

**Untersuchung der elektronischen Struktur der
Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100)
mittels Schwellenenergie – , Energieverlust – und
Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie**

Andreas Scheipers

2003

Experimentelle Physik

Untersuchung der elektronischen Struktur der Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) mittels Schwellenenergie - , Energieverlust - und Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
der Mathematischen - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms - Universität Münster

vorgelegt von

Andreas Scheipers
aus Senden

- 2003 -

Dekan:	Prof. Dr. H. Zacharias
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. Merz
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. M. Donath
Tag der mündlichen Prüfung:	07.10.2003
Tag der Promotion:	07.10.2003

Für meine Familie

Every revolutionary idea in Science, Politics, Art or Whatever evokes three stages of reaction. They may be summed up by the three phrases:

1. "It is impossible, do not waste my time"
2. "It is possible, but it is not worth doing"
3. "I said it was a good idea all along"

CLARK'S LAW OF REVOLUTIONARY IDEAS

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	1
Kapitel 2 Die elektronische Struktur der Übergangsmetalloxide NiO und CoO	6
Kapitel 3 Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Messverfahren	14
3.1 Energieverlustspektroskopie an Innerschalenniveaus (CEELS)	16
3.2 Schwellenenergiespektroskopie (APS).....	18
3.3 Soft X - Ray Appearance Potential Spectroscopy	21
3.4 Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie	22
3.4.1 Messprinzip.....	22
3.4.2 Quantitative Betrachtung.....	25
Kapitel 4 Experimenteller Aufbau und Probenpräparation	28
4.1 Apparatives	28
4.2 Vakuumanlage	34
4.3 Messanordnung.....	35
4.3.1 Elektronenquelle.....	38
4.3.2 SXAPS - Detektor.....	39
4.3.3 Elektronenanalysator.....	41
4.4 Elektronik.....	42
4.4.1 Signalentstehung und Signalerfassung.....	42
4.4.2 Rechnergesteuerte Messwerterfassung.....	44
4.5 Probenpräparation.....	45

Kapitel 5 Energiekalibrierung.....	47
5.1 Bestimmung der Nachweisenergie des Spektrometers.....	47
5.2 Bestimmung der Primärenergie	51
Kapitel 6 Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten.....	55
Kapitel 7 CEELS an NiO(100) und CoO(100)	62
7.1 CEELS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100).....	62
7.2 CEELS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO (100)	72
7.3 CEELS an der Nickel 2p - Anregungsschwelle von NiO(100)	78
7.4 CEELS an der Kobalt 2p - Anregungsschwelle von CoO (100)	80
Kapitel 8 SXAPS an NiO(100) und CoO(100).....	82
8.1 SXAPS an der Nickel 2p - Anregungsschwelle von NiO(100)	82
8.2 SXAPS an der Kobalt 2p - Anregungsschwelle von CoO(100)	85
8.3 SXAPS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100).....	87
8.4 SXAPS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO(100)	96
Kapitel 9 Zusammenfassung und Ausblick	103
Literaturverzeichnis	105
Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2.0a: Darstellung der räumlichen Anordnung der 3d - Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld /Mor96/</i>	7
<i>Abbildung 2.0b: Energetische Aufspaltung der 3d - Orbitale in unterschiedlichen Kristallfeldsymmetrien /Mor96/ (tetraedrisch, oktaedrisch und quadratisch - planar)</i>	8
<i>Abbildung 2.0c: Molekülorbitaldiagramm für die oktaedrische Kristallfeldsymmetrieanordnung /Mor96/</i>	9
<i>Abbildung 3.1a: Schematische Darstellung eines Energieverlustprozesses und eines möglichen APS - Prozesses an der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle von NiO</i>	16
<i>Abbildung 3.4.1a - d: Experimentelle Anordnung der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie und schematische Darstellung des Funktionsprinzips /Tom89/</i>	23
<i>Abbildung 4.1a: Mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie /Ertl85/Jabl02/</i>	29
<i>Abbildung 4.1b: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Co2p – Anregungsschwelle an in situ gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Probenpotentialen</i>	31
<i>Abbildung 4.1c: Verdeutlichung der Aufladungseffekte bei SXAPS - Messungen im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen CoO(100) Oberflächen</i>	32
<i>Abbildung 4.3a: Querschnitt der schematischen Messanordnung in der oberen Messebene des Rezipienten</i>	37
<i>Abbildung 4.3.2a: Schematische Darstellung des SXAPS - Detektors mit der elektrischen Beschaltung aus /Hin87/</i>	39
<i>Abbildung 4.4.1a: Schematische Darstellung des elektronischen Schaltungsaufbaus in der oberen Messebene</i>	43
<i>Abbildung 4.5a: Aufnahme des Probenhalters (zwischen dem CMA und dem SXAPS - Detektor mit einer schmalen Silberprobe und zwei metallischen Nickelproben</i>	46

<i>Abbildung 4.5b: UHV - taugliche Spaltzange zur Herstellung von Spaltflächen einkristalliner (100) – Übergangsmetalloxidproben.....</i>	46
<i>Abbildung 5.1a: Bestimmung der Spektrometerkonstanten C_{sp} des CMA's mit Hilfe der Sauerstoff 1s - Verluststruktur (Peak A) an NiO(100) Oberflächen</i>	49
<i>Abbildung 5.1b: Ag – Augerelektronenübersichtsspektrum und hochaufgelöstes Ag - $M_{4,5}NN$ Augerelektronenspektrum zur Bestimmung der relativen Energieauflösung des CMA's mit Hilfe des Peakhöhenverhältnisses B/A</i>	50
<i>Abbildung 5.2a: Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Silberoberfläche</i>	52
<i>Abbildung 5.2b: Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Silberoberfläche im Vergleich mit der Aluminium $L_{2,3}$ – Brems-strahlungsabsorptionskantenisochromate an einer sauberen Nickeloberfläche.....</i>	53
<i>Abbildung 6.0a: Massenabsorptionskoeffizient von Kohlenstoff und einer kohlenstoff-haltigen Polycarbonatfolie in Abhängigkeit von der Photonenenergie.....</i>	57
<i>Abbildung 6.0b: Eigenschaften des Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenpektrometers, der grüne Pfeil markiert die verwendete Foliendicke 2,2 μm</i>	58
<i>Abbildung 6.0c: Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberfläche im direkten Vergleich mit einer Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberflächen sowie an einer einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche</i>	59
<i>Abbildung 6.0d: Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,8 eV an einer in situ gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche</i>	61
<i>Abbildung 7.1a: Differenziell aufgenommene CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien E_N</i>	63

