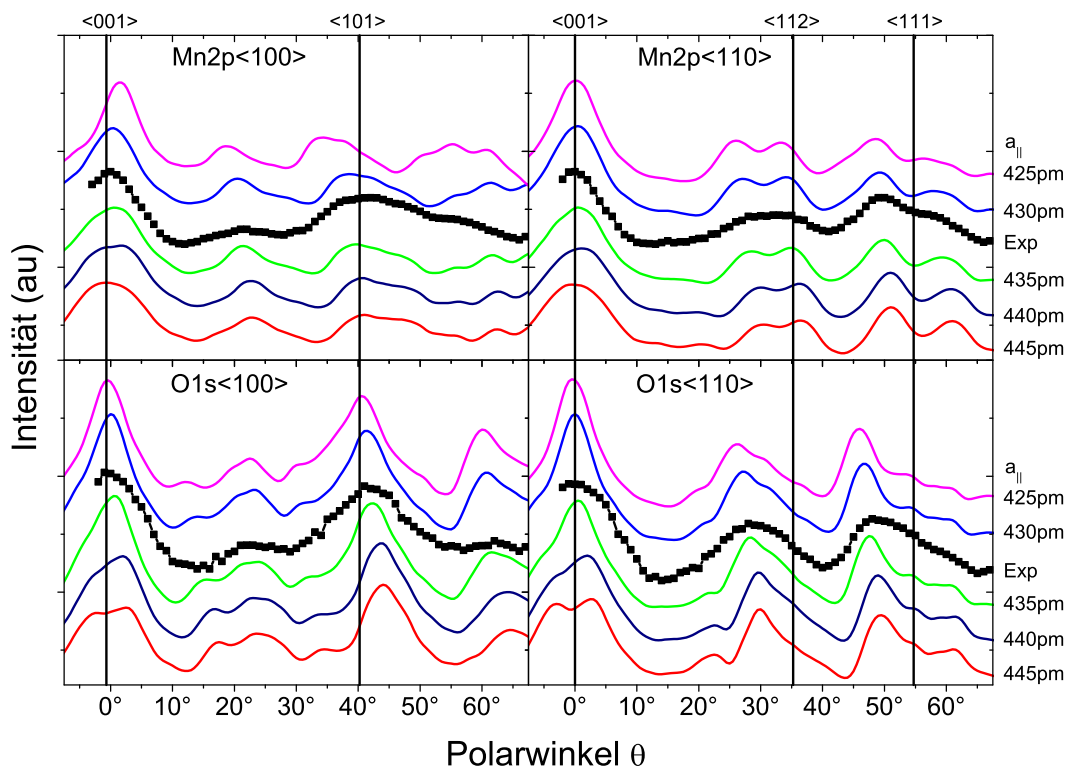


Abbildung 5.8: Simulierte Spektren aus einem Modell mit 6ML bei Volumenerhaltung und der Vergleich mit dem Experiment für 6.5ML. Die Gitterkonstante  $a_{\parallel}$  berechnet sich aus der Volumenerhaltung  $a_{MnO}^3 = a_{\parallel}^2 \cdot a_{\perp}$  mit  $a_{MnO} = 445pm$ .

Für Oxide auf Ag(001) wurden kritische Dicken zwischen 1-5ML gefunden [72]. Die gefundenen Filmdicken befinden sich genau in diesem Bereich von 4ML, so daß hier ein Umordnungsprozeß stattfinden könnte. Eine andere mögliche Erklärung ist Buckling, wie man mit STM an MnO auf Pt(111) festgestellt hat [73]. Beim Buckling wird die Spannung abgebaut, indem sich der Film wölbt.

Im folgenden wird das Experiment mit 6.5ML näher untersucht. Um die 6.5 ML zu beschreiben wird ein Blockmodell mit Volumenerhaltung herangezogen. Abbildung 5.8 zeigt die Simulationen für verschiedene Modelle mit Volumenerhaltung (6ML) und vergleicht diese mit dem Experiment für 6.5ML. Es können alle Spektren sehr gut reproduziert werden. In einer R-Faktor-Analyse konnte die tetragonale Verzerrung bestätigt werden. Abbildung 5.9 zeigt die R-Faktoren für die eben beschriebenen Spektren. Die R-Faktoren besitzen ein Minimum bei  $a_{\parallel} = 435pm$ . Lediglich der R-Faktor für Mn2p<100> erweist sich als signifikant schlechter im Vergleich zu den anderen Spektren. Dies hängt mit den großen Abweichungen beim <101>-Peak zusammen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen im vorangegangenen Kapitel ( $a_{\parallel} = 442.5pm$  bei

