

Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS)
und hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
(HREELS) an EuO-Einkristallen und am Schichtsystem Fe/NiO

In a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Volker Bocatius
aus Meerbusch

Düsseldorf
2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. E. Kisker

Korreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2005

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen der Elektronenstreuung | 5 |
| 2.1 <i>Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie</i> | 5 |
| 2.1.1 Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie..... | 7 |
| 2.1.2 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie..... | 8 |
| 2.2 <i>Dipol-Streuung</i> | 9 |
| 2.3 <i>Austausch- und Impact-Streuung</i> | 12 |
| 2.4 <i>Resonante-Streuung</i> | 13 |
| 2.5 <i>Phononische Anregungen</i> | 14 |
| 2.5.1 Fuchs-Kliwer Phononen..... | 17 |
| 3 Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie | 21 |
| 3.1 <i>Messapparatur (SPEELS)</i> | 21 |
| 3.2 <i>GaAs-Elektronenquelle</i> | 23 |
| 3.3 <i>Streugeometrie</i> | 26 |
| 3.4 <i>Mott-Detektor zur Spinanalyse</i> | 27 |
| 3.5 <i>Energieauflösung und Energieanalyse</i> | 30 |
| 4 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie | 32 |
| 4.1 <i>Messapparatur (HREELS)</i> | 32 |
| 4.2 <i>Streugeometrie</i> | 35 |
| 4.3 <i>Eindringtiefe der Elektronen</i> | 37 |
| 4.4 <i>Energieauflösung und Energieanalyse</i> | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 5 Messungen an Europiumoxid..... | 43 |
| 5.1 Motivation..... | 43 |
| 5.2 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften..... | 44 |
| 5.3 Probenpräparation..... | 49 |
| 5.4 HREELS-Messungen..... | 50 |
| 5.4.1 Messungen an EuO..... | 50 |
| 5.4.2 Anlagerung von Adsorbaten..... | 57 |
| 5.4.3 Zusammenfassung..... | 61 |
| 5.5 SPEELS-Messungen..... | 62 |
| 5.5.1 Struktur eines spinintegrierten Verlustspektrums..... | 63 |
| 5.5.2 Strukturen von spinaufgelösten Verlustspektren..... | 67 |
| 5.5.3 Streugeometrieabhängigkeit..... | 69 |
| 5.5.4 Primärenergieabhängigkeit und Resonanzen..... | 71 |
| 5.5.5 Zusammenfassung | 75 |
| 6 Schichtsystem Fe/NiO..... | 76 |
| 6.1 Motivation..... | 76 |
| 6.2 Modell des Schichtsystems Fe/NiO..... | 78 |
| 6.3 Präparation und Herstellung der untersuchten Proben..... | 81 |
| 6.3.1 Herstellung des Schichtsystems Fe/NiO..... | 81 |
| 6.3.2 Präparation der FeO- und Fe ₂ O ₃ -Kristalle..... | 81 |
| 6.4 Charakterisierung der untersuchten Proben..... | 82 |
| 6.4.1 AES-Untersuchungen..... | 83 |
| 6.4.2 LEED-Analysen..... | 86 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| <i>6.5 HREELS-Messungen</i> | 89 |
| 6.5.1 Untersuchung des NiO-Substrats..... | 89 |
| 6.5.2 Messungen an Fe ₂ O ₃ - und FeO-Kristallen..... | 92 |
| 6.5.3 Messungen am Schichtsystem Fe/NiO..... | 95 |
| <i>6.6 Zusammenfassung</i> | 103 |
| 7 Zusammenfassung | 105 |
| A Anhang | 108 |
| <i>A.1 Abbildungsverzeichnis</i> | 108 |
| <i>A.2 Tabellenverzeichnis</i> | 111 |
| <i>A.3 Literaturverzeichnis</i> | 112 |
| <i>A.4 Danksagung</i> | 122 |

Inhaltsverzeichnis

Abstract

Mit hochauflösender Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) und spinpolarisierter Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) wurden EuO-Einkristalle, die zu den sog. „Seltene Erden“ gehören, untersucht. Mit HREELS konnten Oberflächenphononen, dipolverbotene und multiplizitäts-erhaltende f - f -Übergänge innerhalb der Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung des 7F_J -Multipletts der Eu^{3+} -Ionen gemessen werden, welche mit optischer Absorptionsspektroskopie nicht zu beobachten sind (z.B. ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$). Bei EuO-Einkristallen können minimale Unterschiede in der Kristallherstellung die Stöchiometrie und damit die physikalischen Eigenschaften erheblich verändern. Besonders die elektronischen Strukturen – diese sind z.B. für die Farbe verantwortlich - können sich in den oberflächennahen Bereichen, trotz identischem Volumenaufbaus, stark unterscheiden. Kristalle mit überwiegend Eu^{2+} -Ionen in der Oberfläche erscheinen blau, wohingegen Kristalle mit einem höheren Anteil Eu^{3+} -Ionen in der Oberfläche rötlich schimmern. Mit SPEELS konnte neben der Messung multiplizitätsändernder f - f -Anregungen die Bedeutung der Elektronenaustausch-Streuung direkt gezeigt werden. Dazu wurde ein polarisierter Primärelektronenstrahl benutzt und eine Polarisationsanalyse der gestreuten Elektronen durchgeführt.

In einer weiteren Messreihe wurde das Schichtsystem Fe/NiO untersucht. Dieses Schichtsystem besteht aus einer ferromagnetischen Eisenschicht auf einem antiferromagnetischen Nickeloxid-Substrat und wurde mit HREELS auf chemische Effekte (Oxidation und Reduktion) im Grenzflächenbereich und an der Oberfläche analysiert. Das Schichtsystem Fe/NiO ist z.B. Bestandteil von Magnetfeldsensoren, basierend auf dem sog. Spinventiltyp. Es konnte durch schichtdicken-, primärenergie- und temperaturabhängige Messungen gezeigt werden, dass eine chemische Reaktion erst bei hohen Temperaturen – deutlich oberhalb der Raumtemperatur - stattfindet. Durch HREELS-, AES- und LEED-Untersuchungen konnten Diffusionsprozesse von Sauerstoffatomen an die Oberfläche der Eisenschicht beobachtet werden, welche nicht zum Oxidationsprozess beitragen.

1 Einleitung

Verbindungen und Elemente aus der Reihe der Lanthanide - auch „Seltene Erden“ genannt - wurden in den letzten 40 Jahren aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und technischen Anwendungen eingehend studiert. Besonders Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit, zu optischen Konstanten und zum Magnetismus standen im Mittelpunkt [Gü71, Gü74]. Nachdem das Interesse an dünnen Schichten und deren technischer Anwendung gestiegen war, begannen Oberflächenuntersuchungen an Elementen und Verbindungen der Seltenen Erden, da über Oberflächeneigenschaften wie atomare Ordnung, Stöchiometrie, Stabilität, Wertigkeit und das Anlagern von Adsorbaten nur wenig bekannt war.

Wir haben mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) verschiedene EuO-Einkristalle untersucht. Mit dieser Messmethode konnten elektronische f - f -Übergänge innerhalb der Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung des 7F_J -Multipletts gemessen und zugeordnet werden, welche teilweise durch die induzierte Dipol-Auswahlregel verboten und mit optischer Spektroskopie nicht anregbar sind. Außerdem konnten Oberflächenphononen und Schwingungen von adsorbierten Molekülen beobachtet und diskutiert werden.

Mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) wurde die elektronische Struktur der EuO-Einkristalle auf Inter- und Intra-band-übergänge sowie die Art der Elektronenstreuung untersucht. Elektronenaustausch-Streuprozesse können mit SPEELS direkt nachgewiesen werden. Hierzu wird ein polarisierter Primärelektronenstrahl benutzt und eine Polarisationsanalyse der gestreuten Elektronen durchgeführt. Die f - f -Übergänge innerhalb der halb gefüllten $4f$ -Schale sind seit der Entdeckung von scharfen Linien in den Spektren der Lanthanide-Verbindungen - seit Anfang des letzten Jahrhunderts - Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [Be08]. In der Praxis werden die f - f -Übergänge in vielen Festkörperlaser wie z.B. Nd^{3+} im Nd-YAG

Laser ausgenutzt [Ka81]. Auch Lumineszenz lässt sich durch f - f -Anregungen oder Übergänge in $4f$ -Endzustände durch dotierte Phosphore mit Ionen der Seltenen Erden erklären. Solche Phosphore haben ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten und werden z.B. in herkömmlichen Fernsehbildschirmen (die im Kristallfeld des Phosphors - z.B. YVO_4 - aufgespaltenen Zustände der Europium-Ionen sorgen für die rote Farbe - Luminophor), in farbigen LCDs und in Energiesparlampen eingesetzt. In den Energiesparlampen wird z.B. Yttrium in Y_2O_3 als Wirtsgitter mit 5% Eu^{3+} -Ionen dotiert [Fu98].

Im Mittelpunkt der SPEELS-Messungen standen Untersuchungen zu Streumechanismen der Elektronen an Seltenen Erden, die Bestimmung von Resonanzen sowie dipolverbotene und dipolerlaubte Anregungen der $4f$ -Elektronen. Dazu wurden die Primärenergie und der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Oberflächennormalen variiert.

Eine weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung des Schichtsystems Fe/NiO. Heutige Einsatzbereiche dieses Schichtsystems sind vor allem magnetische Leseköpfe und sog. Spinventile, die auf dem GMR- (GMR steht für **G**iant-**M**agneto-**R**esistance) und Exchange Bias-Effekt beruhen. An einem solchen Multilagen-Schichtsystem wurde 1988 von Grünberg und Fert der Riesenmagnetowiderstand entdeckt [Gr95]. Der GMR-Effekt beruht darauf, dass Elektronen aufgrund ihrer quantisierten Spinzustände beim Durchgang durch magnetische Schichten, je nach Ausrichtung der Magnetisierungen der Schichten, unterschiedlich stark gestreut werden. Bei paralleler Orientierung der Magnetisierungen ist die Streuung der Elektronen geringer als bei antiparalleler Magnetisierung. Durch Ummagnetisierung der freien Detektionsschicht erfolgt eine Widerstandsänderung sowohl parallel als auch senkrecht zu den Schichten. Der Exchange Bias-Effekt besitzt als Kopplungsphänomen zwischen ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AFM) Schichten entscheidende Bedeutung für die Realisierung empfindlicher Magnetfeldsensoren vom Spinventiltyp. Für die Entwicklung von Spinventilen war der in den 50er

Jahren von Meiklejohn et al. [Me56] entdeckte Effekt der Austausch-Anisotropie grundlegend. Während für FM-Materialien die Hystereseschleife symmetrisch zum Nullpunkt des externen Feldes liegt, weist ein AFM/FM-Schichtsystem eine vom Nullpunkt verschobene Hystereseschleife auf, bei der nur noch eine stabile Magnetisierungsrichtung vorhanden ist. Ein Herausdrehen der Magnetisierung aus dieser stabilen Richtung benötigt mehr Energie, als für das Drehen in die ursprüngliche Richtung. Dieser Energieunterschied wird als Austausch-Anisotropie bezeichnet. In Spinventilen sorgt ein antiferromagnetisches Substrat dafür, dass die Magnetisierung der ferromagnetisch angrenzenden Schicht festgehalten wird (englisch „*pinning*“). Diese „gepinnte“ ferromagnetische Schicht ist von der freien ferromagnetischen Detektionsschicht (diese ist in dem Schichtsystem als magnetisch weich anzusehen) durch eine nichtmagnetische Schicht (z.B. Kupfer) getrennt.

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Messungen an verschiedenen AFM/FM Systemen durchgeführt, welche vorwiegend die magnetischen Eigenschaften untersuchten [No99]. Alvarenga et al. [Al01] untersuchten das System Fe/NiO mit XMCD (**X**-ray-**M**agnetic-**C**ircular-**D**ichroism) und fanden eine Abnahme der Fe-Momente in der Zwischenschicht. Das Ausbilden einer FeNi Legierung während des Aufdampfprozesses von Eisen war eine mögliche Erklärung, jedoch vermuteten Alvarenga et al., dass in der Zwischenschicht FeO in paramagnetischer Phase entstanden ist, dessen Sauerstoff durch Reduktion aus dem NiO-Kristall stammt.

Die magnetischen Eigenschaften solcher AFM/FM Schichtsysteme hängen stark von chemischen und strukturellen Faktoren ab. Rauigkeit und geometrische Strukturen, sowie Reduktion/Oxidation und atomare Diffusion, besonders im Bereich der Zwischenschicht, waren Gegenstand neuerer Untersuchungen [Be99, Re01, Ma02 und Eg01] .

Wir haben mit hochauflösender Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) Messungen am Schichtsystem Fe/NiO, im Hinblick auf chemische

Effekte in der Grenzschicht und an der Oberfläche, durchgeführt. Dazu wurde die Energie des Primärelektronenstrahls, die Dicke der Eisenschicht und die Temperatur des Schichtsystems variiert. Vergleichsmessungen an FeO- und Fe₂O₃-Kristallen lieferten Aufschlüsse über phononische Anregungen der Eisenoxidkristalle und dienten als Referenz für die Zuordnung der gemessenen Anregungen in den Schichtsystemen Fe/NiO. LEED- (**L**ow-**E**nergy-**E**lectron-**D**iffraction) und AES-Untersuchungen (**A**uger-**E**lectron-**S**pectroscopy) vervollständigten die Messungen und charakterisierten die Oberflächen der Schichtsysteme im Hinblick auf kristallographische Strukturen und chemische Zusammensetzungen.

2 Theoretische Grundlagen der Elektronenstreuung

Dieses Kapitel dient zur Einführung in die von mir angewandten spektroskopischen Messmethoden und deren theoretischer Beschreibung. Hier wird die spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS), sowie die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) vorgestellt. Streuprozesse, die für das Verständnis und die Interpretationen der durchgeführten Messungen notwendig sind, werden beschrieben und erläutert.

2.1 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) bietet die Möglichkeit, elektronische Zustände von Kristallen zu untersuchen. Hierzu werden Elektronen erzeugt, die mit einer definierten Energie in einem festgelegten Einfallswinkel mit der zu untersuchenden Probe wechselwirken. Da die Elektronen bei Anregungen einen Teil ihrer Energie verlieren, erhält man auf diese Weise Informationen über die Energiedifferenz von besetzten und unbesetzten Zuständen. Die Untersuchung einer Probe mit EELS unterscheidet sich deutlich von Spektroskopiemethoden wie z.B. der Photoelektronenspektroskopie (PES), bei der ein Elektron aus einem besetzten Zustand der Probe in einen freien bzw. fast freien Zustand angeregt wird, den Kristall verlässt und schließlich spektroskopiert wird. Bei der EELS-Messmethode werden lediglich Elektronenzustände angeregt, wobei der Anregungsprozess durch den Energieverlust des anregenden Elektrons nachgewiesen wird, ohne dass dabei das angeregte Elektron den Kristall verlässt. Eine Ausnahme stellt die *Austausch-Streuung* dar (siehe Kapitel 2.3). Hier wird das anregende Elektron durch ein Probenelektron ausgetauscht.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch einen Anregungsprozess bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Ein einfallendes Elektron mit der Energie E_0 regt ein Elektron aus dem besetzten Zustand E_1 in den unbesetzten Zustand E_2 an

und verliert dabei die Energie $\Delta E = E_2 - E_1$. Die anschließende Energieanalyse der gestreuten Elektronen liefert ein Verlustspektrum, bei dem die Intensität der detektierten Elektronen über der Energie aufgetragen wird. Neben den elastisch reflektierten Elektronen existieren charakteristische Energieverluste, deren relative Lage zu den elastisch reflektierten Elektronen den Anregungsenergien entsprechen. Die relative Lage ist gegenüber Primärenergieänderungen invariant, sofern keine anderen Prozesse wie z.B. Auger-Anregungen eine Rolle spielen.

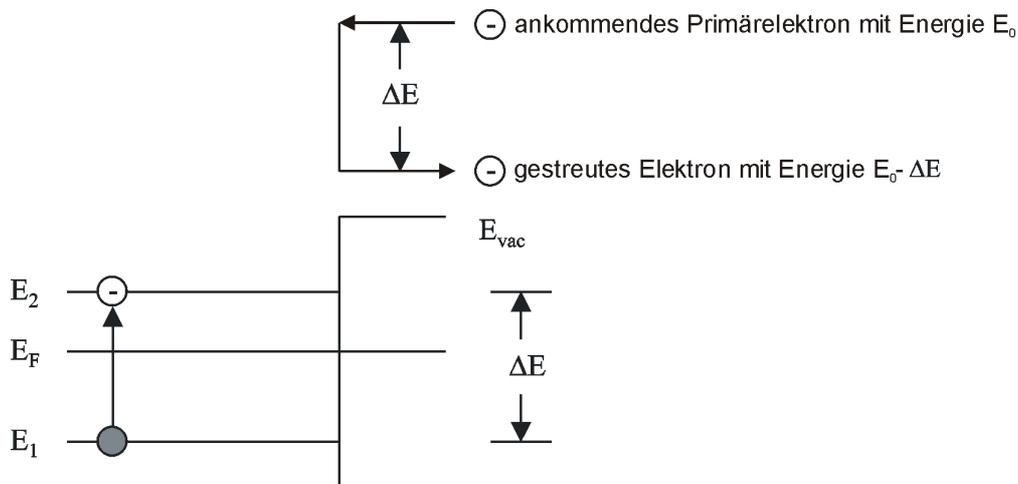


Abbildung 2.1: Der Anregungsmechanismus bei EELS

Ein Vorteil von EELS ist die Möglichkeit, Übergänge mit sehr unterschiedlichen Anregungsenergien zu beobachten, da die Erzeugung von Elektronen in einem weiten Energiebereich im Verhältnis zur Erzeugung monochromatischen Lichts des gleichen Bereichs kaum Mühe bereitet. Das Spektrum reicht dann von $<10\text{meV}$ bis zu einigen hundert eV. Begrenzt wird dieses Spektrum zu kleineren Energien durch die Energieauflösung (siehe Kapitel 3.5 und 4.4). Die möglichen Anregungen im Festkörper lassen sich nach der Größe der Verlustenergien aufteilen. Im wesentlichen können drei Bereiche des Spektrums unterschieden werden:

- Der Bereich bis $\sim 500\text{meV}$, welcher Schwingungen von Phononen, elektronische Anregungen und Anregungen von Oberflächenadsorbaten beinhaltet. Diese Strukturen sind jedoch nur mit HREELS aufzulösen.

- Der zweite Bereich reicht bis zu einer Energie von $\sim 50\text{eV}$. Dieser Bereich enthält die charakteristischen Verluststrukturen der Einelektronenanregungen aus dem Valenzband. Diese können Übergänge zwischen Energiezuständen desselben Energiebandes (Intrabandübergänge), als auch Übergänge verschiedener Bänder (Interbandübergänge) als Ursache haben. Ebenso kann man Kollektivanregungen der Valenzelektronen (Plasmonen) in diesem Energiebereich finden.
- Im Verlustbereich $>50\text{eV}$ sind auch Anregungen von Rumpfelektronen möglich [He91]. Hier liegen jedoch auch die mit einem Auger-Prozess verbundenen charakteristischen Anregungen.

2.1.1 Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Bei der von uns verwendeten Messmethode, der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS), wird ein polarisierter Elektronenstrahl an der Probe gestreut und die Polarisation sowie die Energieverteilung der gestreuten Elektronen gemessen. Die Polarisation P wird in unserem Experiment mit dem Mott-Detektor gemessen (siehe Kapitel 3.4). Die Polarisation ergibt sich nach [Ke85] aus der Anzahl der Spin-up (N_{\uparrow}) und Spin-down Elektronen (N_{\downarrow}) zu

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2.1)$$

Zusätzlich muss die Polarisation der Primärelektronen bekannt sein (z.B. durch eine GaAs-Elektronenquelle - siehe Kapitel 3.2). Messungen nach dieser Methode ergeben ein spinintegriertes Verlustspektrum mit einem Spin-Flip- (F) und einem Spin-Nonflip-Anteil (N) [Ho90]:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{P_s}{P_0} \right) I \quad (2.2)$$

$$N = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{P_s}{P_0} \right) I \quad (2.3)$$

Dabei ist $I=F+N$ das spinintegrierte Spektrum, P_0 die Polarisation der Elektronen vor und P_s die Polarisation der Elektronen nach der Streuung. Die Bestimmung von N , F und I macht somit eine Separation der Anregungen möglich, die mit einem Spin-Flip verbunden sind.

2.1.2 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Ein wesentlicher Vorzug der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) gegenüber SPEELS ist die niedrige Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ (bestimmt durch FWHM - full width at half maximum) der Messungen. Im Gegensatz zu den SPEELS-Messungen, bei der die Energieauflösung bei $\geq 230\text{meV}$ liegt, sind mit HREELS Auflösungen von $<5\text{meV}$ möglich (siehe Kapitel 3.5 und 4.4). Dies ermöglicht z.B. Untersuchungen von phononischen Anregungen (typisch bis 250meV bei Multiphononanregungen), welche kollektive Gitterschwingungen der Probe darstellen. Diese können sowohl für einen Energieverlust der Primärelektronen sorgen ($E_p - \hbar\omega$), als auch die Schwingungsenergie des Kristallgitters der zu untersuchenden Probe auf die Primärelektronen übertragen und somit für Anregungen im Energiegewinnbereich sorgen ($E_p + \hbar\omega$). Adsorbat-Substrat Schwingungen (typisch bis 500meV), Oberflächenplasmonen (Kollektivanregungen der Valenzelektronen) und elektronische Anregungen (z.B. f - f -Anregungen siehe Kapitel 5.4.1) sind mit HREELS ebenfalls zu bestimmen. Im gemessenen Spektrum der rückgestreuten Elektronen treten bei den jeweiligen Anregungsenergien Strukturen auf, die Rückschlüsse über die Art der Anregung zulassen. Im Gegensatz zu den SPEELS-Messungen können jedoch die HREELS-Messungen nicht spinaufgelöst durchgeführt werden.

2.2 Dipol-Streuung

Es gibt unterschiedliche physikalische Modelle, um die Art der Anregungen in einer Probe zu beschreiben. Man kann zwei verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen dem herannahenden Primärelektron und dem Festkörper unterscheiden. Im ersten Fall findet die Wechselwirkung über langreichweitige Dipolfelder statt. Hier interagiert das herannahende Elektron mit den elektrischen Feldern der Kristallelektronen. Man bezeichnet diese Art der Wechselwirkung als *Dipol-Streuung*, da die charakteristische Winkelverteilung schmal um das Maximum in spekulärer Richtung ausgeprägt ist. Man spricht hier von der sogenannten Dipol-Keule. Im anderen Fall ist die Art der Wechselwirkung von sehr kleiner Reichweite und wird als *Impact-Streuung* bezeichnet. Die *Impact-Streuung* beinhaltet sämtliche Streuprozesse die nicht mit Hilfe der Dipoltheorie beschrieben werden können (z.B. *Austausch-Streuung* Vgl. Kapitel 2.3)

Mit Hilfe der dielektrischen Theorie [Ib82, Ra80 und Fi89] kann man die Wechselwirkung zwischen einem herannahenden Elektron und einer Kristallprobe beschreiben. Da es sich um ein langreichweitiges Streupotential handelt, wird bei der Theorie von einem quasikontinuierlichen Ansatz ausgegangen. Die dielektrischen Eigenschaften der Probe werden hierbei durch die komplexe Dielektrizitätsfunktion ε beschrieben [He91, Lü85].

Dabei gilt:

$$\varepsilon(\nu, \vec{k}) = \varepsilon_r(\nu, \vec{k}) + i\varepsilon_i(\nu, \vec{k}) \quad (2.4)$$

Bei der Streuung im Inneren eines Kristalls findet der Energietransfer vom Elektron auf den Festkörper durch Abschirmung des Coulombfeldes des sich bewegenden Elektrons durch das umgebende dielektrische Medium statt. Dieser Energietransfer entspricht den charakteristischen Anregungen von Probenzuständen der Quantenenergie $h\nu$ und wird durch die Volumenverlustfunktion beschrieben.

Die Volumenverlustfunktion lautet:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_i}{|\varepsilon_r|^2 + |\varepsilon_i|^2} \quad (2.5)$$

Ein Energieverlust $\Delta E = h\nu$ tritt genau dann auf, wenn $\varepsilon_r = 0$ oder ε_i maximal ist, d.h. wenn die Verlustfunktion ein Maximum erreicht. Daher zeigt die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie die für Anregungen im Probenmaterial typischen Strukturen, wie z.B. die der elektronischen Interband-Übergänge an den selben Stellen im Verlustspektrum, wie die optische Absorption [Lü95]. Da die Elektronen bei typisch verwendeten Primärenergien von $\sim 30\text{-}100\text{eV}$ nur einige Atomlagen weit in die Probe eindringen (siehe Kapitel 4.3), ist mit der inelastischen Streuung ebenfalls eine Untersuchung der Festkörperoberfläche möglich. Die Verweildauer der Elektronen in der Probe ist dabei so klein, dass der Anteil der Volumenstreuung zu Gunsten einer Streuung in der Oberfläche reduziert ist. So kann die Streuung niederenergetischer Elektronen im Bereich der Oberfläche, ebenso wie die *Dipol-Streuung* im Volumen der Probe, durch eine Verlustfunktion charakterisiert werden.

Die Oberflächenverlustfunktion lautet:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon + 1}\right) = \frac{\varepsilon_i}{|\varepsilon_r + 1|^2 + |\varepsilon_i|^2} \quad (2.6)$$

Hierbei tritt ein Energieverlust um ΔE auf, wenn $\varepsilon_r = -1$ oder ε_i maximal ist. Die schmale Winkelabhängigkeit der *Dipol-Streuung* an der Oberfläche lässt sich wie folgt erklären: Das Coulombfeld eines sich der Probe nähernden Elektrons erzeugt eine Ladungsverschiebung im Festkörper, d.h. eine virtuelle Ladung positiven Vorzeichens wird im Festkörper influenziert. Der „virtuelle“ Feldlinienverlauf zwischen Ladung und Bildladung ist dem Feldlinienverlauf eines elektrischen Dipols sehr ähnlich und in Abbildung 2.2 dargestellt.

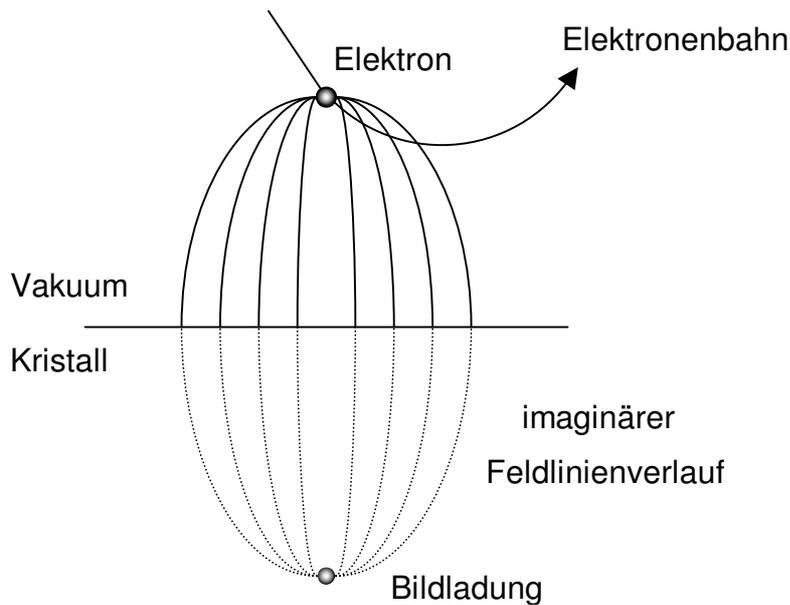


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Bildladungseffektes [He91]

An der Kristalloberfläche stehen die Feldlinien parallel zur Oberflächennormalen und können somit nur Übergänge anregen deren Dipolmomente eine Komponente in dieser Richtung besitzt. Komponenten parallel zur Oberfläche werden durch die Bildladung weitestgehend kompensiert. Dabei gilt diese Darstellung zunächst nur für Metalle, bei denen das freie Elektronengas für die Ladungsverschiebung verantwortlich ist. Auf Halbleiter und Isolatoren ist das Bildladungsmodell aber übertragbar, wenn diese Materialien über ein ausreichend großes Polarisationsvermögen verfügen. Da die *Dipol-Streuung* eine langreichweitige Wechselwirkung ist, ist der Anregungsbereich sehr ausgedehnt. Der Durchmesser dieses Bereiches entspricht gerade dem Abstand von Probe und Elektron, so dass der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche zu vernachlässigen ist. Dies ist der Grund warum Elektronen, die einen Energieverlust ΔE erleiden, zum größten Teil in einem sehr schmalen Winkelbereich um die Austrittsrichtung der elastisch reflektierten Elektronen gestreut werden [lb82].

$$\Theta_E = \frac{\Delta E}{2E_0} \quad \text{gilt für } \Delta E \ll E_0 \quad (2.7)$$

Die starke Einschränkung des Streuwinkels auf die „Geometrie der Reflexion“ ist typisch für die *Dipol-Streuung* und kann zur Abgrenzung anderer Streumechanismen ausgenutzt werden. Anregungen durch *Dipol-Streuung* sind ausschließlich im Non-Flip Kanal zu beobachten und somit von *Austausch-Streuung* mit Spin-Flip eindeutig zu unterscheiden. Für *Austausch-Streuung* ohne Spin-Flip wird dagegen die breite Winkelverteilung der gestreuten Elektronen zur Abgrenzung von der *Dipol-Streuung* ausgenutzt (Vgl. Kapitel 2.3).

2.3 Austausch- und Impact-Streuung

Andere Streumechanismen als die *Dipol-Streuung* werden gewöhnlich unter dem Begriff „*Impact-Streuung*“ zusammengefasst. Die Bezeichnung „*Impact-Streuung*“ ist nicht präzise definiert und umfasst alle Streueignisse, die nicht mit der klassischen Dipoltheorie zu beschreiben sind. Die *Austausch-Streuung* ist im Gegensatz zu der *Dipol-Streuung* ein Resultat der kurzreichweitigen Wechselwirkung. Bei der Anregung wird das Probenelektron direkt gegen das anregende Elektron ausgetauscht und kann den Kristall verlassen. Ein Elektronenaustauschprozess kann jedoch statistisch mit oder ohne Spin-Flip stattfinden. Hierbei weist ein Spin-Flip eindeutig auf einen Elektronenaustausch hin, da die Anregungen ausschließlich im Spin-Flip Kanal detektiert werden. Hierbei ändert sich das Polarisationsverhältnis P_S/P_0 der gestreuten Elektronen zu den Primärelektronen. Non-Flip-Anregungen können im Gegensatz dazu ihre Ursache sowohl in der *Austausch-Streuung* als auch in der *Dipol-Streuung* haben. Nimmt man noch zusätzlich die charakteristischen Winkelabhängigkeiten der beiden Streuprozesse hinzu, so kann man unterscheiden, welche der beiden Wechselwirkungsmöglichkeiten überwiegt. Während die dipolgestreuten Elektronen für $\Delta E \ll E_0$ (Formel 2.7) in einem engen Winkelbereich um die reflektierten Elektronen detektiert werden, detektiert man die Elektronen, die nach einem Austauschprozess den Kristall verlassen, in einem vergleichsweise großen Winkelbereich [Fr95b, Fr98, Fr00, Ib82 und Ho789]. Auch hier gilt

Formel 2.7, wobei auch hier der Energieverlust ΔE erheblich kleiner als die Primärenergie E_0 der Elektronen sein muss.

2.4 Resonante-Streuung

Aus Photoemissionsexperimenten ist bekannt, dass die Intensität bestimmter Strukturen im Spektrum resonanzartig zunimmt, wenn die Photonenenergie die Größe einer inneren Anregungsschwelle erreicht. Man spricht dabei von der Öffnung eines zusätzlichen Anregungskanals. Abbildung 2.3 zeigt diesen zusätzlichen Anregungsmechanismus am Beispiel der $4d$ - $4f$ -Resonanz. Die Resonanzen werden durch die Überlagerung der zwei Anregungskanäle (diese führen zum selben Endzustand) verursacht.

Das anregende Elektron besitzt die Primärenergie E^* , die einer inneren Anregungsschwelle der Probe $E^* = E_2 - E_0$ entspricht. Das Elektron kann in einem unbesetzten Zustand E_2 in der Nähe des Fermi-Niveaus eingefangen werden, wenn die Anregungsenergie so ist, dass das anregende Elektron gerade seine gesamte Energie verliert. Gleichzeitig kann ein Elektron aus dem Zustand E_0 in den Zustand E_2 angeregt werden (Abbildung 2.3 (a)). Bei einem anschließenden Zerfall dieses Zustandes über einen Auger-Prozess verlässt eines der Elektronen aus dem Zustand E_2 die Probe, während ein Elektron aus E_1 den unbesetzten Zustand E_0 wieder auffüllt (Abbildung 2.3 (b)). Somit bleibt die Probe in einem angeregten Zustand der Anregungsenergie ΔE zurück. Da dieser Zwischenzustand der Anregung bei niederenergetischen Elektronen zusätzlich zur möglichen Impact- und Dipol-Anregung existiert, ist der resonante Intensitätsanstieg bei Annäherung an eine innere Anregungsschwelle eine Folge von konstruktiven Interferenzen der beteiligten Anregungsarten.

An der $4d \rightarrow 4f$ -Schwelle der Eu^{3+} -Ionen überlagert sich die f - f -Anregung $4d^{10}4f^6 + e^- \rightarrow 4d^{10}4f^{6*} + e^-$ mit der $4d^{10}4f^6 + e^- \rightarrow 4d^9 4f^8 \rightarrow 4d^{10}4f^{6*} + e^-$ Anregung, wobei das einfallende Elektron seine Energie durch eine $4d \rightarrow 4f$ -Anregung

verliert. Es wird temporär in einem $4f$ -Zustand gefangen und der $4d^9 4f^6$ -Resonanz-Zustand wird gebildet. Dieser Zustand kann durch einen Auger-Prozess zerfallen, wobei die sechs $4f$ -Elektronen des Eu^{3+} -Ions in einem angeregten Zustand verbleiben und ein Elektron mit einem zu den f - f -Anregungen passenden Energieverlust emittiert wird.

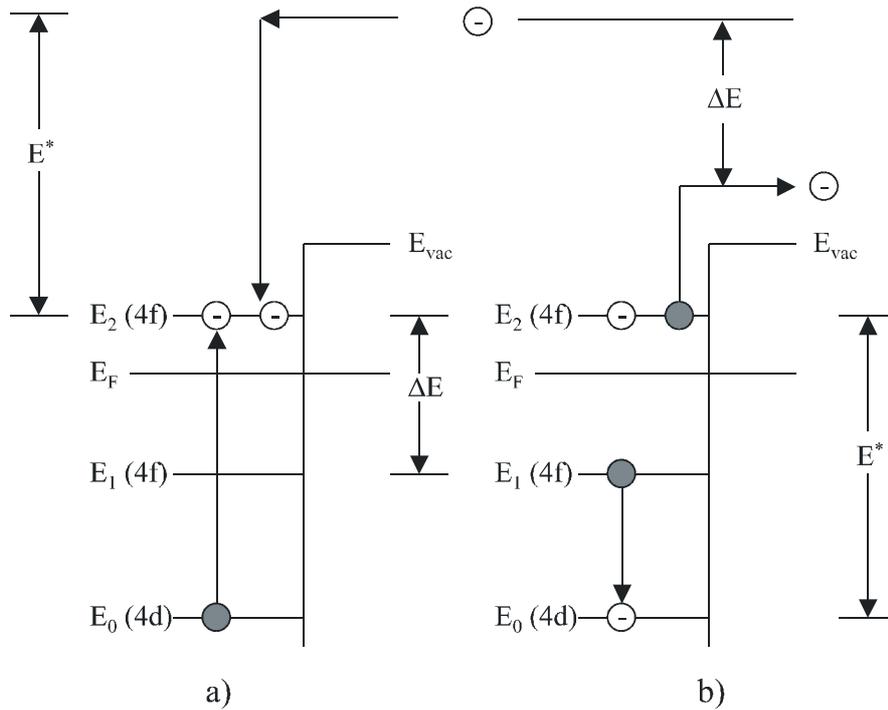


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Teils der resonanten Anregung geeigneter Primärelektronenenergie E^* für die 4d-4f-Resonanz

- a) Anregung eines temporär gebundenen Zustandes unter Einfang eines anregenden Elektrons
 b) Zerfall durch einen Auger-Prozess

2.5 Phononische Anregungen

Allgemein wird das Quantum einer Gitterschwingung, welches einem Kristall zugeführt oder von einem Kristall abgeführt werden kann, als *Phonon* bezeichnet. Es wird demnach von Phononenerzeugung und Phononenvernichtung gesprochen, wobei Energie- und Impulserhaltung gelten müssen. Phononen werden im wesentlichen durch *Dipol-Streuung* angeregt. Wenn ein Primärelektron über elektrische Felder mit den Gitteratomen eines Kristalls

wechselwirkt, nimmt nicht ein einzelnes Atom den entsprechenden Impuls und die Stoßenergie auf, sondern das gesamte Kristallgitter. Jedes Atom des Kristallgitters ist über elastische Kräfte an seine Nachbaratome gebunden.

Eine charakteristische Eigenschaft der Phononen ist ihre Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$. Diese verknüpft die Anregungsenergie ω mit dem Wellenvektor \vec{k} . Für monoatomare Systeme, deren Netzebenen bei kleinen Auslenkungen mit einer Art Federkonstanten C verbunden sind, ergibt sich für $\omega(\vec{k})$ der in Abbildung 2.4 gezeigte Verlauf.

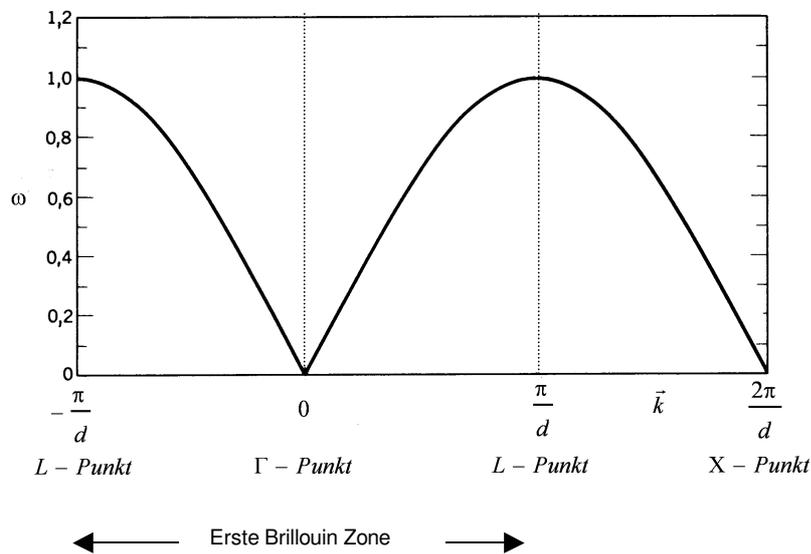


Abbildung 2.4: Frequenz ω der Anregungsenergie in Abhängigkeit vom Wellenvektor \vec{k} für Kristallgitter mit nur einer Atomsorte in der Elementarzelle aus [Ki80].

Bei der Bewegung ganzer Netzebenen in Phase ist die Auslenkung entweder parallel oder senkrecht zur Richtung des Wellenvektors. Für jeden Wellenvektor \vec{k} gibt es einen longitudinalen sowie zwei transversale Schwingungszustände. Die Federkonstante C zwischen den Ebenen ist für Longitudinal- und Transversalwellen unterschiedlich. Aufgrund der Translationssymmetrie gilt $C_{\parallel} = C_{\perp}$, somit hat nur der Bereich von $\vec{k} = \pm \frac{\pi}{d}$ (auch L-Punkt genannt), wobei d der Netzebenenabstand ist, eine physikalische Bedeutung. Dieser Bereich wird erste Brillouin-Zone des linearen Kristallgitters genannt. Jeder Wert des

Wellenvektors \vec{k} lässt sich durch Subtraktion eines ganzzahligen Vielfachen von $\frac{2\pi}{d}$ (auch X -Punkt genannt) in einen Wert innerhalb der ersten Brillouin-Zone überführen.