<i>Abbildung 7.1b: Vergleich der CEELS - Ergebnisse an der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen NiO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien mit dem absorbierten Probenstrom in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie.....</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 7.1c: Gegenüberstellung der CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen NiO(100) Oberflächen bei gleichen Nachweisenergien aber mit unterschiedlichen Winkeleinstellungen zwischen Probe und Primärelektronenstrahl</i>	<i>68</i>
<i>Abbildung 7.1d: Energieverlustspektrum im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche in differenzierter (rote Kurve) und integrierter Darstellungsform (schwarze Kurve)</i>	<i>70</i>
<i>Abbildung 7.2a: CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen CoO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien im direkten Vergleich zu den Messergebnissen an den NiO(100) Oberflächen.....</i>	<i>73</i>
<i>Abbildung 7.2b: CEELS - Ergebnisse in Abhängigkeit von der Verlustenergie im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei zwei unterschiedlichen Nachweisenergien im direkten Vergleich zu Messergebnissen an den NiO(100) Oberflächen.....</i>	<i>74</i>
<i>Abbildung 7.2c: Vergleich der integrierten CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) und NiO(100) Oberflächen.....</i>	<i>75</i>
<i>Abbildung 7.3a: CEELS - Spektrum im Energiebereich der Nickel 2p – Anregungsschwelle an einer NiO(100) Probe im direkten Vergleich mit dem CEELS - Spektrum von CoO(100) bei einer Nachweisenergien von 70 eV.....</i>	<i>79</i>
<i>Abbildung 7.4a: CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Kobalt 2p – Anregungsschwelle an einer CoO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien</i>	<i>81</i>
<i>Abbildung 8.1a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Nickel 2p – Anregungsschwelle an NiO(100) Spaltflächen bei der Verwendung unterschiedlicher Absorberfolien zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses</i>	<i>83</i>

<i>Abbildung 8.1b: SXAPS - Messung im Energiebereich der Nickel 2p – Anregungsschwelle an einer reinen Nickeloberfläche im Vergleich mit der SXAPS - Messung an einer NiO(100) Spaltfläche.....</i>	84
<i>Abbildung 8.2a: SXAPS - Messung im Energiebereich der Kobalt 2p – Anregungsschwelle an einer CoO(100) Spaltfläche im direkten Vergleich mit der SXAPS - Messung an der Nickel 2p – Anregungsschwelle an einer NiO(100) Spaltfläche</i>	86
<i>Abbildung 8.3a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche. Modifikation der Probenoberfläche nach kontinuierlichen Primärelektronenbeschuss</i>	88
<i>Abbildung 8.3b: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer NiO(100) Spaltfläche. Direkter Vergleich der SXAPS - Ergebnisse bei der Verwendung der Aluminium - Absorberfolie und der Kohlenstoff - Absorberfolie</i>	90
<i>Abbildung 8.3c: Direkter Vergleich zwischen differenziertem und integriertem CEELS - Spektrum und dem SXAPS - Spektrum im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche.....</i>	91
<i>Abbildung 8.3d: Schematische Darstellung der möglichen Anregungskanäle für die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren bezogen auf einer gemeinsamen Energieskala</i>	95
<i>Abbildung 8.4a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche. Modifikation der Probenoberfläche durch kontinuierlichen Primärelektronenbeschuss</i>	97
<i>Abbildung 8.4b: Direkter Vergleich zwischen den integrierten CEELS - Ergebnissen, den SXAPS - Messungen an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle und den Bremsstrahlungsisochromaten an im UHV gespaltenen NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen.....</i>	100

Kapitel 1

Einleitung

Die 3d – Übergangsmetalloxide zeichnen sich durch eine einzigartige Bandbreite von verschiedenartigen elektronischen und magnetischen Eigenschaften aufgrund der effektiven Coulombwechselwirkung U_{dd} der 3d - Elektronen aus /Mot74/ /Wil85/Saw88/Cox92/. Das Valenz - und Leitungsband der 3d – Übergangsmetalloxide wird im wesentlichen aus den atomaren 4s-4p - und 3d - Zuständen des Metallions aufgebaut. Hierbei ist das breite 4s-4p - Band vergleichbar mit dem der einfachen Metalle, während die 3d - Zustände, ähnlich wie die 4f - Zustände¹ der Seltenen Erden /Hin87/ und deren Oxidverbindungen /Hin89/Tom89/Gor91/ stark lokalisiert sind. Die Existenz stark lokalisierter Zustände nahe der Fermienergie liefert eine Reihe interessanter physikalischer Phänomene, die unter anderem die Möglichkeit bieten, Korrelationseffekte zwischen den 3d - Elektronen aufgrund der Coulombwechselwirkung U_{dd} sowohl theoretisch als auch experimentell zu untersuchen.

Bis heute lassen sich selbst mit komplizierten Hartree - Fock Ansätzen nur unter bestimmten Annahmen einige dieser Eigenschaften teilweise erklären /Bran77/. Vielmehr werden für die unterschiedlichen experimentellen Spektroskopieverfahren jeweils spezielle Näherungen verwendet, da bisher keine allgemeine und einheitliche Basistheorie gefunden wurde.

NiO hat längere Zeit eine Rolle als Modellsubstanz der 3d – Übergangsmetalloxide gespielt, an der grundlegende Probleme der theoretischen Beschreibung und der Interpretation von Elektronenspektroskopien geklärt werden sollten. Auch heute noch stellt NiO aufgrund der technologischen Entwicklung und der neuen Einsatzgebiete z. B. als Elektrodenmaterial für Hochleistungsbrennstoffzellen und Superkondensatoren oder auch als antiferromagnetische Komponente für magnetische Schichtsysteme sowohl für Theoretiker als auch für Experimentatoren eine wissenschaftliche Herausforderung dar.

Das Ziel der vorliegenden experimentellen Arbeit ist es, einen Beitrag für ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur der 3d - Übergangsmetalloxide NiO und CoO zu leisten.

¹ Die Energielage der 4f - Zustände wird durch die Leitungsbandelektronen aufgrund der vernachlässigbaren Hybridisierung der 4f - Wellenfunktion mit der Wellenfunktion der Leitungsbandelektronen nicht beeinflusst.

Sowohl NiO als auch CoO können als Prototypen für die „späten“ Übergangsmetall - Monoxide angesehen werden. Frühere elektronenspektroskopische Messungen an NiO und CoO wurden an oxidierten Ni – bzw. Co – Proben mit einer dünnen polykristallinen NiO - bzw. CoO Schicht auf metallischen Substraten durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten NiO – und CoO – Einkristalle im UHV gespalten werden und an diesen NiO(100) - und CoO(100) – Spaltflächen elektronenspektroskopische Messungen durchgeführt werden. Die Aufladung der Probenoberfläche (Probenmaterial ist ein Isolator) durch die einlaufenden und auslaufenden Elektronenstrahlen sollte bei den Messungen möglichst vermieden werden; eine Aufladung der Probenoberfläche kann nämlich zu einer unerwünschten Verschiebung und Verzerrung der Spektren führen.