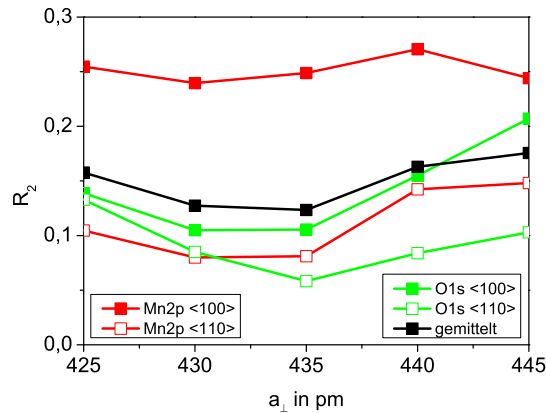


Abbildung 5.9: R-Faktoren für das System Theorie (6M) / Experiment (6.5ML). Der R-Faktor wird hier anders normiert (siehe [70]) und ist ca um einen Faktor 2 kleiner als der bisher verwendete. Den kleinsten R-Faktor weisen die Spektren mit  $a_{\parallel} = 435pm$  auf.

7ML) liegt nun ein wesentlich stärker verzerrter Film ( $a_{\parallel} = 435pm$ ) vor. Diese Abweichung ist trotz apparativer Unterschiede signifikant. Man kann diese Unterschiede auf die Präparationsmethode zurückführen. In diesem Experiment werden die Proben 2h lang getempert, während die anderen Proben mit der besseren Relaxation 13h lang getempert worden sind. Offensichtlich hängt damit der Grad der Relaxation von der Dauer des Temperns ab.

Die Spektren für eine Filmdicke von 24ML lassen sich kaum noch von den des Einkristalls unterscheiden, so daß auch hier die Simulation mit einem Einkristallmodell gute Übereinstimmung liefert. Das bedeutet, daß die tetragonale Verzerrung mit wachsender Filmdicke abnimmt [13].

Damit läuft der Wachstumsprozeß der präparierten MnO-Schichten in mehreren Schritten ab. Zunächst entsteht ein geordnetes System, das noch nicht näher aufgeklärt werden konnte. Ab einer kritischen Filmdicke von 4ML kommt es zu einem Umordnungsprozeß, ab dem das System eine tetragonale Verzerrung aufweist. Diese Verzerrung wird mit wachsender Filmdicke abgebaut und ist bei 24ML praktisch nicht mehr zu beobachten.



## Kapitel 6

# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Wachstum und die Struktur dünner Übergangsmetalloxidfilme mit der Methode der Photoelektronenbeugung untersucht. Durch Verbesserung der theoretischen Modelle und der numerischen Auswertung der experimentellen Daten ist es gelungen, eine hohe quantitative Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten zu erreichen. Die quantitative Übereinstimmung ist Voraussetzung für eine präzise Strukturbestimmung der betrachteten Systeme und damit für weitere Untersuchungen zur elektronischen und magnetischen Nahordnung in diesen Filmen.

In der Arbeit wird gezeigt, wie aufgezeichnete atomspezifische Winkelskans (angeregt mit Röntgen-Laborquellen) in unterschiedlicher Geometrie eine Strukturbestimmung auf hohem Niveau erlauben, insbesondere wenn diese mit LEED-Aufzeichnungen kombiniert werden. Die Strukturdaten selbst können durch Simulationsrechnungen im Rahmen einer R-Faktor-Analyse ermittelt werden.

Es wurden experimentelle XPD-Daten aus zwei verschiedenen Experimenten am System MnO/Ag(001) eingehend untersucht. Hierbei ging es um die Ermittlung der Struktur der dünnen TMO-Filme in Abhängigkeit von der Herstellung der Filme. Zum anderen stand im Vordergrund, welche Rahmenbedingungen zu schaffen sind, um eine hohe Genauigkeit der Strukturbestimmung zu erzielen. Die gemessenen Spektren wurden mit Simulationen zu verschiedenen Strukturmodellen verglichen.

Im ersten System (Kap. Epitaktisches Wachstum von MnO-Filmen) wächst das MnO bei sehr geringen Bedeckungen in Inseln mit einer Höhe von 3ML. Erst bei einer nominellen Dicke von 3ML ist das Substrat vollständig bedeckt. An allen Spektren konnte eine tetragonale Verzerrung nachgewiesen werden. Beim System mit 7ML wird gezeigt, daß man aus den XPD-Spektren unter Annahme eines Mo-

dells der Volumenerhaltung  $a_{bulk}^3 = a_{\parallel}^2 \cdot a_{\perp}$  die Gitterkonstante der Oberflächeneinheitszelle  $a_{\parallel}$  bestimmen kann. Sie beträgt  $a_{\parallel} = 442.5pm$ . Derselbe Wert wurde aus einem unabhängigen Experiment (LEED) erhalten. Bei den dünneren Filmen (3ML, 1.5ML und 0.5ML) wurde die Gitterkonstante der Oberflächeneinheitszelle  $a_{\parallel}$  vorgegeben und die Höhe der Einheitszelle  $a_{\perp}$  variiert. Bei dünnen Filmen war der Unterschied von  $a_{\perp}$  zu  $a_{\parallel}$  viel ausgeprägter als bei den 7ML.

