

**Winkelaufgelöste
Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen
Übergangsmetalloxidfilmen:**

**Über das Streuverhalten
niederenergetischer Elektronen bei der Anregung
spinverbotener und spinerlaubter Kristallfeldübergänge in
NiO(001) und MnO(001)**

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Elektrotechnik -
der Universität des Saarlandes**

von

Frank Müller

Saarbrücken

2001

Tag des Kolloquiums: 27.06.2001
Dekan: Prof. Dr. J. Petersson
Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. mult. S. Hüfner
Prof. Dr. T. Salditt

Berichte aus der Physik

Frank Müller

**Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an
epitaktischen Übergangsmetalloxidfilmen:
Über das Streuverhalten niederenergetischer Elektronen bei
der Anregung spinverbotener und spinerlaubter
Kristallfeldübergänge in NiO (001) und MnO (001)**

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Müller, Frank:

Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen Übergangsmetalloxidfilmen: Über das Streuverhalten niederenergetischer Elektronen bei der Anregung spinverbotener und spinerlaubter Kristallfeldübergänge in NiO (001) und MnO (001) / Frank Müller.

Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Physik)

Zugl.: Saarbrücken, Univ., Diss., 2001

ISBN3-8322-0435-0

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0435-0

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Abkürzungen und Symbole

AREELS	Angular Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy
BIS	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
CSPEELS	Complete Spin Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FSM	Fermi Surface Mapping
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MEED	Medium Energy Electron Diffraction
PES	PhotoElectronSpectroscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPD	X-Ray Photoelectron Diffraction
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRR	X-Ray Reflectometry
CF	Crystal Field (Kristallfeld)
L	Langmuir ($1L=10^{-6}$ Torr·sec)
ML	MonoLayer (Monolage)
TM	Transition Metal (Übergangsmetall)
UHV	UltraHochVakuum
↑	Spin-Up-Elektron
↓	Spin-Down-Elektron
α	Streuwinkel zwischen einfallendem und gestreutem Elektronenstrahl (EELS)
φ	Azimutalwinkel
ϕ	Austrittsarbeit
ϑ	Polarwinkel zwischen Probennormale und Eintrittsachse des Analysators
θ_0	Winkel zwischen Elektronenkanone und Analysator
λ	inelastische mittlere freie Weglänge
q^{\parallel}	Impulsübertrag parallel zur Oberfläche
σ	Wirkungsquerschnitt
Γ	irreduzible Darstellung (hier: $A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_1, A_2, B_1, B_2, E$)
Ψ	Wellenfunktion
Ω	Raumwinkel
2S+1	Spinmultiplizität
3d ⁿ	Besetzung der 3d-Schale
a	Gitterkonstante
b	Gitterkonstante im reziproken Raum
A, B, C	Racah-Parameter

C_{4v}	Punktsymmetriegruppe (z.B. einer quadratischen Pyramide)
Dq	Kristallfeldparameter
ΔE	Energieverlust (EELS)
ΔE_{3s}	Aufspaltung der 3s-Linie in der Photoemission
E_0	Primärenergie (EELS)
E_b	Bindungsenergie
E_F	Fermi-Energie
E_{kin}	Kinetische Energie
$f(\Theta)$	direkte Streuamplitude
$g(\Theta)$	Austauschamplitude
$\hbar\omega$	Photonenenergie
k_0	Wellenvektor der Primärelektronen (EELS)
k_S	Wellenvektor der gestreuten Elektronen (EELS)
L^{-1}	Ligandenloch
O_h	kubische Punktsymmetriegruppe (eines Oktaeders)
p	Sauerstoffpartialdruck
S, S_z	Spinquantenzahlen
t	Zeit
T	Temperatur
Y_{lm}	Kugelflächenfunktion

Inhalt

1 Einleitung	3
2 Experimentelle Grundlagen	9
2.1 Das Spektrometer	9
2.2 Die spektroskopischen Methoden	15
2.2.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA, UPS).....	16
2.2.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (XPD, FSM, ARUPS).....	19
2.2.3 Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)	22
2.2.4 Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (LEED, MEED, AREELS)	
.....	25
3 Präparation und Charakterisierung der Oxidschichten	33
3.1 NiO/Ni(001)	37
3.1.1 Oxidation bei geringem Partialdruck	39
3.1.2 NiO/Ni(001): Epitaktisches Wachstum im Überblick	46
3.2 NiO/Ag(001)	49
3.2.1 Schichtwachstum bei Raumtemperatur.....	50
3.2.2 NiO/Ag(001): Oberflächenstruktur im LEED.....	53
3.2.3 NiO/Ag(001): Vertikale Schichtstruktur im XPD	57
3.2.4 Ni-2p Photoemission bei variabler Schichtdicke	60
3.3 MnO/Ag(001)	64
3.3.1 MnO/Ag(001): Wachstum bei geringem Partialdruck	65
3.3.2 MnO/Ag(001): Variation der Schichtdicke	73
3.4 NiO/Ni(001), NiO/Ag(001) und MnO/Ag(001) im Überblick	82
4 Theoretische Grundlagen der Kristallfeldübergänge	87
4.1 Grundlagen der Kristallfeldtheorie	87
4.2 Kristallfeldübergänge in der optischen Spektroskopie	91
4.3 Kristallfeldübergänge in der Elektronenenergieverlustspektroskopie	92
4.3.1 Direkte Streuung.....	94
4.3.2 Spinauswahlregeln bei Austauschprozessen	98
4.4 Kristallfeldübergänge in der spinpolarisierten EELSpektroskopie	100
4.5 Theoretische Beschreibung der Austauschstreuung	104

4.6 Kristallfeldzustände der Oberfläche	110
5 Experimentelle Ergebnisse (I): Kristallfeldübergänge in der EEL-Spektroskopie	117
5.1 NiO	118
5.1.1 Charakterisierung der Verluststrukturen.....	120
5.1.2 Einfluß der Streugeometrie: LEED-nahe Streuung.....	121
5.1.3 Einfluß der Streugeometrie: Reziprozität und Zeitumkehr	123
5.1.4 Oberflächenzustände des NiO	125
5.2 MnO	132
5.2.1 Charakterisierung der Verluststrukturen.....	132
5.2.2 Streugeometrie und Kristallsymmetrie	136
5.2.3 Oberflächenzustände des MnO.....	138
6 Experimentelle Ergebnisse (II): Kristallfeldübergänge in der AREEL-Spektroskopie	143
6.1 Transmission bei variabler Streugeometrie.....	144
6.2 Untergrundintensitäten bei inelastischer Streuung.....	146
6.3 AREELS-Untersuchungen der CF-Übergänge des NiO	148
6.3.1 Direkte Streuung und Austauschstreuung bei Volumenübergängen.....	151
6.3.2 Verlustintensitäten im quantitativen Vergleich.....	159
6.3.3 Oberflächenzustände, Einfluß der Symmetrie des Endzustandes	166
6.4 AREELS-Untersuchungen der CF-Übergänge des MnO.....	168
6.5 Reziprozität der inelastischen Streuamplituden: MnO und NiO im Vergleich	175
7 Zusammenfassung und Ausblick	181
8 ANHANG	187
9 INDEX	206