Die Untersuchung der unbesetzten Zustände oberhalb der Fermienergie der Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) mit Hilfe der Schwellenenergiespektroskopie, ein aus experimenteller Sicht relativ einfaches oberflächenspektroskopisches Messverfahren, und der Energieverlustspektroskopie an Innerschalenniveaus in Reflexionsgeometrie sowie der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie an der Kohlenstoff K - Absorptionskante bei einer Photonenenergie von 283,8 eV bilden die wesentlichen Bestandteile dieser Arbeit. Des weiteren sollen insbesondere die Möglichkeiten und Grenzen der Schwellenenergiespektroskopie zur Bestimmung der elektronischen Struktur und zur Bestimmung der Coulombwechselwirkung U_{dd} korrelierter Elektronensysteme² festgestellt werden. Die Komplexität der Beschreibung des Gesamtelektronensystems hängt wesentlich von der Stärke der effektiven Coulombwechselwirkung U_{dd} ab. Eine „starke“ Coulombwechselwirkung U_{dd} führt dazu, dass sich die 3d - Elektronen der offenen inneren Schalen³ nicht mehr als effektive Einteilchenzustände ansehen lassen. Die Schwierigkeit liegt in der Berücksichtigung der Wechselwirkung der entarteten Zustände der offenen inneren Schalen mit den Bandzuständen (Hybridisierungsmatrixelemente). Ist U_{dd} klein, kann zur Beschreibung der Elektronenzustände das Bändermodell⁴ verwendet werden. Bei stark korrelierten Zuständen (großes U_{dd}) eignet sich am besten die lokale atomare Darstellung⁵ zur Beschreibung des Gesamtelektronensystems. Die Frage nach der Stärke der Coulombwechselwirkung U_{dd} , verglichen mit anderen Matrixelementen des Gesamthamiltonoperators ist daher von zentraler Bedeutung. Die Hüpfmatrixelemente, um nur ein Beispiel für weitere Matrixelemente des Gesamthamiltonoperators zu nennen, berücksichtigen die möglichen Überlappungen der Wellenfunktionen von inneren Schalen benachbarter Atome und ermöglichen damit den Elektronen auch Übergänge zwischen benachbarten Atomen.

² mit nicht abgeschlossenen inneren Schalen

³ in erster Näherung haben die nicht abgeschlossenen inneren Schalen noch atomaren Charakter

⁴ Bandstrukturrechnungen für die Elemente der 4d - Serie

⁵ Coulombwechselwirkung U der 4f - Systeme und der 5f - Systeme des Periodensystems

Die Komplexität des physikalischen Anregungsprozesses in der Schwellenenergiespektroskopie beruht darauf, dass der angeregte Zwischenzustand sich vom Grundzustand durch die Existenz eines Rumpfloches und **zweier** zusätzlicher Elektronen unterscheidet. Leider fehlen bisher theoretische Grundlagenberechnungen, die die Auswirkungen einer korrelierten Zwei – Teilchen - Anregung auf einen dem Anregungsprozess folgenden Zerfallsprozess berücksichtigen. Die Interpretation der Schwellenenergiespektren⁶ für die Übergangsmetalloxide unter der Annahme korrelierter 3d - Elektronen ist entsprechend schwierig.

Die Interpretation der Schwellenenergiespektren in einem einfachen Modell als Selbstfaltung der Zustandsdichte unbesetzter Zustände ist im wesentlichen auf die metallischen 3d - Metalle /Park72/Schul86/ beschränkt. Jedoch schon bei der elektronenspektroskopischen Untersuchung der Seltenen Erden /Kan73/Szcz74/Hin87/ und deren Verbindungen /Scheip88/Hin89/Tom89/ sowie des 3d – Übergangsmetalloxides NiO(100) /Scheip93/ konnte das verwendete Interpretationsmodell jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Für die Seltenen Erden und deren Verbindungen konnten die elektronischen Anregungen im Rahmen des Gunnarsson - Schönhammer /Gun83/Schön83/ Modells, das auf das Andersonmodell /And61/ /And78/ zurückgeht, hinreichend beschrieben werden.

Ein entscheidender Parameter für die Beschreibung der elektronischen Struktur der Übergangsmetalloxide ist die Coulombwechselwirkung U_{dd} der 3d - Elektronen. Prinzipiell lässt sich dieser theoretische Parameterwert U_{dd} mit Hilfe der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (BIS), wie sie in der unteren Messebene angeordnet ist, und der Photoemissionsspektroskopie (XPS) an der 2p - Anregungsschwelle quantitativ bestimmen /Saw84/Gor94/. Die experimentellen Ergebnisse von Sawatzky et al. stimmen mit den theoretischen Resultaten von Fujimori et al. /Fuji84/ hinsichtlich der Größe der Korrelationsenergie U_{dd} für NiO(100)⁷ weitestgehend überein. /Hüf94/

Das klassische Mott – Hubbard - Modell /Mott49/Hubb64/ basiert auf einer Energieaufspaltung der 3d - Zustände aufgrund der Korrelationsenergie U_{dd} , so dass das Bandgap der Übergangsmetalloxide nach dem Mott – Hubbard - Modell durch die energetische Aufspaltung der 3d - Zustände bestimmt wird. Jedoch kann durch die Arbeiten von Fujimori et al., Sawatzky et al., Laan et al. /Laan81/ und Zaanen et al. /Zaan86/ für viele Übergangsmetallverbindungen gezeigt werden, dass im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells die Energiepositionen der Valenz - und Leitungsbänder als auch der lokalisierten 3d - Zustände deutlich präziser bestimmt werden können. Das Bandgap der beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) wird daher verstärkt als Charge – Transfer - Gap interpretiert.