Bei einem Kristallgitter mit zwei Atomsorten in der Elementarzelle zeigt das Schwingungsspektrum dagegen komplexe Eigenschaften. So liefert die Dispersionskurve $\omega(\vec{k})$ hier zwei Äste, den optischen und den akustischen Phononenzweig, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind.

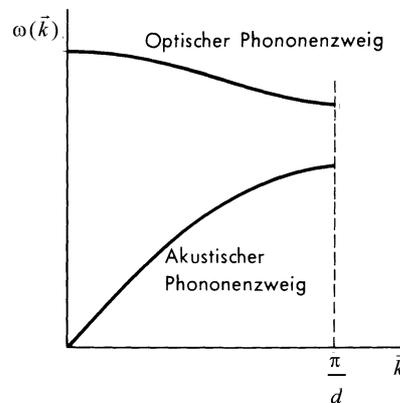


Abbildung 2.5: Optischer und akustischer Phononenzweig eines linearen Gitters aus zwei verschiedenen Atomsorten [Be92]

Beim optischen Ast schwingen die Atome gegeneinander, wie in Abbildung 2.6 oben dargestellt, wobei die gemeinsamen Schwerpunkte in Ruhe bleiben. Dieser Ast verläuft recht flach und die optische Schwingungsfrequenz hängt nur wenig von \vec{k} ab. Eine solche Schwingung ist durch Elektronen oder eine Lichtwelle (z.B. Raman-Streuung) anregbar. Der optische Ast wird auch *optischer Phononenzweig* genannt.

Benachbarte Gitteratome sind im unteren akustischen Zweig in der gleichen Richtung ausgelenkt. Die Schwingung hat die Form einer Schallwelle, infolgedessen sich die Bezeichnung *akustischer Phononenzweig* ergibt.

Akustische Phononen sind ebenfalls durch eine Lichtwelle (z.B. Brillouin-Streuung) anregbar.

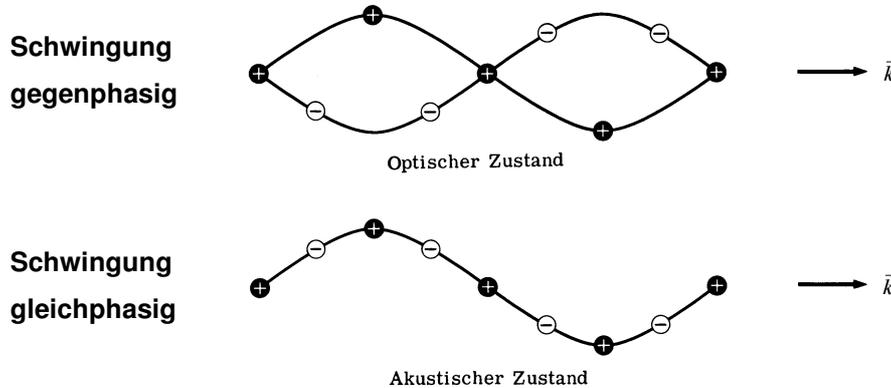


Abbildung 2.6: Schwingungszustände einer optischen (oben) und einer akustischen (unten) Phononenwelle [Ki80]

2.5.1 Fuchs-Kliewer Phononen

An Oberflächen von Materialien, deren Bindungscharakter ionisch ist, existieren langwellige, optische Oberflächenphononen. Diese sind von Fuchs und Kliewer theoretisch vorhergesagt worden [Fu65] und werden nach ihnen Fuchs-Kliewer Phononen (FK-Phononen) genannt. Experimentell nachgewiesen wurden die FK-Phononen erstmals 1970 von Ibach et al. [Ib82].

In einem einfachen harmonischen Einoszillatormodell kann ihre Frequenz ω_{FK} aus der Bedingung

$$\epsilon(\omega_{FK}) = -1 \quad (2.8)$$

(siehe Gleichung 2.6) ermittelt werden und ergibt sich zu [Ib82]

$$\omega_{FK} = \sqrt{\frac{1 + \epsilon_{st}}{1 + \epsilon_{\infty}}} \omega_{TO} \quad (2.9)$$

wobei ε_{st} die statische und ε_{∞} die dynamische Dielektrizitätskonstante ist. Die Größe ω_{TO} gibt die Frequenz des transversal optischen Volumenphonons an.

Die Elektronenstreuung an Kristalloberflächen ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt und gilt allgemein für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie. Ein Elektron der Energie E_p mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft unter dem Einfallswinkel ϑ_i auf die Probe. Es kommt zum inelastischen Streuprozess unter Absorption oder Emission eines Oberflächenphonons mit der Energie $\hbar\omega_{FK}$. Das Elektron wird mit der Energie $E_p \pm \hbar\omega_{FK}$ und dem Wellenvektor \vec{k}_g unter dem Ausfallwinkel ϑ_g rückgestreut.

Fällt die Streuebene (das ist die Ebene die von der Oberflächennormalen und dem Wellenvektor \vec{k}_g aufgespannt wird) mit der Einfallsebene der Elektronen zusammen, kann aus der Energie- und Wellenvektorerhaltung direkt der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche $|\vec{q}_{||}| = q_{||}$

$$q_{||} = |k_i \sin \vartheta_i - k_g \sin \vartheta_g| \quad (2.10)$$

$$= \frac{\sqrt{2m_0 E_p}}{\hbar} \cdot \left| \sin \vartheta_i - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_p} \sin \vartheta_g} \right|$$

berechnet werden [lb82].

Für Prozesse in spekulärer Streugeometrie (hier ist $\vartheta_i \approx \vartheta_g$) und kleinen Verlustenergien $\hbar\omega \ll E_p$ kann man Gleichung 2.10 zu

$$q_{||} = \frac{\hbar\omega}{2E_p} \cdot k_i \sin \vartheta_i \quad (2.11)$$

vereinfachen. In diesem Fall ist der parallele Wellenvektorübertrag sehr klein. Die phononische Anregung wird hier in der Nähe des Γ -Punktes der Oberflächenbrillouin-Zone gemessen (siehe Abbildung 2.4).

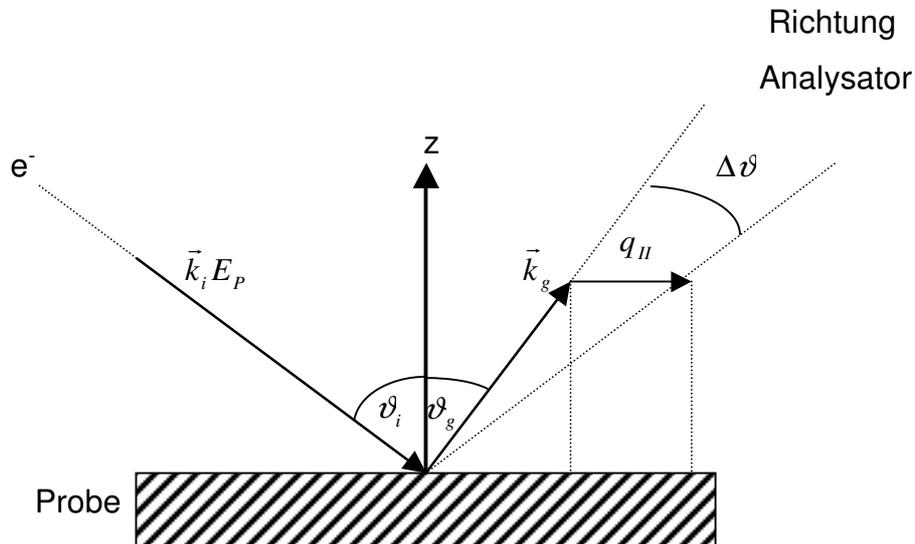


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Elektronenstreuung an einer Probenoberfläche

Einen großen Impulsübertrag erhält man, wenn die Streugeometrie so verändert wird, dass $\vartheta_i \neq \vartheta_g$ wird. In diesem Fall erfolgt die Streuung der Elektronen an der Probe in einem größeren Raumwinkelbereich und die Intensität der rückgestreuten Elektronen nimmt stark ab. Man erhält so einen von Null verschiedenen Wellenvektorübertrag und kann damit Dispersionsverläufe $\omega(\vec{k})$ ausmessen.

Für alle Schwingungsanregungen gilt das Boltzmann-Gesetz [lb82]:

$$\frac{I_{Gain}}{I_{Loss}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{Schw.}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Das Boltzmann-Gesetz gibt die Größe des Intensitätsverhältnisses von Energiegewinn zu Energieverlust bei gegebenem $\hbar\omega_{Schw.}$ und kT an. Das Boltzmann-

Gesetz gilt für phononische Anregungen und Schwingungsmoden von Adsorbaten. Es gilt jedoch nicht für elektronische Anregungen, da elektronische Anregungen keine Schwingungsanregungen, sondern Anregungen von Elektronenzuständen darstellen (z.B. f - f -Anregungen in Kapitel 5.4.1).

Für Gewinnenergien $>100\text{meV}$ sind die Intensitäten der Anregungen nur noch sehr klein. Deshalb werden die Spektren in den Messkapiteln 5.4 und 6.5 auf der Energiegewinnseite nur bis 100meV dargestellt. Die folgende Beispielrechnung soll dies veranschaulichen:

Nimmt man für T die Raumtemperatur an ($\approx 295\text{ K}$), so ergibt sich für das Produkt kT ein Wert von $\sim 25\text{meV}$.

Liegt der gemessene Energieverlust $\hbar\omega_{FK}$ bei $\sim 100\text{meV}$, so gilt für das Intensitätsverhältnis nach Formel 2.12:

$$\frac{I_{Gain}}{I_{Loss}} = 0.01$$

Dies hat zur Folge, dass die Intensität der Energiegewinnanregung nur noch 1% von der Intensität der Energieverlustanregung beträgt.

Für $\hbar\omega_{FK} \sim 30\text{meV}$ gilt für das Intensitätsverhältnis nach Formel 2.12:

$$\frac{I_{Gain}}{I_{Loss}} = 0.3$$

Somit erreicht die Intensität des Energiegewinnes noch 30% vom Energieverlust und kann gut beobachtet werden.

3 Spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Experiments zur spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie vorgestellt. Der Versuchsaufbau kann zunächst in eine Quellenkammer, eine Hauptkammer und eine Mottkammer unterteilt werden.

3.1 Die Messapparatur

Eine Grundvoraussetzung für die Untersuchung von Proben mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ist ein Ultrahochvakuum (UHV). Nur so ist gewährleistet, dass sich die Elektronen von der Quelle über die Probe bis zum Analysator ungehindert bewegen können und die Probenoberfläche während der gesamten Messungen möglichst wenig Restgasmoleküle adsorbiert und somit verschmutzt, was eine Änderung der Spektren zur Folge hätte.

Die Quellenkammer beinhaltet die GaAs-Elektronenquelle zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen, sowie einen Halbkugelanalysator als Energie-Monochromator für die Primärelektronen.

Die Hauptkammer enthält neben der Probe, an welcher die Primärelektronen gestreut werden, einen Halbkugelanalysator zur Energieanalyse der gestreuten Elektronen, eine LEED/Auger-Einheit sowie eine Sputterkanone zur Präparation. Die Probe ist auf einem Manipulator befestigt, der eine genaue Positionierung der Probe für die Messungen und die Präparationen gewährleistet. Auf der Rückseite des Probenhalters befindet sich eine Heizwendel, um die Probe zu erhitzen und Aufladungen der Probe zu vermeiden.

In der Mottkammer werden die Elektronen mit Hilfe der Mott-Streuung spinselektiv detektiert. Da die Elektronen auf 100keV beschleunigt werden

müssen, befindet sich der Mott-Detektor in einem Faraday-Käfig (siehe Kapitel 3.4).

Die Versuchsanordnung unseres Experiments ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt [Do88].

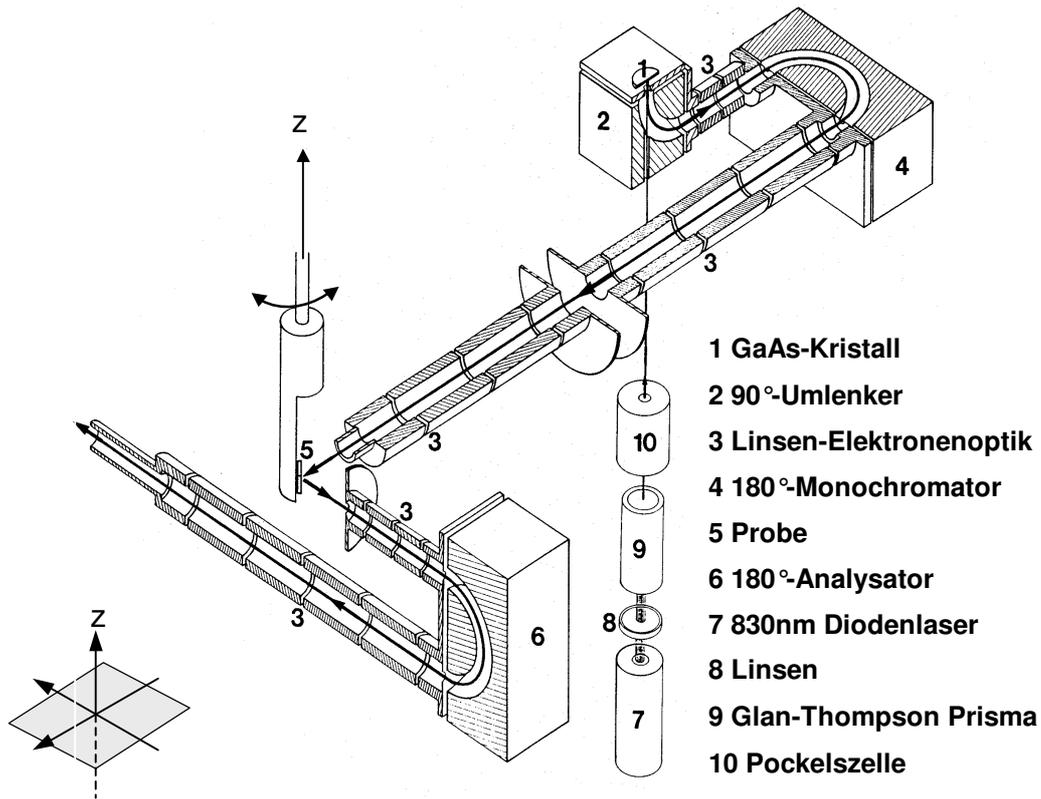


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des SPEELS-Experiments bestehend aus der Elektronenoptik, dem Probenhalter und dem Lasersystem [Do88]

Die GaAs-Quelle (1) erzeugt longitudinal polarisierte Elektronen. Diese werden mit einem 90°-Umlenker (2) aus der Einfallsrichtung des Laserslichts herausgelenkt. Da sich die Polarisationsrichtung in elektrischen Feldern nicht ändert, sind die Elektronen nun transversal polarisiert. Danach durchlaufen die Elektronen den Monochromator (4), der die Energiebreite der Primärelektronen bestimmt, mit welcher sie auf die Probe (5) treffen. Nach Wechselwirkung mit

der Probe passieren die Elektronen den Energie-Analysator (6) und werden hiernach im Mott-Detektor spinselektiv detektiert. Eine sehr aufwendige Elektronenoptik (3) ermöglicht den Elektronen von der Quelle über die Probe bis in den Mott-Detektor zu gelangen.

3.2 GaAs-Elektronenquelle

Da in dem SPEELS-Experiment polarisierte Primärelektronen verwendet werden, soll in diesem Kapitel die Erzeugung polarisierter Elektronen veranschaulicht werden. Die von uns verwendete Elektronenquelle basiert auf der Photoemission aus Gallium-Arsenid (GaAs). Man benötigt hierfür zirkular polarisiertes Licht, um longitudinal polarisierte Elektronen zu erzeugen. Aus diesem Grund wird das von einem Diodenlaser (7) emittierte Licht der Wellenlänge $\lambda=830\text{nm}$ mit einem Glan-Thompson-Prisma (8) vollständig linear polarisiert und mit einer Optik fokussiert, um danach beim Durchgang durch eine Pockelszelle zirkular polarisiert zu sein. Es ist durch Beschaltung der Pockelszelle möglich, eine Polarisation positiver oder negativer Helizität zu erreichen, d.h. der Elektronenspin der vom GaAs emittierten Elektronen in Ausbreitungsrichtung hat zwei Vorzugsrichtungen.

Abbildung 3.2 zeigt links die Bandstruktur von GaAs in der Umgebung des Γ -Punktes, sowie die möglichen Übergänge mit Übergangswahrscheinlichkeiten (in den Kreisen) zwischen den m_j -Unterniveaus bei der Anregung mit zirkular polarisiertem Licht. GaAs ist ein direkter Halbleiter, da am Γ -Punkt ein Valenzbandmaximum und ein Leitungsbandminimum liegt. Bei der Temperatur $T=0\text{K}$ beträgt die Bandlücke von GaAs $E_g=1.52\text{eV}$. Die entscheidende Voraussetzung für die Emission spinpolarisierter Elektronen ist die Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbandes von GaAs. Das 4p-Band spaltet am Γ -Punkt in ein vierfach entartetes $p_{3/2}$ - und ein zweifach entartetes $p_{1/2}$ - Niveau mit einer Energiedifferenz von 0.34eV auf. Die möglichen Elektronenübergänge aus diesem Niveau sind in Abbildung 3.2 nach ihrer magnetischen Quantenzahl m_j getrennt dargestellt. Die Elektronenübergänge sind durch die optischen Dipol-

Auswahlregeln bestimmt; mit links-polarisiertem Licht wird $\Delta m_j = -1$, mit rechtspolarisiertem Licht $\Delta m_j = +1$ angeregt. Die Wellenlänge des Laserlichts ist mit $\lambda = 830 \text{ nm}$ (das entspricht 1.49 eV) gerade so gewählt, dass bei Raumtemperatur (hier ist $E_g = 1.42 \text{ eV}$ [Fr00]) nur Elektronen aus dem $p_{3/2}$ -Niveau ins Leitungsbandminimum angeregt werden können. Aufgrund der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten wird direkt nach der Anregung ein theoretischer Polarisationsgrad von 50% erreicht. Zum Zeitpunkt der Emission ist der Polarisationsgrad jedoch kleiner, da es im Leitungsband zu Spinrelaxationsprozessen kommt [Pi80]. Man kann mit der SPEELS-Apparatur den Polarisationsgrad der Primärelektronen bestimmen, indem eine negative Spannung an die Probe angelegt wird. Somit ist gewährleistet, dass der Elektronenstrahl ohne Wechselwirkung mit der Probe zum Mott-Detektor gelangt.

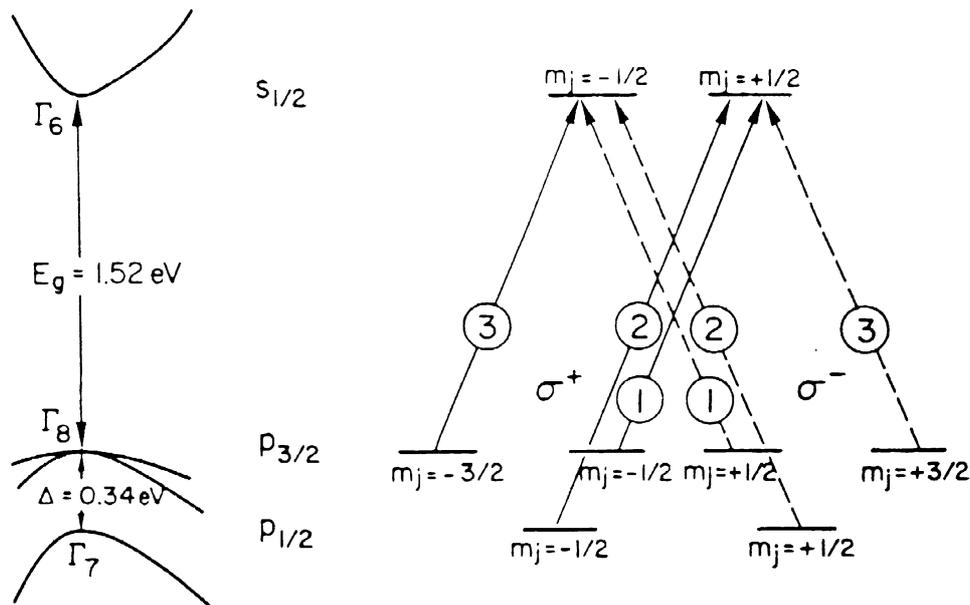


Abbildung 3.2: links: Bandstruktur von GaAs am Γ -Punkt [Pi80]
rechts: Übergänge mit Übergangswahrscheinlichkeiten (in den Kreisen)
bei Anregungen mit zirkular polarisiertem Licht

Ist das GaAs noch nicht präpariert, treffen die Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche auf eine Potentialbarriere, da die Leitungsbandunterkante im Kristallinneren etwa 4eV unterhalb des Vakuumniveaus liegt, d.h. nicht präpariertes GaAs hat eine positive Elektronenaffinität und die Elektronen können den Kristall nicht verlassen (Abbildung 3.3). Um die Austrittsarbeit Φ abzusenken, wird der GaAs-Kristall „aktiviert“, indem er permanent mit Cäsium bedampft und zusätzlich mit Sauerstoff bedeckt wird. Hierdurch erreicht man eine negative Elektronenaffinität und die Elektronen können den Kristall durch eine positive Saugspannung verlassen. Die „Aktivierung“ der GaAs-Quelle erfolgt durch Bedampfung konstant geringer Mengen Cäsium aus einem mit Strom geheizten Dispenser und mehrmaligen Sauerstoffeinlass (Sauerstoffpartialdruck: 10^{-7} mbar) in die Quellenkammer. Auf diese Weise erreicht man, abhängig von der Laserleistung, einen Photostrom von einigen $10\mu\text{A}$.

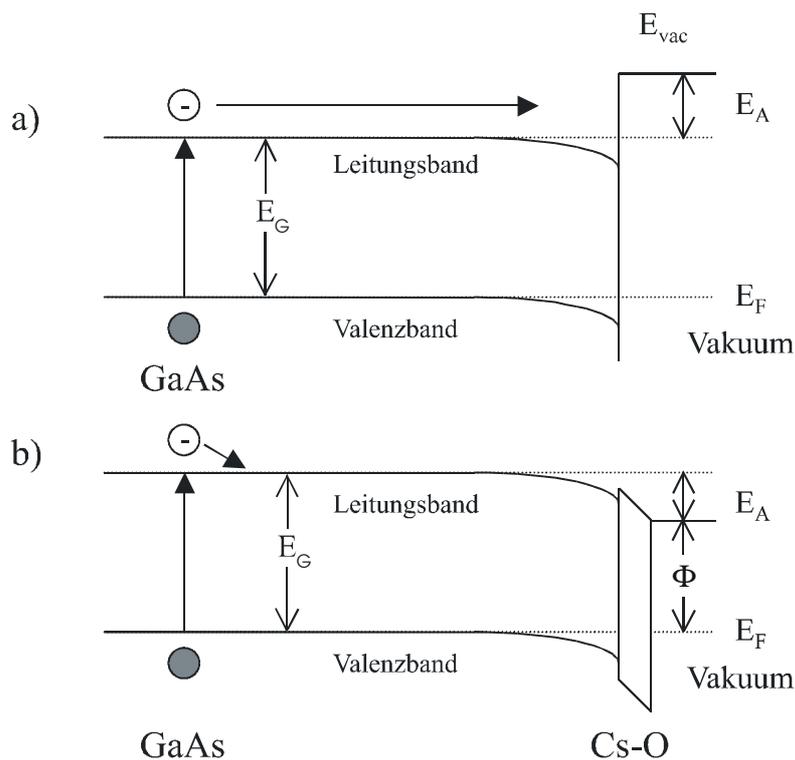


Abbildung 3.3: Bandstruktur von unbeschichtetem (a) und mit Cs-O beschichtetem (b) GaAs im Ortsraum aus [Fr00]. Hier ist E_F das Fermi-Niveau, E_A ist die Elektronenaffinität, E_G ist die Bandlücke von GaAs bei Raumtemperatur und Φ ist die Austrittsarbeit.

3.3 Streugeometrie

Durch die Geometrie der Apparatur beträgt der Streuwinkel zwischen dem einfallenden und reflektierten Elektronenstrahl in der SPEELS-Apparatur immer konstant 90° . Eine Variation der Streugeometrie ist nur durch Drehen der Probe möglich. Durch Änderung des Einfallswinkels wird der Reflexionswinkel gleichzeitig mitgeändert. Hierbei wird der Winkel, bei dem der einfallende sowie der detektierte Elektronenstrahl den gleichen Winkel von 45° zur Oberflächennormalen einnimmt, als spekulare Streugeometrie bezeichnet (Abbildung 3.4(a)). Alle Winkelangaben beziehen sich im folgenden auf diese Geometrie. δ bezeichnet hier den Rotationswinkel der Probe mit $\Theta_i=45^\circ+\delta$ und $\Theta_d=45^\circ-\delta$. Dabei wird der spekularen Streugeometrie der Winkel $\delta = 0^\circ$ zugeordnet. Bei einem streifenden Einfall hat der Winkel ein positives Vorzeichen (Abbildung 3.4(c)), bei mehr senkrechtem Einfall ein negatives Vorzeichen (Abbildung 3.4(b)).

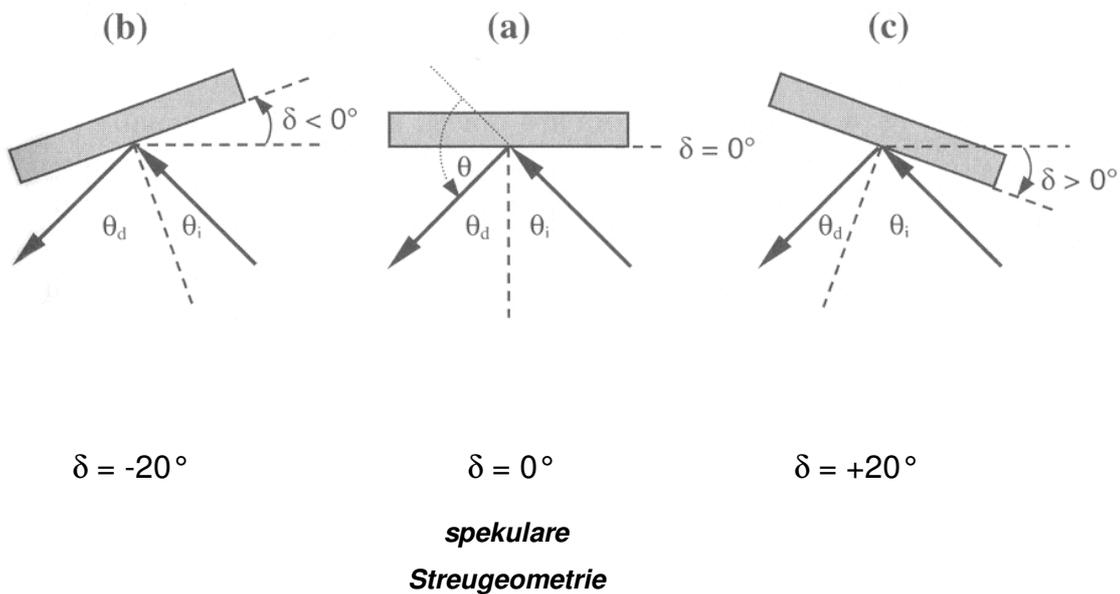
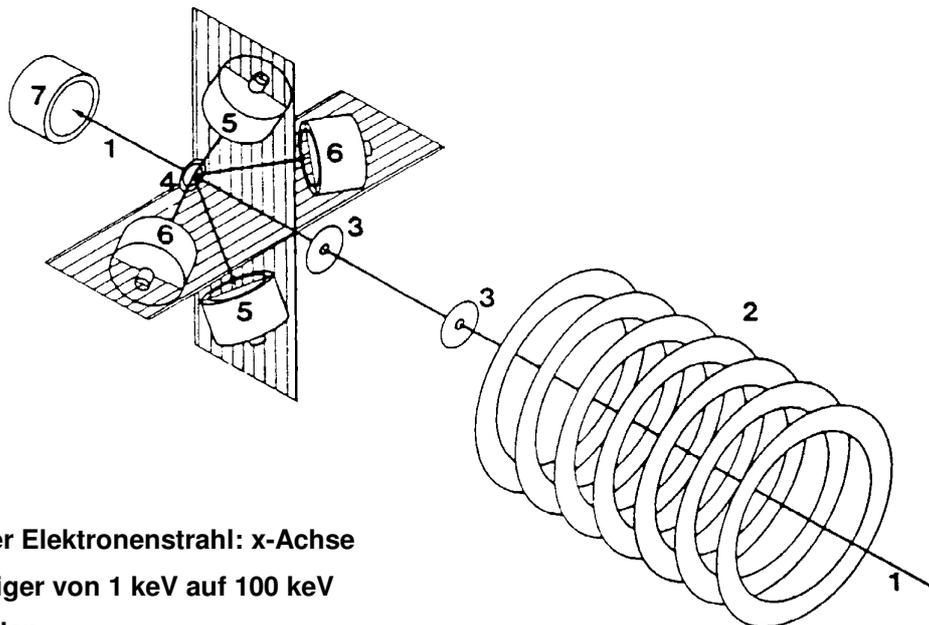


Abbildung 3.4: Änderung der Streugeometrie durch Drehung der Probe. Hierbei stellt δ den Rotationswinkel der Probe dar. Der Streuwinkel ist fest vorgegeben und berechnet sich nach $\Theta=180^\circ-(\Theta_i+\Theta_d)=90^\circ$ aus [Fr00].

3.4 Mott-Detektor zur Spinanalyse

Für die Spinanalyse der gestreuten Elektronen haben wir für die Messungen die *Mott-Streuung* ausgenutzt. Der experimentelle Aufbau dazu wird in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Elektronen müssen zunächst auf eine Energie von 100keV beschleunigt werden (2), passieren danach zwei Strahlblenden (3), welche den Elektronenstrahl begrenzen. Die Elektronen treffen dann auf eine dünne Goldfolie (4), an der sie gestreut werden. Ein in Einfallsrichtung hinter der Folie positionierter Detektor registriert die Elektronen in Transmission (1). Er dient zur Justierung des Elektronenstrahls und zur Aufnahme spinintegrierter Verlustspektren. Daneben gibt es zwei Paare von rückwärts orientierten Detektoren (5) und (6), die in senkrecht aufeinander stehenden Ebenen (xz- bzw. yz-Ebene) im Winkel von 120° angeordnet sind. In der Schnittgeraden dieser Ebenen liegt die Elektronenbahn vor der Mott-Streuung (in Richtung x-Achse).



- 1 Einfallender Elektronenstrahl: x-Achse
- 2 Beschleuniger von 1 keV auf 100 keV
- 3 Strahlblenden
- 4 Goldfolie 150nm
- 5 Rückwärtsdetektoren-Polarisation || y-Achse
- 6 Rückwärtsdetektoren-Polarisation || z-Achse
- 7 Vorwärtszähler

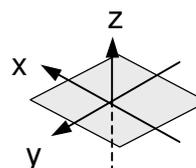


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Mott-Detektors aus [Do88]

Grundlage der *Mott-Streuung* ist die um die Spin-Bahn-Wechselwirkung modifizierte „Rutherford-Streuung“ von schnellen Elektronen (100keV) an den Coulombpotentialen der Goldkerne einer dünnen Goldfolie, da hier die Annahme der Einfachstreuung gerechtfertigt ist.

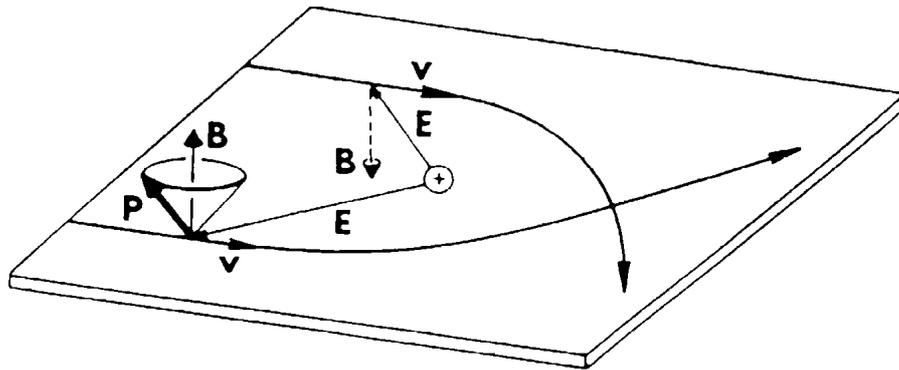


Abbildung 3.6: Präzession des Polarisationsvektors um das durch die Bewegung entstehende magnetische Feld aus [Ke85]

Aus dem Ruhesystem des Elektrons betrachtet bewegen sich die positiv geladenen Atomkerne und deren Coulombpotentiale so, dass das Elektron in der Nähe eines Kerns ein Magnetfeld B wahrnimmt (siehe Abbildung 3.6), welches proportional zum Bahndrehimpuls ist [Ke85]:

$$\vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{E} \times \vec{v}) = -\frac{1}{cr} \frac{dV}{dr} (\vec{r} \times \vec{v}) = -\frac{1}{m_e cr} \frac{dV}{dr} (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{1}{m_e cr} \frac{dV}{dr} \vec{l} \quad (3.1)$$

Das magnetische Moment μ_e des Elektrons wechselwirkt mit dem Magnetfeld B , wobei dies äquivalent zu einer Spin-Bahn-Wechselwirkung ist, da das magnetische Moment μ_e direkt vom Spin des Elektrons abhängt.

Es gilt:

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e}{2m} g \vec{s} \quad (3.2)$$

Dadurch ergibt sich ein Potential V_{ls} zusätzlich zum Coulombpotential. Dieses Potential ist für unterschiedlich polarisierte Elektronen unterschiedlich groß und modifiziert das spinunabhängige Coulombpotential in der in Abbildung 3.7 dargestellten Weise. Hieraus resultiert ein unterschiedlicher Streuquerschnitt für Elektronen mit Spin parallel/antiparallel zum Bahndrehimpuls.

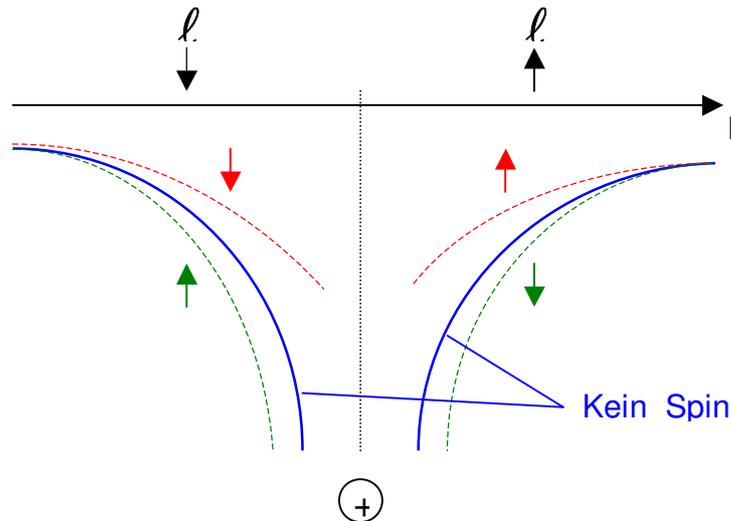


Abbildung 3.7: Potentialverlauf mit (---) und ohne (—) Spin-Bahn-Kopplung für Elektronen mit Spin parallel/antiparallel zum Bahndrehimpuls in Kernnähe nach [Ke85]

Elektronen mit einem Spin parallel zum Bahndrehimpuls werden weniger abgelenkt als antiparallel orientierte. Dies führt zu einer Rechts-Links-Asymmetrie der Streuintensitäten. Dieser Effekt heißt *Mott-Streuung* und wird zur Bestimmung des Polarisationsgrades eines Elektronenstrahls im Mott-Detektor ausgenutzt. Die Polarisation ist proportional zu dieser Asymmetrie, wobei die Proportionalitätskonstante durch die Detektoreffizienz, den Kehrwert der effektiven Shermanfunktion S , gegeben ist. Die Asymmetrie ergibt sich aus der Anzahl N_r und N_l der in einem festen Winkelbereich nach rechts bzw. links gestreuten Elektronen gemäß

$$P = \frac{1}{S} \frac{N_r - N_l}{N_r + N_l} \quad (3.3)$$

Die effektive Shermanfunktion S ist abhängig von der Elektronenenergie, dem Streuwinkel, der Ordnungszahl und der Schichtdicke des Materials an dem die Elektronen gestreut werden.

Der in unserem Experiment verwendete Mott-Detektor beschleunigt die Elektronen auf 100keV und registriert die Intensitäten der gestreuten Elektronen an einer dünnen Goldfolie (150nm) unter einem Winkel von 120°. Die effektive Shermanfunktion erreicht unter den verwendeten Parametern ihr Maximum und beträgt $S = -0.21$ [Do88].

3.5 Energieauflösung und Energieanalyse

Der in unserer SPEELS-Apparatur verwendete Energieanalysator besteht aus einem Halbkugelkondensator und einer Elektronenoptik. Zwischen den beiden Halbkugeln herrscht ein radiales elektrisches Feld, welches nur Elektronen mit einer bestimmten Passenergie (E_{pass}) passieren lässt. Innerhalb des Akzeptanzwinkels α können Elektronen mit einer geringfügig von E_{pass} abweichenden Energie $\Delta E_{1/2}$ den Analysator ebenfalls passieren. Die Passenergie wird durch das Potential am Eingangsspalt des Analysators bestimmt. Durch die Breite d der beiden Spalte (siehe Abbildung 3.8) im Verhältnis zum mittleren Radius r_0 wird die Auflösung des Analysators bestimmt. Die auf die Passenergie bezogene relative Auflösung ergibt sich nach der folgenden Formel [Lü95]:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E_{\text{pass}}} = \frac{d}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{4} \quad (3.4)$$

Hierbei ist:

$\Delta E_{1/2}$ = Energieauflösung

r_0 = mittlere Radius

E_{pass} = Passenergie

α = Akzeptanzwinkel

d = Spaltbreite

Um ein Energieverlustspektrum aufzunehmen, wird die Energie E_{pass} entsprechend der zu untersuchenden Verlustenergie variiert.

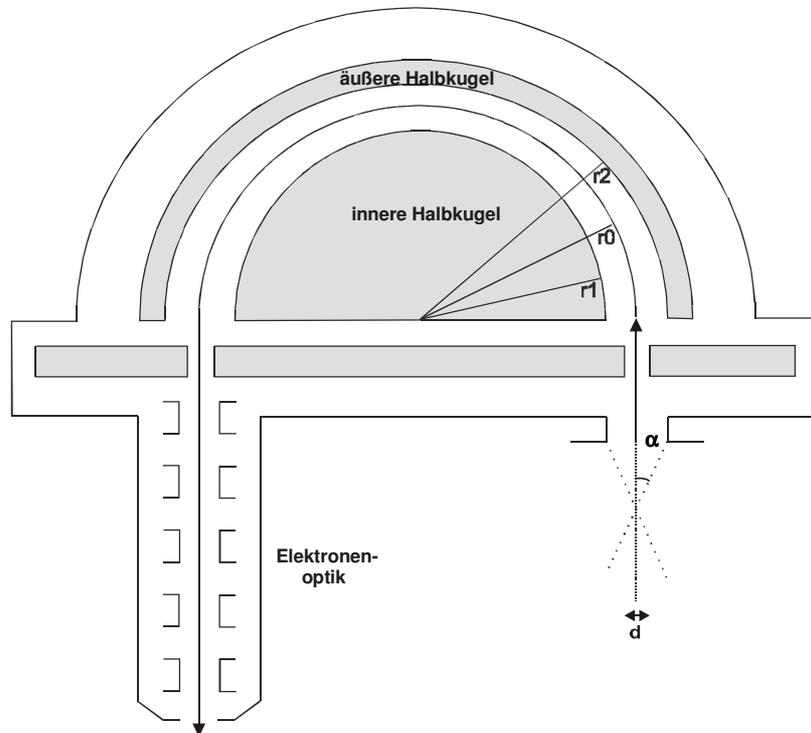


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines Halbkugelkondensators

Die Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ der SPEELS-Messungen liegt bei den in Kapitel 5.5 beschriebenen Messungen bei $\sim 230 - 270 \text{ meV}$. Sie bestimmt sich aus der Halbwertsbreite (FWHM - full width at half maximum) der elastisch reflektierten Elektronen. Variationen in der Energieauflösung resultieren aus verschiedenen Optimierungen des Elektronenstrahls von der Quelle über die Probe bis hin zum Detektor. Einer verbesserten Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ steht immer eine verringerte Zählrate gegenüber. In sämtlichen Messungen von Kapitel 5.5 wurde der Elektronenstrahl zu Gunsten einer konstanten und niedrigen Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ optimiert.