Im zweiten System (Kap. XPD an Einkristallen und Filmen) bildet das MnO sofort eine geschlossene Lage. Das System wächst in einer unbekanntem Struktur bis zu einer kritischen Dicke von 4ML. Danach findet ein Umordnungsprozeß statt, und es wurde eine tetragonale Verzerrung festgestellt, die mit wachsender Filmdicke abnimmt. Auch hier liefert das Modell der Volumenerhaltung bei einem Film mit 6.5ML ( $a_{\perp} = 1.07a_{\parallel}$  mit  $a_{\parallel} = 435pm$ ) gute Ergebnisse. Bei 24ML ist keine Verzerrung mehr feststellbar.

Zur Berechnung und Simulation der Photoelektronenbeugungsspektren wurde das Vielfachstreu-Cluster-Modell verwendet. Das Modell wurde um den Einfluß der Temperatur erweitert. Dazu wurde der Debye-Waller-Faktor verwendet, der letztlich zu komplexwertigen Streuphasen führt. Mit dieser Erweiterung konnte die Übereinstimmung der simulierten Spektren mit dem im Experiment gemessenen Spektren wesentlich verbessert werden, so daß diese Spektren mit hoher Genauigkeit reproduziert werden konnten.

Das Modell der Vorwärtsstreuung zur Analyse der Filmstruktur von dünnen TMO-Filmen kann nur begrenzt eingesetzt werden. Dieses Modell, das oft für eine erste Interpretation experimenteller Daten herangezogen wird, liefert lediglich grobe Anhaltspunkte für die Realstruktur. Die Peaklagen der Spektren erlauben keine Rückschlüsse auf die Lage von Atomketten in den betrachteten Filmen.

Die Strukturbestimmung mit XPD- und LEED-Daten zeigt aber auch Grenzen auf (4ML MnO). Hier kann eine Anpassung der experimentellen Rahmenbedingungen (Winkelscans für wesentlich geringere kinetische Energien; Aufzeichnung von Energiescans; Messung bei tiefen Temperaturen) bzw. eine Erweiterung der theoretischen Modelle (DFT-Rechnungen zur Relaxation an Oberflächen und Grenzflächen; Streuphasen aus DFT-Rechnungen) zur Verbesserung der Ergebnisse beitragen

## Anhang A

# Simulationen zu CoO und NiO

In diesem Abschnitt werden die Simulationen zur Energieabhängigkeit der Polarscans und zur Entwicklung der Polarscans bei tetragonaler Verzerrung vorgestellt. Es wurden verschiedene TMO mit NaCl-Struktur untersucht. Die Geometrie entspricht der in Abschnitt 5.1.

Die Abbildungen A.1 und A.2 zeigen die Abhängigkeit der Polarscans von der Energie für CoO und NiO. Diese Abhängigkeit ist vergleichbar zu der in Abbildung 3.10 und wird Kapitel 3.5.1 ausführlich diskutiert.

Die Abbildungen A.3, A.4, A.5 und A.6 zeigen die Entwicklung von Polarscans tetragonaler Verzerrung. Die Gitterkonstante  $a_{\parallel}$  wird vorgegeben und die Volumenerhaltung  $a^3 = a_{\parallel}^2 \cdot a_{\perp}$  zur Festlegung von  $a_{\perp}$  verwendet. Tabelle A.1 zeigt die wichtigsten Parameter für die Rechnung mit Volumenerhaltung.

TMO	Gitterkonstante des Einkristalls	$E(\text{TM}2\text{P}_{3/2})$ $Al - K_{\alpha}$	$E(\text{TM}2\text{P}_{3/2})$ $Mg - K_{\alpha}$	$E(\text{O}1\text{S}_{1/2})$ $Al - K_{\alpha}$	$E(\text{O}1\text{S}_{1/2})$ $Mg - K_{\alpha}$
CoO	426pm	722eV	489eV	987eV	755eV
NiO	417pm	646eV	413eV	987eV	756eV

Tabelle A.1: Die wichtigsten Parameter für die tetragonale Verzerrung auf einem Blick.