⁶ Gilt für SXAPS, DAPS, TCAPS, AEAPS

⁷ Werte zwischen 6,5 - 9,5 eV

Aber auch im Konfigurations - Interaktionsmodell können wesentliche Fragen hinsichtlich der Spektreninterpretation der verschiedenen Spektroskopieverfahren nicht eindeutig geklärt werden. Durch den Vergleich der Schwellenenergiespektren mit verwandten Spektroskopieverfahren wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und der Energieverlustspektroskopie in Transmission können modellmäßige Aufschlüsse über die Schwellenenergieprozesse und die damit verbundenen elektronischen Übergängen gewonnen werden. Unter Berücksichtigung lokalisierter 3d - Zustände und der damit verbundenen Korrelation zwischen den 3d - Elektronen kann aus den zusätzlichen Strukturen in den Schwellenenergiespektren durch Vergleich mit den CEELS - Messkurven ebenfalls die Stärke der Korrelationsenergie U_{dd} ermittelt werden. Somit bietet diese Arbeit einen alternativen Ansatz zur Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} . Gleichzeitig wird untersucht, inwieweit die Kombination und der Vergleich von Energieverlustspektroskopie und Schwellenenergiespektroskopie geeignet ist, einen Beitrag zur Klärung offener Fragen im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells für die Übergangsmetalloxide zu leisten.

Die vorliegende Arbeit ist in mehrere Kapitel aufgeteilt und folgendermaßen gegliedert:

In [Kapitel 2](#) wird ein kurzer Überblick über die theoretischen Modelle, die für die Beschreibung und Interpretation der elektronischen Struktur der Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) verwendet werden, gegeben. In [Kapitel 3](#) werden die physikalischen Grundlagen der verschiedenen Messverfahren vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit als spektroskopische und analytische Untersuchungsmethoden angewendet werden. Neben der Energieverlustspektroskopie in Reflexionsgeometrie wird die Soft X - ray Appearance Potential Spektroskopie (SXAPS) als oberflächensensitives Messverfahren beschrieben. Ausführlich wird die Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie als einfache experimentelle Weiterentwicklung der Schwellenenergiespektroskopie erläutert. Im Gegensatz zu den beiden ersten Messverfahren wird der angeregte Endzustand in der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie nur durch ein zusätzliches Elektron oberhalb des Ferminiveaus erzeugt, ein zusätzliches Rumpfloch ist nicht vorhanden. Der experimentelle Messapparatenaufbau und die technischen Details der apparativen Komponenten⁸, die für die Messungen notwendig sind, werden in [Kapitel 4](#) beschrieben. Auf die elektronische Messtechnik und die Apparatursteuerung wird ebenfalls eingegangen. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die verschiedenen Proben, die Probenpräparationsverfahren sowie die Aufladungseffekte durch den Primärelektronenbeschuss der Probenoberfläche beschrieben. In [Kapitel 5](#) werden verschiedene experimentelle Wege und Möglichkeiten zur Kalibrierung der Energieachsen⁹ erörtert.

⁸ Elektronenquelle, Elektronenanalysator, Röntgendetektor, Probentransfer, Spaltzange

⁹ der Primärenergie und der Nachweisenergie

In den folgenden drei Kapiteln werden die Messungen an im UHV gespaltenen NiO(100) - und CoO(100) Oberflächen vorgestellt und diskutiert.

Es werden die Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an der Kohlenstoff K - Absorptionskante und an der Aluminium $L_{2,3}$ - Absorptionskante im [Kapitel 6](#) vorgestellt. Die Messergebnisse werden sowohl untereinander als auch mit den Messergebnissen der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (BIS) in Reflexionsgeometrie verglichen. Die CEELS - Messungen im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an gespaltenen NiO(100) - und CoO(100) Probenoberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien sind in [Kapitel 7](#) dargestellt. Die CEELS - Spektren in der differenzierten und integrierten Darstellungsform werden mit den Messergebnissen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) verglichen. Die Interpretation der gemessenen CEELS - Hauptstrukturen erfolgt im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells. Zusätzlich sind in diesem Kapitel sowohl die CEELS - Messungen im Energiebereich der Ni 2p - Anregungsschwelle an einer NiO(100) Probenoberfläche als auch die CEELS - Messungen im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an einer CoO(100) Probenoberfläche dargestellt. Aufgrund der experimentellen Energieauflösung werden nur die CEELS - Hauptstrukturen elektronischen Übergängen zugeordnet.

In [Kapitel 8](#) werden die Ergebnisse der SXAPS - Messungen im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an NiO(100) - und CoO(100) Spaltflächen dargestellt. Durch den Vergleich mit den CEELS - Messergebnissen und mit den Messergebnissen der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie werden Strukturen in den SXAPS - Spektren identifiziert und elektronischen Übergängen zugeordnet. Die Korrelationsenergie U_{dd} für die beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) werden ermittelt und mit den bisherigen theoretischen und experimentell ermittelten Werten verglichen. Zusätzlich werden in diesem Kapitel noch die SXAPS - Messungen im Energiebereich der Ni2p - Anregungsschwelle an einer NiO(100) Probenoberfläche und die SXAPS - Messungen im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an einer CoO(100) Probenoberfläche wiederum bei unterschiedlichen Nachweisenergien dargestellt und diskutiert. Eine abschließende Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnisse der vorliegenden Arbeit und ein Ausblick auf neue interessante Möglichkeiten der Anwendung der verwendeten Spektroskopieverfahren wird in [Kapitel 9](#) gegeben.

Kapitel 2

Die elektronische Struktur der Übergangsmetalloxide NiO und CoO

Die beiden antiferromagnetischen¹⁰ Monoxide NiO(100) (Néeltemperatur $T_N = 525$ K) und CoO(100) ($T_N = 291$ K) der 3d - Übergangsmetalle kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten NaCl - Struktur /Kitt89/. Eine ausführliche Darstellung der kristallographischen Parameter der beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) ist in „*Structural Inorganic Chemistry*“ /Well84/ zu finden. Das zentrale Metallion wird entlang der Symmetrieachsen in gleichen Abständen von den Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben (O_h - Symmetrie). Die 3d - Zustände des zentralen Metallions sind nur teilweise besetzt und können als eine nicht abgeschlossene innere Elektronenschale des Metallions angesehen werden. Die Sauerstoff 2p - Zustände sind vollständig besetzt. Sowohl unterhalb als auch oberhalb der Néeltemperatur sind beide Übergangsmetalloxide elektrische Isolatoren mit einem optischen Bandgap von ca. 3,2 eV - 4,0 eV für NiO(100) /Pow70/Saw84/Gor94/. Für CoO(100) beträgt die Größe des Bandgaps ca. 2,0 eV /Hen92/Gor94/. Das ursprünglich vorgeschlagene einfache Modell des Mott - Isolators kann damit für beide Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) nicht aufrecht gehalten werden, da die Korrelationsenergie U_{dd} mit Werten um bis zu 10 eV, deutlich größer als das beobachtete optische Bandgap ist.

Trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen existiert bis heute jedoch kein einheitliches und geschlossenes Modell zur Interpretation der elektronischen Struktur und den damit verbundenen elektrischen und magnetischen Eigenschaften aller Übergangsmetalloxide /Cox92/Hüf94/.