4 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Dieses Kapitel stellt den Aufbau des Experiments zur hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) vor. Der Versuchsaufbau lässt sich hier in eine Hauptkammer und eine Präparationskammer unterteilen.

4.1 Messapparatur (HREELS)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Präparationskammer konstruiert und gebaut, die es erlaubt, die zu messenden Proben in einer separaten Vakuumkammer für die Messungen vorzubereiten (siehe Abbildung 4.2). Eine Probenschleuse ermöglicht das Wechseln von verschiedenen Proben ohne Belüftung einer der beiden Vakuumkammern. Eine Transferstange sorgt für die Übergabe der Proben von der Schleuse über die Präparationskammer bis hin zur Messposition in der Hauptkammer.

Die Hauptkammer enthält neben einer Sputterkanone eine LEED/Auger-Einheit zur Überprüfung der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur der Probenoberfläche. Um das Restgas in der Kammer zu analysieren, ist ein Quadrupol-Massenspektrometer eingebaut. Die Probe ist auf einem beweglichen Manipulator angebracht, der eine genaue Positionierung der Probe für die Messungen gewährleistet. Hinter der Probe befindet sich eine Heizwendel, um temperaturabhängige Messungen durchführen zu können (siehe Kapitel 6.4 und 6.5). Das wichtigste Bauteil in der Hauptkammer ist das Spektrometer IB 500 von Omicron. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau des Spektrometers im „*Straight Through Modus*“, d.h. der bewegliche Analysator steht dem Hauptmonochromator direkt gegenüber. Diese Einstellung wird zum erstmaligen durchfädeln der Elektronen benutzt.

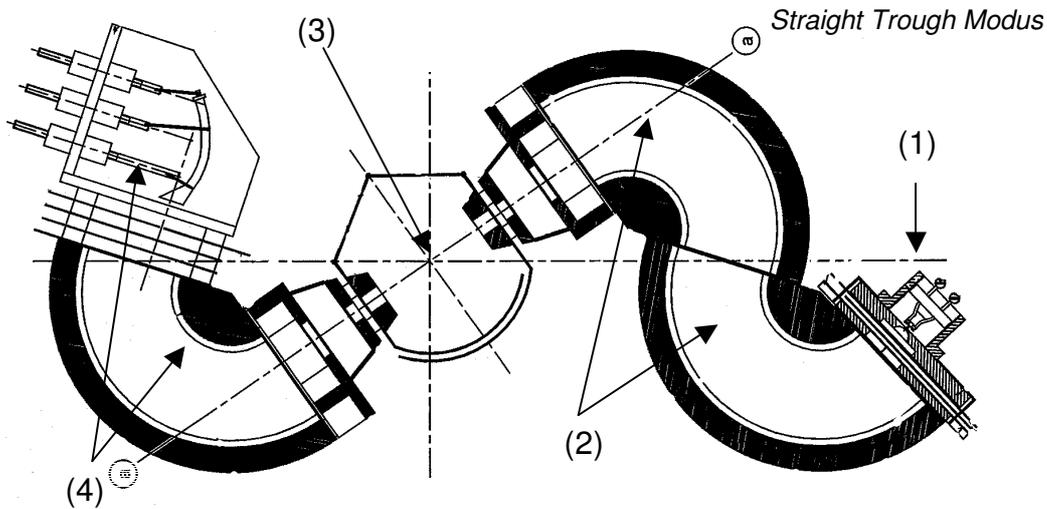


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des HREEL-Spektrometers im „Straight Through Modus“ aus [Om99].

Die wesentlichen Komponenten des Spektrometers sind:

- LaB₆-Filament für die Elektronenemission (1)
- Vor- und Hauptmonochromator (2)
- Feldfreier Wechselwirkungsbereich der Elektronen mit der Probe (3)
- Um 78° drehbarer Analysator mit Channeltron (4)

Die Elektronen werden thermisch durch ein LaB₆-Filament erzeugt. Der Quellenstrom der Elektronen beträgt hier typischerweise 5-6 μ A. Durch ein Linsensystem, bestehend aus 3 Aperturlinsen und einem Repeller, tritt der Elektronenstrahl durch einen Eingangsschlitz in den Vormonochromator ein. Der Elektronenstrom beträgt hier nur noch einige 10nA. Danach treten die Elektronen in den Hauptmonochromator ein, wobei nur Elektronen einer definierten Primärenergie E_0 den Hauptmonochromator über ein weiteres Linsensystem in Richtung Probe verlassen können. Der Elektronenstrom beträgt jetzt nur noch \sim 2nA. Nach der Wechselwirkung von Probe und Elektronen werden diese durch ein Linsensystem in den Energieanalysator

geführt. Über ein weiteres Linsensystem werden sie dann auf ein Channeltron fokussiert, wo sie vervielfacht und registriert werden.

Die Präparationskammer erlaubt es, Schichtsysteme wie Fe/NiO (siehe Kapitel 6.3.1), ohne Beeinträchtigung der empfindlichen Elektronik der Hauptkammer herzustellen, zu präparieren und auch wieder zu entfernen.

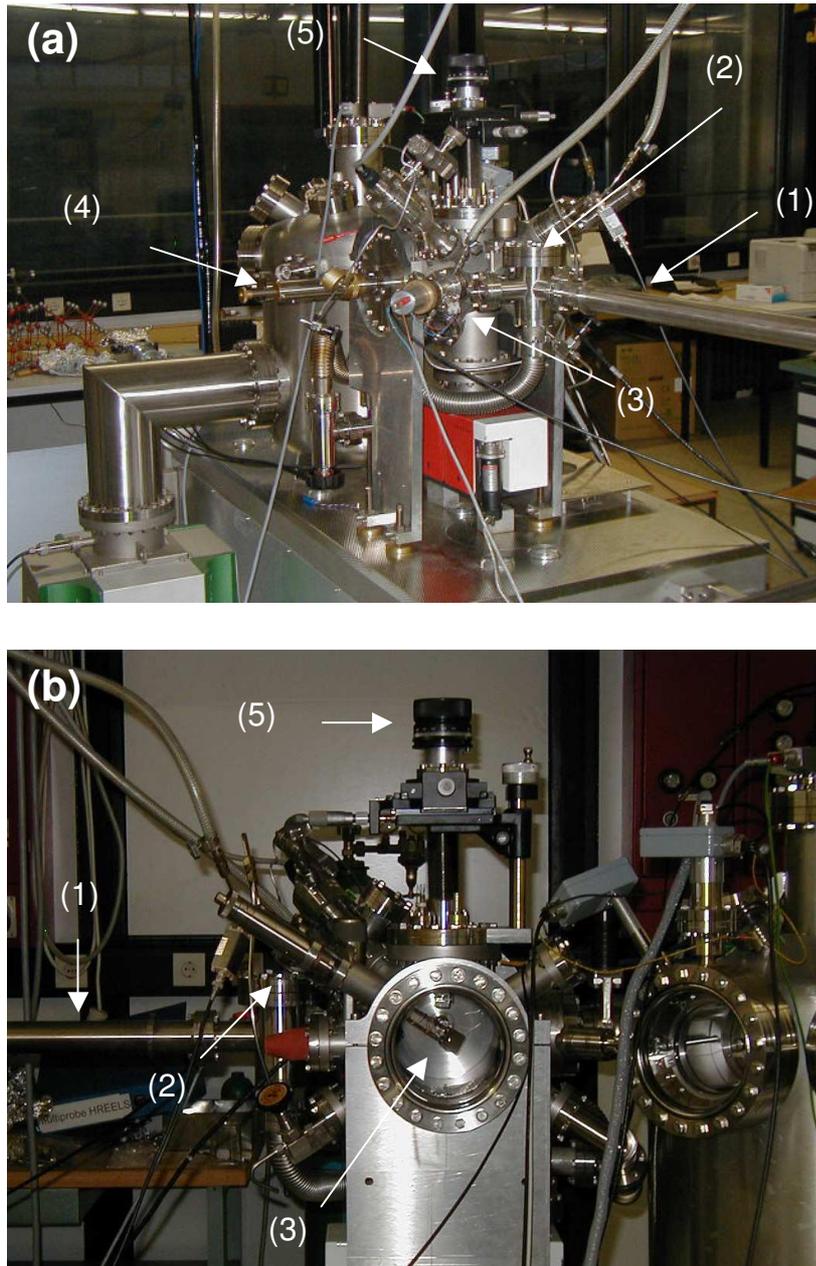


Abbildung 4.2: HREELS-Apparatur mit Präparationskammer. Bild (a) zeigt die Kammer von der hinteren, Bild (b) von der vorderen Seite.

In Abbildung 4.2 (a) und (b) sind folgende Komponenten der Präparationskammer zu erkennen und mit Zahlen von (1)-(5) gekennzeichnet:

(1) Transferstange

Diese erlaubt eine Übergabe der Probe von der Schleuse in die Präparationskammer und von dort weiter in die Hauptkammer.

(2) Probenschleuse

Diese erlaubt einen Wechsel der Probe ohne Belüftung der Präparations- und Hauptkammer

(3) Präparationskammer

Diese beinhaltet eine Sputterkanone, einen Aufdampfofen, einen Schwingquarz, eine Spaltzange (4) und einen Manipulator (5)

(4) Spaltzange

So konnten Kristalle wie NiO (Vgl. Kapitel 6.3.1) *in-situ* gespalten werden

(5) Manipulator

Mit dem Manipulator war es möglich, die Probe entsprechend ihrer jeweiligen Bearbeitung (Spalten, Sputtern und Aufdampfen) zu positionieren.

4.2 Streugeometrie

Bei der HREELS-Apparatur kann durch Drehen der Probe um φ und Drehen der Analysatoreinheit um γ winkelabhängig gemessen werden. Der Winkel zwischen dem Primärelektronenstrahl und den gestreuten Elektronen ist hier nicht konstant (Vgl. Kapitel 3.3 für die SPEELS-Apparatur). Dabei wird der Winkel, den der einfallende und gestreute Elektronenstrahl zu der Oberflächennormalen einnimmt als Einfalls- und Detektionswinkel bezeichnet (ϑ_i und ϑ_g). Sind die beiden Winkel identisch ($\vartheta_i = \vartheta_g$), spricht man von spekulärer

Streugeometrie. Alle in den Kapiteln 5.4 und 6.5 durchgeführten Messungen wurden in spekularer Streugeometrie von 60° erstellt. In diesem Fall ist der Impulsübertrag $q_{||}$ parallel zur Oberfläche Null (siehe auch Kapitel 2.5). Abbildung 4.3 zeigt schematisch die Streugeometrie.

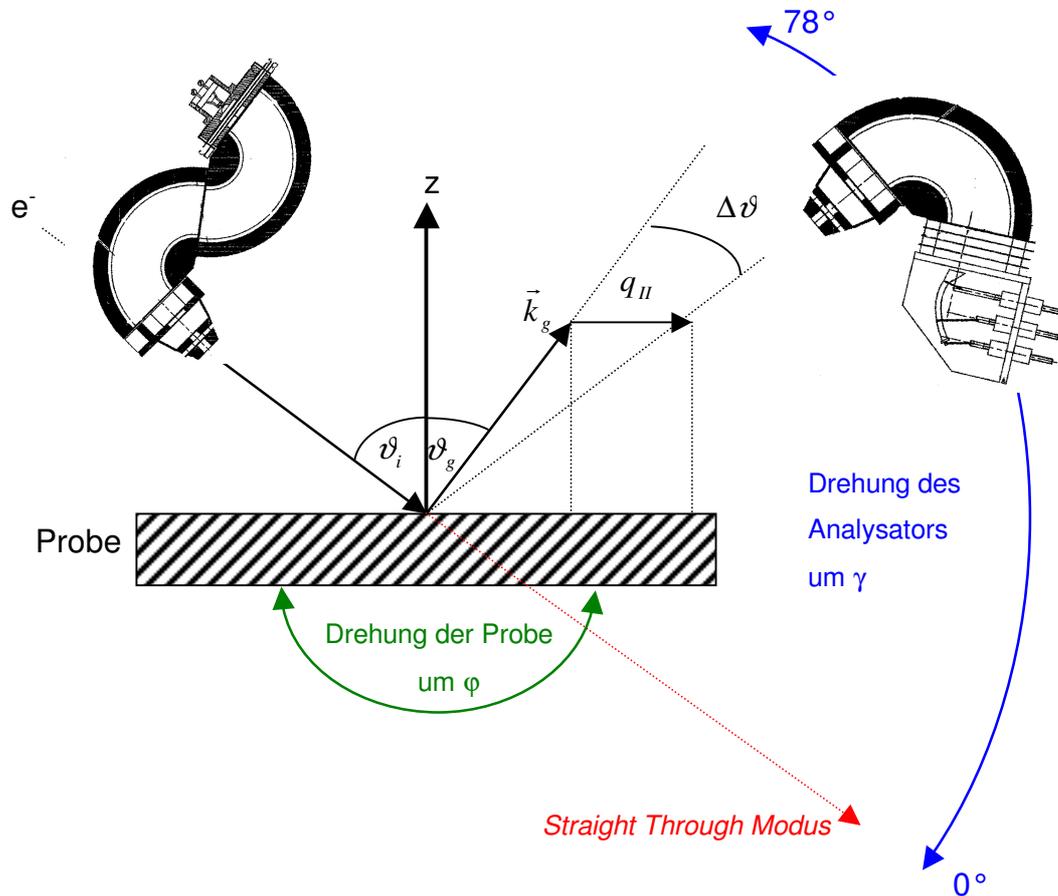


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Streugeometrie in der HREELS-Apparatur. Der Analysator kann bis $\gamma=78^\circ$ aus dem „Straight Through Modus“ – hier ist $\gamma=0^\circ$ – herausgedreht werden. Zusätzlich kann die Probe um den Winkel φ gedreht werden.

Mit Unterstützung des Programms „Momentum Calculator“ ist es möglich für jede Streugeometrie direkt den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche und die Winkeleinstellungen für Probe und Analysator zu berechnen. Auch unabhängige Drehungen von Probe und Analysator sind möglich.

4.3 Eindringtiefe der Elektronen

Für die Auswertungen der Messungen aus Kapitel 6.5 ist es wichtig, die effektive Eindringtiefe der Elektronen abzuschätzen. Abbildung 4.4 zeigt die Primärenergie der Elektronen in der HREELS Apparatur. Die Primärenergie ist auf das Vakuumniveau der Probe bezogen und wird als $E_{P,V}$ bezeichnet.

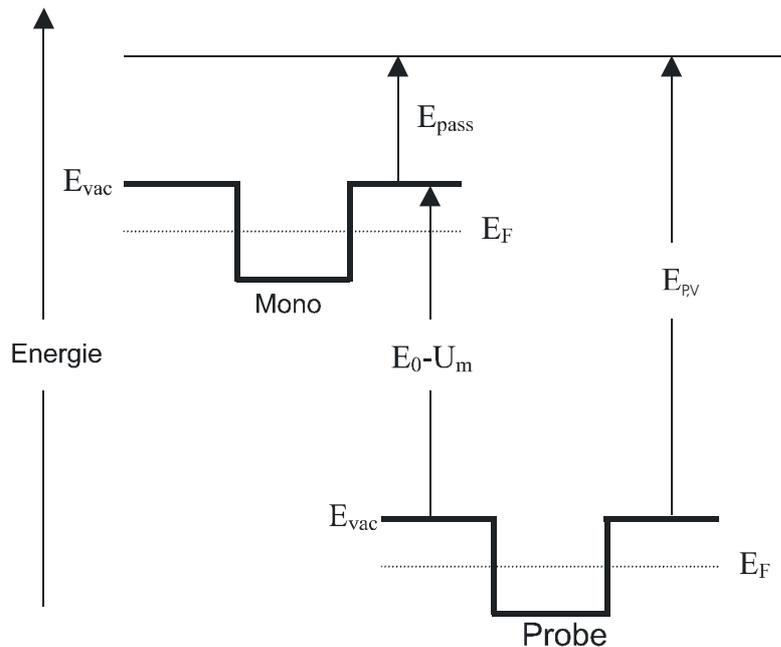


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Primärenergie $E_{P,V}$ in der HREELS-Apparatur aus [Om99]

Die Primärenergie $E_{P,V}$ der Elektronen berechnet sich aus der Energie E_0 und den apparativen Einstellungen des Monochromators wie folgt [Om99]:

$$E_{P,V} = E_0 - U_m + 0.85 \cdot \Delta m \quad (4.1)$$

Hierbei ist $E_0 - U_m$ die Potentialdifferenz zwischen der Probe und dem Hauptmonochromator. Das Produkt $0.85 \cdot \Delta m$ ist die Passenergie (entspricht der kinetischen Energie) der Elektronen im Hauptmonochromator.

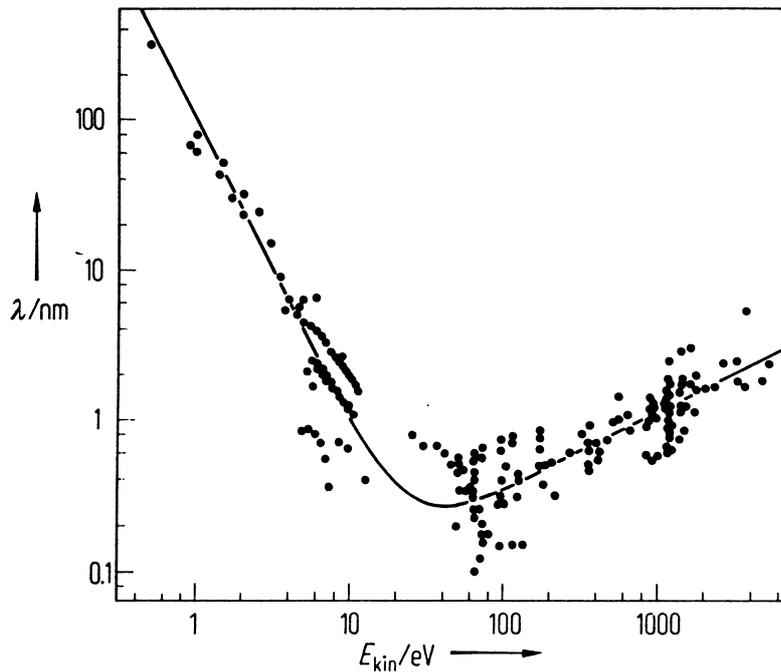


Abbildung 4.5: Darstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Elementen in Abhängigkeit der Primärenergie bezogen auf das Fermi-Niveau $E_{P,F}$ aus [Be92]

Soll die Primärenergie $E_{P,V}$ der Elektronen auf das Fermi-Niveau E_F bezogen werden (so ergibt sich $E_{P,F}$), muss die Austrittsarbeit Φ der Probe berücksichtigt werden (ein typischer Wert für die Austrittsarbeit ist ~ 4 - 5 eV für oxidische Kristalle). So kann die Universalkurve von Seah und Dench ausgenutzt und die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Elementen abgeschätzt werden. Abbildung 4.5 zeigt die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Elementen in Abhängigkeit von der Primärenergie $E_{P,F}$ bezogen auf das Fermi-Niveau E_F . Man erkennt, dass die mittlere freie Weglänge für kleine Elektronenenergien $E_{P,F} < 10$ eV relativ hoch ist (1-10 nm), im Bereich von $E_{P,F} \sim 40$ eV minimal (0,2 nm) und ab $E_{P,F} > 100$ eV wieder ansteigend ist.

Grundsätzlich ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Elementen (z.B. Eisen) und oxidischen Verbindungen (z.B. Nickeloxid) unterschiedlich. Seah und Dench geben hierfür Formeln an, mit denen man die mittlere freie

Weglänge (in Monolagen) für Elemente und oxidische Verbindungen ausrechnen kann [Se79]:

$$\text{Elemente:} \quad \lambda_{ML} = \frac{538}{E^2} + 0.41 \cdot \sqrt{a \cdot E} \quad (4.2)$$

$$\text{Oxide:} \quad \lambda_{ML} = \frac{2170}{E^2} + 0.72 \cdot \sqrt{a \cdot E} \quad (4.3)$$

Hierbei ist a die Gitterkonstante und E die Primärenergie der Elektronen, bezogen auf das Fermi-Niveau E_F .

Um Aussagen über die Eindringtiefe der Elektronen treffen zu können, muss noch der Winkel zwischen den Primärelektronen und der Probe betrachtet werden. Abbildung 4.6 verdeutlicht, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit der effektiven Eindringtiefe nicht identisch ist. In spekularer Streugeometrie (siehe Abbildung 4.3) ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen über den Cosinus des Winkels zwischen der Oberflächennormalen und des Elektronenstrahls verbunden. Für die spekulare Streugeometrie ergibt sich somit eine Halbierung der effektiven Eindringtiefe gegenüber der halben mittleren freien Weglänge. Dies bedeutet, dass die effektive Eindringtiefe lediglich $\frac{1}{4}$ der mittleren freien Weglänge der Elektronen darstellt.

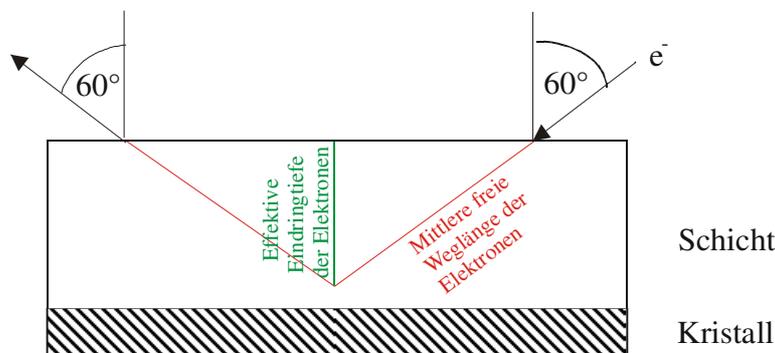


Abbildung 4.6: Darstellung der mittleren freien Weglänge und der effektiven Eindringtiefe von Elektronen in Abhängigkeit des Einfallswinkels des Elektronenstrahls

In Tabelle 4.1 sind die mittleren freien Weglängen und die daraus resultierenden effektiven Eindringtiefen von Elektronen in Elementen und Oxiden aufgeführt. Wie man erkennt, ist die effektive Eindringtiefe der Elektronen mit einer Primärenergie von $E_{p,F}=9\text{eV}$ um einen Faktor 4 größer als für Elektronen mit einer Primärenergie von $E_{p,F}=26\text{eV}$. Dies gilt sowohl für Oxide als auch für Elemente.

| | Mittlere freie Weglänge der Elektronen in ML | | Effektive Eindringtiefe der Elektronen in ML | |
|-------------------------|--|------|--|------|
| | Element | Oxid | Element | Oxid |
| $E_{p,F} = 9\text{eV}$ | 7.1 | 28.1 | 1.8 | 7 |
| $E_{p,F} = 12\text{eV}$ | 4.3 | 16.2 | 1.1 | 4 |
| $E_{p,F} = 16\text{eV}$ | 2.7 | 9.8 | 0.7 | 2.5 |
| $E_{p,F} = 21\text{eV}$ | 1.9 | 6.4 | 0.5 | 1.6 |
| $E_{p,F} = 26\text{eV}$ | 1.6 | 4.9 | 0.4 | 1.2 |

Tabelle 4.1: Darstellung der mittleren freien Weglänge und effektiven Eindringtiefe von Elektronen in Elementen (z.B. Fe) und in Oxiden (z.B. NiO) nach den Formeln 4.2 und 4.3 .

4.4 Energieauflösung und Energieanalyse

Das IB500 Spektrometer von Omicron ist für hohe Auflösungen konzipiert. Die Monochromatoren und der Energieanalysator bestehen aus Sektorkondensatoren, die oben und unten durch plane Deckel verschlossen sind. Abbildung 4.7 zeigt eine schematische Darstellung des Sektorkondensators.

Das Auflösungsvermögen ist gegeben durch [Om99]:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E_{pass}} = \frac{s}{r_0} + \frac{2}{3} \alpha^2 - f(E_{pass}, \Delta E_{1/2}, I) \quad (4.4)$$

Hierbei ist:

$\Delta E_{1/2}$ = Energieauflösung

r_0 = mittlere Radius

E_{pass} = Passenergie

α = Akzeptanzwinkel

I = Elektronenstrom

s = Ausgangsschlitzweite

$f(\dots)$ Raumladungseffekte

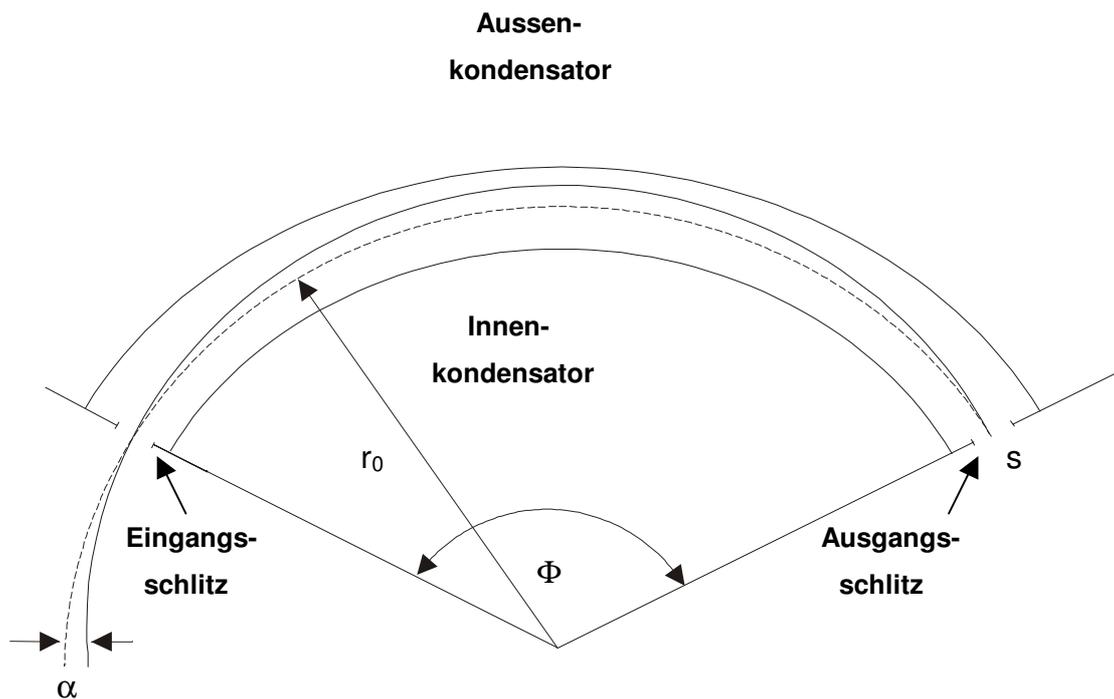


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Sektorkondensators aus [Om99]

Die Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ des Spektrometers beträgt im „Straight Through Modus“ minimal 0.5meV. Messungen, die in Kapitel 5.4 und 6.5 vorgestellt werden, wurden mit einer Energieauflösung von 3-9meV gemessen.

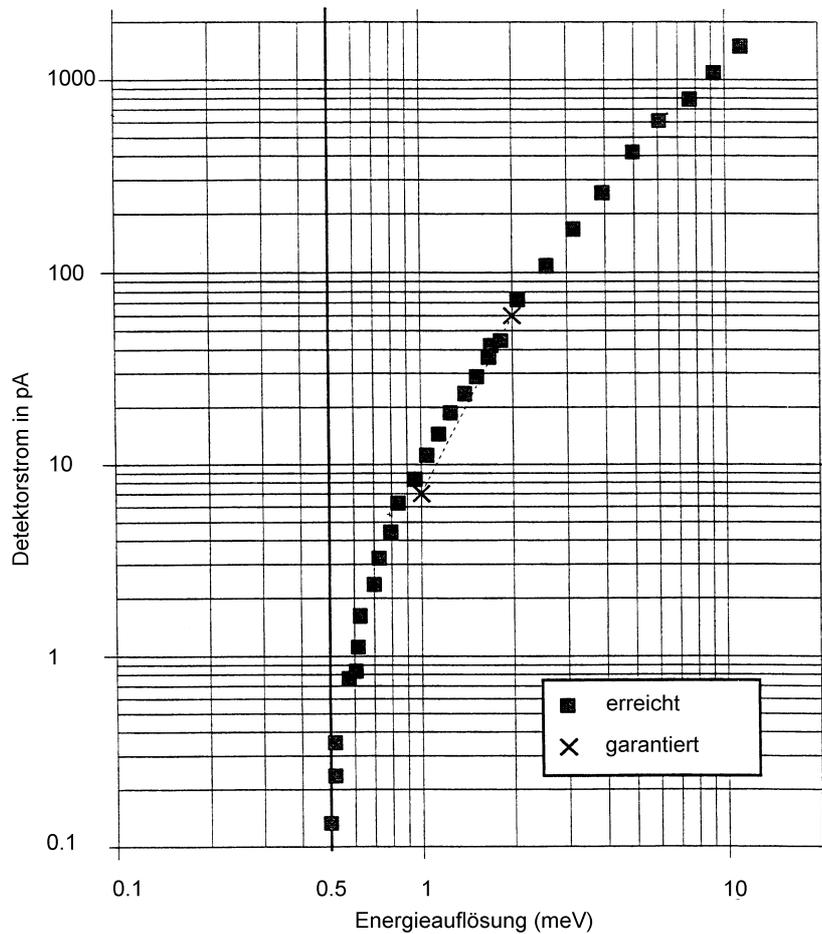


Abbildung 4.8: Darstellung der Energieauflösung in Abhängigkeit des Detektorstromes im „Straight Through Modus“ aus [Om99]

Abbildung 4.8 veranschaulicht, dass eine bessere Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ immer mit einem geringeren Detektorstrom verbunden ist. Die Realisierbarkeit von kleinen Energieauflösungen ist zudem von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben abhängig. „Atomar rauhe“ Oberflächen wie z.B. gesputterte Oberflächen streuen die Elektronen in einen vergleichsweise größeren Raumwinkel. Somit überschreitet der Elektronenstrahl den Akzeptanzwinkel α und nur ein Teil der Elektronen kann den Eingangsschlitz zum Analysator passieren. Ein bessere Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ stellt somit immer ein Kompromiss mit geringerer Intensität dar.

5 Messungen an Europiumoxid

Das folgende Kapitel beschreibt die Messungen an EuO-Kristallen mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS). Es werden Oberflächenphononen, dipolverbotene und multiplizitätserhaltende f - f -Anregungen innerhalb des 7F_J -Multipletts sowie Adsorbat-Substrat-Schwingungen gemessen und diskutiert. Mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) werden Messungen zu dipolverbotenen und multiplizitätsändernden f - f -Anregungen vorgestellt. Zudem werden in diesem Kapitel die Kristalleigenschaften, wie die Kristallstruktur und die elektronischen Eigenschaften von EuO, erläutert.

5.1 Motivation

Für EuO-Einkristalle sind Eigenschaften wie Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit und optische Konstanten stark von den Präparationsbedingungen abhängig [OI72, Sh72]. Minimale Veränderungen im Kristallwachstum durch z.B. Temperaturgradienten während der Herstellung, können die Stöchiometrie und somit die physikalischen Eigenschaften erheblich verändern. Gradienten in der Stöchiometrie von EuO-Einkristallen wurden von Shafer et al. [Sh72] und Fischer et al. [Fi93] in verschiedenen EuO-Kristallen beobachtet, wobei nach der Präparation in der Oberfläche der EuO-Kristalle sowohl Eu^{2+} -Ionen als auch Eu^{3+} -Ionen vermutet werden konnten.

Ordnung und Stabilität scheinen von Kristall zu Kristall zu variieren. Bas et al. [Ba74] konnten an einem *in-situ* gespaltenen EuO(100)-Einkristall LEED-Reflexe beobachten, welche sich jedoch mit der Zeit veränderten, was ein Indiz für eine „instabile“ Oberfläche ist. Felton et al. [Fe79] haben verschiedene EuO-Einkristalle untersucht. Für alle Einkristalle wurden stabile aber „ungeordnete“ (100)-Oberflächen, die keine LEED-Reflexe zeigten, gefunden. Bas et al. und Felton et al. vermuteten, dass die „Unordnung“ in der Oberfläche auf die Existenz von einigen trivalenten Eu-Ionen (Eu^{3+} -Ionen) zusätzlich zu divalenten

Eu-Ionen (Eu^{2+} -Ionen) zurückzuführen ist. Die Änderung der Wertigkeit von Eu^{2+} nach Eu^{3+} ist unter Umständen auf einen fortschreitenden Oxidationsprozess an der Oberfläche zurückzuführen und eine Änderung der Geometrie bezüglich der Sauerstoffanionen ist zu vermuten, so dass die Wertigkeit der Oberflächenionen von Kristallen der Seltenen Erden von der im Volumen abweichen kann. In einem SmS-Kristall konnten sowohl trivalente (Sm^{3+}) als auch divalente (Sm^{2+}) Sm-Ionen beobachtet werden [Ro76, Ra77], wohingegen im Volumen desselben Kristalls nur divalente Sm-Ionen (Sm^{2+}) gefunden wurden. In diesem Fall können jedoch Oxidationsprozesse ausgeschlossen werden. Auch Ohno et al. [Oh02] haben die Änderung der Wertigkeit von Eu^{2+} in Eu^{3+} -Ionen in den obersten Lagen der Verbindung $\{(\text{EuS})_{1.15}\}_{1.5}\text{NbS}_2$ beobachtet.

Wir haben mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) verschiedene EuO-Einkristalle untersucht. Mit dieser Methode konnten elektronische f - f -Anregungen in den obersten Lagen des Kristalls, sowie Oberflächenphononen und Schwingungen von adsorbierten Molekülen gemessen, interpretiert und zugeordnet werden.

Mit Hilfe der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) konnten Untersuchungen der elektronischen Struktur auf Intra- und Interbandübergänge der EuO-Einkristalle durchgeführt werden.

5.2 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften

Europium besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ und Sauerstoff die Grundstandskonfiguration $[\text{He}] 2s^2 2p^4$. In EuO-Einkristallen werden die $6s^2$ Elektronen des Europiums an den Sauerstoff abgegeben und ergänzen die $2p^4$ -Schale zu $2p^6$, da EuO-Einkristalle im Volumen und an der Oberfläche gewöhnlich aus Eu^{2+} - und O^{2-} -Ionen bestehen. Sie haben dann das in Abbildung 5.1 gezeigte Ionengitter eines NaCl-Kristalls.

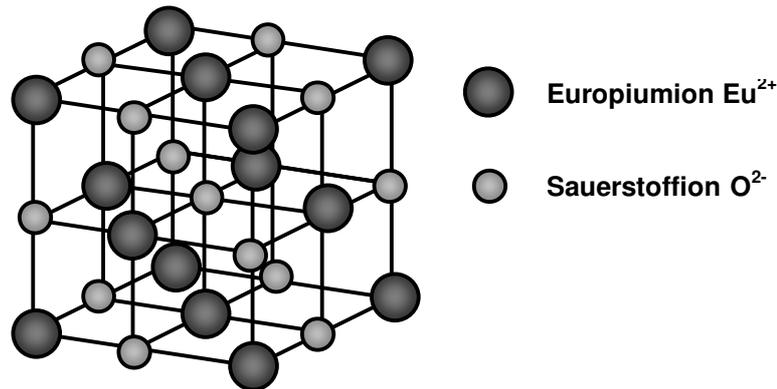


Abbildung 5.1: Darstellung der NaCl-Gitterstruktur [Ki80]

Hier besetzen die Eu^{2+} - als auch die O^{2-} -Ionen die Gitterpositionen von kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gittern, die um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben die Kochsalzstruktur ergeben. Jedes Eu^{2+} -Ion ist von sechs O^{2-} -Ionen oktaedrisch umgeben (O_h -Symmetrie).

Abbildung 5.2 zeigt die Zustandsdichte von EuO . Die Europium-Elektronen der halb gefüllten $4f$ -Schale (somit insgesamt $4f^7$) sind am Ion lokalisiert und besitzen den Grundzustand $^8\text{S}_{7/2}$. Eu^{3+} -Ionen haben dagegen nur 6 Elektronen in der $4f$ -Schale und besitzen den Grundzustand $^7\text{F}_0$, welcher der energetisch niedrigste Zustand des kristallfeldaufgespaltenen $^7\text{F}_J$ -Multipletts ist.

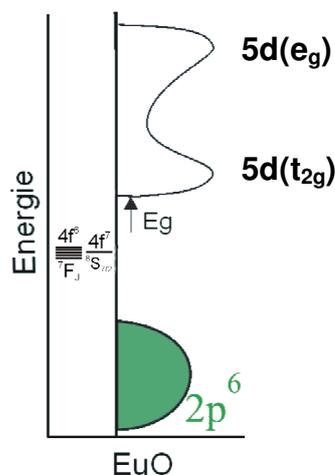


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von EuO aus [Kr02, Hü78]

Das $5d$ -Leitungsband, welches durch eine Energielücke E_g ($E_g \sim 1.2\text{eV}$ [St02]) vom besetzten Valenzband getrennt ist, wird in ein $5d(t_{2g})$ -Band bei $\sim 2\text{eV}$ und ein $5d(e_g)$ -Band um $\sim 5\text{eV}$ aufgespalten. Der Grund für die Aufspaltung des $5d$ -Bandes soll in Abbildung 5.3 veranschaulicht werden und zeigt die $5d$ -Orbitale der Europiumatome und ihre Kopplungen zwischen NN- und NNN-Atomen. Hierbei steht NN für nächste Nachbarn („nearest neighbors“) und NNN für übernächste Nachbarn („next nearest neighbors“). In unterschiedlichen Farben sind drei der fünf möglichen $5d$ -Orbitale der Eu-Atome ($5d_z^2$, $5d_{x^2-z^2}$, $5d_{xy}$, $5d_{yz}$, $5d_{xz}$) in der Einheitszelle dargestellt. Durch ihre Anordnung im kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter wird ihre Entartung im Kristallfeld aufgehoben. Drei Orbitale ($5d_{xy}$, $5d_{yz}$, $5d_{xz}$) formen das niederenergetische Band $5d(t_{2g})$, die restlichen zwei ($5d_z^2$, $5d_{x^2-z^2}$) das höherenergetische $5d(e_g)$ -Band.