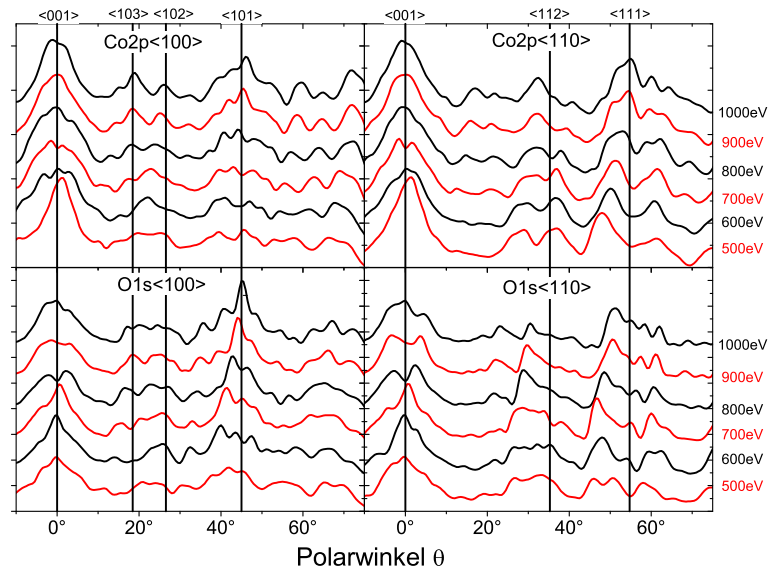


Abbildung A.1: Energieabhängigkeit der CoO-Spektren.

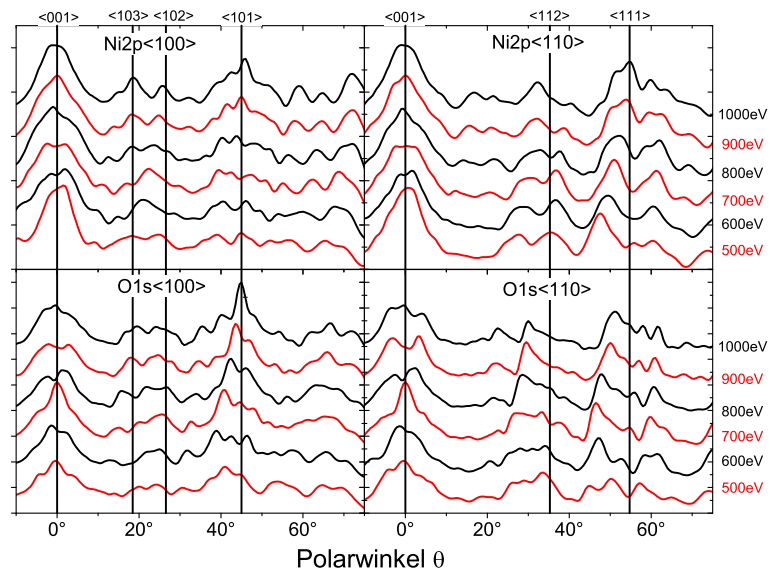


Abbildung A.2: Energieabhängigkeit der NiO-Spektren.



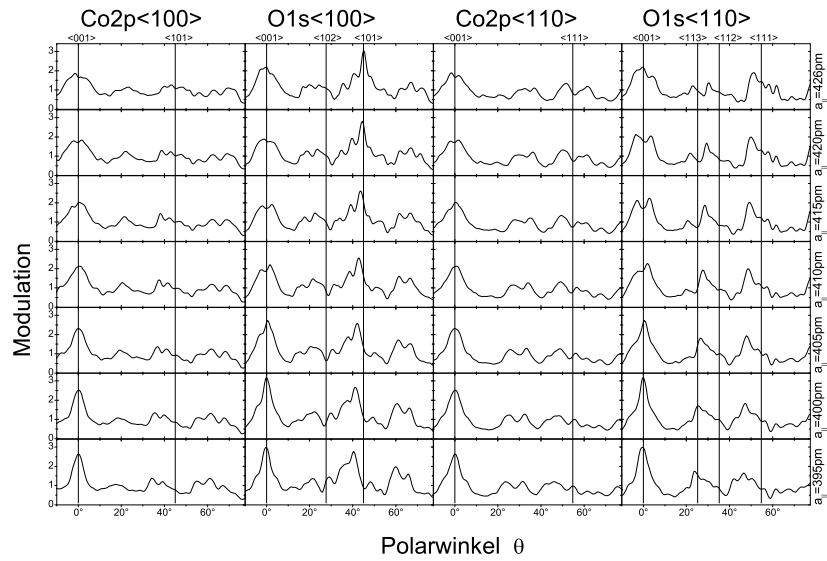


Abbildung A.3: Tetragonale Verzerrung bei CoO (Anregung mit  $Al - K_{\alpha}$ ).