In diesem Kapitel soll daher zunächst ein kurzer Überblick über die verschiedenen theoretischen Modelle gegeben werden, die für die Beschreibung und Interpretation der elektronischen Struktur von Festkörpern, insbesondere der Spektren der Übergangsmetalloxide, verwendet werden. Detailliertere Darstellungen sind in den Abhandlungen von Cox, Groot und Sawatzky et al. sowie von Hüfner eingehend beschrieben /Cox92/Gro94/Saw88/Hüf94/.

¹⁰ Unterhalb der Néeltemperatur antiferromagnetisch; oberhalb der Néeltemperatur paramagnetisch

Besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf die Kristallfeldtheorie bzw. Ligandenfeldtheorie, die auf einen reinen ionischen Modellansatz zurückgeht, und auf das Konfigurations - Interaktionsmodell (Configuration - Interaction), das zur Gruppe der Cluster - Modelle gehört, gelegt. Des Weiteren wird noch kurz auf die Molekülorbitaltheorie (Linear Combination of Atomie Orbital; LCAO), die aus der Ligandenfeldtheorie hervorgegangen ist, eingegangen. Die drei verschiedenen theoretischen Modelle kommen zum gleichen Schluss bezüglich der Aufspaltung der Energieniveaus und der Verteilung der 3d - Elektronen im zentralen Metallion.

Für die Aufspaltung der energetischen Zustände der 3d - Orbitale ist die Kristallsymmetrie von entscheidender Bedeutung. In der einfachsten Näherung wird von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung des zentralen 3d - Metallions und den negativen Ladungen der Elektronenpaare der Sauerstoffliganden ausgegangen. In einem isolierten 3d - Übergangsmetallion sind alle fünf d - Orbitale entartet, d.h. sie haben die gleiche Energie. Durch den starken Einfluss des elektrischen Kristallfeldes von den umgebenden Liganden sind die 3d - Orbitale jedoch nicht mehr alle energetisch gleich.

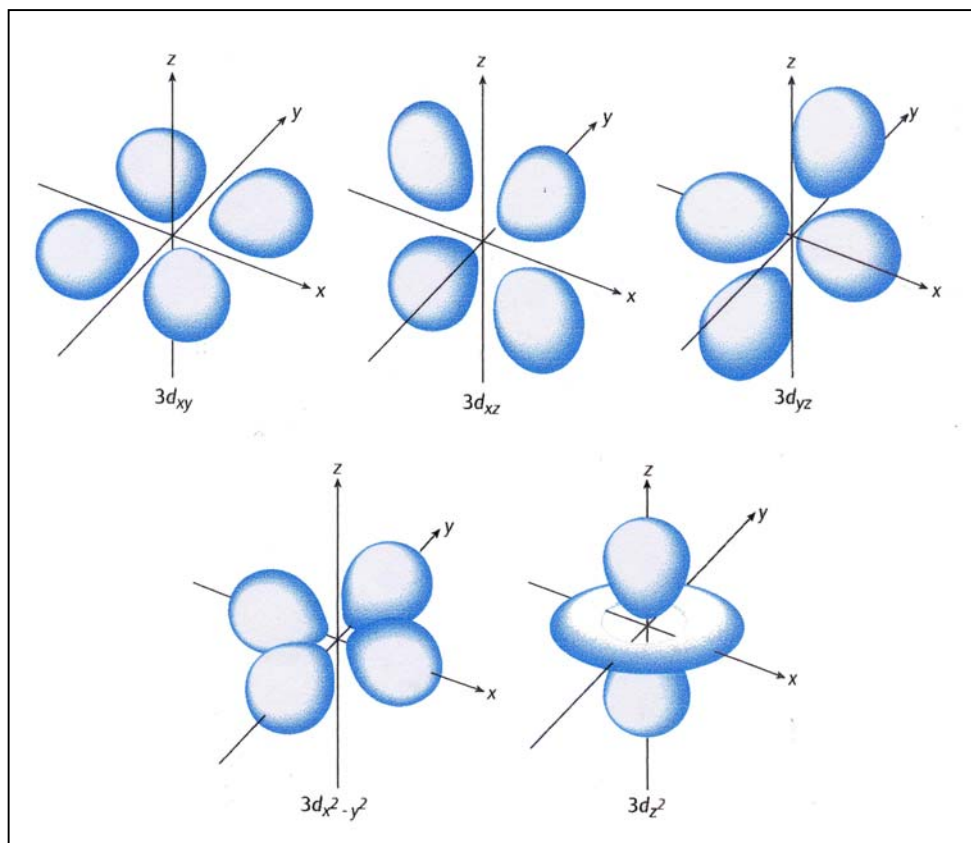


Abbildung 2.0a: Darstellung der räumlichen Anordnung der 3d - Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld /Mor96/

In Abbildung 2.0a wird die Ausrichtung der 3d - Orbitale relativ zur Anordnung der Sauerstoffliganden in einem oktaedrischen Kristallfeld dargestellt. Die Orbitale d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$ weisen mit den Bereichen höchster Elektronendichte in Richtung auf die Liganden, während es bei den Orbitalen d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} die Richtung zwischen den Liganden ist. Somit ergeben sich zwei unterschiedliche Arten von d - Orbitalen:

die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} im oktaedrischen Kristallfeld werden als **t_{2g} - Orbitale**

und die Orbitale d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$ als **e_g - Orbitale** bezeichnet.

In einem oktaedrischen Kristallfeld haben die **e_g - Orbitale** höhere Energien als die **t_{2g} - Orbitale**. Ein Elektron in einem 3d - Orbital, das auf die Liganden ausgerichtet ist, hat aufgrund der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als ein Elektron in einem 3d - Orbital, das zwischen den Liganden ausgerichtet ist. Die Differenz zwischen den Energien der **e_g -** und der **t_{2g} - Orbitale** wird mit Δ_0 bezeichnet.