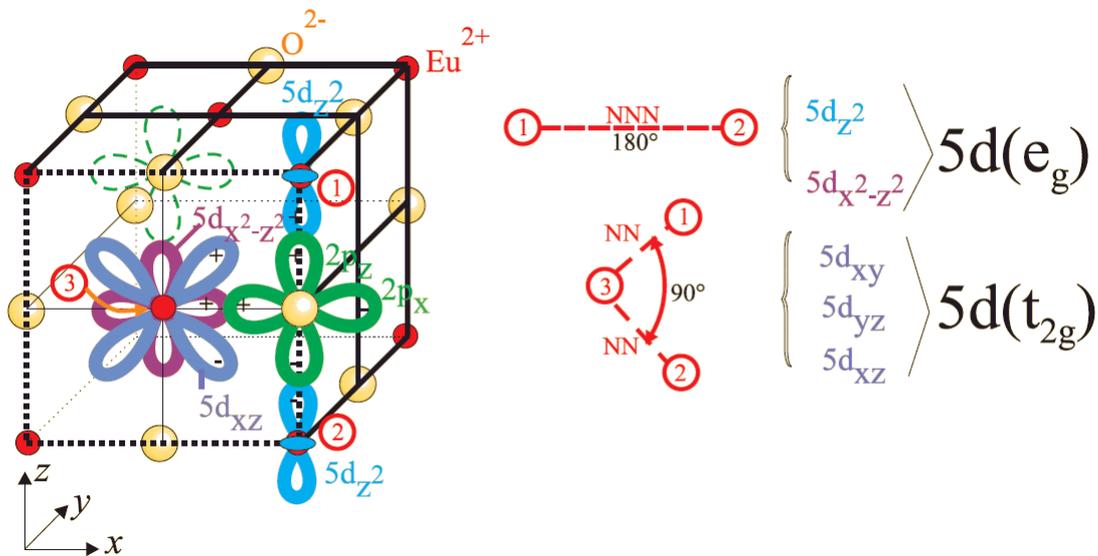


Abbildung 5.3: $5d$ -Orbitale der Europiumatome und ihre Kopplungen zwischen NN- und NNN-Ionen aus [Kr02]

Zwei Eu-Ionen (1) und (2) an den Ecken des Einheitszellenwürfels bilden übernächste Nachbarn (NNN), das Eck-Ion (1) mit dem Eu-Ion (3) in der Flächenmitte nächste Nachbarn (NN). Im ersten Fall wird die 180° Kopplung der beiden $5d_z^2$ -Orbitale durch das $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffs vermittelt. Dieses Orbital ist einfach entartet und kann deswegen nur zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufnehmen. Das $5d_{xz}$ -Orbital von Ion (3) koppelt im Winkel von

90° einerseits mit dem 2p_z-Orbital des Sauerstoffs, andererseits wird auch eine Kopplung über das 2p_x-Orbital mit dem 5d_{x²-z²}-Orbital vermittelt. In diesem Fall sind zwei entartete Orbitalzustände 2p_z und 2p_x im Sinne der Hund'schen Regel mit gleichgerichtetem Spin beteiligt.

Nach dem Heisenberg-Modell beträgt die Austauschenergie E_A zweier Gitteratome mit den Spinvektoren **S**₁ und **S**₂:

$$E_A = -J_{12} \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \quad (5.1)$$

wobei J₁₂ die Austauschkonstante bezeichnet, die sich aus der Überlappung der Orbitale der Gitteratome ergibt. Ist J₁₂ positiv/negativ, so führt eine parallele/antiparallele Spinorientierung zu einer ferromagnetischen/antiferromagnetischen Spinstruktur. Die Europiumionen koppeln durch ihre 4f-Valenzelektronen über die dazwischenliegenden Sauerstoffionen durch die langreichweitige RKKY-Wechselwirkung (nach Ruderman, Kittel, Kasuya und Yosida benannt) [Kr02]. Die indirekte Austauschkonstante J₁₂ ist zwischen den Eu²⁺-Ionen positiv, was EuO-Einkristalle sind für T < T_c ~ 69K [Kö82] ferromagnetisch macht. Dies ist für die Gruppe von Oxiden sehr selten.

Wie bereits in Kapitel 5.1 angedeutet, scheinen in der Oberfläche neben Eu²⁺-Ionen auch Eu³⁺-Ionen koexistieren zu können. Eu³⁺-Ionen besitzen den Grundzustand ⁷F₀. Die Kristallfeldaufspaltung der 4f-Zustände (hier insgesamt 4f⁶) - in der Größenordnung von einigen 10meV [Di63, Ba75, Hü78, Gö96, Wa72 und Ch64] - wird als ⁷F_J-Multipllett (J=0-N) bezeichnet und ist ein Resultat der Wechselwirkungen der sechs 4f-Elektronen mit den umgebenen Sauerstoffanionen.

Alle f-f-Anregungen sind durch die Paritätsauswahlregel ($\Delta l = \pm 1$) dipolverboten und mit Licht nicht anzuregen. Dennoch können die f-f-Anregungen in optischen Spektren schwach sichtbar werden, da es in Verbindungen und Lösungen mit Seltenen Erdionen die Möglichkeit der magnetischen Dipolanregung – auch

„induzierte“ oder „erzwungene“ elektrische Dipolanregung genannt – gibt [Gö72 und Gö98]. Dies wurde von van Vleck 1937 beschrieben [Fl37]. Eine Vermischung von Zuständen entgegengesetzter Parität (hier d - und g -Zustände) in $4f$ -Zustände durch Gitterschwingungen verursacht kleine Dipol-Matrixelemente.

Weitere f - f -Übergänge sind zusätzlich durch die Spinauswahlregel ($\Delta S=0$) verboten. Diese ist auch für die „induzierte“ oder „erzwungene“ elektrische Dipolanregungen gültig. Dennoch bleiben einige f - f -Anregungen in optischen Absorptionsspektren schwach erkennbar. Dies kann durch eine schwache Spin-Bahn-Kopplung (LS-Kopplung, Russell-Saunders-Kopplung) für schwere Seltene Erden begründet werden. Sie gehören zu einer Art Mischkopplung zwischen LS- und jj -Kopplung, indem die Quantenzahlen L (Gesamtbahndrehimpuls) und S (Gesamtspin) eines Atoms oder Ions und die Dipolauswahlregeln ihre Aussagefähigkeit verlieren. Die Quantenzahl J (Gesamtdrehimpuls) bleibt jedoch eine gute Beschreibung der Übergänge [Gö98]. f - f -Übergänge, die durch die Spinauswahlregel verboten sind (z.B. Eu^{3+} Laser Übergang von ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), werden in der „Mischkopplung“ schwach erlaubt, da sie die J -Auswahlregel nicht verletzen. Hier gilt jedoch $|\Delta J| \leq 6$, wobei $|\Delta J|$ eine gerade Zahl sein muss, wenn der Anfangs- oder Endzustand $J=0$ ist [Gö98].

Die Intensitäten der f - f -Übergänge in optischen Spektren sind dennoch sehr klein und liegen um Größenordnungen unter den Intensitäten der dipoleraulauten $4f$ - $5d$ -Übergängen. Deshalb sind in optischen Spektren die intensitätschwachen f - f -Übergänge der Seltenen Erden von den dominanten $4f$ - $5d$ -Übergängen überlagert und können nicht beobachtet werden [Ba75, Wa72, Ca79 und Gü71]. Nur wenige f - f -Übergänge konnten mit optischer Spektroskopie an freien Eu^{2+} -Ionen bestimmt werden [Su74], da die Anregungsenergien des intensitätsstarken $4f$ - $5d(t_{2g})$ -Übergangs bei $\sim 2\text{eV}$ und die des intensitätsstarken $4f$ - $5d(e_g)$ -Übergangs bei $\sim 4\text{eV}$ [Di63, Ca79 und Su74] und somit im Bereich der erwarteten f - f -Anregungen liegen.

Für Eu^{3+} -Ionen konnten dagegen eine Vielzahl von f - f -Übergängen in verschiedenen Lösungen und Verbindungen bestimmt werden. Da die Anregungsenergien des dominanten $4f$ - $5d(t_{2g})$ -Übergangs bei $\sim 7\text{eV}$ und die des dominanten $4f$ - $5d(e_g)$ -Übergangs bei $\sim 9\text{eV}$ liegen [Ba75, Ca79], konnten mit optischer Spektroskopie f - f -Übergänge gemessen werden, welche nicht von den dipolerlaubten $4f$ - $5d$ -Übergängen überlagert wurden [Di63, Gö96, Ch64, Gö98, Ca79, Ca68 und De63], da viele f - f -Übergänge Anregungsenergien $< 6\text{eV}$ benötigen.

5.3 Probenpräparation

Um Kristalloberflächen mit der Elektronenspektroskopie untersuchen zu können, ist neben einem Ultrahochvakuum (UHV) eine Reinigung der Probenoberfläche *in-situ* nötig.

Bei sämtlichen HREELS- und SPEELS-Messungen an EuO -Einkristallen wurden diese *ex-situ* gespalten. Danach wurde die Kristalloberfläche durch Sputtern (Beschuss mit 500eV Ar^+ -Ionen für ~ 1 Stunde) *in-situ* gereinigt. Die Oberflächen der Kristalle erleiden jedoch unter Ionenbeschuss durch Sputtern Defekte im Oberflächengitter. An diese Defekte lagern sich bevorzugt OH- und CH-Gruppen aus dem Restgas an, so dass eine Reinigung der Kristalloberfläche in regelmäßigen Abständen notwendig wurde. Überprüft wurde die Reinheit der Probenoberfläche mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES). Die Oberfläche der EuO -Einkristalle änderte sich unter Elektronenbeschuss, wobei die f - f -Übergänge nach dem Reinigen der Kristalloberfläche durch Sputtern für ~ 3 Tage hervorragend zu beobachten waren, bevor sie von einem steigenden Untergrund überlagert wurden.

5.4 HREELS-Messungen

Dieses Kapitel stellt die Messungen an zwei EuO-Einkristallen mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) vor. Die beiden untersuchten Kristalle sind unter gleichen Bedingungen hergestellt worden [Fi93] und werden im weiteren Verlauf des Abschnitts nur noch als Kristall Nr.1 und Kristall Nr.2 bezeichnet.

5.4.1 Messungen an EuO

Das HREEL-Spektrum an EuO-Einkristall Nr.1 aus Abbildung 5.4 ist typisch für Kristalle mit NaCl-Struktur und zwei verschiedenen Atomsorten in der chemischen Einheitszelle. Das Spektrum ist von intensitätsstarken Energieverlustanregungen dominiert. Die dominante Anregung (mit FK bezeichnet) wird einer longitudinal-optischen Oberflächenphonon-Mode (Fuchs-Kliewer Phonon [Fu65, Kl66, Ib82]) zugeordnet. Zudem erkennt man mehrfache Phonon-Anregungen, welche mit einem ganzzahligen Vielfachen der ersten Phonon-Mode auftreten. Solche FK-Phononen wurden an einer Vielzahl von Oxiden gemessen [He94]. Die Anregungsenergie des FK-Phonons liegt hier bei $\hbar\omega_{FK} = 54\text{meV}$, wobei Anregungen bis zur vierten Phonon-Mode im Energieverlustbereich deutlich sichtbar sind. Im Energiegewinnbereich des Spektrums ist die Absorption eines FK-Phonons bei $\hbar\omega_{FK} = -54\text{meV}$ sichtbar. Die Intensitäten der FK-Phononen können sehr hoch sein. So sind Werte von 20-80% normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen erreichbar, da Atome von bis zu 10nm Tiefe zum Streuquerschnitt beitragen [Ib82, He94]. In Abbildung 5.4 erkennt man, dass die Intensität des FK-Phonons mehr als 21%, normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen, erreicht. Das Intensitätsverhältnis der Energiegewinnanregung und der Phonon-Mode im Energieverlustbereich folgt dem Boltzmann-Gesetz (Vgl. Kapitel 2.5, Gleichung. 2.12) und beträgt hier 0.12. Dieser Wert stimmt gut mit der tatsächlichen

Probentemperatur von 22°-23°C überein, da die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

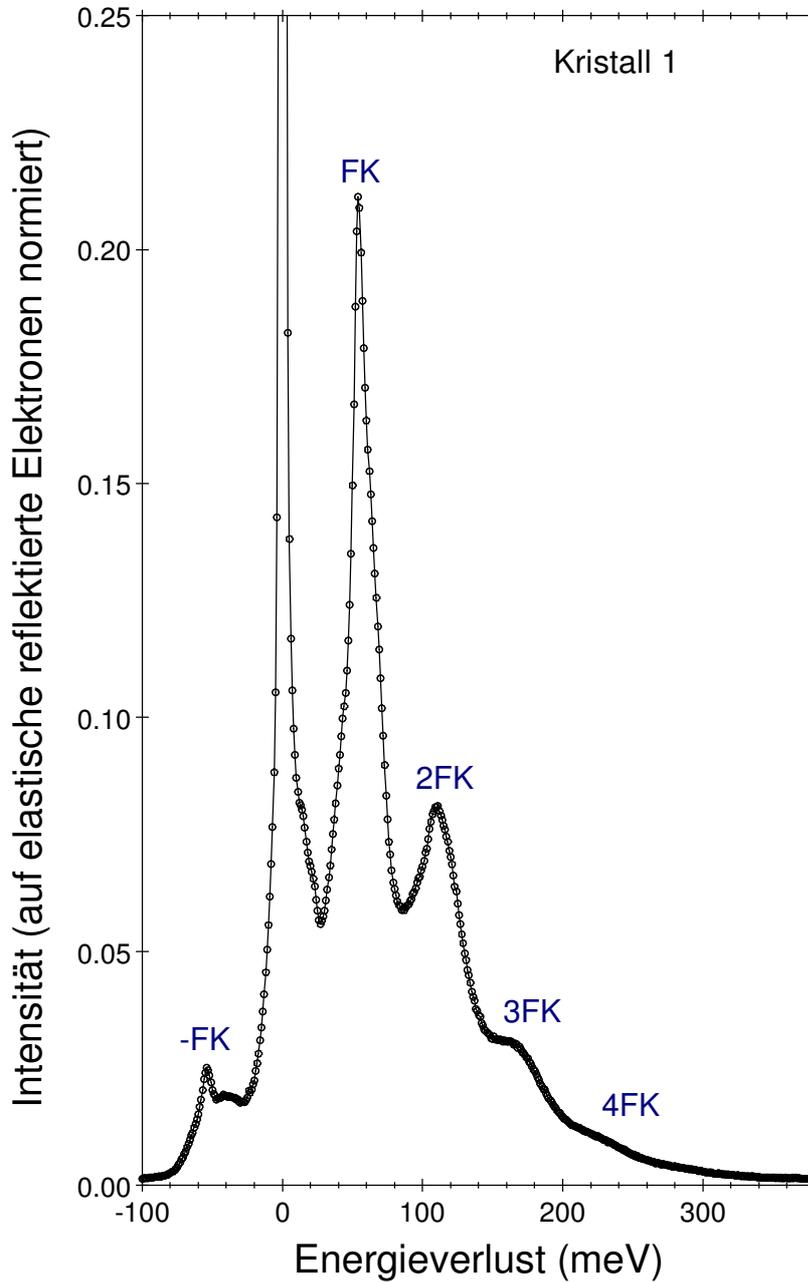


Abbildung 5.4: HREEL-Spektrum von EuO (Kristall Nr.1) aus [Bo04], gemessen in spekularer Streugeometrie mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=12\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=4.2\text{meV}$. Die Intensität ist auf die elastisch gestreuten Elektronen normiert. Die Energiegewinn- und verlustanregungen entsprechen der Absorption und somit der Anregung eines FK-Oberflächenphonons mit einer Energie von 54meV und deren Vielfache.

Die Anregungsenergie des FK-Phonons kann aus der statischen und der dynamischen Dielektrizitätskonstanten, sowie der Frequenz des transversal-optischen Volumenphonons, berechnet werden (Kapitel 2.5, Gleichung 2.9). Für EuO wurden folgende Werte veröffentlicht:

| | [Gü74] | [Ax69] | [Wa68] |
|---------------------|--------------|--------|--------|
| $\hbar\omega_{TO}$ | 22.5 meV | - | - |
| ϵ_{stat} | 23.9 ± 4 | 26.5 | - |
| ϵ_{∞} | 3.85 | 4.6 | 5.3 |

Tabelle 5.1: Veröffentlichte Werte für die Berechnung des FK-Phonons von EuO

Mit diesen Werten kann die Anregungsenergie des FK-Phonons von EuO im Bereich von 45 - 54meV bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen ist (54meV).

Das HREEL-Spektrum von EuO-Einkristall Nr.2, in Abbildung 5.5 dargestellt, sieht gegenüber Kristall Nr.1 deutlich verändert aus. Man erkennt hier viele unterschiedliche Anregungen, die teilweise ebenfalls im Energiegewinnbereich auftreten. Die maximalen Intensitäten der Anregungen von Kristall Nr.2 erreichen nur noch ~5% normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen. Das Auftreten mehrerer Phonon-Moden und eine typisch geringe Intensität der phononischen Anregungen deuten immer auf eine von der Kochsalzstruktur abweichende Kristallstruktur hin. Stark ausgeprägte Anregungen erkennt man in Abbildung 5.5 in den Anregungen E und F bei 62 und 68meV. Diese eng zusammenliegenden Peaks werden phononischen Anregungen zugeordnet. Eine schwächere dritte phononische Anregung wird bei ~40meV beobachtet (Peak D). Peak A hat mit 9meV eine sehr kleine Verlustenergie und wird ebenfalls einer phononischen Anregung zugeordnet. Für die Peaks A, D, E und F existieren die zugehörigen Energiegewinnanregungen (-A, -D, -E und -F).

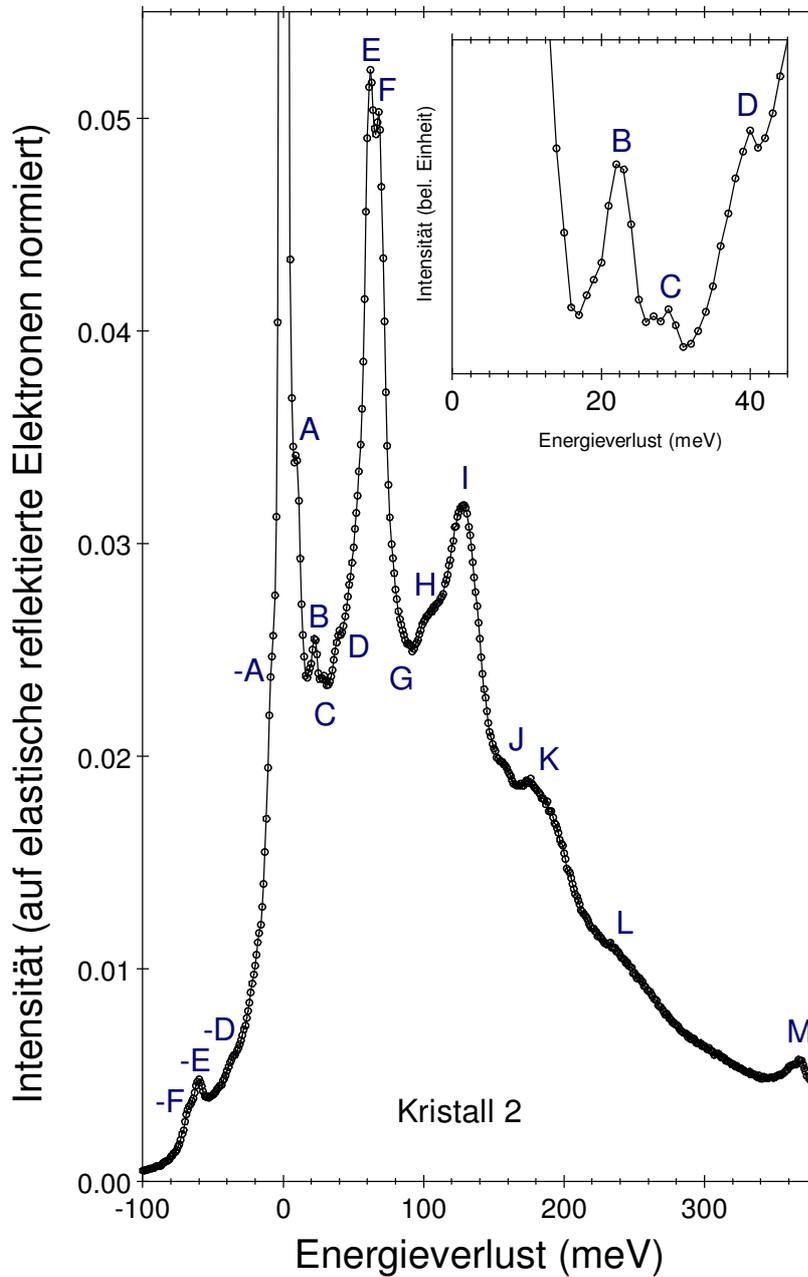


Abbildung 5.5: HREEL-Spektrum von EuO (Kristall Nr.2) aus [Bo04], gemessen in spekularer Streugeometrie mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=12\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=3.2\text{meV}$. Die Intensität ist auf die elastisch gestreuten Elektronen normiert. Die auftretenden Energieverlust-Strukturen sind mit A-M bezeichnet und werden im Text erläutert. Das Inset gibt den Bereich um die Peaks B, C und D vergrößert wieder.

Die breiten Energieverlust-Strukturen um 105meV (H), 130meV (I) und zwischen 175 und 205meV (K) werden Mehrfachanregungen und Kombinationen der vier Phonon-Moden ($\pm A$, $\pm D$, $\pm E$ und $\pm F$) zugeordnet. Die Anregung von Peak M bei 365meV ist typisch für eine CH-Streckschwingung von adsorbiertem Kohlenwasserstoff aus dem Restgas [Ib82, Ib92 und Fr96b]. Die CH-Schwingungsmode entwickelt sich in den EuO-Spektren innerhalb weniger Stunden und erreicht ihre maximale Intensität nach ~36-48 Stunden (Vgl. Kapitel 5.4.2 für ausführliche Details am Beispiel FeO).

Anregungen an der Oberfläche von Kristall Nr.2 (Abbildung 5.5) können verschiedenen $f-f$ -Übergängen von Eu^{3+} -Ionen zugeordnet werden (siehe auch SPEELS-Messungen in Kapitel 5.5), die wir Anregungen der Kristallfeld- und Spin-Bahn-Aufspaltung des 7F_J -Grundzustandes zuordnen. In Verbindungen ist der Grundzustand 7F_J durch die umgebenden Ionen im Kristallfeld aufgespalten (7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , ...). Diese Kristallfeldaufspaltung liegt in der Größenordnung von einigen 10meV. Für die multiplizitätserhaltenden $f-f$ -Übergänge ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 von freien Eu^{3+} -Ionen wurden von Görrler-Walrand et al. Anregungsenergien von 47, 129, 235 und 356meV bestimmt [Gö96]. Für Eu^{3+} -Ionen in Y_2O_3 wurden von Chang et al. $f-f$ -Anregungsenergien von ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ zwischen 25 und 67meV, ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ zwischen 106 und 171meV, ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_3$ zwischen 229 und 268meV und ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$ zwischen 331 und 395meV gemessen [Ch64]. Für Eu_3O_4 konnten von Batlogg et al. ebenfalls eine Reihe von $f-f$ -Anregungsenergien gemessen werden, die für ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ zwischen 96 und 134meV und für ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_4$ zwischen 324 und 397meV liegen [Ba75]. Vergleichbare Werte wurden von DeShazer et al. für Eu^{3+} -Ionen in LaCl_3 veröffentlicht [De63]. Wir ordnen die Anregungen bei 22 und 29meV (im Inset Peak B und C) den durch die J -Auswahlregel streng verbotenen Übergängen von ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ zu (weitere Anregungen sind im Inset von Abbildung 5.5 bei 18 und 27meV zu erkennen). Die schwachen Anregungen G und J bei 90 und 158meV ordnen wir den Übergängen ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ zu. Die Struktur L liegt im Energieverlustbereich bei 220-260meV, indem der Übergang von ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_3$ erwartet wird. Weitere $f-f$ -Anregungen sind durch die starken phononischen Anregungen (Peaks E und F)

und der CH-Streckschwingung (Peak M) bei 365meV überlagert. Eine Übersicht der Zuordnungen ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

| Anregung | Kristallfeldaufspaltung von Eu ³⁺ in | | | Anregungs- energien von freiem Eu ³⁺ aus [Gö96] (meV) | mit HREELS gemessen (meV) | Peaks aus Abb. 5.5 |
|-------------------------------|--|--|--|--|------------------------------------|-----------------------------|
| | Y ₂ O ₃ aus [Ch64] (meV) | LaCl ₃ aus [De63] (meV) | Eu ₃ O ₄ aus[Ba75] (meV) | | | |
| <i>FK-Phonon</i> | - | - | - | - | ± 9 | $\pm A$ |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ | 25-67 | - | - | 47 | 22 | B |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ | 25-67 | - | - | 47 | 29 | C |
| <i>FK-Phonon</i> | - | - | - | - | ± 40 | $\pm D$ |
| <i>FK-Phonon</i> | - | - | - | - | ± 62 | $\pm E$ |
| <i>FK-Phonon</i> | - | - | - | - | ± 68 | $\pm F$ |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ | 106-171 | 90-140 | 96-134 | 129 | 90 | G |
| <i>D+E</i> | - | - | - | - | 105 | H |
| <i>E+F</i> | - | - | - | - | 130 | I |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_2$ | 106-171 | 90-140 | 96-134 | 129 | 158 | J |
| <i>2E+I</i> | - | - | - | - | 175-205 | K |
| ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_3$ | - | - | - | 235 | 220-260 | L |
| CH-Streck- schwingung | - | - | - | - | 365 | M |

Tabelle 5.2: Übersicht der gemessenen Energieverluste mit der HREELS-Apparatur und deren Zuordnungen (siehe auch Text). Anregungen in den grau unterlegten Feldern werden FK-Phononen und Mehrfachanregungen bzw. Kombinationen zugeordnet. Anregungen in den weißen Feldern ordnen wir multiplizitätserhaltenden f-f-Übergängen innerhalb des 7F_J -Multipletts von Eu³⁺-Ionen zu.

Die verschiedenen Moden der Oberflächenphononen von Kristall Nr.2 sind ein Indiz für das Abweichen von der Kochsalzstruktur in den oberflächennahen Schichten des Kristalls. Auch LEED-Reflexe konnten von uns nicht beobachtet werden. Durch Laue-Rückstreuexperimente wurde die NaCl-Symmetrie beider EuO-Einkristalle im Volumen überprüft und zusätzlich mit einer Referenzprobe eines NiO-Einkristalls, welcher NaCl-Struktur besitzt, verglichen. Sowohl Kristall Nr.1 als auch Kristall Nr.2 zeigen im Volumen Kochsalzstruktur. Im Gegensatz zu Kristall Nr.2 besitzt Kristall Nr.1 auch in den oberflächennahen Schichten NaCl-Struktur. Dies belegt das HREEL-Spektrum aus Abbildung 5.4, in welchem nur eine Phonon-Mode bei 54meV zu beobachten ist. Einen Hinweis auf zwei schwächere Phonon-Moden erkennt man in Abbildung 5.4 noch bei ~20 und ~40meV Anregungsenergie (siehe auch Peak B und D von Kristall Nr.2). Trotzdem bleibt die Mode bei 54meV eindeutig dominant. Dies bezüglich und in guter Übereinstimmung mit den berechneten EuO-Phononenfrequenzen kann gefolgert werden, dass Kristall Nr.1 eine „geordnete“ und stöchiometrische Oberfläche besitzt, welche hauptsächlich aus divalenten Eu-Ionen (Eu^{2+} -Ionen) besteht. Da wir jedoch auch von Kristall Nr.1 keine LEED-Reflexe beobachten konnten, scheint auch diese Oberfläche nicht „perfekt“ stöchiometrisch geordnet zu sein und die schwachen Schultern bei ~20 und ~40meV Anregungsenergie deuten auf f - f -Anregungen von trivalenten Eu-Ionen (Eu^{3+} -Ionen) in der Oberfläche hin.

Die Unterschiede in Anordnung und Wertigkeit der Europiumionen in den beiden Kristalloberflächen stimmt mit den verschiedenen Verhältnissen der Sauerstoff- und Europiumanteile überein. Auger-Spektren in Abbildung 5.6 belegen, dass das Verhältnis der Sauerstoff- zu Europiumanteile (mit * gekennzeichnet) in der Oberfläche von Kristall Nr.2 höher ist, als in Kristall Nr.1. Es ist zu vermuten, dass der Sauerstoffüberschuss für eine höhere Oxidationsstufe der Europiumionen in der Oberfläche von Kristall Nr.2 sorgt und somit vermehrt zu Eu^{3+} -Ionen führt.

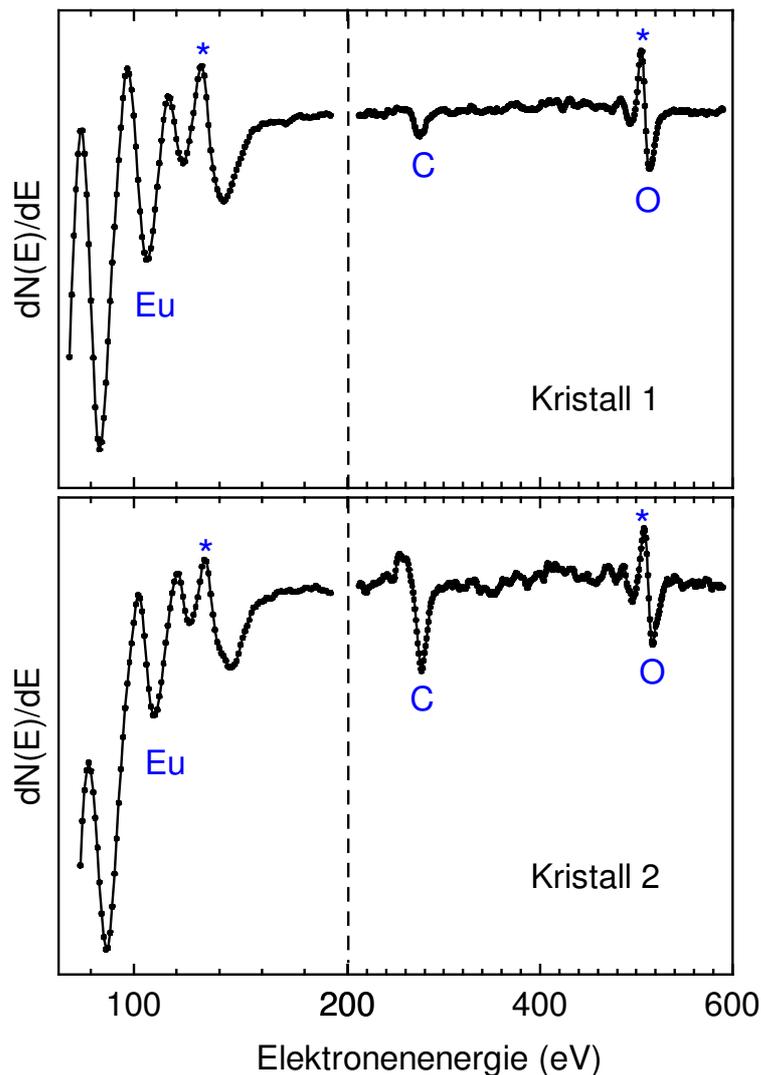


Abbildung 5.6: Auger-Spektren der zwei verschiedenen EuO-Kristalle aus [Bo04]. Die Primärenergie der Elektronen beträgt 3keV. Die Spektren sind auf das Sauerstoffsignal normiert.

5.4.2 Anlagerung von Adsorbaten

Wie aus Abbildung 5.6 ersichtlich ist, sind beide Kristalloberflächen teilweise mit Kohlenstoff bedeckt, welcher von adsorbierten Kohlenwasserstoffmolekülen aus dem Restgas stammt. Das höhere Kohlenstoff-Augersignal von Kristall Nr.2 entspricht einer höheren Intensität der CH-Streckschwingung im HREEL-Spektrum dieses Kristalls (Peak M bei 365meV aus Abbildung 5.5). Für Kristall Nr.1 ist keine CH-Streckschwingung in Abbildung 5.4 erkennbar und somit ist

auch die Intensität des C-Peaks im Auger-Spektrum nur sehr gering, jedoch existent. In Abbildung 5.7 (Peak A) wird die CH-Streckschwingung von Kristall Nr.1 sichtbar. Hier wurde mit der HREELS-Apparatur ein Spektrum im Energieverlustbereich von 300-750meV gemessen und passend skaliert. Die intensitätsstärkste Energieverluststruktur (Peak B) bei 455meV, welche auch in den Spektren von Kristall Nr.2 beobachtet werden kann, wird einer Streck-schwingung von adsorbierten OH-Molekülen aus dem Restgas zugeschrieben. Diese OH-Anregung ist bei verschiedenen Übergangsmetalloxiden, wie z.B. NiO, CoO und Cr₂O₃, beobachtet worden [Fr96b, Ha95a, Ha95b und Ca93] und tritt immer bei identischen Anregungsenergien von 450-460meV auf. Auf Übergangsmetalloxiden lagern sich die OH-Gruppen bevorzugt an Defekten auf der (100)-Oberfläche an, nachdem Wasser aus dem Restgas dissoziiert wurde. Diese Defekte entstehen durch Sputtern der oxidischen Oberflächen mit Edelgasen und sind auf *in-situ* gespaltenen Oberflächen nicht zu sehen. Da die OH-Gruppen bei identischen Verlustenergien auftreten, ist zu vermuten, dass die gesputterten EuO-Oberflächen in gleicher Art und Weise auf Wasser reagieren, wie die Oberflächen der Übergangsmetalloxide. Die weiteren Anregungen bei 509meV (Peak C), 564meV (Peak D) und 617meV (Peak E) werden der OH-Mode bei 455meV plus einem, zwei oder drei FK-Phononen (54meV) von EuO zugeordnet.

Nicht nur die OH-Adsorption, sondern auch die CH-Adsorption aus dem Restgas ist ein bekanntes, bis jetzt jedoch wenig untersuchtes Phänomen auf oxidischen Oberflächen. Die Anregungsenergie der CH-Streckschwingung von adsorbierten Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas wurde z.B. von Henderson et al. [He89] auf α -Fe₂O₃ (366meV) und Boysen [Bo95] auf Fe_xCr_{2-x}O₃ (369meV) gemessen. Es konnte herausgefunden werden, dass diese Schwingung erst nach längerer Messzeit - HREEL-Spektren guter Statistik benötigen längere Messzeiten aufgrund gewöhnlich niedriger Zählraten - sichtbar wurde. In Auger-Spektren von Fe_xCr_{2-x}O₃ wurde zudem eine hohe C-Konzentration gemessen, nachdem die Vakuumkammer erhitzt wurde. Dies ist auf desorbierende CH-Moleküle auf den Innenseiten der Vakuumkammer

zurückzuführen. In den Auger-Spektren kurz nach dem Sputtern konnte von Boysen dagegen kein C-Signal detektiert werden [Bo95].

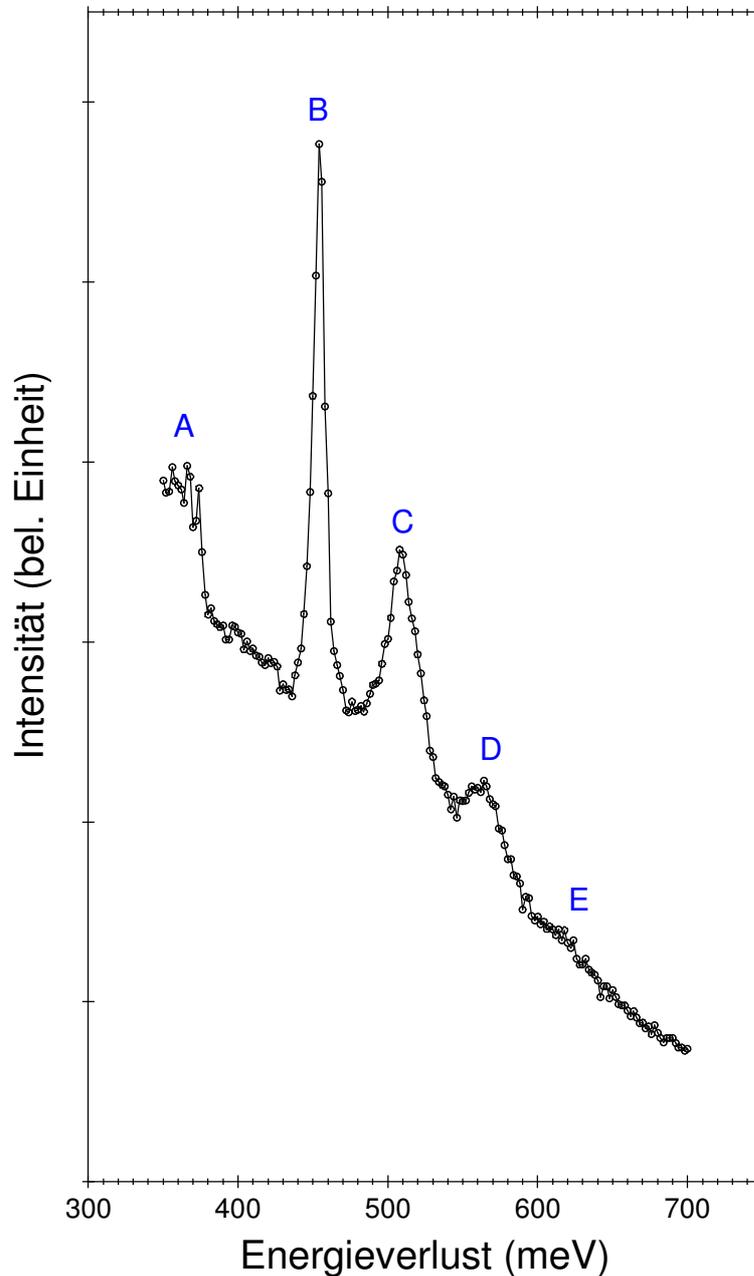


Abbildung 5.7: Hochauflösendes EELS-Spektrum von Kristall Nr.1 aus [Bo04]. Peak B wird der Streckschwingung von adsorbierten OH-Gruppen zugeordnet. Peaks C-E stammen von der OH Anregung plus einem, zwei oder drei zusätzlichen FK-Phononen von 54meV Anregungsenergie. Peak A wird der Streckschwingung von adsorbierten CH-Molekülen zugeordnet. Die Primärenergie der Messung beträgt $E_{P,F} = 12\text{eV}$ und die Energieauflösung $\Delta E_{1/2} = 4.2\text{meV}$.

Wir haben die CH-Adsorption nicht nur an EuO(100)-Oberflächen untersucht, sondern auch an FeO(100), NiO(100) und an Eisenfilmen verschiedener Dicke auf NiO(100). Die Abbildungen 5.8 (a) und (b) zeigen den zeitlichen Verlauf der Kohlenstoffanlagerung von korrelierten HREELS- und AES-Messungen am Beispiel von FeO.

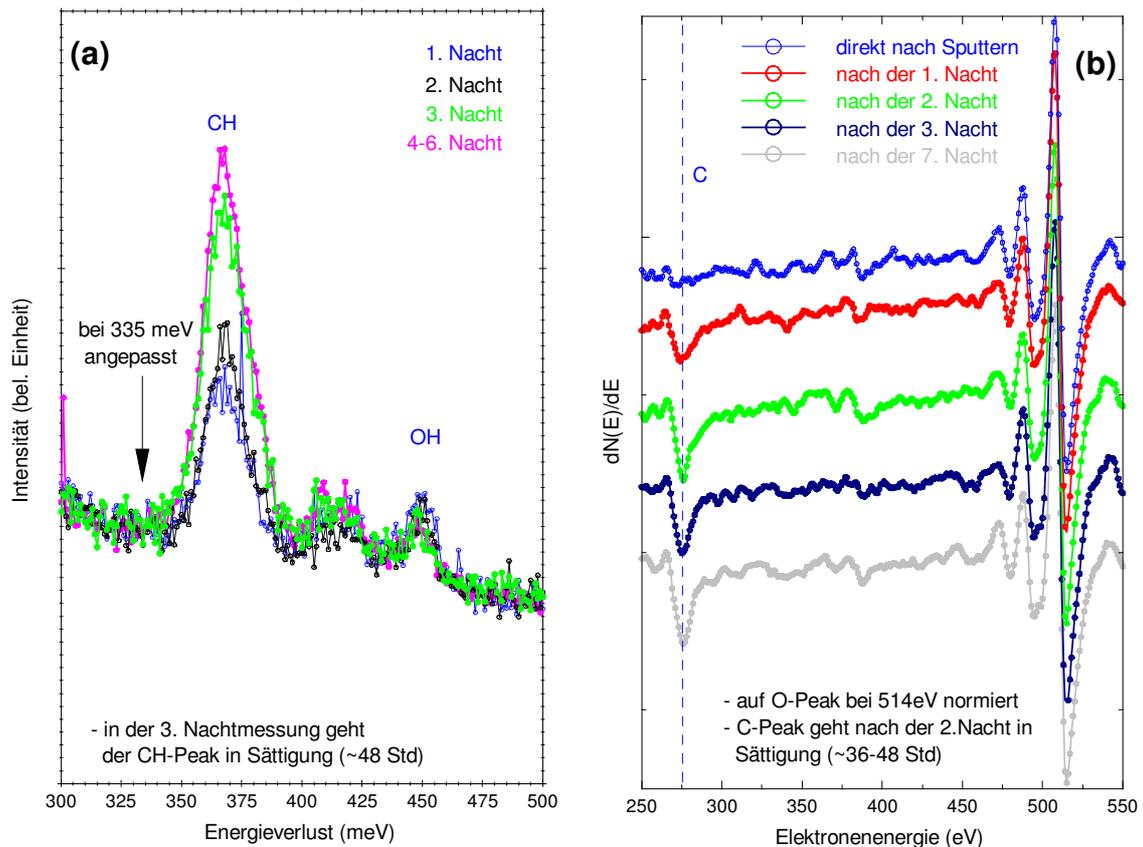


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffanlagerung auf einem FeO-Kristall. In (a) sind HREEL-Spektren dargestellt, welche die Zunahme der CH-Anregungen zeigen. In (b) sind die korrelierten AES-Spektren dargestellt, welche die Entwicklung des C-Peaks zeigen.