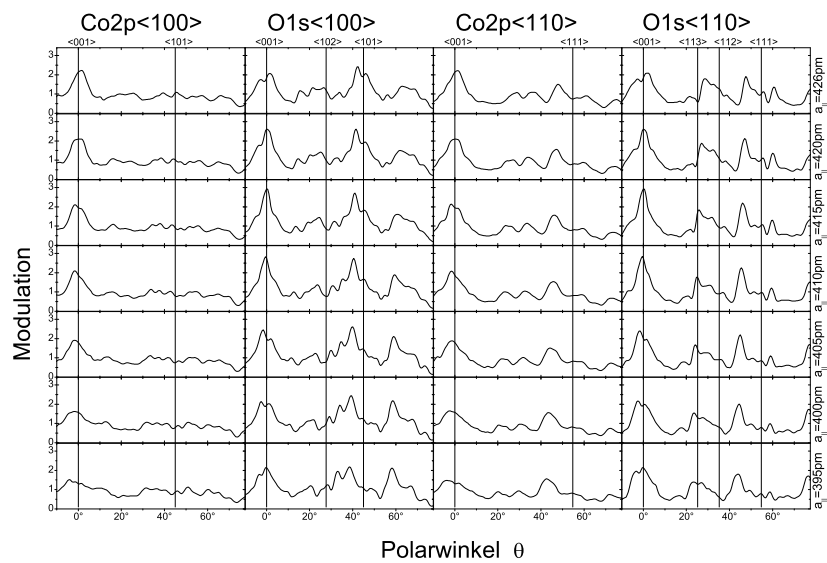
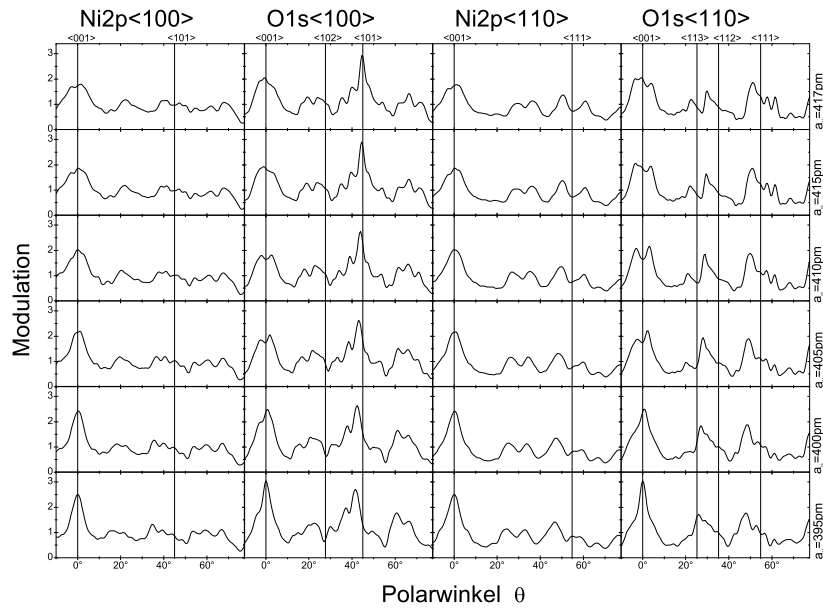
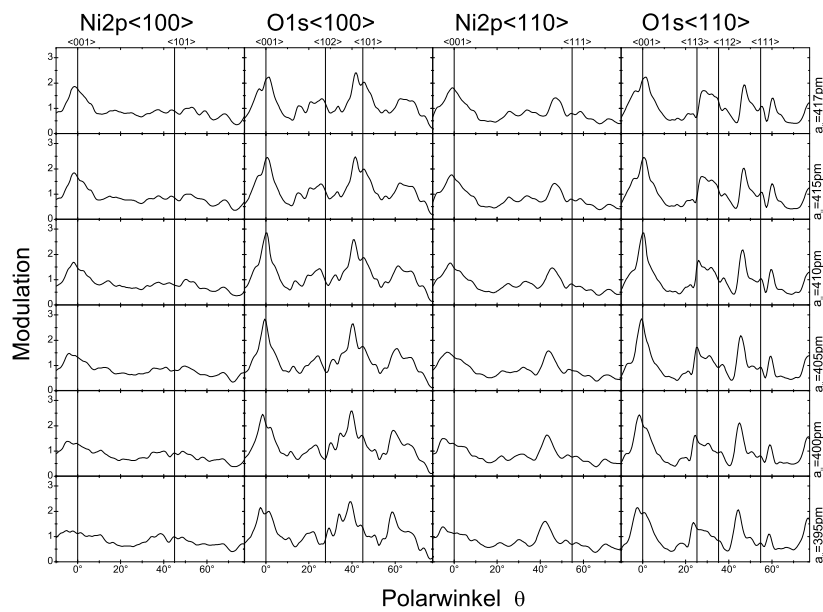


Abbildung A.4: Tetragonale Verzerrung bei CoO (Anregung mit  $Mg - K_{\alpha}$ ).

Abbildung A.5: Tetragonale Verzerrung bei NiO (Anregung mit  $Al - K_{\alpha}$ ).Abbildung A.6: Tetragonale Verzerrung bei NiO (Anregung mit  $Mg - K_{\alpha}$ ).