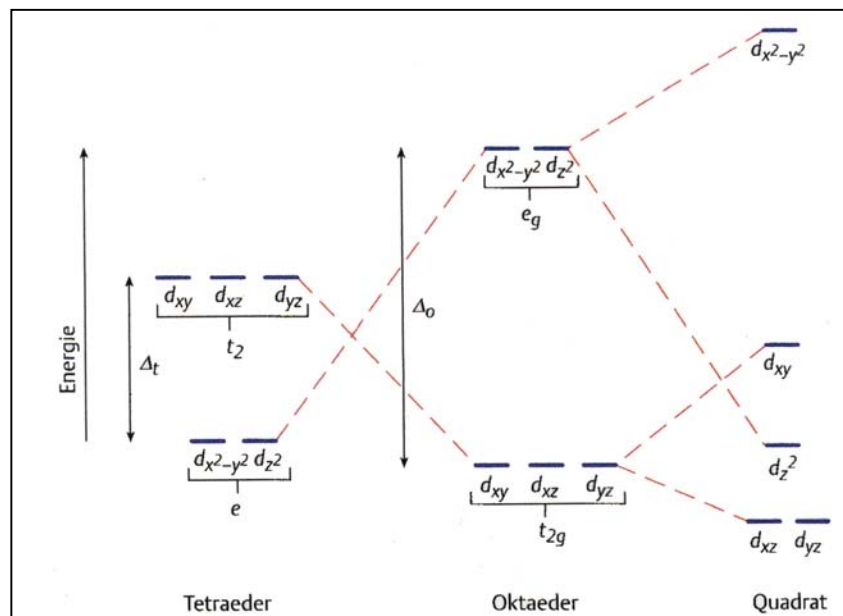


Abbildung 2.0b: Energetische Aufspaltung der 3d - Orbitale in unterschiedlichen Kristallfeldsymmetrien /Mor96/ (tetraedrisch, oktaedrisch und quadratisch - planar)

In Abbildung 2.0b wird die energetische Aufspaltung der Energieniveaus der 3d - Orbitale in der tetraedrischen, oktaedrischen im Volumen und der quadratisch - planaren Gitterstruktur (Anordnung der Sauerstoffliganden) dargestellt. Deutlich ist der Einfluss der Kristallfeldsymmetrie auf die energetische Aufspaltung der 3d - Orbitale erkennbar.

Unter Verwendung der Molekülorbitaltheorie /Mar74/ kommt es in einer oktaedrischen Kristallstrukturanordnung zur Überlappung von je einem Orbital der sechs Liganden mit dem 4s - Orbital, den drei 4p - Orbitalen und dem $3d_z^2$ - und dem $3d_{x^2-y^2}$ - Orbital des 3d - Zentralmetallions. Hierbei entstehen sechs bindende und sechs antibindende Molekülorbitale.

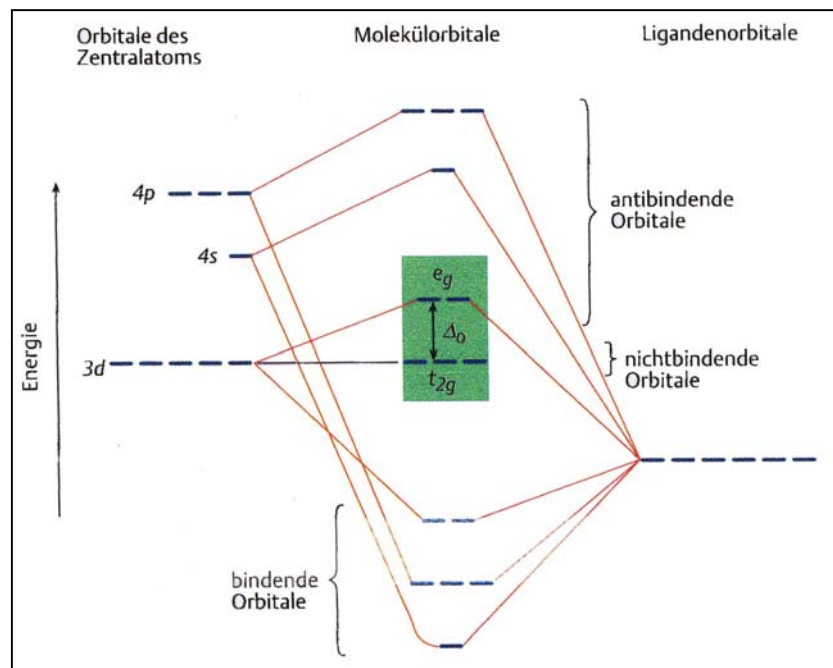


Abbildung 2.0c: Molekülorbitaldiagramm für die oktaedrische Kristallfeldsymmetrieordnung /Mor96/

In Abbildung 2.0c ist das Molekülorbitaldiagramm für die oktaedrische Kristallstrukturanordnung ohne Berücksichtigung von π - Bindungen dargestellt /Mor96/.

Die experimentelle Bestimmung der energetischen Kristallfeldaufspaltung ist mit den in dieser Arbeit verwendeten Spektroskopieverfahren (BIS, CEELS, SXAPS) unmittelbar nicht möglich, da dabei die Anzahl der 3d - Elektronen im Vergleich zur jeweiligen $3d^n$ - Konfiguration des Grundzustandes sich um mindestens ein Elektron erhöht. Die EELS - Spektroskopie kann ein geeignetes Messverfahren zur Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung darstellen und bietet darüber hinaus den Vorteil gegenüber optischen Spektroskopieverfahren, dass bei niedrigen Elektronenenergien alle Multiplettzustände der $3d^n$ - Konfiguration durch dipolerlaubte und dipolverbotene Übergänge vom Grundzustand besetzt werden können. In der Arbeit von Gorschlüter /Gor94/ sind umfangreiche Ergebnisse der EELS - Spektroskopie zu den Multiplett - Termen an den Übergangsmetalloxiden NiO(100) und CoO(100) erstmalig dargestellt und ausführlich diskutiert worden.

Mit Hilfe des Konfigurations - Interaktionsmodells können im Unterschied zu klassischen Bandstrukturrechnungen, die ein metallisches Verhalten für NiO(100) und CoO(100) voraussagen, die elektronischen Strukturen der 3d - Übergangsmetalloxide in erster Näherung recht gut beschrieben werden. Innerhalb des Konfigurations - Interaktionsmodells kann der Grundzustand¹¹ entweder als Linearkombination von verschiedenen Molekülorbitalkonfigurationen /Dav82/Fuji84/Saw88/ oder durch die Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen atomarer Orbitale /McW69/ approximiert werden. Die experimentellen Daten von NiO /Fuji84/ dienen gewissermaßen als Prototyp für die Übergangsmetallverbindungen zur Demonstration der Leistungsfähigkeit des Modells. Die Energielagen und die gewichteten Koeffizienten der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationsbeiträge für die verschiedenen Zustände werden durch die Lösung der „Säkulargleichungen“ im Rahmen der Molekülorbitaltheorie /Mar74/Zim72/Mur78/ bestimmt.