Die CH-Streckschwingung bei 365meV erreicht in den HREEL-Spektren nach ~48 Stunden ihr Maximum und bleibt danach annähernd konstant. Die Auger-Spektren, welche zwischen den HREEL-Spektren aufgenommen wurden, bestätigen die HREELS-Messungen, da der Kohlenstoffpeak bei ~270eV nach ~36-48 Stunden in Sättigung geht und nicht weiter zunimmt.

Die Anlagerungen von Adsorbaten hatte in unseren HREELS-Messungen keinen Einfluss auf andere Energieverlust-Strukturen, wie FK-Phononen oder f - f -Anregungen. Diese Anregungen blieben mehrere Tage ohne Veränderungen der Lage sichtbar, wurden dann jedoch von einem kontinuierlichen Untergrund überlagert.

5.4.3 Zusammenfassung

- Es wurden zwei EuO-Einkristalle mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust- (HREELS) und der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Obwohl beide Kristalle unter nominell gleichen Bedingungen hergestellt wurden, unterschieden sich die Spektren deutlich.
- Für Kristall Nr.1 konnte die Anregungsenergie eines einzigen FK-Oberflächenphonons bestimmt (54meV) und durch die Berechnung über die optischen Konstanten und der Frequenz des transversal-optischen Volumenphonons zugeordnet werden.
- An Kristall Nr.2 haben wir verschiedene f - f -Übergänge innerhalb der Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung des 7F_J -Grundzustandes beobachtet. Besonders der Übergang von ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ konnte gemessen werden, welcher durch die J -Auswahlregel streng verboten und mit optischer Spektroskopie nicht anzuregen ist.
- In Übereinstimmung mit früheren Vermutungen über Kristalle der Seltenen Erden konnten Aussagen über den Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächenstrukturen gemacht werden. So kann die atomare Ordnung und die Stöchiometrie in Kristallen mit identischem Volumenaufbau an der Oberfläche von Kristall zu Kristall variieren (Eu²⁺- und Eu³⁺-Ionen).

5.5 SPEELS-Messungen

Dieses Kapitel stellt die Messungen mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) vor. Es wurden dipolverbotene, multiplizitätsändernde f - f -Anregungen des 7F_0 -Grundzustandes von Eu^{3+} -, sowie dipol erlaubte $4f$ - $5d$ -Anregungen von Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Ionen, untersucht.

Dipolverbotene f - f -Anregungen von Kristallen der Seltenen Erden sind, im Gegensatz zu optischen Absorptionsmessungen, mit der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie bei Verwendung langsamer Elektronen, hervorragend zu beobachten. Die f - f -Anregungen zeigen im Energieverlustbereich von ~ 2 - 6 eV intensitätsstarke Strukturen, die sich bei verschiedenen Primärenergien von 30-100 eV nur geringfügig ändern und auch bei Primärenergien von 100-200 eV deutlich sichtbar bleiben, bevor sie bei noch höheren Primärenergien verschwinden [Ba85, Mo85, Mo87, De89, Ma91 und Go91]. Entsprechend dieser Beobachtung wurde vermutet (jedoch noch nicht bewiesen), dass der Elektronenaustausch (siehe Kapitel 2.3) der relevante Anregungsmechanismus sein könnte. Frühere SPEELS-Messungen [Fr94, Fr95a, Fr95b, Fr96a, Fr97, Fr98a, Fr98b und Fr00] und theoretische Berechnungen [Mi97] an kristallfeldaufgespaltenen, lokalisierten d -Zuständen von Übergangsmetalloxiden (wie NiO, CoO und MnO) zeigen die Bedeutung des Elektronenaustauschs für Primärenergien > 100 eV. Für f - f -Anregungen von Gadolinium gibt es Berechnungen, die Elektronenaustausch-Streuquerschnitte für Primärenergien von 100-300 eV vorhersagen [Po94, Og95]. Neben einem Spin-Flip, welcher ein direkter Beweis für *Austausch-Streuung* ist, ist die hohe Intensität der inelastisch gestreuten Elektronen unter großen Streuwinkeln [Mo85, Mo87, De89 und Ma91] und die damit verbundene breite charakteristische Winkelverteilung ein weiteres Indiz zur Abgrenzung von der *Dipol-Streuung*. Bis jetzt konnte der Elektronenaustausch für f - f -Anregungen von Atomen und/oder Ionen der Seltenen Erden nur indirekt aus der charakteristischen Winkelverteilung und der Primärenergieabhängigkeit vermutet werden. Einen direkten Beweis, wie eine Spinänderung (Spin-Flip), gab es dafür jedoch noch

nicht. Ein Grund hierfür sind experimentelle Schwierigkeiten. Für den direkten Beweis des Elektronenaustauschs muss eindeutig zwischen inelastisch gestreuten Primärelektronen und „wahren“ emittierten Probenelektronen unterschieden werden. Elektronen sind jedoch nur durch ihren Spin unterscheidbar. Daher benötigt man neben einem polarisierten Primärelektronenstrahl auch eine Polarisationsanalyse der gestreuten Elektronen. Mit der SPEELS-Apparatur ist das gleichzeitige Messen der erforderlichen Parameter möglich (der Aufbau wird auch als **Complete-SPEELS** bezeichnet). Dies macht die spinpolarisierte Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie zu einer wichtigen Experimentiertechnik, um Streumechanismen der f - f -Anregungen zu untersuchen.

5.5.1 Struktur des spinintegrierten Verlustspektrums

Abbildung 5.9 zeigt ein spinintegriertes Elektronen-Energieverlust-Spektrum von EuO-Einkristall Nr.2. Das Spektrum wurde mit einer Primärenergie von $E_0=100\text{eV}$ in spekulärer Streugeometrie von 45° (Vgl. Kapitel 3.3) aufgenommen. Der niederenergetische Bereich $<6\text{eV}$ wird von relativ scharfen Energieverlustanregungen (mit den Buchstaben A-G bezeichnet) dominiert. Fast alle Energieverluste können einer Überlagerung von nahe beisammen liegenden, verschiedenen multiplizitätsändernden f - f -Anregungen von Eu^{3+} -Ionen zugeordnet werden [${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{X}$, ${}^3\text{Y}$ mit $\text{X}=\text{D, L, G, H, F, I, \dots}$ und $\text{Y}=\text{P, I, \dots}$]. Nur die Strukturen bei 2-3eV (Peak A) und 3.9eV (Peak D) Verlustenergie könnten von Eu^{2+} -Ionen stammen.

Der ${}^8\text{S} \rightarrow {}^6\text{I}$ Übergang der $4f^7$ Konfiguration benötigt die Anregungsenergie von Peak D [Su74, Ba85] und der dipolerlaubte $4f^7 \rightarrow 5d(t_{2g})$ -Übergang die Anregungsenergie von Peak A.

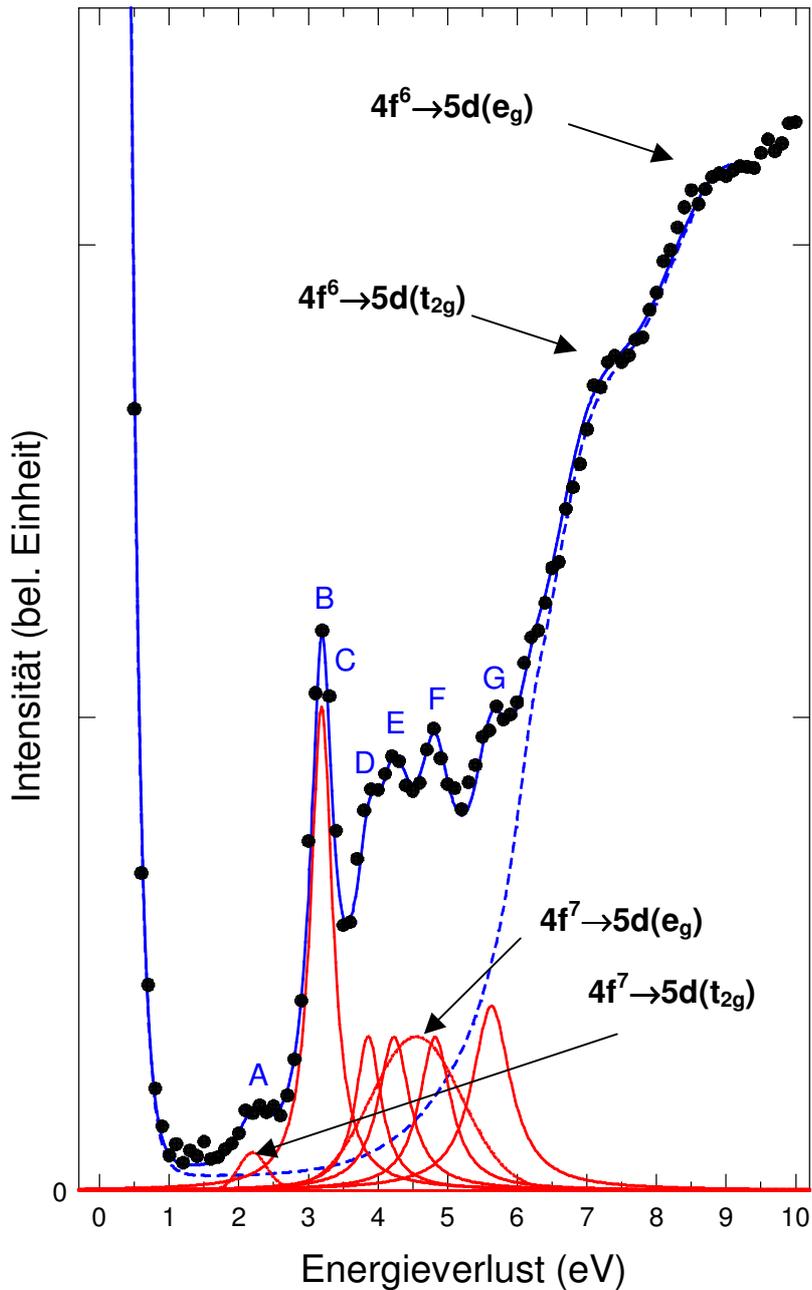


Abbildung 5.9: SPEEL-Spektrum von EuO (Kristall Nr.2) aus [Fr01], gemessen in spekularer Streugeometrie mit einer Primärenergie von $E_0=100\text{eV}$. Die Energieverluste der f-f-Anregungen der Eu^{3+} -Ionen sind mit Buchstaben (B-G) gekennzeichnet und mit Lorentz-Profilen gefittet (unterer Bereich des Spektrums). Das starke Ansteigen der Intensität oberhalb 5-6eV wird dipolerlaubten $4f^6 \rightarrow 5d$ Anregungen zugeschrieben und wurde mit zwei Gauss-Profilen gefittet (gestrichelte blaue Linie). Die Linie durch die Datenpunkte ist eine Addition aller gefitteten Lorentz- und Gauss-Profile, zuzüglich zwei weiteren Gaussprofilen bei 2-2.5eV und bei 4-5eV, welche auf koexistierende Eu^{2+} -Ionen hindeuten könnten.

| 4f-Endzustände von Eu^{3+} | gemessene und berechnete 4f-Anregungsenergien von Eu^{3+} in verschiedenen Umgebungen (eV) | | Peaks aus Abb. 5.9 und Abb.5.10 |
|--|---|--------------------------|---------------------------------|
| | optische Spektroskopie und Berechnungen (eV) | mit SPEELS gemessen (eV) | |
| 5D_J ($J=0-3$) <i>4f⁷→5d(t_{2g}) von Eu^{2+}</i> | 2.1 - 3.03 | ~2-2.5 | A |
| 5L_J ($J=6-10$) | 3.1 - 3.5 | 3.2 | B |
| 5D_4 5G_J ($J=2-6$) | | 3.4 | C |
| 5H_J ($J=3-7$) <i>$^8S \rightarrow ^6I^*$ von Eu^{2+}</i> | 3.8 - 4.0 | 3.9 | D |
| 5F_J ($J=1-5$) 5I_J ($J=4-8$) 5K_J ($J=5,6$) 3P_0 | 4.1 - 4.6 | 4.2 4.4(?) | E |
| 5K_J ($J=7-9$) 5G_J ($J=2-4$) 3K_6 3I_6 3P_1 | 4.7 - 4.95 | 4.8 | F |
| | | 5.6 | G |
| <i>4f⁷→5de_g* von Eu^{2+}</i> | | 4-5 | |

Tabelle 5.3: Verlustenergien der mit SPEELS gemessenen Anregungen im Vergleich zu Ergebnissen aus optischen Messungen und Berechnungen aus [Ba75, Wa72, Co92, De63 und Ba85]. Rot gekennzeichnet sind vermutete Anregungen von koexistierenden Eu^{2+} -Ionen.

Die gemessenen Anregungsenergien aus den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. In den Grenzen der Energieauflösung der SPEELS-Messungen stimmen die Energien mit Berechnungen [Gö96] und Ergebnissen aus optischen Messungen an freien Eu^{3+} -Ionen [Di63] und Eu^{3+} -Ionen in Festkörpern und Lösungen [Ch64, Ca68 und De63] überein.

Alle in Abbildung 5.9 mit der SPEELS-Apparatur gemessenen und in Tabelle 5.3 zugeordneten Anregungen enthalten Beiträge von verschiedenen, nahe beisammen liegenden f - f -Anregungen von den Grundzuständen ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$ und ${}^7\text{F}_2$ in verschiedene $4f$ -Endzustände. Da der EuO-Einkristall Nr.2 für die SPEELS-Messungen auf $\sim 500\text{K}$ erhitzt werden musste, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erzeugen, ist der ${}^7\text{F}_0$ -Grundzustand und das erste Niveau der Feinstruktur (${}^7\text{F}_1$ liegt energetisch $\sim 45\text{meV}$ höher) nahezu gleich besetzt (auch das ${}^7\text{F}_2$ -Niveau (129meV) ist noch zu einem geringen Teil besetzt - Vgl. Kapitel 5.4.1). Deshalb muss in den Grenzen der Energieauflösung ein Beitrag für die f - f -Anregungen von den Grundzuständen ${}^7\text{F}_0$, ${}^7\text{F}_1$ und ${}^7\text{F}_2$ angenommen werden. In Kapitel 5.4.1 wurde gezeigt, dass für die Auflösung des ${}^7\text{F}_J$ -Multipletts von Kristall Nr.2 Anregungsenergien von ~ 20 - 260meV benötigt werden.

Der Energieabstand zwischen den dipolerlaubten $4f^6 \rightarrow 5d(t_{2g})$ (bei $\sim 7.3\text{eV}$) und $4f^6 \rightarrow 5d(e_g)$ (bei $\sim 8.8\text{eV}$) Anregungen der Eu^{3+} -Ionen beträgt nach unseren Messungen $\sim 1.5\text{eV}$. Somit kann die Kristallfeldaufspaltung der $5d$ -Zustände von Eu^{3+} -Ionen in der Größenordnung von $\sim 1.5\text{eV}$ angesehen werden. Abgesehen von den f - f -Anregungen, welche in optischen Spektren sehr kleine Intensitäten besitzen, ähnelt das Energieverlustspektrum aus Abbildung 5.9 dem imaginären Part der dielektrischen Funktion von Eu_3O_4 aus optischen Reflexionsmessungen. Hier wurde die Kristallfeldaufspaltung der $5d$ -Zustände mit $\sim 1.3\text{eV}$ angegeben [Ba75] und stimmt somit gut mit unserem Messergebnis überein.

5.5.2 Strukturen von spinaufgelösten Verlustspektren

Spinaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektren, gemessen mit 30 und 148eV Primärenergie, sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Aufgrund von sehr geringen Zählraten in den spinaufgelösten Messungen, ist die Messzeit für solche Spektren sehr lang und betrug in der Regel in etwa 40 Stunden. Deshalb sind spinaufgelöste Spektren nur für ausgewählte Primärenergien durchgeführt worden. Die spinaufgelösten Spektren zeigen deutlich, dass die f - f -Anregungen durch Elektronenaustausch angeregt werden, da die Polarisation der am EuO-Einkristall gestreuten Elektronen P_s für die f - f -Anregungen von der Polarisation der Primärelektronen P_0 deutlich verschieden ist. Zudem erscheinen die f - f -Anregungen als ausgeprägte Minima in den Polarisationskurven (Peaks B-F in Abbildung 5.10 (b) und (d)).

Aufgrund der großen Polarisationsänderung P_s/P_0 der gestreuten Elektronen erscheinen alle f - f -Anregungen deutlich im Spin-Flip-Kanal (Abbildung 5.10 (a) und (c)), was auf eine große Anzahl von Spin-Flip-Austauschübergängen hindeutet. Peak C ist im spinintegrierten Spektrum (Abbildung 5.9) von Peak B überlagert und somit nicht zu beobachten. Im spinaufgelösten Spektrum (Abbildung 5.10) kann er dagegen beobachtet werden, da er im Spin-Flip-Spektrum und in der Polarisationskurve deutlich auftritt.

Die breite Energieverlust-Struktur bei ~ 2 - 2.5 eV (Peak A in Abbildung 5.9 und 5.10) kann auf der einen Seite verschiedenen, nahe beisammen liegenden 7F_0 , ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_J$ ($J=0-3$) Anregungen zugeordnet werden (siehe auch Tabelle 5.3). Eine andere Möglichkeit der Zuordnung von Peak A ist der $4f^7 \rightarrow 5d(t_{2g})$ -Übergang (siehe auch Abbildung 5.2), da neben Eu^{3+} - auch Eu^{2+} -Ionen in der Kristalloberfläche koexistieren können. Da viele $4f^7 \rightarrow 5d$ -Übergänge dipolerlaubt sind, können sie durch Dipolstreuprozesse angeregt und im Nonflip-Kanal der spinaufgelösten Spektren beobachtet werden. Die schwache Energieverlust-Struktur (A) erscheint hauptsächlich in der Nonflip-Intensität und zudem ist die Polarisation nur wenig von der Primärpolarisation verschieden. Dies ist ein

weiterer Hinweis, dass Peak A, wie im Text weiter vorne beschrieben, eher einer Anregung von $4f^7 \rightarrow 5d(t_{2g})$ zugeordnet werden kann.

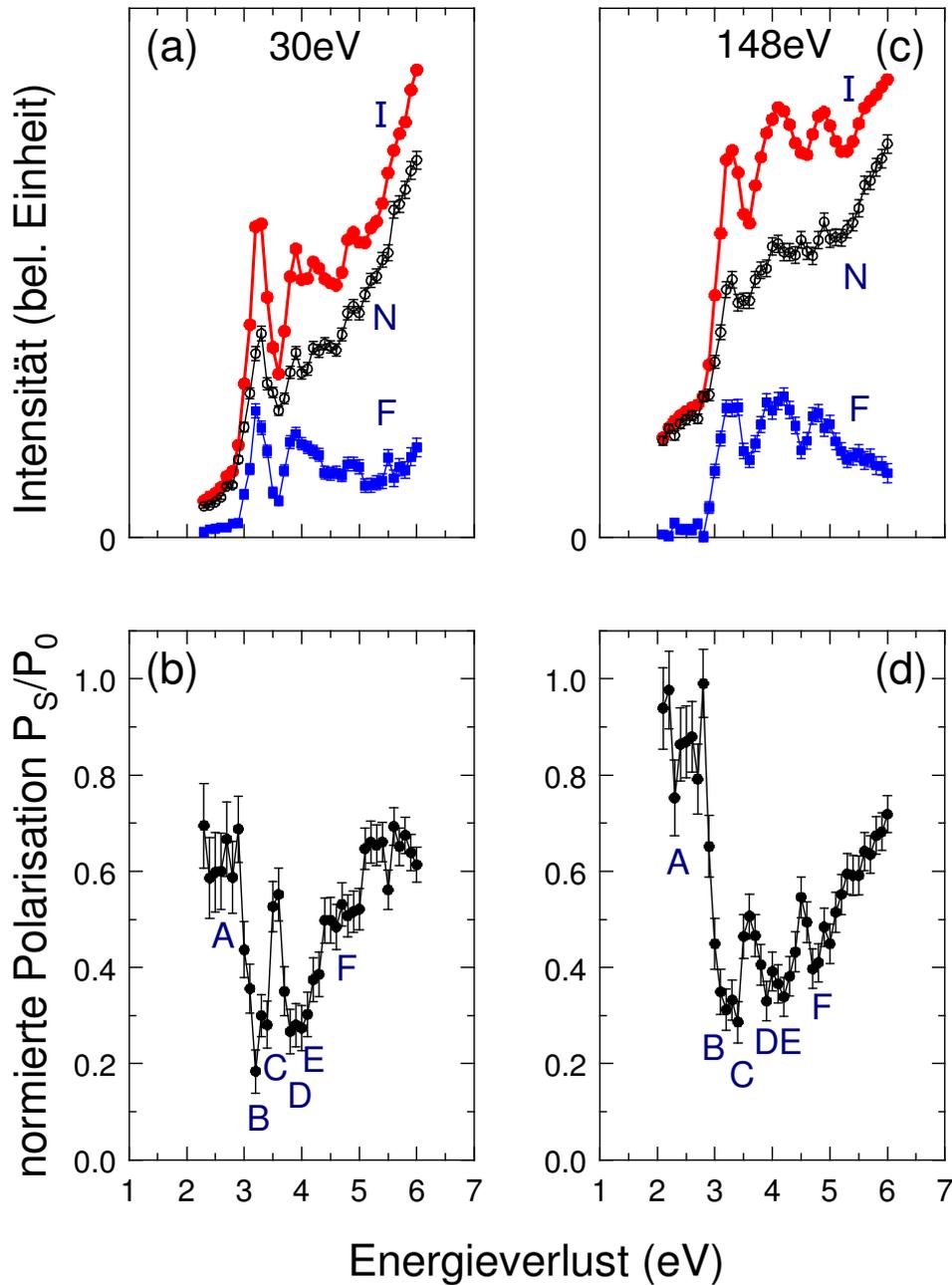


Abbildung 5.10: Spinaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektren von EuO (Kristall Nr.2) aus [Fr01], gemessen in spekularer Streugeometrie mit Primärenergien von 30 und 148eV. (a) und (c) stellen die spinintegrierte Intensität I, die Nonflip-Intensität N und die Spinflip-Intensität F dar. (b) und (d) zeigen die Polarisation der gestreuten Elektronen normiert auf die Polarisation der Primärelektronen. Die Buchstaben A-F in (b) und (d) stimmen mit der Notation aus Abbildung 5.9 und Tabelle 5.3 überein.

Im Bereich von $\sim 4\text{--}5\text{eV}$ Energieverlust ist die Nonflip-Intensität ebenfalls stark ausgeprägt. Hieraus kann gefolgert werden, dass in diesem Bereich dipol-erlaubte Anregungen liegen, die wir dem $4f^7 \rightarrow 5d(e_g)$ -Übergang von Eu^{2+} -Ionen zuordnen (Tabelle 5.3). Die f - f -Anregungen in diesem Energiebereich (D-F), welche durch *Austausch-Streuung* angeregt werden, werden von der dipol-erlaubten Anregung $4f^7 \rightarrow 5d(e_g)$ überlagert. Die Kristallfeldaufspaltung der $5d$ -Bänder der Eu^{2+} -Ionen kann aus unseren Messungen aus Abbildung 5.9 und 5.10 in der Größenordnung von $\sim 2\text{--}3\text{eV}$ angenommen werden (siehe Tab. 5.3).

5.5.3 Streugeometrieabhängigkeit

Spinaufgelöste und streugeometrieabhängige Messungen des dominanten Energieverlustes bei 3.2eV (siehe Peak B, C in Abbildung 5.9, 5.10 und Tabelle 5.3) werden in Abbildung 5.11 für unterschiedliche Primärenergien dargestellt.

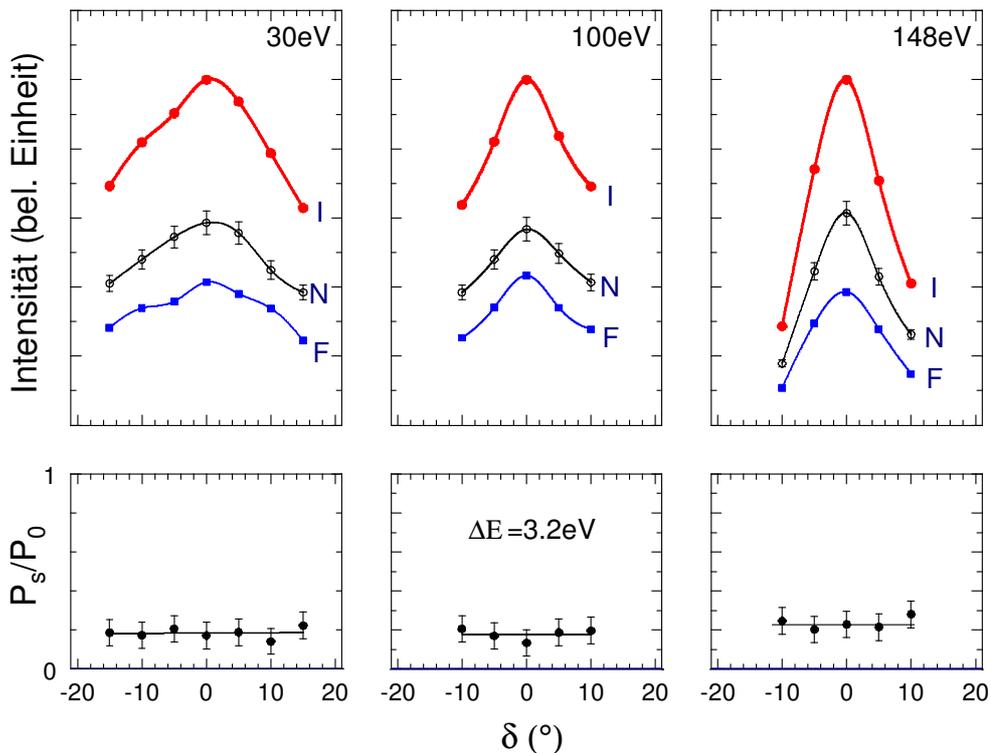


Abbildung 5.11: Streugeometrieabhängigkeit der spinintegrierten Intensität I , der Nonflip-Intensität N und der Flip-Intensität F für den 3.2eV Energieverlust für 30 , 100 und 148eV Primärenergie aus [Fr01]. Die normierte Polarisation ist im unteren Bereich dargestellt. δ ist der Rotationswinkel der Probe (siehe Kapitel 3.3)

Die spinintegrierte Intensität I , die Flip-Intensität F und die Nonflip-Intensität N sind breit um die spekulare Streugeometrie verteilt. Die Intensität nimmt fast symmetrisch zu off-spekularen Streugeometrien (d.h. $\delta \neq 0^\circ$) ab. Das Polarisationsverhältnis P_S/P_0 ist über den gesamten Winkelbereich ($\delta = -10^\circ$ bis $+10^\circ$) konstant, da das Verhältnis von Spin-Flip-Intensität F und Spin-Nonflip-Intensität N konstant ist.

Eine identische Streugeometrieabhängigkeit wurde für die Anregungen von lokalisierten und kristallfeldaufgespaltenen $3d$ -Zuständen von Mn^{2+} -Ionen beobachtet und ist in Abbildung 5.12 (a) dargestellt [Fr98, Fr00]. MnO hat eine halbgefüllte $3d$ -Schale und alle $d-d$ -Anregungen sind multiplizitätsändernd - wie auch im Fall vieler $f-f$ -Anregungen von Eu^{3+} -Ionen (siehe Tabelle 5.3). Die Aufspaltung des 7F_J -Multipletts ist hingegen multiplizitätserhaltend (siehe Tabelle 5.2). Sowohl die $d-d$ -Anregungen, als auch die $f-f$ -Anregungen sind durch Elektronenaustausch-Prozesse angeregt worden, die durch eine Polarisationsänderung P_S/P_0 und eine breite Winkelverteilung der gestreuten Elektronen charakterisiert ist (Vgl. Kapitel 2.3). Die Primärelektronen werden durch Elektronen mit entgegengesetztem oder gleichem Spin ausgetauscht, wodurch man Intensitäten im Spin-Flip- und Spin-Nonflip-Kanal erhält.

Hinweise für Dipolanregungen, welche für dipolerlaubte Übergänge möglich sind, gibt es nicht. *Dipol-Streuung* würde zu deutlicheren Strukturen der gestreuten Elektronen im Nonflip-Kanal und zu einer sehr schmalen Winkelverteilung um die spekulare Streugeometrie (Dipolkeule) führen. Als Beispiel für die *Dipol-Streuung* ist in Abbildung 5.12 (b) der multiplizitätserhaltende $d-d$ -Übergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ von CoO dargestellt. Die multiplizitätserhaltenden $d-d$ -Übergänge von CoO sind durch die Paritätsauswahlregel verboten. Die Winkelverteilung des Nonflip-Kanals ist schmal um die spekulare Streugeometrie angeordnet und zeigt die für Dipolanregungen charakteristische Dipolkeule.

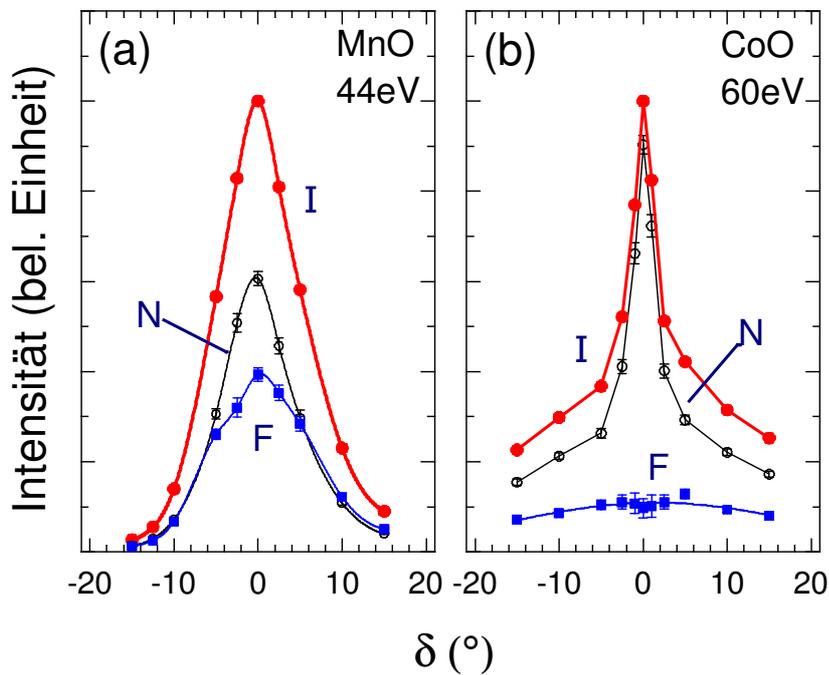


Abbildung 5.12: Streugeometrieabhängigkeit der spinintegrierten Intensität I , der Nonflip-Intensität N und der Flip-Intensität F von (a) MnO, multiplizitätsändernder d - d -Übergang (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g$) mit 2.82eV Anregungsenergie und 44eV Primärenergie (b) CoO, multiplizitätserhaltender d - d -Übergang (${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$) mit 2eV Anregungsenergie und 60eV Primärenergie aus [Fr98]. δ ist der Rotationswinkel der Probe (siehe Kapitel 3.3)

5.5.4 Primärenergieabhängigkeit und Resonanzen

Spinintegrierte Elektronen-Energieverlust-Spektren von EuO-Einkristall Nr.2, mit verschiedenen Primärenergien in spekularer Streugeometrie gemessen, werden in Abbildung 5.13 und 5.14 dargestellt. Man erkennt in Abbildung 5.13, dass sich die Spektren im Primärenergiebereich ($E_0=30$ -100eV) nicht wesentlich voneinander unterscheiden. So können in allen Spektren die f - f -Anregungen eindeutig zu beobachtet werden.

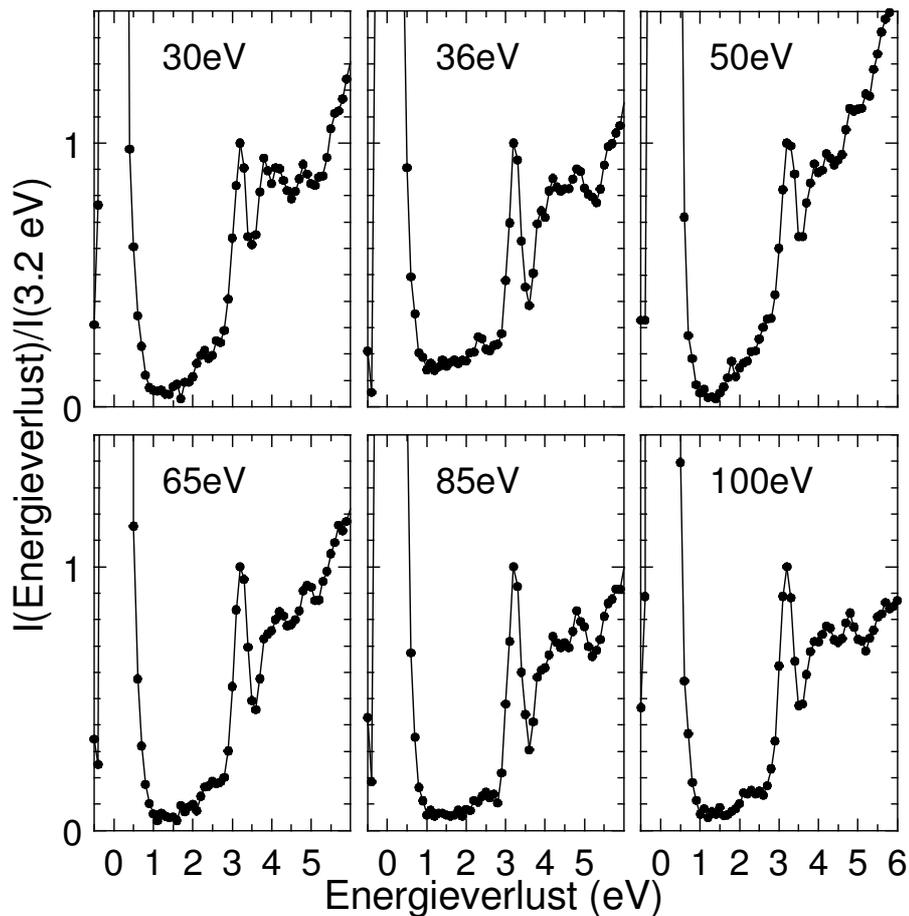


Abbildung 5.13: Spinintegrierte Elektronen-Energieverlust-Spektren aus [Fr01], mit verschiedenen Primärenergien ($E_0=30\text{--}100\text{eV}$) in spekularer Streugeometrie gemessen. Die Spektren sind auf die Intensität der dominanten 3.2eV Anregung normiert.

Die Spektren aus Abbildung 5.13 wurden auf die dominante Energieverlust-Anregung bei $E_V=3.2\text{eV}$ normiert und nicht auf die elastisch gestreuten Elektronen. Normierungen auf elastisch gestreute Elektronen bieten sich nur an, wenn die Messungen nach ein und derselben Probenpräparation durchgeführt werden können, da das Intensitätsverhältnis der inelastisch zu elastisch gestreuten Elektronen von der Oberflächenpräparation abhängig ist und somit variieren kann. Leichte Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Anregungen werden somit der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit des EuO-Einkristalls zugeordnet. Die Spektren aus Abbildung 5.13 wurden an

verschiedenen Tagen und nach verschiedenen Sputter-Prozessen aufgenommen.

Wird die Primärenergie weiter erhöht ($E_0=130-160\text{eV}$), sinkt die Intensität der f - f -Anregungen, wie es für Elektronenaustausch erwartet wird. Dies ist in Abbildung 5.14 (a)-(f) dargestellt.

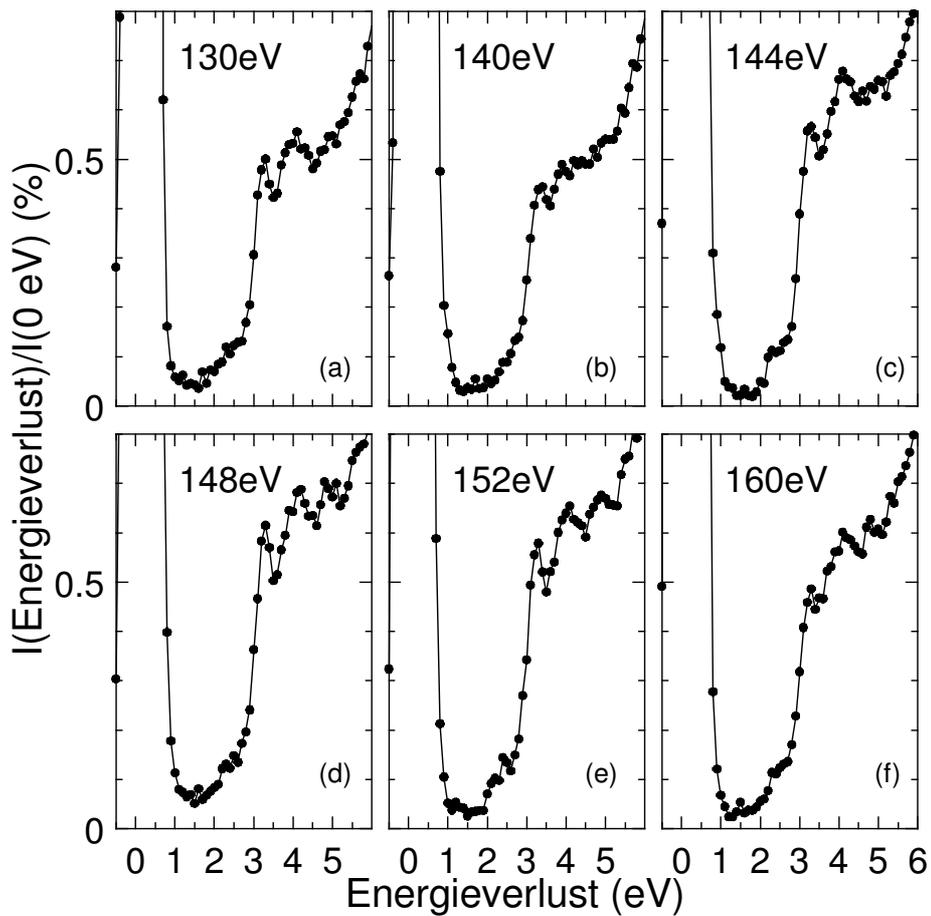


Abbildung 5.14: Spinintegrierte Elektronen-Energieverlust-Spektren aus [Fr01], mit verschiedenen Primärenergien ($E_0=130-160\text{eV}$) in spekularer Streugeometrie gemessen. Die Spektren sind auf die elastisch reflektierten Elektronen normiert.