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Westphal. *Surf. Sci. Rep.*, 50(1-3):1 – 106, 2003.
- [2] E. V. Shalaeva and M. V. Kuznetsov. *J. Struc. Chem.*, 44(3):465–498, 2003.
- [3] M. Finazzi, Lamberto Duó, and Franco Ciccacci-Finazzi. *Surf. Sci. Rep.*, 64: 139–167, 2009.
- [4] H. Kronmüller and S. Parkin (Eds.). *The Handbook of Magnetism and Advanced Materials*. Wiley, 2007.
- [5] P.A. Cox. *Transition Metal Oxides*. Oxford, Clarendon Press, 1992.
- [6] F.M.F. de Groot. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 67:529–622, 1994.
- [7] S. Hüfner. *Advances in Physics*, 43(2):193–356, 1994.
- [8] M. Sambì, R. Sensolo, G.A. Rizzi, M. Petukhov, and G. Granozzi. *Surf. Sci.*, 537:36, 2003.
- [9] S. Sindhu, M. Heiler, K.-M. Schindler, W. Widdra, and H.J. Neddermeyer. *Surf. Sci.*, 566-568:471, 2004.
- [10] S. Sindhu, M. Heiler, K.-M. Schindler, and H.J. Neddermeyer. *Surf. Sci.*, 541: 197–206, 2003.
- [11] G.A. Rizzi, R. Sensolo, M. Sambì, M. Petukhov, and G. Granozzi. *Surf. Sci.*, 537:36–54, 2003.
- [12] G.A. Rizzi, M. Petukhov, M. Sambì, R. Zanoni, L. Perriello, and G. Granozzi. *Surf. Sci.*, 482-485:1474–1480, 2001.
- [13] M. Nagel, Indro Biswas, Peter Nagel, Eric Pellegrin, Stefan Schuppler, Heiko Peisert, and Thomas Chassé. *Phys. Rev. B*, 75:195426, 2007.
- [14] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, and K. Stöwe. *Surf. Sci.*, 520:158–172, 2002.

- 
- [15] S. Sachert, S. Polzin, K. Kostov, and W. Widdra. *Phys. Rev. B*, 81(19):195424, 2010.
- [16] C. Lamberti, E. Groppo, C. Prestipino, S. Casassa, A. M. Ferrari, C. Pisani, C. Giovanardi, P. Luches, S. Valeri, and F. Boscherini. *Phys. Rev. Lett.*, 91(4): 046101, 2003.
- [17] T. Okazawa, Y. Yagi, and Y. Kido. *Phys. Rev. B*, 67:195406, 2003.
- [18] M. Abrahamowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publication, New York, 1972.
- [19] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, 1998.
- [20] S. M. Goldberg, C. S. Fadley, and S. Kono. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 21: 285–363, 1981.
- [21] B. Hermsmeier, J. Osterwalder, D. J. Friedman, B. Sinkovic, T. Tran, and C. S. Fadley. *Phys. Rev. B*, 42(18):11895–11913, 1990.
- [22] J.J. Sakurai and S.F. Tuan. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley, 1993.
- [23] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, Wien, 2001.
- [24] P. Rennert and A. Chassé. *Exp. Technik der Physik*, 35:27, 1987.
- [25] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 81(3):385–390, 1951.
- [26] M.A. van Hove, W.H. Weinberg, and C.-M. Chan. *Low Energy Electron Diffraction*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [27] Y. Chen and M. A. van Hove. [http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove\\_files/mscd/mscdpack.html](http://www.ap.cityu.edu.hk/personal-website/Van-Hove_files/mscd/mscdpack.html).
- [28] Y. Chen, F. J. Garcia de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. van Hove, and C. S. Fadley. *Phys. Rev. B*, 58:13121, 1998.
- [29] J. J. Rehr and R. C. Albers. *Phys. Rev. B*, 41:8139–8149, 1990.
- [30] A. Winkelmann, B. Schröter, and W. Richter. *Phys. Rev. B*, 69(245417), 2004.
- [31] A. Winkelmann, C.S. Fadley, and F.J.G. de Abajo. *New J. Phys.*, 10(113002), 2008.
- [32] J.B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic, London, 1974.