Für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) wird im folgenden die Wellenfunktion des Grundzustandes durch die Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen¹² atomarer Orbitale beschrieben. Auch die Wellenfunktion der ionischen angeregten Endzustände kann unter Berücksichtigung eines Rumpfloches durch die Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen atomarer Orbitale beschrieben werden. Ein vereinfachtes symbolisches Schema ist für die in dieser Arbeit verwendeten Spektroskopieverfahren in den Tabellen 2.0a - c dargestellt. Zur Vereinfachung wurden die Koeffizienten (α , β , γ) weggelassen. In dieser einfachen Stufe des Konfigurations - Interaktionsmodells werden Hybridisierungseffekte zwischen den lokalisierten 3d - Elektronen und den 2p - Zuständen der Sauerstoffatome vernachlässigt. Mögliche Elektronübergänge in die delokalisierten bandartigen 4s - und 4p - Zustände des Metallions werden nicht berücksichtigt.

¹¹ $\Psi_0 \approx \alpha \psi(d^8) + \beta \psi(d^9L) + \gamma \psi(d^{10}L^2)$ gilt für NiO; $\Psi_0 \approx \alpha \psi(d^7) + \beta \psi(d^8L) + \gamma \psi(d^9L^2)$ gilt für CoO

¹² siehe Tabelle 2.0a - c

CEELS

Ausgehend vom Grundzustand können sich im Rahmen der Energieverlustspektroskopie (CEELS) für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) folgende angeregte CEELS – Endzustände ergeben:

	Grundzustand	Anregungszustand
CoO	$\Psi_0 = \Psi(d^7) + \Psi(d^8\underline{L}) + \Psi(d^9\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(\underline{c}d^8) + \Psi(\underline{c}d^9\underline{L}) + \Psi(\underline{c}d^{10}\underline{L}^2)$
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\underline{L}) + \Psi(d^{10}\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(\underline{c}d^9) + \Psi(\underline{c}d^{10}\underline{L}) + \Psi(\underline{c}d^{10})$

Tabelle 2.0a: Grundzustand und angeregter CEELS – Endzustand als Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100). \underline{L} bezeichnet dabei ein Loch am Liganden. Ein Rumpfloch (Core hole) wird mit \underline{c} bezeichnet

Der angeregte CEELS - Endzustand besteht nach der elektronenstoßinduzierten Anregung aus einem Rumpfloch und einem zusätzlichen Elektron nahe der Fermienergie.

SXAPS

Ausgehend vom Grundzustand können sich im Rahmen der Schwellenenergiespektroskopie (SXAPS) für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) folgende SXAPS - Zustände für die angeregten Zwischenzustände ergeben:

	Grundzustand	Anregungszustand
CoO	$\Psi_0 = \Psi(d^7) + \Psi(d^8\underline{L}) + \Psi(d^9\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(\underline{c}d^9) + \Psi(\underline{c}d^{10}\underline{L}) + \Psi(\underline{c}d^{10}\underline{L})$
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\underline{L}) + \Psi(d^{10}\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(\underline{c}d^{10})$

Tabelle 2.0b: Grundzustand und angeregter SXAPS - Endzustand als Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100).

Der angeregte Zwischenzustand bei der Schwellenenergiespektroskopie (SXAPS) besteht nach der elektronenstoßinduzierten Anregung aus einem Rumpfloch und zwei zusätzlichen Elektronen nahe der Fermienergie.

BIS

	Grundzustand	Anregungszustand
CoO	$\Psi_0 = \Psi(d^7) + \Psi(d^8\underline{L}) + \Psi(d^9\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\underline{L}) + \Psi(d^{10}\underline{L}^2)$
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\underline{L}) + \Psi(d^{10}\underline{L}^2)$	$\Psi_f = \Psi(d^9) + \Psi(d^{10}\underline{L})$

Tabelle 2.0c: Grundzustand und angeregter BIS - Endzustand als Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen für die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100).

Der angeregte BIS - Endzustand besteht nach der elektronenstoßinduzierten Anregung aus einem Elektron nahe der Fermienergie. Ein Rumpfloch ist nicht beteiligt.

Die wahre Leistungsfähigkeit des Konfigurations - Interaktionsmodells zeigt sich darin, dass unterschiedliche Anregungszustände (einschließlich ionisierter Zustände) der verschiedenen Spektroskopieverfahren berücksichtigt werden können. So konnten Fujimori und Minami /Fuji84/ mit Hilfe des Konfigurations - Interaktionsmodells anhand der Kombination von XPS - und BIS - Messungen zeigen, dass der erste angeregte Volumenzustand von NiO(100) als $3d^9\underline{L}$ - Zustand interpretiert werden kann.

Aus den XPS - und BIS - Messungen an CoO(100) wurden ebenfalls größere Korrelationswerte U_{dd} zwischen 9,0 eV – 10 eV ermittelt /Hüf94/Port01/, so dass das lange angenommene Mott - Hubbard - Modell eines d - d Bandgaps abgelöst wurde.

Heute werden sowohl NiO(100) als auch CoO(100) zu den Charge - Transfer - Isolatoren gezählt.

Am Beispiel des Übergangsmetalloxides CoO(100) sollen die zwei wesentlichen Übergänge, die im Konfigurations - Interaktionsmodell zum Tragen kommen, nochmals explizit dargestellt werden:

Bandgap:

Mott - Hubbard Übergang: $U_{dd} \quad E[3d^7 3d^7] \longrightarrow E[3d^6 3d^8]$

Charge - Transfer Übergang: $\Delta \quad E[3d^7] \longrightarrow E[3d^8\underline{L}]$

Um ein 3d - Elektron von einem Übergangsmetallion zu einem benachbarten Übergangsmetallion zu transferieren, wird mindestens die effektive Korrelationsenergie U_{dd} benötigt. Die Charge – Transfer - Energie Δ ermöglicht den Übergang eines Sauerstoff 2p - Elektrons in ein unbesetztes 3d - Niveau des Metallions.

Bei CoO und NiO ist $\Delta < U_{dd}$. Dieser Charge – Transfer – Übergang beschreibt bei den 3d - Monoxiden am Ende der 3d – Reihe die Anregung über das Gap von der unteren zur oberen Bandkante; bestimmt also die Breite des Gaps. Die Charge - Transfer - Energie Δ steht in unmittelbarer Relation zur Elektronegativität des Anions.