Bei einer Primärenergie von $E_0=140\text{eV}$ (Abbildung 5.14 (b)) ist nur noch die 3.2eV -Verlustanregung zu sehen. Die anderen f - f -Anregungen können kaum noch aus dem breitverteilten Bereich bei $4-5\text{eV}$ aufgelöst werden, welcher der

$4f^7 \rightarrow 5d(e_g)$ -Anregung von einigen vermuteten Eu^{2+} -Ionen zugeordnet wurde (Vgl. Tabelle 5.3). Bei höheren Primärenergien $E_0 > 140\text{eV}$ tauchen die f - f -Anregungen wieder auf (Abbildung 5.14 (c)-(e)), bevor sie bei weiterer Erhöhung von E_0 wieder verschwinden (Abbildung 5.14 (f)). Die Intensitätsüberhöhung im Primärenergiebereich von ~ 142 – 156eV wird dem Resonanzverhalten der f - f -Anregungen und der $4d$ - $4f$ -Anregung zugeschrieben (Vgl. Kapitel 2.4).

Die Primärenergien, bei denen Resonanz auftritt (von ~ 142 – 156eV) stimmt genau mit der $4d \rightarrow 4f$ -Anregungsenergie überein. Hochenergetische Energieverlust Messungen mit $E_0 = 1760\text{eV}$ an oxidierten Europiumoberflächen zeigen bei Primärenergien zwischen ~ 140 – 155eV eine intensive Verluststruktur, die von Netzer et al. einer $4d \rightarrow 4f$ -Anregung zugeordnet wird [Ne87].

Solche Resonanzen an der $4d \rightarrow 4f$ -Schwelle wurden für f - f -Anregungen an einer Reihe von Seltenen Erden beobachtet [Mo85, Mo87, De89 und Ma91]. Bei den $3d$ -Übergangsmetalloxiden (NiO , CoO und MnO) wurde ein ähnlicher Resonanzeffekt an der $3s \rightarrow 3d$ Schwelle beobachtet [Ne87, Fr95a, Fr95b, Fr96a, Fr97, Fr98 und Fr00]. Bei diesen Kristallen konnte zusätzlich bei einer niedrigeren Primärenergie ($E_0 = 36$ – 38eV) eine erheblich stärkere Resonanz beobachtet werden [Fr95a, Fr95b, Fr96a, Fr97, Fr98 und Fr00]. Diese Resonanz wird einer simultanen d - d - und $O2p$ - $O3p$ -Anregung zugeordnet und erfordert die Möglichkeit von interatomaren Auger-Prozessen der Metall- und Sauerstoffionen. Diese weiteren Resonanzen konnten im Primärenergiebereich von 20 – 200eV für die f - f -Anregungen der Eu^{3+} -Ionen nicht gefunden werden. Dies zeigt, dass das Auftreten von interatomaren Auger-Prozessen an die Hybridisierung von Sauerstoff- und Metallzuständen gebunden ist. Die $O2p$ - und die $3d$ -Zustände der Übergangsmetalloxide sind stark hybridisiert, wohingegen die $4f$ -Elektronen der seltenen Erden in Verbindungen kaum durch chemische Einflüsse beeinträchtigt werden und nahezu reinen atomaren Charakter behalten, da sie effektiv durch die voll besetzten $5s$ - und $5p$ -Schalen - diese liegen energetisch höher - abgeschirmt werden.

5.5.5 Zusammenfassung

- EuO-Einkristall Nr.2 wurde mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) untersucht. Es wurden zahlreiche multiplizitätsändernde f - f -Übergänge [${}^7F \rightarrow {}^5X$, 3Y mit $X=D, L, G, H, F, I, \dots$ und $Y=P, I, \dots$] der Eu^{3+} -Ionen gemessen, diskutiert und zugeordnet. Zudem konnten dipolerlaubte Anregungen $4f^7 \rightarrow 5d(t_{2g})/5d(e_g)$ von koexistierenden Eu^{2+} -Ionen vermutet werden.
- Die Bedeutung der Elektronenaustausch-Streuung wurde für die f - f -Anregungen der Eu^{3+} -Ionen bestätigt. Spinaufgelöste Messungen mit Variation der Streugeometrie zeigen, dass die Elektronen im Spin-Flip- und im Nonflip-Kanal breit um die spekulare Streugeometrie verteilt sind und dass das Polarisationsverhältnis $P_S/P_0 \ll 1$ ist. Dies wurde schon für multiplizitätsändernde d - d -Anregungen bei Übergangsmetalloxiden wie z.B. MnO beobachtet.
- Die f - f -Anregungen von Eu^{3+} -Ionen zeigen ein resonanzartiges Verhalten bei einer Energie von ~ 142 - 156 eV. Dies wurde bei primärenergieabhängigen Messungen im Bereich von 30 - 200 eV beobachtet. Es konnte nur die Resonanz an der $4d \rightarrow 4f$ -Schwelle gemessen werden. Weitere Resonanzen wurden im untersuchten Primärenergiebereich nicht beobachtet.

6 Schichtsystem Fe/NiO

In diesem Kapitel werden die Messungen am Schichtsystem Fe/NiO vorgestellt. Neben der Schichtpräparation, der Charakterisierung durch LEED- und AES-Messungen wurden sowohl schichtdicken-, primärenergie- und temperaturabhängige Messungen mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) durchgeführt und mit Messungen an FeO- und Fe₂O₃-Kristallen verglichen.

6.1 Motivation

Die rasante Entwicklung und die steigende Nachfrage nach Speicherkapazität in PC-Systemen und in der Unterhaltungselektronik erfordern eine ständige Verbesserung der heutigen Speichermedien. Besonders die Speicherdichte von Festplatten ist in den letzten Jahren stark angestiegen. Seit Anfang der 90er Jahre haben magnetoresistive (MR) Leseköpfe kontinuierlich induktive Verfahren verdrängt [Gr00].

Magnetoresistive (MR) Leseköpfe, aufgebaut aus Schichtsystemen und basierend auf sog. Spinventilen (engl. „Spin Valves“) wurden Ende 1997 von IBM eingeführt [Gr00]. Um ein Schichtsystem als Sensor für Magnetfelder einsetzen zu können, müssen die Eigenschaften der verwendeten Schichten so gewählt werden, dass die magnetisch „harte“ ferromagnetische (FM) Schicht erst bei sehr hohen externen Feldern - deutlich größer als das zu detektierende Feld - ummagnetisiert, während sich die Magnetisierungsrichtung der magnetisch „weichen“ Sensorschicht bereits bei einem möglichst kleinen externen Feld ändern soll. Eine Möglichkeit zur Realisierung ist die Verwendung von Schichtsystemen mit unterschiedlichen Koerzitivfeldstärken oder die Kopplung einer FM-Schicht auf einem antiferromagnetischen (AFM) Substrat. Der schematische Aufbau solcher Schichtsysteme vom Spinventiltyp sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Teil (a) zeigt den Aufbau eines Spinventils mit

antiferromagnetischem Substrat (AFM), Teil (b) ohne antiferromagnetisches Substrat.

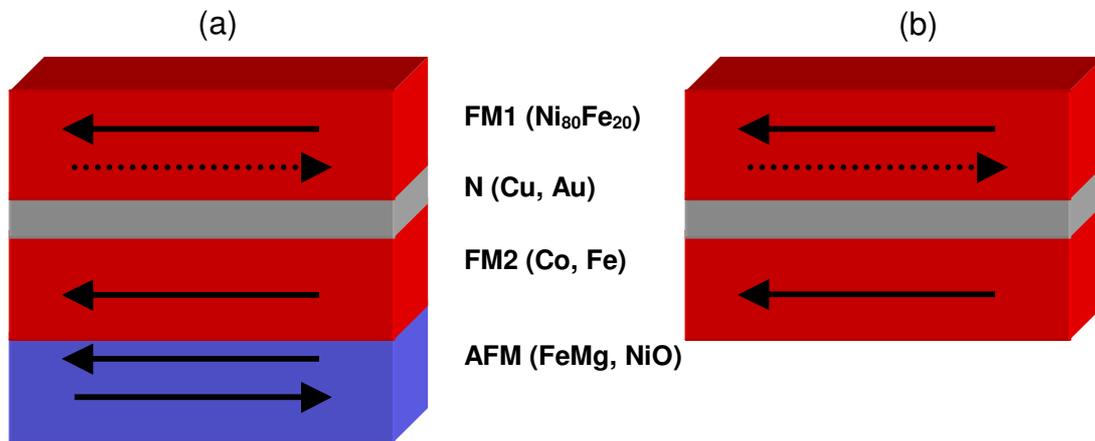


Abbildung 6.1: Prinzipieller Aufbau eines Spinventils nach [Gr00]

(a) „Bottom Spin Valve“ mit antiferromagnetischer Pinningschicht. Hier wird die Magnetisierung der FM2-Schicht festgehalten.

(b) „Spin Valve“ ohne antiferromagnetische Pinningschicht. Hier kann eine antiparallele Magnetisierung nur durch unterschiedliche Koerzitivfeldstärken erreicht werden.

Für den Bau eines Spinventils, unter Verwendung eines AFM/FM-Schichtsystems, eignet sich als AFM-Substrat besonders NiO [Na96, Ki96, Go97 und Eg01], da

- die Néel-Temperatur $T_N \sim 523\text{K}$ und die Blocking-Temperatur $T_B \sim 462\text{K}$ von NiO deutlich oberhalb der Raumtemperatur liegt [La92, Gr00]
- die Präparationsbedingungen von stöchiometrischen NiO-Schichten bekannt sind
- NiO nicht korrodiert und hat einen hohen spezifischen Widerstand besitzt

Als FM-Schichten eignen sich aus den folgenden Gründen besonders Kobalt (Co), Eisen (Fe) oder eine spezielle Nickel-Eisen Legierung ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), da

- die Curie-Temperatur $T_C \sim 1044\text{K}$ von Fe erheblich oberhalb der Raumtemperatur liegt, dadurch ferromagnetische Phase bei $T_C \geq T \geq RT$ [La82]
- die Curie-Temperatur $T_C \sim 1388\text{K}$ von Co auch weit oberhalb der Raumtemperatur liegt, dadurch ferromagnetische Phase bei $T_C \geq T \geq RT$ [La82]
- die Koerzitivfeldstärke von $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ geringer als für Fe oder Co ist, dadurch ist diese Schicht als weichmagnetische Detektorschicht geeignet, besonders wenn kein AFM-Substrat verwendet wird.

Die magnetischen Eigenschaften solcher AFM/FM Schichtsysteme hängen sowohl von der Wahl des AFM-Substrats und die darauf aufgebracht FM-Schichten, als auch von chemischen und strukturellen Faktoren, ab. Geometrische Strukturen und Rauigkeit in der Grenzschicht, sowie atomare Diffusion besonders im Bereich der Zwischenschicht wurden in der jüngeren Vergangenheit zahlreich untersucht [Be99, Re01, Ma02 und Eg01].

6.2 Modell des Schichtsystems Fe/NiO

Ein Übersichtsartikel über theoretische Modelle des Kopplungsmechanismus und experimentellen Studien an verschiedenen Schichtsystemen sind von Berkowitz et al. 1999 verfasst worden [Be99]. Es wurden geometrische Strukturen und die Rauigkeit an der Grenzfläche von AFM/FM-Systemen untersucht. Chemische Effekte wie z.B. Oxidation und Reduktion in der Zwischenschicht und atomare Diffusion wurden erst einige Jahre später von Regan et al. 2001 [Re01] und Hufner et al. 2002 [Ma02] mit XAS (**X-Ray-Absorption-Spectroscopy**) und XPS (**X-Ray-Photoemission-Spectroscopy**) untersucht. Die Schichtsysteme Fe/NiO von Regan et al. und Hufner et al. wurden dafür auf eine andere Weise hergestellt als die Schichtsysteme in unseren Messungen. Hufner et al. haben bei ihren XPS-Messungen auf einen Ag(001)-Einkristall 100\AA NiO aufgedampft und darauf wiederum konstant 15\AA Fe, Mn, Co und Au. Regan et al. haben dagegen bei ihren XAS-Messungen $5\text{-}30\text{\AA}$ NiO auf Silizium aufgedampft und darauf eine variable Eisenschicht von $1\text{-}10\text{\AA}$. Zusätzlich wurden von Regan et al. Messungen an einem *ex-situ*

gespaltenen NiO-Einkristall mit einer Eisenbedeckung von 1.6-9Å durchgeführt. Beide Arbeitsgruppen kamen zu dem Ergebnis, dass Teile der Fe-Schicht im Grenzflächenbereich oxidiert und gleichzeitig Teile von NiO zu atomarem Nickel reduziert werden. Bei beiden Messungen sind die Bereiche des reduzierten Nickels deutlich größer, als die des oxidierten Eisens. Die folgende Tabelle 6.1 stellt die Präparationsmethoden und die Messergebnisse gegenüber:

| XPS-Messungen von Hufner et al. 2002 | XAS-Messungen von Regan et al. 2001 |
|---|---|
| <p><u>Präparation</u> auf Ag(001) : 100Å NiO + 15Å Fe, Mn, Co und Au</p> <p><u>Ergebnisse:</u> -Geringe Oxidation der Fe-Schicht bei RT -Starke Oxidation bei T>700K -5.4Å Ni wird reduziert, 0.9Å Fe wird oxidiert -Sauerstoff-Diffusions-Theorie</p> | <p><u>Präparation</u> auf Si: 5-30Å NiO + 1-10Å Fe NiO* (Sc) + 1.6-9Å Fe</p> <p style="text-align: right;">*ex-situ gespalten</p> <p><u>Ergebnisse:</u> -Starke Oxidation der Fe-Schicht bei RT -Messungen nur bei RT -2.6Å Ni wird reduziert, 0.9Å Fe wird oxidiert -im wesentlichen FeO, aber auch ~10% Fe_xO_y</p> |

Tabelle 6.1: Vergleich der Präparationsmethoden und Ergebnisse der XPS- und XAS-Messungen am Schichtsystem Fe/NiO aus [Ma02, Re01]

Da sowohl Hufner et al. als auch Regan et al. ein Unterschied zwischen der Größe des oxidierten Fe-Bereichs und des reduzierten Ni-Bereichs fanden, versuchten Regan et al. die Sauerstoff-Transfer-Hypothese (STH) als Ansatz zur Klärung zu benutzen. Bei der STH werden die Sauerstoffatome, die bei der Reduktion von NiO zu atomarem Nickel frei werden, mit der Anzahl der Sauerstoffatome, die für die Oxidation von Fe zu Eisenoxid benötigt werden, verglichen. Die STH konnte jedoch keine entscheidenden Hinweise über den Unterschied des oxidierten Fe- und des reduzierten Ni-Bereichs liefern.

Hufner et al. haben für die Klärung der Diskrepanz einen anderen Ansatz gewählt. Bei der Sauerstoff-Diffusions-Theorie (SDT) soll es den Sauerstoff-

atomen möglich sein, durch die Eisenbedeckung an die Oberfläche zu diffundieren, ohne die Eisenschicht durchgängig zu oxidieren.

Abbildung 6.2 zeigt das Modell des Schichtsystems Fe/NiO, in welches die Erkenntnisse der XAS-Messungen von Regan et al. und der XPS-Messungen von Hufner et al. eingehen (Vgl. Tabelle 6.1).

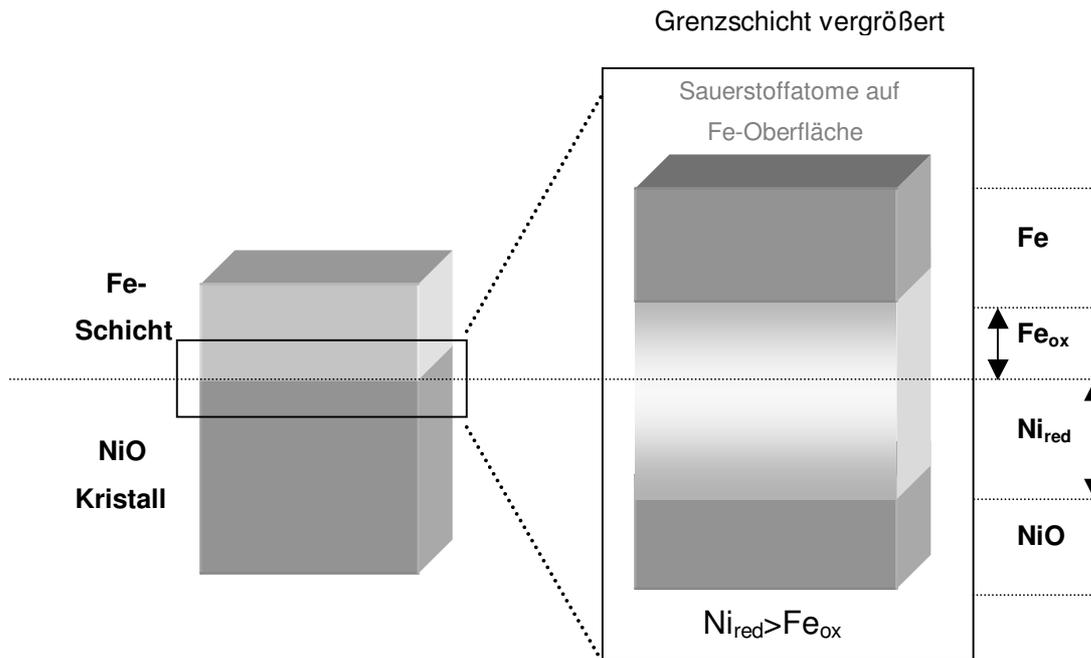


Abbildung 6.2: Modell des Schichtsystems Fe/NiO unter Berücksichtigung der Messungen und Auswertungen von Regan et al. [Re01] und Hufner et al. [Ma02].

Der Ansatzpunkt für unsere Messreihen war, mit Hilfe der effektiven Eindringtiefe der Elektronen (primärenergie-, temperatur- und schichtdickenabhängige Messungen), über phononische Anregungen und/oder Adsorbat-Substrat-Schwingungen chemische Effekte und atomare Diffusion in der Grenzschicht und an der Oberfläche zu untersuchen. Da die phononischen Anregungen für alle stabilen Eisenoxide und auch Nickeloxid bei verschiedenen Anregungsenergien liegen (jedoch innerhalb von einigen 10meV), sollten mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie Aussagen über das Auftreten von Oxidationsprozessen in der Fe-Schicht gemacht werden können. Zudem wäre es möglich, die Sauerstoff-Transfer-Hypothese (SDT) von

Hüfner et al. zu überprüfen, da an die Oberfläche diffundierter Sauerstoff durch Adsorbat-Substrat-Schwingungen von Fe-O mit HREELS nachgewiesen werden könnte.

6.3 Präparation und Herstellung der untersuchten Proben

Eine wichtige Voraussetzung für Untersuchungen von Kristallen mit Elektronen im Ultrahochvakuum (UHV) ist eine reine Kristalloberfläche. Beim Schichtwachstum Fe/NiO muss besonders darauf geachtet werden, dass das NiO ein sauberes Substrat für die Eisenbedampfung darstellt. „Referenz“-Kristalle wie FeO und Fe₂O₃, die nicht *in-situ* gespalten werden konnten, wurden durch Sputtern und anschließendem Tempern in Sauerstoffatmosphäre im Vakuum gesäubert.

6.3.1 Herstellung des Schichtsystems Fe/NiO

Das untersuchte Schichtsystem Fe/NiO wurde *in-situ* in der Präparationskammer der HREELS-Apparatur hergestellt (siehe Kapitel 4.1). Dazu wurde ein NiO(100)-Einkristall im Vakuum gespalten. Auf die gespaltene und somit nahezu adsorbatfreie Kristalloberfläche wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer Eisen mit einer konstanten Aufdampfrate von ~1ML (=1.4Å) pro Minute auf die gespaltene NiO-Oberfläche aufgebracht. Die Aufdampfrate wurde mittels eines Schwingquarzes vor dem Aufdampfen kalibriert und nach dem Aufdampfen nochmals kontrolliert. Es wurden Schichtsysteme mit variablen Eisenbedeckungen von 0.5-40ML hergestellt.

6.3.2 Präparation der FeO- und Fe₂O₃-Kristalle

Die FeO- und Fe₂O₃-Kristalle wurden von der Firma Mateck GmbH bezogen. Da die Kristalle nur als polierte Plättchen mit Durchmesser Ø 8-10mm vorlagen, mussten diese vor den „Referenz“-Messungen *in-situ* gereinigt werden.

Der FeO-Kristall wurde für die Messungen durch Beschuss mit Ar⁺-Ionen (Argon) bei E₀=500eV Primärenergie mit einer Stromdichte von I_T~1μA/cm² gereinigt. Durch mehrmalige Sputterprozesse für jeweils ~2 Stunden konnte die Oberfläche vollständig von Adsorbaten befreit werden. Das Verhältnis der Eisen- zu Sauerstoffanteile in der Oberfläche wurde mit AES überprüft (siehe Kapitel 6.4.1).

Der Fe₂O₃-Kristall musste dagegen in wiederholten Zyklen mit E₀=2keV gesputtert (Stromdichte I_T~4μA/cm²) und in Sauerstoffatmosphäre von 10⁻⁷mbar bei 1000K für ~1 Stunde getempert werden [nach Rezepten aus Ku83, Gu95], da das Sputtern alleine für eine reine aber auch sauerstoffverarmte Oberfläche sorgte. Um die Stöchiometrie des Fe₂O₃-Kristalls wieder herzustellen, musste dieser getempert werden. Auch hier wurde mit AES die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche analysiert (siehe Kapitel 6.4.1).

6.4 Charakterisierung der untersuchten Proben

In diesem Abschnitt werden das NiO-Substrat, das Schichtsystem Fe/NiO und die „Referenz“-Kristalle FeO und Fe₂O₃ mit AES (AES – **A**uger-**E**lectron-**S**pectroscopy) im Hinblick auf ihre chemischen Zusammensetzungen in der Probenoberfläche, bis zu einer Tiefe von maximal ~20Å - das entspricht ~15ML – für Oxide (nach Formel 4.2) und maximal ~7Å - das entspricht ~5ML – für Elemente (nach Formel 4.3), analysiert. Die chemische Zusammensetzung in der Probenoberfläche bestimmt sich nach folgender Formel [Ch95]:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}}{S_{\alpha}}} \quad (6.1)$$

Dabei ist:

C_x : Prozentuale Anteil von Element X in der Oberfläche

I_x : Peak zu Peak Amplitude von Element X

S_x : Relative Sensitivität für das Element X

Hierbei kann die Peak zu Peak Amplitude aus den gemessenen AES-Spektren bestimmt werden. Die relative Sensitivität S_x der einzelnen Elemente erhält man aus dem Auger-Atlas [Ch95].

Mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED - **L**ow-**E**nergy-**E**lectron-**D**iffraction) an der Probenoberfläche erhält man Informationen über die kristallographische Struktur der Proben. Die LEED-Analyse ist sehr oberflächensensitiv, da in der Regel Elektronenenergien von 30-200eV benutzt werden. Die mittleren freien Weglängen für Elektronen solcher Primärenergien liegen nach den Formeln 4.2 und 4.3 im Bereich von ~2-5ML (3-7Å).

6.4.1 AES-Untersuchungen

Abbildung 6.3 zeigt vier verschiedene AES-Spektren von gespaltenem NiO bei Raumtemperatur (RT), 5ML Fe/NiO (RT), 17ML Fe/NiO (RT) und 20ML Fe/NiO (bei T=780K getempert und bei RT gemessen). Im Spektrum von gespaltenem NiO erkennt man den KLL-Übergang von Sauerstoff bei 511eV und die drei LMM-Übergänge von Nickel bei 708eV, 775eV und 845eV. Über Formel 6.1 kann das Verhältnis der Sauerstoff- zu Nickelanteile im oberflächennahen Bereich berechnet werden. Die chemischen Zusammensetzungen der vier untersuchten Systeme sind in Tabelle 6.2 gegenübergestellt.

Wie erwartet erhält man für gespaltenes NiO ein Verhältnis von 50% Sauerstoff zu 50% Nickel, was stöchiometrischem NiO entspricht. Bei einer Eisenbedeckung von 5ML auf gespaltenem NiO erhält man Informationen von der Eisenschicht und vom NiO-Substrat, da die mittlere freie Weglänge für Primär-

elektronen mit $E_0=3\text{keV}$ bei $\sim 9\text{ML}$ (13\AA) für reines Eisen liegt. Begrenzt wird die Information durch die austretenden und detektierten Augerelektronen mit typischen Energien von $500\text{-}900\text{eV}$, deren mittlere freie Weglängen dann im Bereich von $\sim 2\text{-}5\text{ML}$ ($3\text{-}7\text{\AA}$) liegen. Die chemische Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich kann hier mit $\sim 27\%$ Sauerstoff, $\sim 13\%$ Nickel und $\sim 60\%$ Eisen angegeben werden. Im AES-Spektrum von 17ML Eisenbedeckung sind dagegen keine Substrat-Augerelektronen mehr nachweisbar. Lediglich Elektronen aus der 17ML dicken Eisenschicht werden jetzt noch detektiert. Der Sauerstoffanteil liegt dennoch bei $\sim 7\%$ in der Oberfläche ($\sim 93\%$ Eisen). Das Schichtsystem 20ML Fe/NiO wurde für ~ 1 Stunde bei $T=780\text{K}$ getempert, wobei das AES-Spektrum bei Raumtemperatur gemessen worden ist. Die deutliche Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Oberfläche ($\sim 15\%$) im getemperten Schichtsystem könnte ein erster Hinweis auf die von Hufner et al. aufgestellte Sauerstoff-Diffusions-Theorie darstellen (Vgl. Tabelle 6.1).

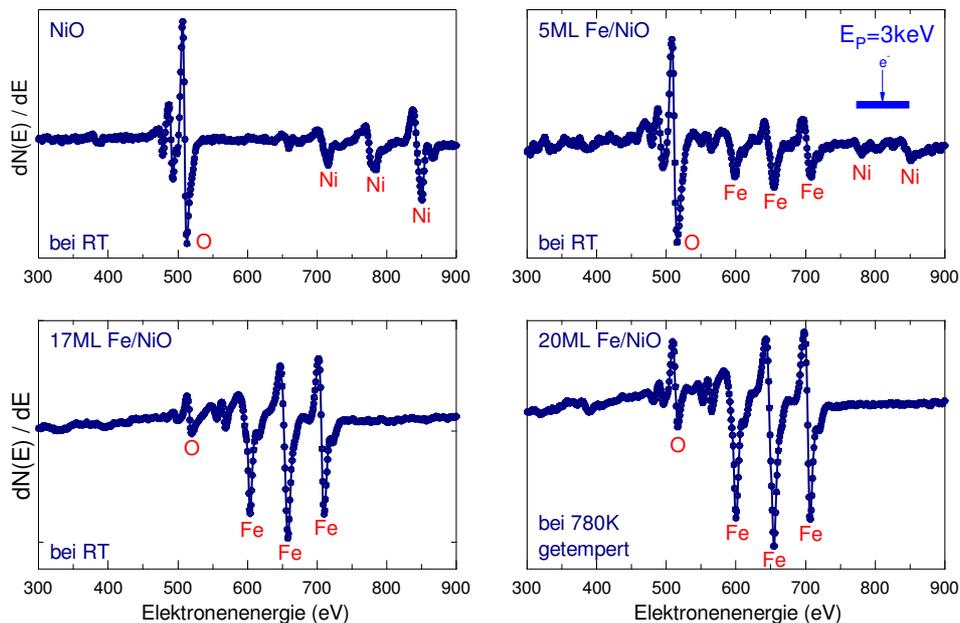


Abbildung 6.3: AES-Spektren von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO, 17ML Fe/NiO (alle $T=\text{RT}$) und 20ML Fe/NiO (bei $T=780\text{K}$ getempert und bei RT gemessen). Bei 5ML Eisenbedeckung detektiert man noch Augerelektronen vom Substrat. Bei 17ML Eisenbedeckung sind keine Substrat-Augerelektronen mehr nachweisbar. Das getemperte AES-Spektrum von 20ML Fe/NiO zeigt eine erhöhte Sauerstoffkonzentration (15%) in der Oberfläche gegenüber dem ungetemperten 17ML Fe/NiO-Spektrum (7%).

| | Sauerstoff | Nickel | Eisen |
|-----------------------|------------|--------|-------|
| NiO bei RT | 50% | 50% | - |
| 5ML Fe/NiO bei RT | 27% | 13% | 60% |
| 17ML Fe/NiO bei RT | 7% | - | 93% |
| 20ML Fe/NiO getempert | 15% | - | 85% |

Tabelle 6.2: Berechnung der chemischen Zusammensetzungen von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT), 17ML Fe/NiO (RT) und 20ML Fe/NiO bei 780K getempert aus den AES-Spektren von Abbildung 6.3 über Formel 6.1.

Die chemischen Zusammensetzungen im oberflächennahen Bereich der FeO- und Fe₂O₃-„Referenz“-Kristalle wurden ebenfalls untersucht. Die AES-Spektren aus Abbildung 6.4 zeigen eine deutliche Abweichung der chemischen Zusammensetzungen im Vergleich zu den Schichtsystemen aus Abbildung 6.3 und sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst (Vgl. auch Tabelle 6.2). Die prozentualen Anteile der Elemente Sauerstoff und Eisen im oberflächennahen Bereich entsprechen, wie erwartet, stöchiometrischem FeO und Fe₂O₃.

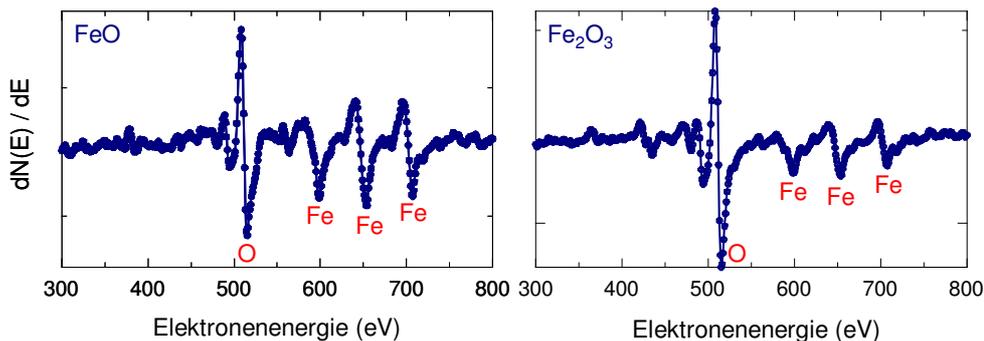


Abbildung 6.4: AES-Spektren von FeO und Fe₂O₃. Die Kristalle wurden wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben präpariert. Die prozentualen Zusammensetzungen der Elemente sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Die hier gemessenen chemischen Konzentrationen entsprechen stöchiometrischem FeO und Fe₂O₃.

| | Sauerstoff | Eisen |
|--------------------------------|------------|-------|
| FeO | 50% | 50% |
| Fe ₂ O ₃ | 66% | 34% |

Table 6.3: Berechnung der chemischen Zusammensetzungen der FeO- und Fe₂O₃-„Referenz“-Kristalle über Formel 6.1 aus den AES-Spektren von Abbildung 6.4

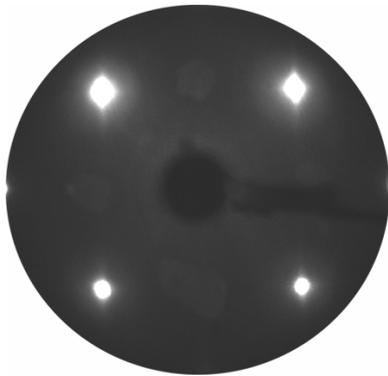
6.4.2 LEED-Analysen

Neben der chemischen Analyse mit AES wurden die Probenoberflächen mit der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Abbildung 6.5 zeigt die LEED-Bilder von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO (RT), 5ML Fe/NiO (bei T=580K getempert - etwas oberhalb der Néeltemperatur von NiO) und 5ML Fe/NiO (bei T=780K getempert). Die Eisenschicht wurde immer bei Raumtemperatur aufgedampft (Vgl. Kapitel 6.2.1) und bei den angegebenen Temperaturen für ~1 Stunde getempert. Nachdem die Proben wieder auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden die LEED-Aufnahmen erstellt.

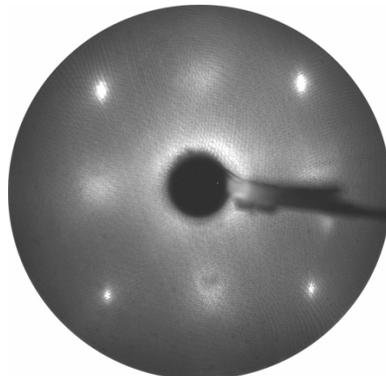
Das LEED-Bild von gespaltenem NiO (Abbildung 6.5(a)), mit einer Primärenergie von $E_0=60\text{eV}$ erstellt, zeigt die niedrigst indizierten LEED-Reflexe [Pa68], welche an gespaltenen NiO-Oberflächen scharf ausgeprägt sind. Bringt man auf diese gespaltene NiO-Oberfläche einen 5ML ($\sim 7\text{\AA}$) dicken Eisenfilm auf (Abbildung 6.5(b)), so verlieren die Reflexe an Intensität und sind nur noch schwach erkennbar. Wird das Schichtsystem 5ML Fe/NiO bei einer Temperatur von T=580K für ~1 Stunde getempert, beginnen die LEED-Reflexe nach Abkühlung auf Raumtemperatur wieder an Intensität zu gewinnen (Abbildung 6.5 (c)), ohne ihre Lage im Vergleich zum NiO-Substrat zu ändern. Steigert man die Temperatur beim erneuten Tempern auf T=780K (dies ist der Temperaturbereich, bei dem Hüfner et al. eine starke Oxidation der Eisenschicht beobachtet hat) ändert sich das LEED-Bild (Abbildung 6.5 (d)) nach Abkühlen auf Raumtemperatur deutlich. Es sind jetzt sehr intensitätsstarke Reflexe zu beobachten. Die LEED-Struktur der Oberfläche könnte, wie die AES-

Messungen in Kapitel 6.4.1 schon vermuten ließen, die Sauerstoff-Diffusions-Theorie von Hufner et al. unterstützen. Die LEED-Reflexe von Abbildung 6.5(d) ähneln einer wohl geordneten $p(1 \times 1)O$ -Fe(100) Überstruktur, die schon von Lu et al. [Lu89] und von Solbrig [So01] auf einer Fe(100)-Kristalloberfläche mit Sauerstoffadsorption beobachtet wurde. Dazu wurde von Lu et al. und Solbrig ein Fe(100)-Kristall mit 10L O_2 bedampft und bei $T > 900K$ getempert. Im Gegensatz zu Lu et al. und Solbrig wird in unserem Schichtsystem der Sauerstoff nicht von „außen“ angeboten, sondern muss ein Resultat der Reduktion von NiO zu atomarem Nickel sein.

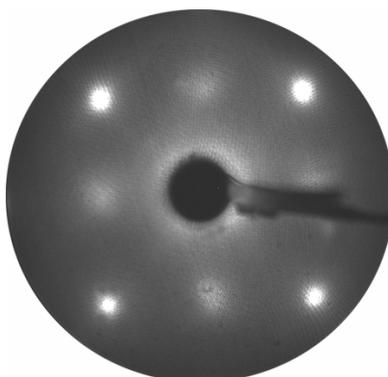
(a) NiO gespalten
bei RT gemessen



(b) 5ML Fe/NiO ungetempert
bei RT gemessen



(c) 5ML Fe/NiO bei $T=580K$ getempert
bei RT gemessen



(d) 5ML Fe/NiO bei $T=780K$ getempert
bei RT gemessen

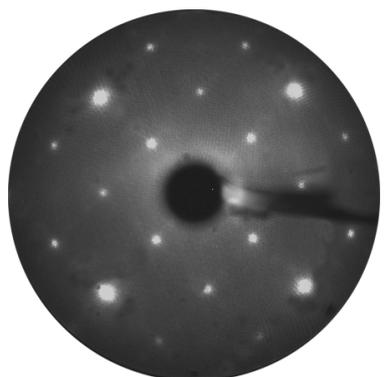


Abbildung 6.5: LEED-Bilder von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO bei RT, 5ML Fe/NiO bei 580K getempert und 5ML Fe/NiO bei 780K getempert. Alle LEED-Bilder sind mit einer Primärenergie von $E_0=60eV$ bei Raumtemperatur aufgenommen worden.

Das bedeutet, dass der Sauerstoff von „innen“ durch die Eischicht an die Oberfläche diffundiert sein muss. Diese Beobachtung korreliert mit unseren AES-Ergebnissen am getemperten Schichtsystem aus Abbildung 6.3 und Tabelle 6.2. Hier wurde ein erhöhter Sauerstoffanteil in der Oberfläche des getemperten (~15%) gegenüber dem ungetemperten (~7%) Schichtsystem gemessen.

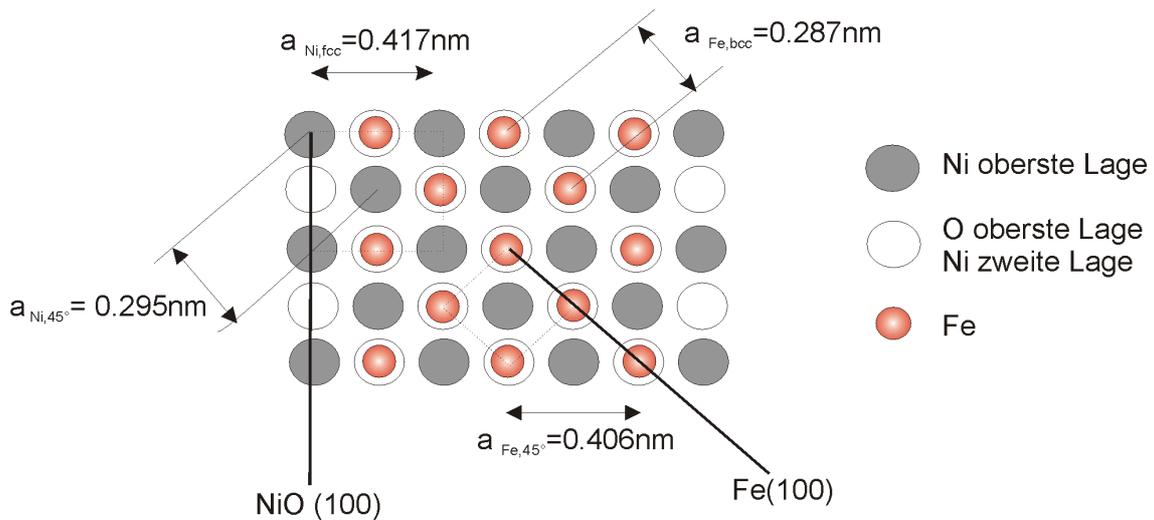


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des Wachstums von Fe(100)/NiO(100). Fe(100) wächst um 45° gedreht auf NiO(100) auf. Die Gitterfehlانpassung liegt bei $<3\%$.

Das Ausbilden einer um 45° gedrehten (bcc)-Eischicht auf (fcc)-NiO(100) soll in Abbildung 6.6 verdeutlicht werden. Die Gitterkonstante von (fcc)-NiO wird mit 4.17 \AA , die von (bcc)-Eisen um 45° gedreht mit 4.06 \AA angegeben [Ma02, Li03]. Hieraus resultiert eine Gitterfehlانpassung von $<3\%$ zwischen Substrat und aufgedampfter Schicht. Da die LEED-Reflexe in den Bildern 6.5 (a)-(c) positionsinvariant sind, jedoch die Intensität der Reflexe variiert, kann ein inselartiges Eisenwachstum nach Vollmer-Weber für $RT \leq T < 580 \text{ K}$ vermutet werden. Erst bei Temperaturen $580 \text{ K} < T \leq 780 \text{ K}$ scheint sich der Eisenfilm lagenweise auf dem NiO-Substrat auszubilden. Gestützt wird diese Annahme zusätzlich durch STM-Aufnahmen am identischen Schichtsystem Fe/NiO [Mi04]. Zudem erkennt man im Vergleich von Abbildung 6.5(c) und (d), dass die

intensitätsstärksten LEED-Reflexe auch nach dem Tempern auf 780K ihre Lage nicht ändern. Dies belegt zusätzlich das um 45° gedrehte Wachstum der Fe(100)-Schicht auf NiO(100), da die Gitterstruktur des Substrats, wie in Abbildung 6.6 gezeigt, fortgesetzt wird.