- 
- [33] R. Dippel, K.U. Weiss, K.-M. Schindler, D.P. Woodruff, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, and M.C. Asensio. *Surf. Sci.*, 287(Part A):465–470, 1993.
- [34] H. C. Poon and S. Y. Tong. *Phys. Rev. B*, 30:6211, 1984.
- [35] T. Higuchi, T. Tsukamoto, M. Tanaka, H. Ishii, K. Kanai, Y. Tezuka, S. Shin, and H. Takei. *J. Electr. Spec. Relat. Phenom.*, 92:71, 1998.
- [36] A. Tanaka. *Physica B*, 378-380:269, 2006.
- [37] F.J.G. de Abajo, M. A. van Hove, and C. S. Fadley. *Phys. Rev. B*, 63:075404, 2001.
- [38] Markus Däne. *priv. Kommunikation*.
- [39] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olson. *Phys. Rev. Lett.*, 32A:221, 1970.
- [40] C.R. Brundle and A.D. Baker. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 2*. Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- [41] M.L. Xu and M.A. van Hove. *Surf. Sci.*, 207:215, 1989.
- [42] G. Gewinner, U. Kafader, P. Wetzels, and C. Pirri. *J. Electr. Spec. Relat. Phenom.*, 61:387, 1994.
- [43] M. Caffio, A. Atrei, U. Bardi, and G. Rovida. *Surf. Sci.*, 588:135, 2005.
- [44] Andrea Atrei, Anna Maria Ferrari, Denes Szieberth, Brunetto Cortigiani, and Gianfranco Rovida. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:11587–11595, 2010.
- [45] R.S. Saiki, A.P. Kaduwela, M. Sagurton, J. Osterwalder, D.J. Friedman, C.S. Fadley, and C.R. Brundle. *Surf. Sci.*, 282:32–61, 1993.
- [46] N. Mannella, S. Marchesini, A.W. Kay, A. Nambu, T. Gresch, S.-H. Yang, B.S. Mun, J.M. Bussat, A. Rosenhahn, and C.S. Fadley. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, 141(1):45 – 59, 2004.
- [47] C. S. Fadley. *Prog. Surf. Sci.*, 16:275, 1984.
- [48] F. Müller. *Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen Übergangsmetalloxidfilmen: Über das Streuverhalten niederenergetischer Elektronen bei der Anregung spinverbotener und spinerlaubter Kristallfeldübergänge in NiO (001) und MnO (001)*. Shaker Verlag, Aachen, 2002.

- [49] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, and K. Stöwe. *Surf. Sci.*, 520:158–172, 2002.
- [50] J. W. Cooper and S. T. Manson. *Phys. Rev.*, 177(1):157–163, 1969.
- [51] S. T. Manson and J. W. Cooper. *Phys. Rev.*, 165(1):126–138, 1968.
- [52] O. Madelung, U. Rössler, and M. Schulz. *Landolt-Börnstein Vol. 41D – Group III Condensed Matter*. Springer Verlag, 2000.
- [53] S. D’Addato, L. Marassi, P. Luches, L. Pasquali G. C. Gazzadi, R. Verucchi, P. Finetti, and S. Nannarone. *Surf. Sci.*, 487:258–266, 2001.
- [54] A. Chassé, Ch. Langheinrich, F. Müller, and S. Hüfner. *Surf. Sci.*, 602:597–606, 2008.
- [55] M. Huth. *Untersuchung zur atomaren Struktur ultradünne Schichten von Mn-Oxiden auf Ag(001) und BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001)*. Dissertation, Universität Halle-Wittenberg. 2010.
- [56] C. Giovanardi, L. Hammer, and K. Heinz. *Phys. Rev. B*, 74(12):125429, 2006.
- [57] P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, D. Bolmont, and G. Gewinner. *Solid State Communications*, 97(9):757, 1996.
- [58] C. Argile and G. E. Rhead. *Surface Science Reports*, 10(6-7):277 – 356, 1989.
- [59] C. Giovanardi, A. di Bona, T. S. Moia, S. Valeri, C. Pisani, M. Sgroi, and M. Busso. *Surf. Sci.*, 505:L209, 2002.
- [60] Kenji Matsumoto, Yutaka Adachi, Takeshi Ohgaki, Naoki Ohashi, Hajime Hameda, and Isao Sakaguchi. *Sol. St. Comm.*, 150(43-44):2118 – 2121, 2010.
- [61] C. Tusche, H. L. Meyerheim, F. U. Hillebrecht, and J. Kirschner. *Phys. Rev. B*, 73(12):125401, 2006.
- [62] E. A. Soares, R. Paniago, V. E. de Carvalho, E. L. Lopes, G. J. P. Abreu, and H.-D. Pfannes. *Phys. Rev. B*, 73(3):035419, 2006.
- [63] T. Okazawa and Y. Kido. *Surf. Sci.*, 556:101, 2004.
- [64] M. Nagel, Indro Biswas, Heiko Peisert, and Thomas Chassé. *Surf. Sci.*, 601:4484, 2007.
- [65] M. Nagel. *3d-Übergangsmetalloxide: Ultradünne Schichten und Grenzflächen von MnO und NiO*. Dissertation, Universität Tübingen. 2009.