6.5 HREELS-Messungen

Dieses Kapitel zeigt ausgewählte Messungen am NiO-Substrat, an den „Referenzkristallen“ FeO und Fe₂O₃, sowie primär-, schichtdicken- und temperaturabhängig am Schichtsystem Fe/NiO mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie.

6.5.1 Untersuchung des NiO-Substrats

Soll ein Schichtsystem wie Fe/NiO charakterisiert werden, ist es sinnvoll, zuerst das Substrat genau zu untersuchen. Nur so ist gewährleistet, dass die gemessenen Anregungen in den Spektren des Schichtsystems Fe/NiO eindeutig zuzuordnen sind. Abbildung 6.7 zeigt ein typisches Phononenspektrum von *in-situ* gespaltenem NiO, gemessen mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=9\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=9\text{meV}$. Man erkennt ein einziges FK-Phonon bei $+68\text{meV}$ bis zur 4. Ordnung (bei $\sim 136\text{meV}$, $\sim 204\text{meV}$ und $\sim 272\text{meV}$) im Energieverlustbereich [Co85]. Auch im Energiegewinnbereich ist das FK-Phonon bei -68meV deutlich zu sehen. Die Intensität I_{loss} des FK-Phonons im Verlustbereich erreicht hier Werte bis zu $\sim 77\%$ normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen. Im Gewinnbereich liegt die Intensität I_{gain} des FK-Phonons bei $\sim 5.5\%$ und erfüllt über das Verhältnis der Intensitäten I_{gain} und I_{loss} das Boltzmann-Gesetz für die Raumtemperatur (Formel 2.12).

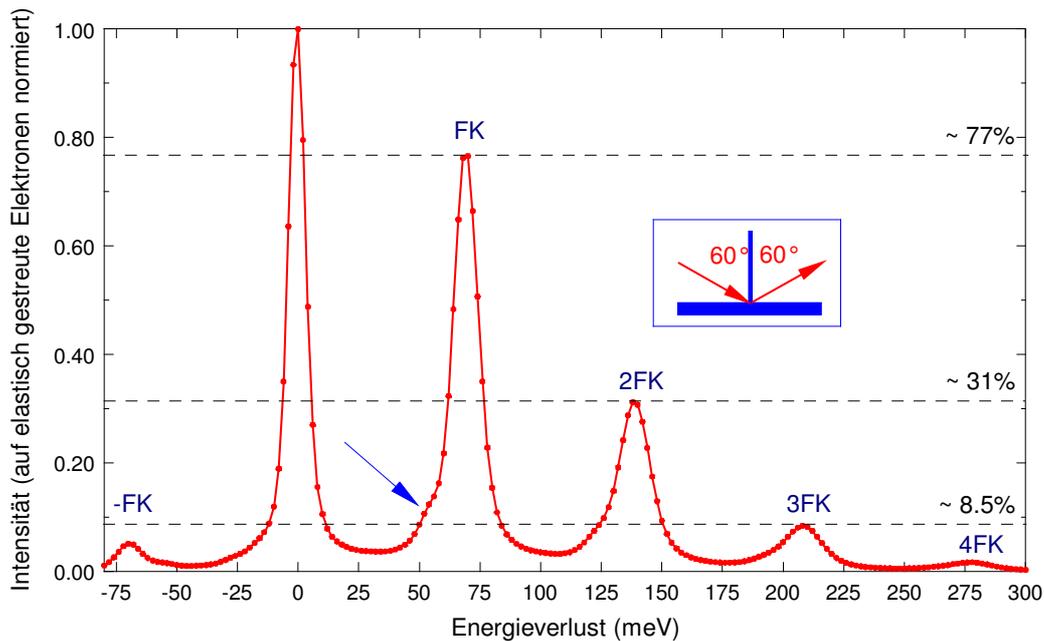


Abbildung 6.7: HREEL-Spektrum von NiO, gemessen in spekulärer Streugeometrie von 60° mit einer Primärenergie von $E_{p,F}=9\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=9\text{meV}$. Die Intensität ist auf die elastisch gestreuten Elektronen normiert. Die Energiegewinn- und verlustanregungen entsprechen der Absorption und Anregung eines FK-Oberflächenphonons und dessen Vielfache. Die Energie des FK-Oberflächenphonons beträgt $\pm 68\text{meV}$. Der Pfeil bei $\sim 55\text{meV}$ deutet auf eine Flanke, welche auch im Energiegewinnbereich schwach zu erkennen ist.

Auffällig an diesem NiO-Spektrum ist der Bereich um $\sim 55\text{meV}$, der mit einem Pfeil in Abbildung 6.7 gekennzeichnet ist. Diese Flanke wurde auch von anderen Arbeitsgruppen wie z.B. Wulser et al. [Wu93] beobachtet, jedoch aufgrund der schlechteren Energieauflösung von $\Delta E_{1/2} > 12\text{meV}$ nicht weiter untersucht. Da unsere Messungen am Schichtsystem Fe/NiO mit einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=3\text{-}6\text{meV}$ durchgeführt wurden, ist die Flanke bei $\sim 55\text{meV}$ genauer untersucht worden. Hierzu wurde ein weiteres Spektrum des NiO-Einkristalls mit einer verbesserten Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=4.5\text{meV}$ gemessen. Wie in Abbildung 6.8 zu erkennen ist, existieren neben dem FK-Phonon bei $\pm 68\text{meV}$ noch weitere Strukturen im Spektrum von gespaltenem NiO. Man sieht deutlich drei weitere Anregungen bei $\pm 20\text{meV}$, $\pm 33\text{meV}$ und

$\pm 54\text{meV}$, die in der Intensität (1-3%) erheblich kleiner sind als das FK-Phonon bei $+68\text{meV}$ ($\sim 48\%$) und nur mit Energieauflösungen $\Delta E_{1/2} < 6\text{meV}$ aufgelöst werden können. Andere von uns gespaltene Kristalle verschiedener Chargen zeigten diese Anregungen ebenfalls.

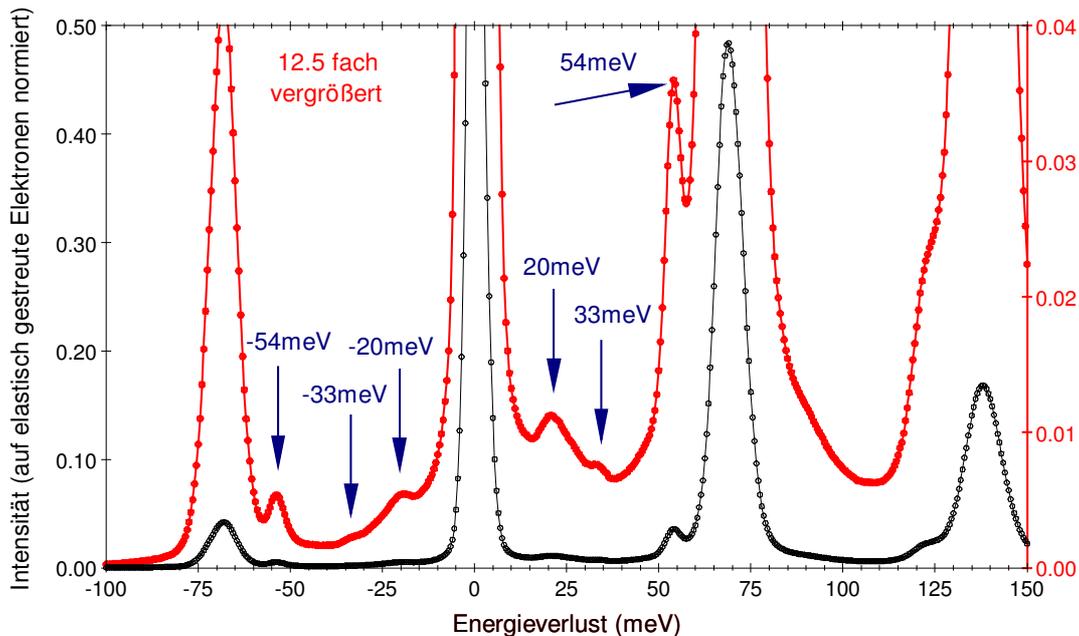


Abbildung 6.8: HREEL-Spektrum von NiO, gemessen in spekularer Streugeometrie von 60° mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=9\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=4.5\text{meV}$. Die Intensität ist auf die elastisch gestreuten Elektronen normiert. In der vergrößerten roten Kurve erkennt man deutlich weitere Strukturen bei $\pm 20\text{meV}$, $\pm 33\text{meV}$ und $\pm 54\text{meV}$. Erklärungen der weiteren Anregungen folgen im Text.

Es gibt zwei verschiedene Ansätze diese neu beobachteten Strukturen im Spektrum zu deuten.

- (1) Nach Schilbe et al. [Sc96] könnten kleine „ungeordnete“ NiO-Inseln von $\sim 10\text{\AA}$ Durchmesser im Kristall für die Anregung bei $\pm 54\text{meV}$ verantwortlich sein. Die Anregungsenergie wird hier der Schwingung der Nickel- und Sauerstoff-Untergitter gegeneinander zugeschrieben. Jedoch

können die weiteren Anregungen bei $\pm 20\text{meV}$ und $\pm 33\text{meV}$ auf diese Weise nicht erklärt werden.

- (2) Eine andere Möglichkeit die drei auftretenden Anregungen zu beschreiben liefert Rahman et al. [Ra81]. Dieser hat eine theoretische Analyse der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektren, gemessen an Ni(100) mit $p(2 \times 2)$ Sauerstoffüberstruktur von Ibach et al. [Ib80], durchgeführt. Hier existieren Anregungen, die sowohl experimentell bestätigt als auch theoretisch berechnet wurden, bei Energieverlusten von $+20\text{meV}$, $+33\text{meV}$ und $+54\text{meV}$. Auch die Intensitätsverhältnisse der Anregungen zueinander können mit unseren HREELS-Messungen an NiO verglichen werden. Die $+54\text{meV}$ Anregung wird hier einer lokalisierten Sauerstoff-Schwingungsmode zugeordnet, die $+20\text{meV}$ und $+33\text{meV}$ Anregungen werden durch Resonanzanregungen in den Nickel-Phonon-Bändern beschrieben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass das von uns verwendete NiO-Substrat zum größten Teil aus stöchiometrischem NiO besteht, aber auch kleinere Bereiche des Kristalls scheinbar aus reduziertem Nickel und lokalisiertem Sauerstoff. Diese Bereiche sind erst mit Energieauflösungen von $\Delta E_{1/2} < 6\text{meV}$ eindeutig als Anregungen zu erkennen und erscheinen bei Energieauflösungen $\Delta E_{1/2} > 6\text{meV}$ nur als Flanke bei $\sim 55\text{meV}$ [Wu93]. Da die folgenden Messungen am Schichtsystem Fe/NiO ausschließlich mit Energieauflösungen $\Delta E_{1/2} \leq 6\text{meV}$ durchgeführt wurden, müssen bei der Zuordnung der Anregungen des Schichtsystems die reduzierten Nickelbereiche des Substrats und deren Anregungsenergien mitbeachtet werden.

6.5.2 Messungen an Fe_2O_3 - und FeO-Kristallen

In diesem Teilkapitel werden die Referenzmessungen an Eisenoxidkristallen vorgestellt und diskutiert. HREELS-Messungen an Fe_2O_3 -Kristallen wurden z.B. von Guo et al. [Gu95] durchgeführt, wobei drei energetisch unterschiedliche

phononische Anregungen, sowohl im Energiegewinn- als auch im Energieverlustbereich und deren Vielfachanregungen gemessen wurden. Abbildung 6.9 zeigt ein von uns gemessenes HREEL-Spektrum von Fe_2O_3 , welches mit einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=4\text{meV}$ gemessen wurde.

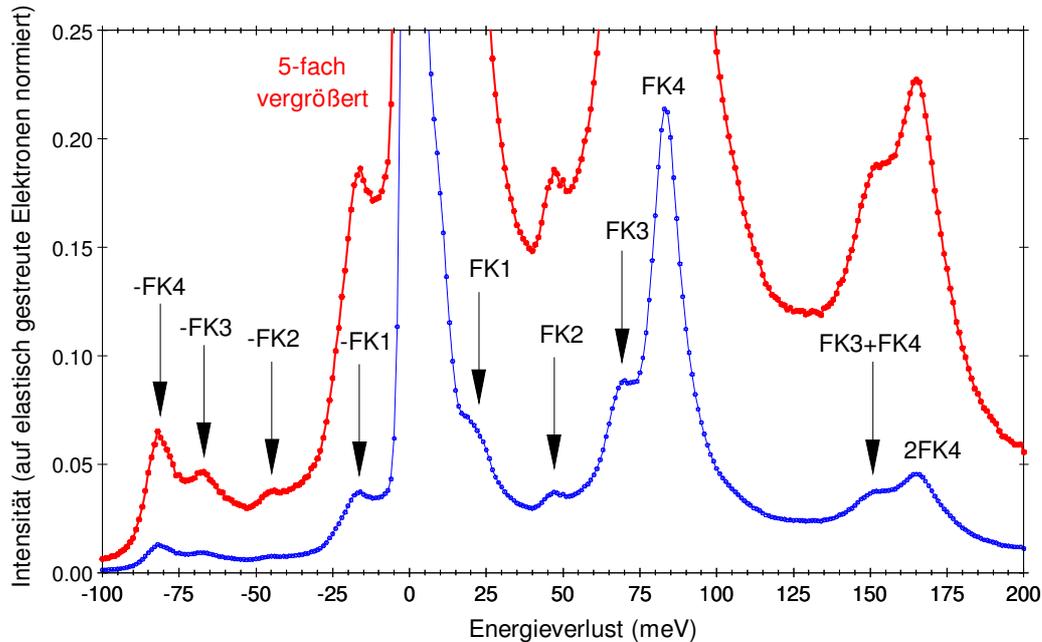


Abbildung 6.9: HREELS-Messung des Fe_2O_3 -Kristalls. Das Spektrum wurde mit einer Primärenergie $E_{P,F}=9\text{eV}$ in spekularer Streugeometrie erstellt. Die phononischen Anregungen sind mit Pfeilen gekennzeichnet und in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Man erkennt Anregungen im Energiegewinn- und im Energieverlustbereich. Auch multiple Anregungen und Kombinationen von Anregungen sind hier aufgelöst.

Man sieht deutlich vier unterschiedliche phononische Anregungen (FK1-FK4), die im Energiegewinn- und im Energieverlustbereich auftreten. Vielfachanregungen können ebenfalls im Energiebereich von 150-175meV beobachtet werden (FK3+FK4 und 2FK4). Besonders intensitätsstark ist die FK4-Mode von Fe_2O_3 , die >20% normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen erreicht. Diese Mode liegt bei einer Anregungsenergie von $\pm 81\text{meV}$.

| Anregungen aus Abbildung 6.9 | Mit HREELS gemessen (meV) | Guo et al. [Gu95] (meV) |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| \pm FK1 | \pm 17 | - |
| \pm FK2 | \pm 47 | 47.5 |
| \pm FK3 | \pm 66 | - |
| \pm FK4 | \pm 81 | 78 |
| FK3+FK4 | 147 | - |
| 2FK4 | 162 | 156 |

Tabelle 6.4: Übersicht der gemessenen Anregungen von Fe_2O_3 aus Abbildung 6.9. Ein Vergleich zu HREELS-Messungen von Guo et al. [Gu95] zeigt eine gute Übereinstimmung der Anregungsenergien.

Bei den Messungen von Guo et al. [Gu95] war die FK4-Mode ebenfalls am intensivsten ausgeprägt. Die unterschiedliche Anzahl von Phonon-Moden in unseren Messungen im Vergleich zu Messungen von Guo et al. resultieren aus unterschiedlichen Energieauflösungen. So wurden unsere HREELS-Messungen mit $\Delta E_{1/2}=4\text{meV}$ durchgeführt, wohingegen Guo et al. Energieauflösungen von $\Delta E_{1/2}=10\text{-}12\text{meV}$ benutzten. Dies hat zur Folge, dass Anregungen wie FK1 und FK3 aus Abbildung 6.9 in der abfallenden Flanke der elastisch gestreuten Elektronen bzw. in der ansteigenden Flanke zu FK4 nicht aufgelöst werden können.

Eine weitere Referenzmessung wurde an einem FeO-Kristall durchgeführt. Abbildung 6.10 zeigt ein HREEL-Spektrum von FeO, in dem nur ein FK-Phonon bei $\pm 81\text{meV}$ zu erkennen ist. Wie auch schon bei NiO (siehe Abbildung 6.7) existiert in kubisch-flächenzentrierten Kristallen mit zwei Atomsorten in der chemischen Einheitszelle nur eine FK-Mode und deren ganzzahlige Vielfache.

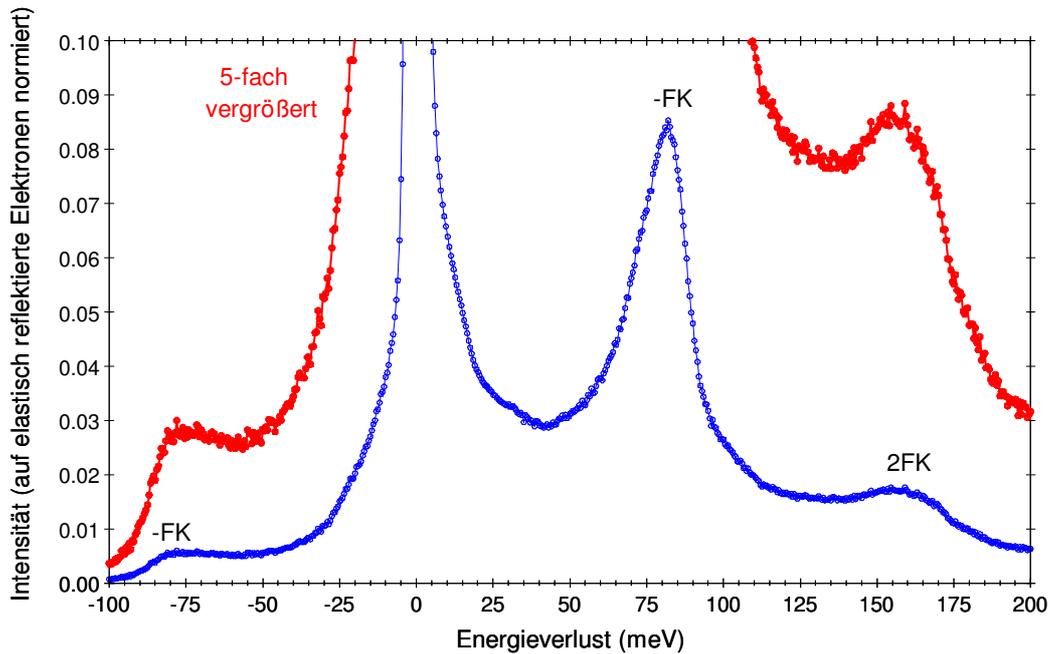


Abbildung 6.10: HREELS-Messung am FeO-Kristall. Das Spektrum wurde mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=9\text{eV}$ in spekularer Streugeometrie erstellt. Die Energieauflösung beträgt $\Delta E_{1/2}=4\text{meV}$.

6.5.3 Messungen am Schichtsystem Fe/NiO

Nachdem in Abschnitt 6.5.1 das NiO-Substrat untersucht und charakterisiert wurde, werden hier die Messungen am System Fe/NiO vorgestellt. Anhand des Spektrums von 10ML Fe/NiO werden die Anregungsenergien des Schichtsystems Fe/NiO bei Raumtemperatur diskutiert und zugeordnet. Abbildung 6.11 zeigt ein typisches HREEL-Spektrum von 10ML Eisen auf gespaltenem Nickeloxid. Das Spektrum wurde in spekularer Streugeometrie mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=12\text{eV}$ erstellt. Alle Anregungen (mit den Buchstaben B-F bezeichnet) sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst und werden im folgenden Text erläutert. Peak A – erwartet bei einem Energieverlust von $\pm 20\text{meV}$ (Vgl. Abbildung 6.8) - ist hier nicht zu beobachten, da dieser im Energiebereich der fallenden Flanke der elastisch reflektierten Elektronen liegt.

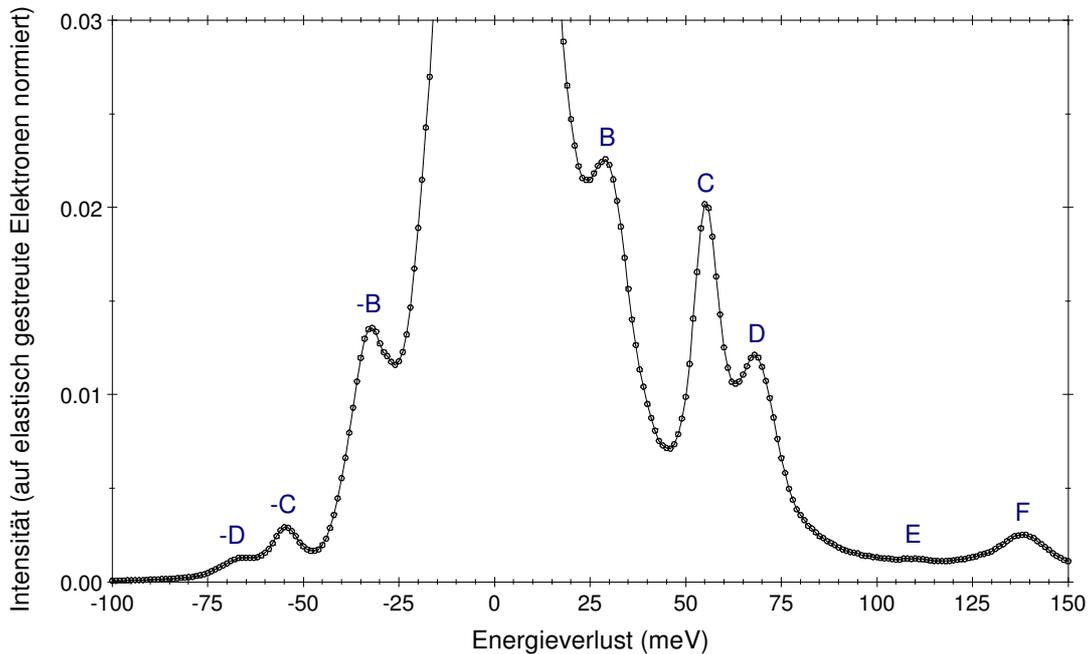


Abbildung 6.11: HREEL-Spektrum von 10ML Fe/NiO, gemessen in spekularer Streugeometrie von 60° mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=12\text{eV}$ und einer Energieauflösung von $\Delta E_{1/2}=6\text{meV}$ bei Raumtemperatur. Die Intensität ist auf die elastisch gestreuten Elektronen normiert. Eine Zusammenstellung der Anregungen (mit den Buchstaben B-F gekennzeichnet) und deren Zuordnungen ist in Tabelle 6.5 dargestellt

Wie in Tabelle 4.1 berechnet und zusammengefasst wurde, liegt die effektive Eindringtiefe von Elektronen mit $E_{P,F}=12\text{eV}$ für Eisen bei $\sim 1\text{ML}$ und für Oxide bei $\sim 4\text{ML}$. Da in dem Spektrum von Abbildung 6.11 eindeutig Substratanregungen (Peaks B, D und F) zu beobachten sind, ist dies ein weiterer Hinweis auf Inselwachstum nach Vollmer-Weber (siehe auch LEED-Analyse in Kapitel 6.4.2). Peak D bei $\pm 68\text{meV}$ ist eindeutig dem FK-Phonon des NiO-Substrats zuzuordnen (Vgl. Abbildung 6.7 und 6.8). Peak F bei $+138\text{meV}$ ist die zweifache Anregung von Peak D und stammt somit auch vom NiO-Substrat. Peak E bei 110meV wird der zweifachen Anregungsenergie von Peak C zugeordnet. Peak B bei $\pm 32\text{meV}$ ist nach Kapitel 6.5.1 ebenfalls einer Anregung des Substrats zuzuordnen.

| Peaks aus Abb.6.11 | Mit HREELS gemessen (meV) | Anregung | Zuordnung |
|--------------------|---------------------------|-------------------|---------------------|
| B | 32 | Phonon | Ni |
| C | 55 | Schwingung/Phonon | Ni-O, O oder Fe-O * |
| D | 68 | FK-Phonon | NiO |
| E | 110 | 2 Phononen | C+C |
| F | 136 | 2 Phononen | D+D |

Tabelle 6.5: Übersicht der gemessenen Anregungen und deren Zuordnungen

* Anregungsenergien von Ni-O und Fe-O Schwingungen sind identisch [Sc96, Ra81 und Lu89]

Die Schichtdickenabhängigkeiten der Anregungen C und D werden in Abbildung 6.12 untersucht. Abbildung 6.12 zeigt die +55meV- und +68meV-Anregungen bis nominell 40ML Eisen (57Å), normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen, über der Schichtdicke aufgetragen .

Das FK-Phonon von NiO bei +68meV (Peak D aus Abbildung 6.11), welches mit zunehmender Schichtdicke erwartungsgemäß abnimmt, ist auch bei nominell 40ML Eisenbedeckung noch zu erkennen. Die +68meV-Anregung erreicht bei 40ML Fe/NiO noch Intensitäten von ~1% normiert auf die elastisch reflektierten Elektronen. Für die +68meV-Anregung sind zwei Intensitätssprünge zu erkennen. Beim gespaltenen NiO (auf der Ordinate) erreicht das FK-Phonon Intensitäten von >42% normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen. Bei Eisenbedeckungen von 0.5ML (0.72Å) und 1ML (1.44Å) sinkt die Intensität des FK-Phonons vom NiO-Substrat um einen Faktor 2 auf Werte von ~25%. Ab Schichtdicken von >1ML Eisen (2.9Å) fällt die Intensität stark ab; hier werden nur noch Intensitäten von ~3% erreicht, was bedeutet, dass das FK-Phonon bei +68meV einen Intensitätsabfall um einen Faktor 8 zwischen 1ML und 2ML Eisen erfährt.

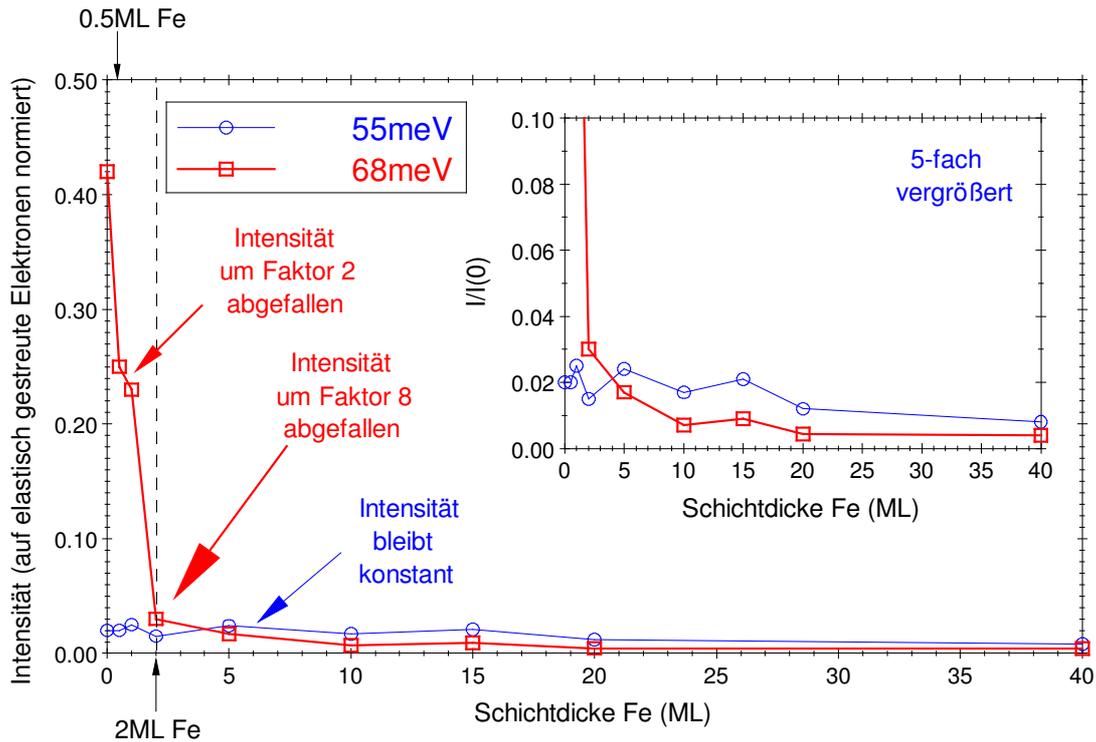


Abbildung 6.12: Schichtdickenabhängigkeit bis nominell 40ML Fe/NiO, gemessen mit Primärenergien von $E_{P,F}=9\text{eV}$. Die Spektren wurden in spekularer Streugeometrie gemessen. Die Schichtdickenabhängigkeiten der +55meV- und der +68meV-Anregung sind dargestellt. Das Inset stellt die Kurve um Faktor 5 vergrößert dar. Der Intensitätsabfall bei 2ML Fe-Bedeckung ist mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Die Intensität der +55meV-Anregung (blau) bleibt nahezu konstant.

Eine Erklärung für die deutlich auftretenden Substratanregungen, auch bei sehr hoher Eisenbedeckung, könnte im Aufwuchsprozess von Fe auf NiO begründet sein. Wie wir in Kapitel 6.4.2 (LEED-Analyse in Abbildung 6.5) für ungetemperte Schichtsysteme gesehen haben, scheint sich keine Lagenstruktur bei Raumtemperatur auszubilden, sondern ein Inselwachstum nach Vollmer-Weber. Somit können Primärelektronen auch bei hoher Eisenbedeckung das NiO-Substrat erreichen.

Kaum schichtdickenabhängig verhält sich dagegen die Anregung bei +55meV (Peak C aus Abbildung 6.11). Diese nimmt mit steigender Eisenschicht minimal ab, bleibt jedoch stets in der selben Größenordnung von 1-3%. Auf der einen

Seite könnte hierfür die Schwingung von Ni-O und/oder Fe-O bei identischen Anregungsenergien von 55meV (Vgl. Abbildung 6.11 und Tabelle 6.5 Peak C) verantwortlich sein, auf der anderen Seite wurde diese Anregung in Tabelle 6.5 nach Rahman et al. [Ra81] (siehe Kapitel 6.5.1) durch eine lokalisierte Sauerstoff-Schwingungsmode vom Substrat beschrieben.

Um weitere Aufschlüsse über die +55meV-Anregung zu erhalten, wurden primärenergieabhängige Messungen durchgeführt. Abbildung 6.13 zeigt drei Spektren, die bei einer konstanten Eisenbedeckung von 5ML bei Raumtemperatur in spekulare Streugeometrie mit unterschiedlichen Primärenergien erstellt wurden.

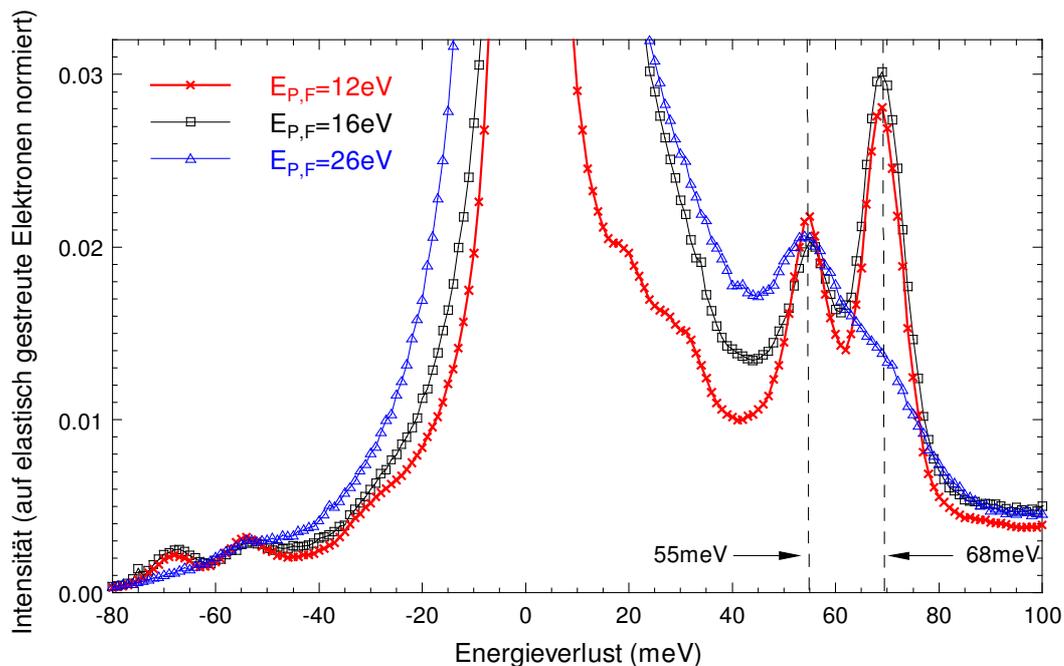


Abbildung 6.13: Primärenergieabhängige Spektren von 5ML Fe/NiO. Die Spektren wurden in spekulare Streugeometrie bei Raumtemperatur erstellt. Man erkennt, dass Elektronen mit höheren Primärenergien oberflächensensitiver sind als Elektronen mit niedriger Primärenergie.

Elektronen mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=26\text{eV}$ sind sensitiv auf die obersten Lagen des Schichtsystems, wohingegen Elektronen mit niedrigeren Primärenergien $E_{P,F}=12\text{eV}$ noch Informationen vom Substrat liefern können, da die effektiven Eindringtiefen für Primärelektronen mit $E_{P,F}=12\text{eV}$ um einen Faktor 3-

4 höher sind als mit $E_{P,F}=26\text{eV}$ (Vgl. Tabelle 4.1 aus Kapitel 4.3). Für $E_{P,F}=12\text{eV}$ detektiert man sowohl Anregungen von der Oberfläche der Eisenschicht als auch Anregungen vom NiO-Substrat. Da die Anregung des NiO FK-Phonons bei $+68\text{meV}$ bei einer Primärenergie von $E_{P,F}=26\text{eV}$ nur noch minimal ausgeprägt ist, jedoch die Intensität der Anregung bei $+55\text{meV}$ zu den Intensitäten der anderen Primärenergien von $E_{P,F}=12\text{-}16\text{eV}$ vergleichbar ist, zeigt die Messung mit einer Primärenergie mit $E_{P,F}=26\text{eV}$, dass die $+55\text{meV}$ Anregung einer Schwingung von Fe-O zugeordnet werden muss [Lu89], da der Intensitätsabfall der NiO-Substratanregung bei $+68\text{meV}$ nicht mit der $+55\text{meV}$ Anregung korreliert ist.

Wie die LEED-Analyse und die AES-Messungen aus Kapitel 6.4 vermuten ließen, gibt es im Hinblick auf chemische Effekte (Oxidation und Reduktion) im System Fe/NiO bei Raumtemperatur keine Anzeichen. Sowohl bei schichtdicken- (Abbildung 6.12) als auch bei primärenergieabhängigen HREELS-Messungen (Abbildung 6.13) konnte die typisch dominante Anregung von Eisenoxid bei 81meV (Abbildungen 6.9 und 6.10) nicht nachgewiesen werden. Hüfner et al. [Ma02] haben für Temperaturen von $T>700\text{K}$ eine starke Oxidation der Eisenschicht beobachtet. Um dies zu untersuchen, haben wir das Schichtsystem von 5ML Fe/NiO bei 780K getempert. Unsere LEED- (Abbildung 6.5) und AES-Untersuchungen (Abbildung 6.3) aus Kapitel 6.4 haben gezeigt, dass beim getemperten Schichtsystem ein erhöhter Sauerstoffanteil in der Oberfläche existiert (AES-Messung) und eine wohl geordnete $p(1\times 1)\text{O-Fe}(100)$ Überstruktur aufgetreten ist (LEED-Bild).

Abbildung 6.14 zeigt ausgewählte HREELS-Messungen von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO (RT) und 5ML Fe/NiO bei $T=780\text{K}$ getempert. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Man erkennt, dass die Anregung bei $\pm 55\text{meV}$ in allen drei Spektren an der identischen Position zu beobachten ist. Das FK-Phonon bei $\pm 68\text{meV}$ nimmt bei der 5ML dicken Eisenbedeckung ab, ist aber bei RT (grüne Kurve) noch deutlich zu erkennen. Bei der getemperten Messung ist die $\pm 68\text{meV}$ -Anregung (rote Kurve) verschwunden, was auf eine

jetzt geschlossene Eisenschicht hindeutet. Die effektive Eindringtiefe für Elektronen mit $E_{p,F}=9\text{eV}$ beträgt nach Tabelle 4.1 für Eisen $\sim 1.8\text{ML}$ und für Oxide $\sim 7\text{ML}$. Da kein $+68\text{meV}$ FK-Phonon von NiO detektiert wird, zeigt die getemperte Messung zudem, dass die 5ML dicke Eisenschicht zumindest nicht durchgehend oxidiert sein kann, da die effektive Eindringtiefe der Primärelektronen für Oxide ($\sim 7\text{ML}$) größer als die aufgedampfte Eisenschicht (5ML) ist. Da wir keine phononischen Anregungen vom NiO-Substrat messen, muss die $\pm 55\text{meV}$ -Anregung beim getemperten Schichtsystem nach Lu et al. [Lu89] der Schwingung Fe-O zugeordnet werden.

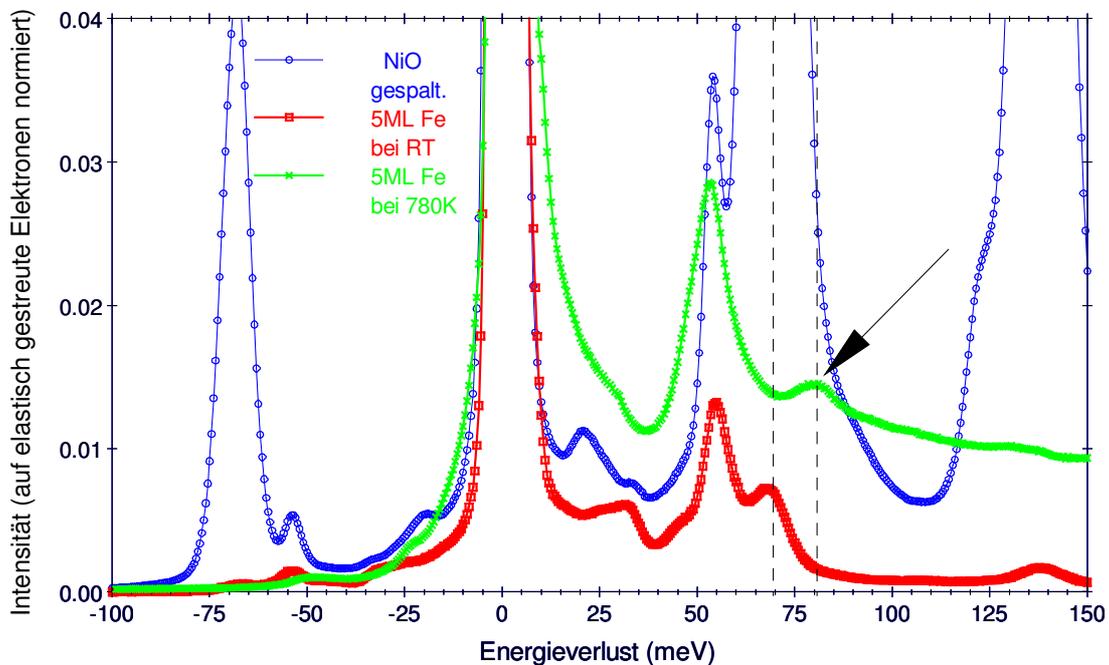


Abbildung 6.14: HREELS-Messungen von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO bei RT und 5ML Fe/NiO bei 780K. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von $E_{p,F}=9\text{eV}$ in spekularer Streugeometrie erstellt. Die Energieauflösung $\Delta E_{1/2}$ liegt bei allen Messungen bei $\sim 4\text{meV}$. Die gestrichelten vertikalen Linien verlaufen durch das FK-Phonon von NiO bei $+68\text{meV}$ und durch eine neue Anregung bei $+81\text{meV}$, welche einer phononischen Anregung von Eisenoxid zugeordnet wird.

Zusätzlich ist eine neue phononische Anregung bei $\pm 81\text{meV}$ entstanden (siehe Pfeil in den Abbildungen 6.14 und 6.15), welche ein eindeutiger Hinweis für eine chemische Reaktion im getemperten Schichtsystem darstellt. Diese Anregung

konnte bei unseren Referenzkristallen FeO und Fe₂O₃ ebenfalls als dominante Anregung beobachtet werden (Abbildung 6.9 und 6.10) und wurde einer phononischen Eisenoxidanregung zugeordnet.

In Abbildung 6.15 werden die drei Spektren mit der oberflächensensitiveren Primärenergie von $E_{P,F}=26\text{eV}$ nochmals dargestellt. Auch im Energiegewinnbereich der Messung des getemperten Schichtsystems ist die Anregung bei -81meV deutlich sichtbar (linker Pfeil in Abbildung 6.15), wohingegen das FK-Phonon von NiO bei $\pm 68\text{meV}$ nicht mehr zu beobachten ist und in einem lokalen Minimum zwischen der $+55\text{meV}$ - und $+81\text{meV}$ -Anregung liegt.

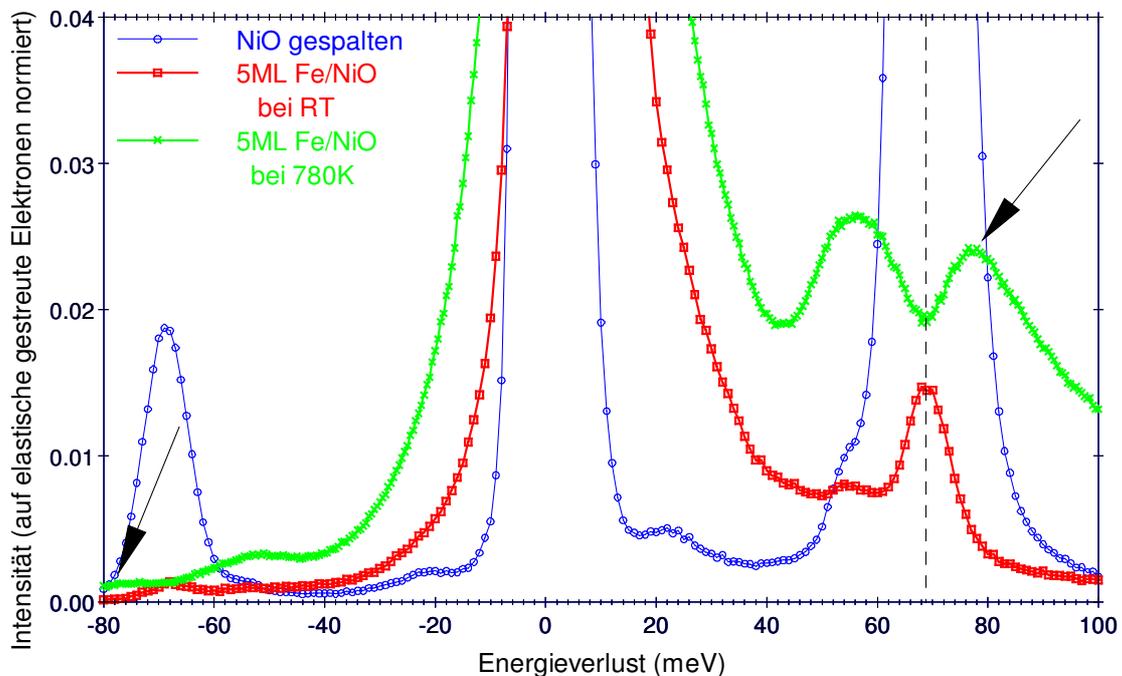


Abbildung 6.15: HREELS-Messungen von gespaltenem NiO, 5ML Fe/NiO bei RT und 5ML Fe/NiO bei 780K. Die Spektren wurden mit einer oberflächensensitiven Primärenergie von $E_{P,F}=26\text{eV}$ erstellt. Die gestrichelte vertikale Linie verläuft durch die Anregungsenergie des FK-Phonons von NiO bei 68meV . Die Pfeile zeigen auf die neue Anregung bei $\pm 81\text{meV}$, welche einem FK-Phonon von Eisenoxid zugeordnet wird.

Erst die HREELS-Messungen am getemperten Schichtsystem Fe/NiO ($T=780\text{K}$) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Modell des Schichtsystems aus

Kapitel 6.2. Es konnte eine chemische Reaktion in der Eisenschicht durch die „neue“ Anregung bei +81meV nachgewiesen werden, welche durch die Referenzmessungen an FeO- und Fe₂O₃-Kristallen (Abbildung 6.9 und 6.10) eindeutig der dominanten Eisenoxidanregung zugeordnet wird. Zudem kann die Sauerstoff-Diffusions-Theorie (SDT) von Hufner et al. [Ma02] durch LEED-, AES- und HREELS-Messungen unterstützt werden. Für ungetemperte Schichtsysteme kann das Modell mit unseren Messmethoden nicht bestätigt werden. Weder LEED-, AES- noch HREELS-Messungen ergaben Hinweise auf eine chemische Reaktion im Schichtsystem Fe/NiO.

6.6 Zusammenfassung

- Schichtdickenabhängige HREELS-Messungen zeigen bei Raumtemperatur ein inselartiges Eisenwachstum auf NiO. Bei gespaltenen NiO-Einkristallen erreicht das FK-Phonon Intensitäten von >42% normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen. Bei Eisenbedeckungen von 0.5ML (0.72Å) und 1ML (1.44Å) sinkt die Intensität des FK-Phonons vom NiO-Substrat auf Werte von ~25%. Ab einer Schichtdicke von >1ML Eisen (2.9Å) fällt die Intensität stark ab; hier werden nur noch Intensitäten von ~3% erreicht, jedoch auch bei nominell 40ML Fe-Bedeckung kann das NiO FK-Phonon bei +68meV detektiert werden (Abbildung 6.12). Zudem zeigte die LEED-Analyse für das Schichtsystem Fe/NiO bei Raumtemperatur intensitätsschwächere LEED-Reflexe an identischen Positionen.
- Es wurden primärenergieabhängige HREELS-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Oberflächensensitive HREELS-Messungen mit einer Primärenergie $E_{P,F}=26\text{eV}$ zeigen eine Fe-O Schwingung bei +55meV an der Oberfläche (Abbildung 6.13). Unsere HREELS-Messungen konnten mit HREELS-Messungen von Lu et al. [Lu89] verglichen werden, wo der Sauerstoff von „außen“ einem Fe(100)-Kristall angeboten wurde. In unseren Messungen konnte der Sauerstoff nur von

„innen“ (Reduktionsprozess von NiO) stammen. Dies unterstützt die Interpretationen von Hufner et al. über die aufgestellte Sauerstoff-Diffusions-Theorie (SDT).

- Die Oberflächencharakterisierungen mit AES zeigten, dass die Sauerstoffkonzentration (15%) des getemperten Schichtsystems bei $T=780\text{K}$ gegenüber dem ungetemperten Schichtsystem (7%) erhöht ist (Tabelle 6.2). LEED-Bilder haben beim getemperten Schichtsystem eine wohl geordnete $p(1 \times 1)\text{O-Fe}(100)$ Überstruktur gezeigt (Abbildung 6.5).
- Beim getemperten Schichtsystem konnte eine chemische Reaktion nachgewiesen werden, indem eine „neue“ Anregung bei $\pm 81\text{meV}$ beobachtet wurde (Abbildungen 6.14 und 6.15), welche durch „Referenz“-Messungen an Eisenoxidkristallen eindeutig der dominanten phononischen Eisenoxidanregung zugeordnet werden kann.
- Das Modell des Schichtsystems (Abbildung 6.2) konnte nur für das getemperte Schichtsystem mit $T=780\text{K}$ bestätigt werden. Für $RT < T \ll 780\text{K}$ konnten keine chemischen Effekte in der Eisenschicht beobachtet werden, was auch auf die unterschiedlichen Präparationsmethoden der Schichtsysteme zurück zu führen sein könnte.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit spinpolarisierter Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) und hochauflösender Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) Messungen an EuO-Einkristallen und am Schichtsystem Fe/NiO durchgeführt. Beide Systeme sind dem Oberbegriff „Oxide“ zuzuordnen. Mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wurden die Oberflächen der EuO-Einkristalle und des Schichtsystems Fe/NiO charakterisiert.

Bei EuO-Einkristallen können minimale Unterschiede in der Kristallherstellung die Stöchiometrie und damit die physikalischen Eigenschaften erheblich verändern. Besonders die elektronischen Strukturen – diese sind z.B. für die Farbe verantwortlich - können sich in den oberflächennahen Bereichen stark unterscheiden. Divalente Eu-Ionen (Eu^{2+} -Ionen) erscheinen blau, wohingegen trivalente Eu-Ionen (Eu^{3+} -Ionen) rötlich schimmern.

Es wurden zwei EuO-Einkristalle mit der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust- (HREELS) und der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Obwohl beide Kristalle unter nominell gleichen Bedingungen hergestellt worden waren (von Herrn Fischer, FZ Jülich), sahen die HREEL-Spektren sehr unterschiedlich aus. So konnte für einen EuO-Einkristall die Anregungsenergie nur eines FK-Oberflächenphonons bestimmt ($\hbar\omega_{FK}=54\text{meV}$) und durch die Berechnung über optischen Konstanten und der Frequenz des transversal-optischen Volumenphonons zugeordnet werden. An dem anderen EuO-Einkristall konnten wir multiplizitätserhaltende f - f -Übergänge innerhalb der Spin-Bahn- und Kristallfeldaufspaltung des 7F_J -Multipletts beobachten. Besonders der durch die J -Auswahlregel verbotene und mit optischer Spektroskopie nicht anregbare Übergang von ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$ konnte gemessen werden. In Übereinstimmung mit früheren Vermutungen über Kristalle der Seltenen Erden konnten Aussagen über den Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächenstrukturen gemacht werden. Die atomare Ordnung und die

Stöchiometrie von Kristallen der Seltenen Erden kann an der Oberfläche, trotz identischem Volumenaufbaus und gleicher Herstellung, von Kristall zu Kristall variieren.

Ein EuO-Einkristall wurde außerdem mit der spinpolarisierten Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (SPEELS) untersucht. Es wurden zahlreiche multiplizitätsändernde f - f -Übergänge [${}^7F \rightarrow {}^5X$, 3Y mit $X=D, L, G, H, F, I, \dots$ und $Y=P, I, \dots$] von Eu^{3+} -Ionen gemessen, diskutiert und zugeordnet. Kurvenfits von spinintegrierten Elektronen-Energieverlust-Spektren lassen zudem dipolerlaubte Anregungen - $4f^7 \rightarrow 5d(e_g)$ und $4f^7 \rightarrow 5d(t_{2g})$ - von koexistierenden Eu^{2+} -Ionen in der Oberfläche vermuten. Die Bedeutung der Elektronenaustausch-Streuung wurde für die multiplizitätsändernden f - f -Übergänge von Eu^{3+} -Ionen bestätigt. Spinaufgelöste Messungen mit Variation der Streugeometrie zeigten, dass die Elektronen im Spin-Flip-Kanal breit um die spekulare Streugeometrie verteilt sind und dass das Polarisationsverhältnis $P_S/P_0 \ll 1$ ist. Dies wurde schon für multiplizitätsändernde d - d -Anregungen von Übergangsmetalloxiden wie z.B. MnO beobachtet. Die multiplizitätsändernden f - f -Anregungen der Eu^{3+} -Ionen zeigen für Elektronen mit Primärenergien von ~ 142 - 156 eV ein resonanzartiges Verhalten, die einer simultanen $4f$ - $4f$ - und $4d$ - $4f$ -Anregung zugeordnet wurde. Weitere Resonanzen wurden im untersuchten Primärenergiebereich nicht beobachtet.

Das Schichtsystem Fe/NiO wurde im Hinblick auf chemische Effekte, wie Oxidation und Reduktion, im Grenzflächenbereich und an der Oberfläche analysiert. In HREELS-Messungen an gespaltenen NiO-Oberflächen erreicht das FK-Oberflächenphonon von NiO, normiert auf die elastisch gestreuten Elektronen, Intensitäten von $>42\%$. Schichtdickenabhängige HREELS-Messungen zeigten bei Raumtemperatur ein inselartiges Eisenwachstum nach Vollmer-Weber auf dem NiO-Substrat. Bei Eisenbedeckungen bis zu 1ML sinkt die Intensität des FK-Phonons vom NiO-Substrat auf Werte von $\sim 25\%$. Ab Schichtdicken von >1 ML Eisen fällt die Intensität stark ab; hier werden nur noch Intensitäten von $\sim 3\%$ erreicht, jedoch auch bei nominell 40ML Eisenbedeckung

kann das NiO FK-Phonon bei +68meV noch deutlich beobachtet werden. Primärenergieabhängige HREELS-Messungen lieferten Aufschlüsse über die Zuordnung der gemessenen Verlustenergien. Durch oberflächensensitive HREELS-Messungen mit einer Primärenergie von $E_{P,F}=26\text{eV}$ konnte die Schwingung bei $E_V=\pm 55\text{meV}$ einer Eisen gegen Sauerstoff (Fe-O) Schwingung an der Oberfläche des Schichtsystems zugeordnet werden. Oberflächencharakterisierungen mit AES und LEED zeigten, dass die Sauerstoffkonzentration für das getemperte Schichtsystem (bei $T=780\text{K}$ getempert und bei Raumtemperatur (RT) gemessen) um $\sim 7\%$ gegenüber dem ungetemperten Schichtsystem erhöht ist und sich eine wohl geordnete $p(1\times 1)\text{O-Fe}(100)$ Überstruktur ausbildet. Diese Überstruktur wurde auch von Lu et al. [Lu89] an einem Fe(100)-Kristall mit 10L O_2 -Bedampfung beobachtet. Bei Lu et al. wurde der Sauerstoff jedoch von „außen“ einem Fe(100)-Kristall angeboten, wohingegen in unseren Messungen der Sauerstoff nur von „innen“ (Reduktionsprozess von NiO) kommen kann. Dies unterstützt die von Hufner et al. [Ma02] aufgestellte Sauerstoff-Diffusions-Theorie (SDT). Zusätzlich wurde beim getemperten Schichtsystem eine „neue“ Anregung bei $E_V=\pm 81\text{meV}$ beobachtet, welche durch „Referenzmessungen“ an FeO- und Fe_2O_3 -Kristallen eindeutig der dominanten phononischen Eisenoxidanregung zugeordnet wird. Aufgrund von Vergleichen zu Messungen von Hufner et al. [Ma02] und Regan et al. [Re01] kann gefolgert werden, dass die Oxidation/Reduktion im Grenzflächenbereich und an der Oberfläche des Schichtsystems Fe/NiO stark von den Präparationsbedingungen abhängig ist. Für das Modell des Schichtsystems Fe/NiO, basierend auf Messungen und Auswertungen von Hufner et al. und Regan et al., konnten keine chemischen Effekte bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Das Modell konnte dagegen für getemperte Schichtsysteme (bei $T=780\text{K}$ getempert und bei RT gemessen) bestätigt werden.

A Anhang

A.1 Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abb.2.1: Der direkte Anregungsmechanismus bei EELS..... | 6 |
| Abb.2.2: Schematische Darstellung des Bildladungseffektes..... | 11 |
| Abb.2.3: Schematische Darstellung eines Teils der resonanten Anregung.. | 14 |
| Abb.2.4: Frequenz ω der ebenen Welle in Abhängigkeit vom Wellenvektor \vec{k} | 15 |
| Abb.2.5: Optischer und akustischer Phononenzweig eines linearen Gitters aus zwei verschiedenen Atomsorten..... | 16 |
| Abb.2.6: Schwingungszustände einer optischen und einer akustischen Phononenwelle..... | 17 |
| Abb.2.7: Schematische Darstellung der Elektronenstreuung an einer Probenoberfläche..... | 19 |
| Abb.3.1: Schematische Darstellung des SPEELS-Experiments..... | 22 |
| Abb.3.2: Bandstruktur von GaAs am Γ -Punkt und Übergänge bei Anregungen mit zirkular polarisiertem Licht..... | 24 |
| Abb.3.3: Bandstruktur von unbeschichtetem und mit Cs-O beschichtetem GaAs im Ortsraum..... | 25 |
| Abb.3.4: Änderung der Streugeometrie durch Drehung der Probe..... | 26 |
| Abb.3.5: Schematische Darstellung des Mott-Detektors..... | 27 |
| Abb.3.6: Präzession des Polarisationsvektors um das durch die Bewegung entstehende magnetische Feld..... | 28 |
| Abb.3.7: Potentialverlauf mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung für Elektronen mit Spin parallel/antiparallel zum Bahndrehimpuls in Kernnähe..... | 29 |
| Abb.3.8: Schematische Darstellung eines Halbkugelanalysators..... | 31 |
| Abb.4.1: Schematische Darstellung des HREEL-Spektrometers im „ <i>Straight Through Modus</i> “ | 33 |
| Abb.4.2: HREELS-Apparatur mit Präparationskammer..... | 34 |

| | |
|---|-----------|
| Abb.4.3: Schematische Darstellung der Streugeometrie in der HREELS-Apparatur..... | 36 |
| Abb.4.4: Schematische Darstellung der Primärenergie $E_{P,V}$ in der HREELS-Apparatur..... | 37 |
| Abb.4.5: Darstellung der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern/Elementen..... | 39 |
| Abb.4.6: Darstellung der mittleren freien Weglänge und der effektiven Eindringtiefe von Elektronen in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Elektronen..... | 39 |
| Abb.4.7: Schematische Darstellung eines Sektorkondensators..... | 41 |
| Abb.4.8: Darstellung der Energieauflösung in Abhängigkeit des Detektorstromes im „ <i>Straight Through Modus</i> “ | 42 |
| Abb.5.1: Darstellung der NaCl-Gitterstruktur..... | 45 |
| Abb.5.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von EuO..... | 45 |
| Abb.5.3: 5d-Orbitale der Europiumatome und ihre Kopplungen..... | 46 |
| Abb.5.4: HREEL-Spektrum von EuO an Kristall 1..... | 51 |
| Abb.5.5: HREEL-Spektrum von EuO an Kristall 2..... | 53 |
| Abb.5.6: Auger-Spektren der zwei verschiedenen EuO-Kristalle..... | 57 |
| Abb.5.7: HREEL-Spektrum im Primärenergiebereich von 300-800meV..... | 59 |
| Abb.5.8: Zeitlicher Verlauf der C-Anlagerung mit AES und HREELS..... | 60 |
| Abb.5.9: SPEEL-Spektrum von EuO an Kristall 2..... | 64 |
| Abb.5.10: Spinaufgelöstes Elektronen-Energieverlust Spektrum von EuO an Kristall 2..... | 68 |
| Abb.5.11: Streugeometrieabhängigkeit für den 3.2eV Energieverlust für 30, 100 und 148eV Primärenergie..... | 69 |
| Abb.5.12: Streugeometrieabhängigkeit von MnO und CoO..... | 71 |
| Abb.5.13: Spinintegrierte Elektronen-Energieverlust Spektren mit verschiedenen Primärenergien ($E_0=30-100\text{eV}$)..... | 72 |
| Abb.5.14: Spinintegrierte Elektronen-Energieverlust Spektren mit verschiedenen Primärenergien ($E_0=130-160\text{eV}$)..... | 73 |

| | |
|---|------------|
| Abb.6.1: Prinzipieller Aufbau eines Spinventils mit und ohne antiferromagnetischer Pinningschicht..... | 77 |
| Abb.6.2: Modell des Schichtsystems Fe/NiO..... | 80 |
| Abb.6.3: AES-Spektren von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT), 17ML Fe/NiO (RT) und 20ML Fe/NiO bei 780K getempert..... | 84 |
| Abb.6.4: AES-Spektren von FeO und Fe ₂ O ₃ | 85 |
| Abb.6.5: LEED-Bilder von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT), 5ML Fe/NiO bei 580K und 780K getempert..... | 87 |
| Abb.6.6: Schematische Darstellung des Wachstums von Fe(100) auf NiO(100)..... | 88 |
| Abb.6.7: HREELS-Spektrum von NiO mit $\Delta E_{1/2}=9\text{meV}$ | 90 |
| Abb.6.8: HREELS-Spektrum von NiO mit $\Delta E_{1/2}=4.5\text{meV}$ | 91 |
| Abb.6.9: HREELS-Spektrum von Fe ₂ O ₃ | 93 |
| Abb.6.10: HREELS-Spektrum von FeO..... | 95 |
| Abb.6.11: HREELS-Spektrum von 10ML Fe/NiO (RT)..... | 96 |
| Abb.6.12: Schichtdickenabhängigkeit bis 40ML Fe/NiO (RT)..... | 98 |
| Abb.6.13: Primärenergieabhängigkeit von 5ML Fe/NiO..... | 99 |
| Abb.6.14: HREEL-Spektren von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT) und 5ML Fe/NiO bei 780K getempert mit $E_{P,F}=9\text{eV}$ | 101 |
| Abb.6.15: HREEL-Spektren von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT) und 5ML Fe/NiO bei 780K getempert mit $E_{P,F}=26\text{eV}$ | 102 |

A.2 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Tab.4.1: Darstellung der mittleren freien Weglänge und der Effektiven Eindringtiefe von Elektronen..... | 40 |
| Tab.5.1: Veröffentlichte Werte für die Berechnung des FK-Phonons von EuO | 52 |
| Tab.5.2: Übersicht der gemessenen Energieverluste mit der HREELS-Apparatur und deren Zuordnung..... | 55 |
| Tab.5.3: Energien der mit SPEELS gemessenen <i>f-f</i> -Anregungen im Vergleich mit Messungen und Berechnungen..... | 65 |
| Tab.6.1: Vergleich der Präparationsmethoden und Ergebnisse der XPS- und XAS-Messungen an Fe/NiO..... | 79 |
| Tab.6.2: Chemische Zusammensetzungen von gespaltenem NiO (RT), 5ML Fe/NiO (RT), 17 ML Fe/NiO (RT) und 20 ML Fe/NiO bei 780K getempert..... | 85 |
| Tab.6.3: Chemische Zusammensetzung von FeO und Fe ₂ O ₃ | 86 |
| Tab.6.4: Phononische Anregungen von Fe ₂ O ₃ | 94 |
| Tab.6.5: Anregungen von 10ML Fe/NiO (RT)..... | 97 |

A.3 Literaturverzeichnis

- [Al01] A.D. Alvarenga, F. Gracia
J. Magn. Mater. **233**, 74 (2001)
- [Ax69] J.D. Axe
J. Chem. Solids **30**, 1403 (1969)
- [Ba74] E.B. Bas, U. Bäninger, and H. Mülethaler
Jpn. J. App. Phys., Suppl. **2**, 671 (1974)
- [Ba75] B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schlegel, and P. Wachter
Phys. Rev. B **12**, 3940 (1975)
- [Ba85] E. Bauer and J. Kolaczkiwicz
Phys. Status Solidi B **131**, 699 (1985)
- [Be08] J. Becquerel
Phys. Z. **8**, 632 (1908)
- [Be92] Bergmann Schäfer
Lehrbuch der Experimentalphysik – Festkörper
Berlin New York (1992), Band 6
- [Be99] A.E. Berkowitz and K. Takano
J. Magn. Mater. **200**, 552-570 (1999)
- [Bo95] J. Boysen
Diploma Thesis, University of Technology, RTWH Aachen 1995
- [Bo04] V. Bocatus, B. Fromme, and E. Kisker
J. Elect. Spectros. Rel. Phen. **135**, 41 (2004)
- [Ca68] W.T. Carnell, P.R. Fields, and K. Rajnak
J. Chem. Phys. **49**, 4450 (1968)
- [Ca79] W.T. Carnall
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths
edited by K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring
North-Holland, Amsterdam, (1979), Chapter 24
- [Ca93] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C.A. Ventrice Jr, K. Al
Shamery, H. Kühlenbeck, and H.-J. Freund
Chem. Phys. **177**, 533 (1993)

- [Ch64] N.C. Chang and J.B. Gruber
J. Chem. Phys. **41**, 3227 (1964)
- [Ch95] K.D. Childs
Handbook of Auger Electron Spectroscopy
Physical Electronics, Inc. Eden Prairie 1995
- [Co85] P.A. Cox and A.A. Williams
Surf. Sci. **152**, 791 (1985)
- [Co92] P.A. Cox
Transition Metal Oxides
University Press, Oxford (1992)
- [Cr69] H.M. Crosswhite, R.L. Schwiesow, and W.T. Carnell
J. Chem. Phys. **50**, 5032 (1969)
- [De63] L.G. DeShazer and G.H. Dieke
J. Chem. Phys. **38**, 2190 (1963)
- [De89] F. Della Valle and S. Modesti
Phys. Rev. B **40**, 933 (1989)
- [Di63] G.H. Dieke and H.M. Crosswhite
Appl. Opt. **2**, 675 (1963)
- [Do88] T. Dodt
Ph.D. Thesis, University of Düsseldorf (1988)
- [Eg01] W.F. Egelhoff Jr., P.J. Chen, C.J. Powell, R.D. McMichael,
and M.D. Stiles
Prog. Surf. Sci. **67**, 355 (2001)
- [Fe79] R.C. Felton, M. Prutton, J.A.D. Matthew, and W. Zinn
Surf. Sci. **79**, 117 (1979)
- [Fi89] J. Fink
Adv. Electron Phys. **75**, 121 (1989)
- [Fi93] K.J. Fischer, U. Köbler, B. Stroka, K. Bickmann, and H. Wenzl
J. Cryst. Growth **128**, 846 (1993)
- [Fl37] J.H. van Fleck
J. Chem. Phys. **41**, 67 (1937)

- [Fr94] B. Fromme, M. Schmitt, E. Kisker, A. Gorschlüter, and H. Merz
Phys. Rev. B **50**, 1874 (1994)
- [Fr95a] B. Fromme, Ch. Koch, R. Deussen, and E. Kisker
Phys. Rev. Lett. **75**, 693 (1995)
- [Fr95b] B. Fromme, A. Hylla, C.Koch, E. Kisker, A.Gorschlüter, and H. Merz
J. Magn. Mater. **148**, 181 (1995)
- [Fr96a] B. Fromme, M. Möller, Th. Anschütz, C. Bethke, and E. Kisker
Phys. Rev. Lett. **77**, 1548 (1996)
- [Fr96b] H.-J. Freund, B. Dillmann, O. Seifert, G. Klivenyi, M. Bender, D. Ehrlich, I. Hemmerlich, and D. Cappus
Catal. Today **32**, 1 (1996)
- [Fr96c] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, and V. Staemmler
Rep. Prog. Phys. **59**, 283 (1996)
- [Fr97] B. Fromme, C. Bethke, M. Möller, Th. Anschütz, and E. Kisker
Vacuum **48**, 225 (1997)
- [Fr98a] B. Fromme, M. Möller, C. Bethke, U. Brunokowski, and E. Kisker
Phys. Rev. B **57**, 12069 (1998)
- [Fr98b] B. Fromme, U. Brunokowski, and E. Kisker
Phys. Rev. B **58**, 9783 (1998)
- [Fr00] B. Fromme
d-d Excitations in Transition Metal Oxides – A Spin Polarized Electron Energy-loss Spectroscopy (SPEELS) Study
Springer Verlag Berlin (2000), Vol. 170
- [Fr01] B. Fromme, V. Bocatus, and E. Kisker
Phys. Rev. B **64**, 125114 (2001)
- [Fu65] R. Fuchs and K.L. Kliewer
Phys. Rev. **140**, A2076 (1965)
- [Fu98] T. Fukuzawa, T. Toyooka, Y. Sakaguchi, K. Takeda, and F. Yamada
SIS SYM **29**, 247 (1998)

- [Go91] A. Gorschlüter, R. Stiller, and H. Merz
Surf. Sci. **252**, 272 (1991)
- [Go94] A. Gorschlüter and H. Merz
Phys. Rev. B **49**, 17293 (1994)
- [Go97] V.S. Gornakov, V.I. Nikitenko, L.H. Bennett, H.J. Brown,
J. Donahue, W.F. Egelhoff, R.D. McMichael, and A.J. Shapiro
J. Appl. Phys. **81**, 5215 (1997)
- [Gr95] P. Grünberg
Phys.B1.**51**, 1077 (1995)
- [Gr00] R. Gross and A. Marx
Grundlagen der Magnetoelektronik
Vorlesungsskript WS00/01, Technische Physik, Garching
- [Gu95] Q. Guo and P.J. Møller
Surf. Sci. **340**, L999 (1995)
- [Gü71] G. Güntherodt, P. Wachter, and D.M. Imboden
Phys. Condens. Mater. **12**, 292 (1971)
- [Gü74] G. Güntherodt
Phys. Condens. Mater. **18**, 37 (1974)
- [Gö96] C. Görller-Walrand and K. Binnemans
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths
edited by K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring
Elsevier, Amsterdam, (1996), Vol.**23**, Chapter 155
- [Gö98] C. Görller-Walrand and K. Binnemans
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths
edited by K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring
Elsevier, Amsterdam, (1998), Vol.**25**, Chapter 167
- [Ha83] G.F. Hanne
Phys. Rep. **95**, 95 (1983)
- [Ha95a] M. Hassel and H.-J. Freund
Surf. Sci. **325**, 163 (1995)

- [Ha95b] M. Haßel, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, S. Shi, A. Freitag, V. Staemmler, S. Lütkehoff, and M. Neumann
Chem. Phys. Lett. **240**, 205 (1995)
- [He91] M. Henzler and W. Göpel
Oberflächenphysik des Festkörpers
Teubner Verlag, Stuttgart (1991)
- [He94] V.E. Henrich and P.A. Cox
The Surface Science of Metal Oxides
University Press, Cambridge 1994
- [He98] M.A. Henderson, S.A. Joyce, and J.R. Rustad
Surf. Sci. **417**, 66 (1998)
- [Ho78] W. Ho, R.F. Willis, and W.E. Plummer
Phys. Rev. Lett. **40**, 1463 (1978)
- [Ho90] H. Hopster
Phys. Rev. B **42**, 2540 (1990)
- [Hw98] D.G. Hwang, S. S. Lee, and C. M. Park,
Appl. Phys. Lett. **72**, 2162 (1998)
- [Hü78] S. Hufner
Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds
Academic Press, New York (1978)
- [Ib80] H. Ibach and D. Bruchmann
Phys. Rev. Lett. **44**, 36 (1980)
- [Ib82] H. Ibach and D.L. Mills
Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations
Academic Press, New York (1982)
- [Ib92] H. Ibach, M. Balden, D. Bruchmann, and S. Lehwald
Surf. Sci. **269-270**, 94 (1992)
- [Ka81] Alexander A. Kaminskii
Laser Crystals
Springer Verlag Berlin (1981)

- [Ke85] J. Kessler
Polarized Electrons
Springer Verlag Berlin Heidelberg (1985)
- [Ki80] C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
R. Oldenburg Verlag München Wien, 5.Auflage (1980)
- [Ki96] O. Kitikami, H. Takashima, and Y. Shimada
J. Magn. Mater. **164**, 43 (1996)
- [Kl66] K.L. Kliewer and R. Fuchs
Phys. Rev. **144**, 495 (1966)
- [Kö82] U. Köbler and Ch. Sauer
in: Magnetische und andere Eigenschaften von Oxiden und verwandten Verbindungen
edited by Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. **12c**
Springer-Verlag Berlin, Band 12 (1982)
- [Kr02] Heinz Krenn and Petra Granitzer
Magnetische Halbleiter – Spintronik
Physik in unserer Zeit, 33.Jahrgang Nr.5 (2002)
- [Ku83] R.L. Kurtz and V.E. Henrich
Surf. Sci. **129**, 345 (1983)
- [La80] Landolt-Börnstein
Magnetische und andere Eigenschaften von Oxiden und verwandten Verbindungen
New Series, Group III, Vol. **12b**
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- [La82] Landolt-Börnstein
Magnetische Eigenschaften von Metallen
New Series, Group III, Vol. **19a**
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1982)

- [La92] Landolt-Börnstein
**Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds
Based on Transition Elements**
New Series, Group III, Vol. 27
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1992)
- [Le87] Leybold AG
**Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und
Tabellen**
Kat-Nr. 19989, Auflage 09/87
- [Le02] U.Leist
Ph.D. Thesis, University of Oldenburg (2002)
- [Li03] G.Liu
Ph.D. Thesis, University of Halle (2003)
- [Lu89] J.-P. Lu, M. R. Albert, S. L. Bernasek, and D. J. Dwyer,
Surf. Sci. **215**, 348 (1989)
- [Lü95] H. Lüth
Surfaces and Interfaces of Solid Materials
Springer Verlag Berlin Heidelberg, 3. Auflage (1995)
- [Ma82] S. Matsuda, M. Nishijima, Y. Sakisata, and M. Onchi
Phys. Rev. B **25**, 863 (1982)
- [Ma86] A. Mauger and C. Godart,
Phys. Rep. **52**, 141-142 (1986)
- [Ma87] A. P. Malozemoff
Phys. Rev. B **35**, 3679 (1987)
- [Ma91] J.A.D. Matthew, W.A. Henle, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer
Phys. Rev. B **43**, 4897 (1991)
- [Ma02] R. de Masi, D. Reinicke, F. Müller, P. Steiner, and S. Hüfner,
Surf. Sci. **515**, 523 (2002)
- [Mi97a] J.J.M. Michiels, J.E. Inglesfield, C.J. Noble, V.M. Burke, and P.G.
Burke
Phys. Rev. Lett. **78**, 2851 (1997)

- [Mi97b] J.J.M. Michiels, J.E. Inglesfield, C.J. Noble, V.M. Burke, and P.G. Burke
J. Phys. Condens. Matter **9**, L543 (1997)
- [Mi04] U. Mick
persönliche Mitteilung
- [Mo85] S. Modesti, G. Paolucci, and E. Tosatti
Phys. Rev. Lett. **55**, 2995 (1985)
- [Mo87] S. Modesti, F. Della Valle, and G. Paolucci
Phys. Scr. **T19**, 419 (1987)
- [Mü00a] F. Müller, P. Steiner, Th. Straub, D. Reinicke, S. Palm, R. de Masi, and S. Hüfner
Surf. Sci **442**, 485 (2000)
- [Mü00b] F. Müller, R. de Masi, P. Steiner, D. Reinicke, M. Stadtfeld, and S. Hüfner,
Surf. Sci **459**, 161 (2000)
- [Na96] K. Nakamoto, Y. Kawato, Y. Suzuki, Y. Hamakawa, T. Kawabe, K. Fujimoto, M. Fujama, and Y. Sugita
IEEE Trans. Magn.**32**, 3374 (1996)
- [Ne87] F.P. Netzer and J.A.D. Matthew
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Metals
edited by K.A. Gschneider, Jr. and S. Hüfner
North-Holland, Amsterdam, (1987), Vol. 10, p.547ff.
- [No99] J. Nogues and I.K. Schuller
J. Magn. Mater. **192**, 203 (1999)
- [Og95] H. Ogasawara and A. Kontani
Tech. Rep. ISSP, Ser.A **3050**, 1 (1995)
- [Oh02] Y. Ohno and T. Urata
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **125**, 171 (2002)
- [Oh03] M. Oh, S.B. Lee, J. Seo, H.G. Min, and J.-S. Kim
Appl. Phys. Lett. **82**, 361 (2003)

- [Ol72] M.R. Oliver, J.O. Dimmock, A.L. McWorther, T.B. Reed, and T.B. Reed
Phys. Rev. B **5**, 1078 (1972)
- [Om99] Omicron
IB 500 User's Guide
Taurusstein, (1999) Version 0.2
- [Pa68] P.W. Palmberg, R.E. DeWarmes, and L.A. Vredevoe
Phys. Rev. Lett. **21**, 682 (1968)
- [Pi80] D.T. Pierce, J.R. Celotta, G.-C. Wang, W.N. Unertl, A. Galejs, C.E. Kuyatt, and S.R. Mielczarek
Rev. Sci. Instrum. **51**, 478 (1980)
- [Po94] S.J. Porter, J.A.D. Matthew and R.J. Legott
Phys. Rev. B **50**, 2638 (1994)
- [Qi98] Z. Qian, J.M. Sivertsen, and J.H. Judy,
J. Appl. Phys. **83**, 6825 (1998)
- [Ra77] V.T. Rajan and L.M. Falicov
Solid State Commun. **21**, 347 (1977)
- [Ra80] H. Raether
Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons
Springer Verlag Berlin (1980)
- [Ra81] T.S. Rahman, J.E. Black, and D.L. Mills
Phys. Rev. Lett. **46**, 1469 (1981)
- [Re01] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R. L. White
Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001)
- [Ro76] J.E. Rowe, M. Campana, S.B. Christman, and E. Bucher
Phys. Rev. Lett. **36**, 148 (1976)
- [Sc96] P. Schilbe, S. Siebentritt, R. Pues, and K.-H. Rieder
Surf. Sci. **360**, 157 (1996)
- [Se79] M.P. Seah, W.A. Dench
Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979)

- [Sh72] M.W. Shafer, J.B. Torrance, and T. Penny
J. Phys. Chem. Solids **33**, 2251 (1972)
- [So01] J. Solbrig
Ph.D. Thesis, University of Heidelberg (2001)
- [St02] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzki, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, and D.-J. Huang
Phys. Rev. Lett. **88**, 472011 (2002)
- [Su74] J. Sugar and N. Spector
J. Opt. Soc. Am. **64**, 1484 (1974)
- [Ta97] K. Takano, R. H. Kodama, A.E. Berkowitz, W. Cao,
and G. Thomas
Phys. Rev. Lett. **79**, 1130 (1997)
- [Wa68] P. Wachter
Kondens. Materie **8**, 80 (1968)
- [Wa72] P. Wachter
CRC Crit. Rev. Solid State Sci. **3**, 189 (1972)
University Press, Cambridge 1994
- [Wa79] P. Wachter
in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths
edited by K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring
North-Holland, Amsterdam, (1979), p.507ff.
- [Wi04] Mündliche Mitteilung von Prof. Dr. Wolf Widdra
DPG-Tagung Regensburg 2004
- [Wu93] K.W. Wulser and M.A. Langell
Phys. Rev. B **48**, 9006 (1993)
- [Wu92] M. Wutz, H. Adam, and W. Walcher
Theorie und Praxis der Vakuumtechnik
Vieweg Verlag, 5. Auflage (1992)
- [Yu01] G.H. Yu, C.L. Chai, F.W. Zhu, J.M. Xiao, and W.Y. Lai,
Appl. Phys. Lett. **78**, 1706 (2001)

A.4 Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. E. Kisker und Frau Prof. Dr. B. Fromme für die Ermöglichung dieser Arbeit. Ihr beständiges Interesse und ihre Anregungen haben einen bedeutenden Anteil zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Prof. Dr. K. Schierbaum.

Ein besonders herzlicher Dank gilt Frau Prof. Dr. B. Fromme für Ihre ständige Hilfsbereitschaft und für unsere vielen interessanten Diskussionen während meiner Arbeit am Institut. Deine konstruktiven Kritiken und Ratschläge haben mir sehr geholfen. Vielen Dank Bärbel.

Meiner Familie, besonders meiner Frau Inge und meiner Tochter Laura, danke ich für die tolle Unterstützung, speziell in der letzten und intensivsten Phase vor meiner Prüfung. Meinen Eltern danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und Unterstützungen aller Art während meines gesamten Studiums und meiner Doktorandenzeit.

Des weiteren möchte ich allen wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts, besonders Helmut, Cersten, Nils, Rainer, Uwe und Wongoo, für die angenehme tägliche Zusammenarbeit – auch auf Tagungen und Messreisen - und die mir entgegengebrachte freundliche Unterstützung danken.

Ich danke den Technikern S. Manderla, C. Möhrle, U. Rosowski und W. Gjungjek-Schützek für die Konstruktion und Fertigung neuer Apparaturteile, die Unterstützung bei Elektronikproblemen sowie für die Hilfe bei den Instandhaltungs- und Umbauarbeiten an beiden Vakuumapparaturen.