- 
- [66] J. Brunner and M. Thüler. *Helv. Physica Acta*, 51:21, 1978.
- [67] H. Li and B. P. Tonner. *Phys. Rev. B*, 40:10241, 1989.
- [68] S. Valeri, S. Altieri, U. del Pennino, A. di Bona, P. Luches, and A. Rota. *Phys. Rev. B*, 65(24):245410, 2002.
- [69] H. Momida and T. Oguchi. *J. Phys. Soc. Jap.*, 72:588, 2003.
- [70] A. Chassé, Ch. Langheinrich, M. Nagel, and T. Chassé. *Surf. Sci.*, 605:272–281, 2011.
- [71] C.-M. Cheng, C.-C. Wang, H.-T. Jeng, C.S. Hsue, B.Y. Hsu, D.-J. Huang, and K.-D. Tsuei. *Phys. B: Cond. Mat.*, 403(5-9):1539 – 1541, 2008.
- [72] J. Wollschläger, D. Erdös, H. Goldbach, R. Höpken, and K. M. Schröder. *Thin Solid Films*, 400:1, 2001.
- [73] C. Hagendorf, S. Sachert, B. Bochmann, K. Kostov, and W. Widdra. *Phys. Rev. B*, 77:1, 075406.





# Eigene Publikationen

## Veröffentlichungen in Zeitschriften

- A. Chassé, Ch. Langheinrich, F. Müller and S. Hüfner. *Surf. Sci.*, 602:597-606, 2008.
- A. Berlich, H. Strauss, Ch. Langheinrich, A. Chassé and H. Morgner. *Surf. Sci.*, 605:158-165, 2011.
- A. Chassé, Ch. Langheinrich, M. Nagel and T. Chassé. *Surf. Sci.*, 605:272-281, 2011.

## Vorträge auf Internationalen Konferenzen

- Ch. Langheinrich, A. Chassé, F. Müller and S. Hüfner. X-ray-photoelectron and low energy electron diffraction study of ultrathin MnO films on Ag(001), *VUV XV*, Berlin 2007.
- Ch. Langheinrich, A. Chassé, F. Müller and S. Hüfner. Structural Determination of thin Manganese Oxide Films on Ag(001) *DPG Frühjahrstagung*, Regensburg 2007.
- Ch. Langheinrich, A. Chassé, M. Nagel and T. Chassé. Photoelectron Diffraction study of thin epitaxial MnO films, *DPG Frühjahrstagung*, Berlin 2008.

## Poster auf Internationalen Konferenzen

- A. Chassé and Ch. Langheinrich. Structural Distortio in Epitaxial MnO Films on Ag(001), *ECOSS 24*, Paris 2006.
- A. Chassé, Ch. Langheinrich, M. Nagel and T. Chassé. Structural Distortion in Epitaxial MnO Films on Ag(001), *ECOSS 25*, Liverpool 2007.



# Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank geht an PD Dr. Angelika Chass'e für die Möglichkeit, überhaupt an diesem interessanten Thema forschen zu dürfen. Besonders hervorheben möchte ich hier die großen Freiräume, die ich genießen durfte, und eine ständige Erreichbarkeit und Diskussionsbereitschaft.

Auch führten viele Diskussionen mit PD Dr. Michael Schindler und Dr. Michael Huth zu fruchtbaren Ergebnissen. Insbesondere wurde hier der Blick immer wieder auf die experimentelle Seite gelegt, so daß man einen guten Eindruck auf die Sicht des Experimentators bekam.

Zudem sorgte die unermüdliche Arbeit von Dr. Michael Czerner, Dr. Markus Däne, Steven Achilles und Christian Matyssek am Cluster für eine ständige Verfügbarkeit von hohen Rechenkapazitäten. Dr. Martin Gradhand gebührt besonderen Dank für Verbesserungsvorschläge am Manuskript. Schließlich bedanke ich mich noch bei allen namentlich nicht genannten Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Ingrid Mertig für die gute Aufnahme und für einige Diskussionen.

Neben der Unterstützung in den fachlichen Bereichen bedanke ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie in unterschiedlicher Art und Weise.



# Eidesstattliche Erklärung

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

Halle (Saale), 13. Mai 2011

Christian Langheinrich



# Lebenslauf

Christian Langheinrich  
Diplom-Physiker  
30.12.1978 in Hof

ledig; keine Kinder

## Schule

09/1985-08/1989  
09/1989-06/1998

Eichendorffschule Hof (Grundschule)  
Schiller-Gymnasium Hof

## Studium

10/1998-09/2000  
10/2000-11/2003

### **Vordiplom an der Universität Bayreuth**

Nebenfach: Anorganische Chemie

### **Diplom an der Universität Würzburg**

Nebenfach: Astronomie

Diplomarbeit in der theoretischen Festkörperphysik:  
Störungstheoretische Untersuchungen an niederdimensionalen Clustern

## Promotion

6/2004-12/2008

### **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

an Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe Elektronen -und Realstruktur bei PD Dr. Angelika Chassé.

7/2009-9/2009

### **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

an Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Arbeitsgruppe Elektronen -und Realstruktur bei PD Dr. Angelika Chassé.

Thema der Dissertation:

Photoelektronenbeugung an Übergangsmetalloxiden