Am Beispiel für CoO(100) ergibt sich aus den unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen im Grundzustand:

$$E[3d^8\underline{L}] - E[3d^7] = \Delta$$

$$E[3d^9\underline{L}^2] - E[3d^8\underline{L}] = \Delta + U_{dd}$$

Für den angeregten CEELS - Endzustand wird die Energiedifferenz für CoO(100) zwischen den Elektronenkonfigurationen durch das Potential U_{dc} des Rumpfloches verändert:

$$E[\underline{c}3d^9\underline{L}] - E[\underline{c}3d^8] = \Delta + U_{dd} - U_{dc}$$

$$E[\underline{c}3d^{10}\underline{L}^2] - E[\underline{c}3d^9\underline{L}] = \Delta + 2U_{dd} - U_{dc}$$

$E[3d^7]$, $E[3d^8\underline{L}]$ und $E[3d^{10}\underline{L}^2]$ repräsentieren die durchschnittliche Konfigurationsenergien der $3d^7$ -, $3d^8\underline{L}$ - und $3d^{10}\underline{L}^2$ - Multipletts von CoO(100). $E[\underline{c}3d^8]$, $E[\underline{c}3d^9\underline{L}]$ und $E[\underline{c}3d^{10}\underline{L}^2]$ repräsentieren die durchschnittliche Konfigurationsenergien der $c3d^7$ -, $c3d^8\underline{L}$ - und $c3d^{10}\underline{L}^2$ - Multipletts von CoO(100) unter Berücksichtigung eines Core – Lochs. U_{dc} bezeichnet die Wechselwirkungsenergie des Rumpfloches mit den 3d Elektronen. Näherungsweise wird angenommen, dass sich Δ und U_{dd} durch die Anwesenheit des Rumpfloches nicht ändern. Eine Klassifikation der drei Spektroskopien ist in der Tabelle 2.0d schematisch dargestellt.

	BIS	CEELS	SXAPS
Änderung der Elektronenzahl Δn	+1	+1	+2
Beteiligung eines Core - Lochs	nein	ja	ja

Tabelle 2.0d: Schematische Klassifikation der drei Spektroskopien. Δn : Zunahme der Elektronenzahl der angeregten 3d – Konfiguration gegenüber dem Grundzustand.

Kapitel 3

Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Messverfahren

Im Mittelpunkt der Arbeit steht die Untersuchung der elektronischen Struktur von einkristallinen Übergangsmetalloxiden mit unvollständig gefüllter 3d - Schale. Die elektronische Struktur der Isolatoren NiO(100) und CoO(100) wird mit verschiedenen elektronenspektroskopischen, oberflächensensitiven Messverfahren untersucht.

Die **S**oft **X**-Ray **A**ppearance **P**otential **S**pectroscopy (**SXAPS**), eine von mehreren Varianten der Schwellenenergiespektroskopie (engl.: **A**ppearance **P**otential **S**pectroscopy: **APS**), und die Energieverlustspektroskopie an Innerschalenniveaus (engl.: **C**ore **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy: **CEELS**) bilden den Schwerpunkt der in dieser Arbeit angewandten Messverfahren. Da keine detaillierten theoretischen Berechnungen zu den beobachteten Anregungszuständen vorliegen, ist ein ausführlicher Vergleich experimenteller Verfahren sehr sinnvoll. Die Interpretation der SXAPS - und CEELS - Messungen wird durch die Gegenüberstellung der Spektren untereinander als auch durch den Vergleich mit den eigenen Bremsstrahlungsisochromaten (**BIS**) in der Variante „*Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie*“ sowie durch den Vergleich mit den Ergebnissen weiterer physikalisch verwandter Messverfahren unterstützt. Hierzu boten sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: **X**-Ray **A**bsorption **S**pectroscopy: **XAS**) sowie die hochenergetische Energieverlustspektroskopie (engl.: **E**lectron **L**oss **N**ear **E**dge **S**pectroscopy: **ELNES**) an.

Röntgenabsorptionsspektroskopie: Röntgenabsorptionsspektren zeigen oberhalb einer Absorptionskante im aufgenommenen Spektrum Strukturen, die in erster Näherung durch den Verlauf der Dichte unbesetzter Zustände oberhalb der Fermieenergie bestimmt sind. In der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden diese Strukturen als Kantennahstrukturen bezeichnet (engl.: **N**ear **E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure; **NEXAFS** or **X**-Ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**pectroscopy; **XANES**)

Energieverlustspektroskopie: Die Energieverlustexperimente in Transmission an dünnen Schichten werden typischerweise bei hohen und festen Primärenergien um 75 keV durchgeführt, dabei wird die Nachweisenergie bei konstanter Primärenergie variiert.

Die Energieverluststrukturen oberhalb einer Anregungsschwelle eines Core - Niveaus (Rumpfniveau) spiegeln ebenfalls den Verlauf der Dichte unbesetzter Zustände wider. Zur Signalintensität tragen aufgrund der hohen Nachweisenergie - im Vergleich zur CEELS - Spektroskopie bei niedrigen Energien - im wesentlichen nur optisch erlaubte Dipolübergänge bei.

Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie: Neben den bereits genannten oberflächensensitiven Spektroskopiearten liefert die Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie ebenfalls ein Abbild der unbesetzten Einteilchenzustandsdichte. Unter Verwendung des vorhandenen SXAPS - Detektors und geeigneter Absorberfolien war in dieser Arbeit die Aufnahme extrem oberflächenempfindlicher Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten bei einer Photonenenergie von $h\nu = 283,8$ eV (K - Absorptionskante von Kohlenstoff) und bei einer Photonenenergie von $h\nu = 72,8$ eV ($L_{2,3}$ - Absorptionskante von Aluminium) möglich. Im erweiterten Energiebereich der K - Absorptionskante von Kohlenstoff¹³ ist der Wirkungsquerschnitt //Fun86/ für die lokalisierten¹⁴ 3d - Elektronen besonders groß. In diesem Energiebereich (zwischen dem UV - und dem Röntgenbereich) ist die Aufnahme von Isochromaten weder mit Bandpass - Zählrohren (inverse Photoemission) noch leicht mit Bragg - Reflexions - Monochromatoren möglich.

In den folgenden Abschnitten erfolgt daher zunächst eine kurze Beschreibung der einzelnen angewandten Messverfahren und deren zugrundeliegenden physikalischen Prozesse, die für die Interpretation und das Verständnis der Spektren im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind. Auf Weitere physikalisch verwandte Spektroskopieverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

¹³ 200 eV – 300 eV

¹⁴ die entscheidende Rolle für die Lokalisierung spielt der Radialteil der Wellenfunktion der 3d - Elektronen

3.1 Energieverlustspektroskopie an Innerschalenniveaus (CEELS)

Die Energieverlustspektroskopie (CEELS) an Rumpfniveaus (Core-Niveaus) liefert näherungsweise Informationen über unbesetzte Elektronenzustände der Probe und kann auch als eine Form der Innerschalenspektroskopie betrachtet werden. Die Abbildung 3.1a zeigt in einem vereinfachten schematischen Energiediagramm an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO einen Energieverlustprozess (CEELS) (a) sowie einen möglichen Schwellenenergieanregungsprozess (APS – Anregungsprozess) (b) als auch einen Schwellenenergiezerfallsprozess (c).

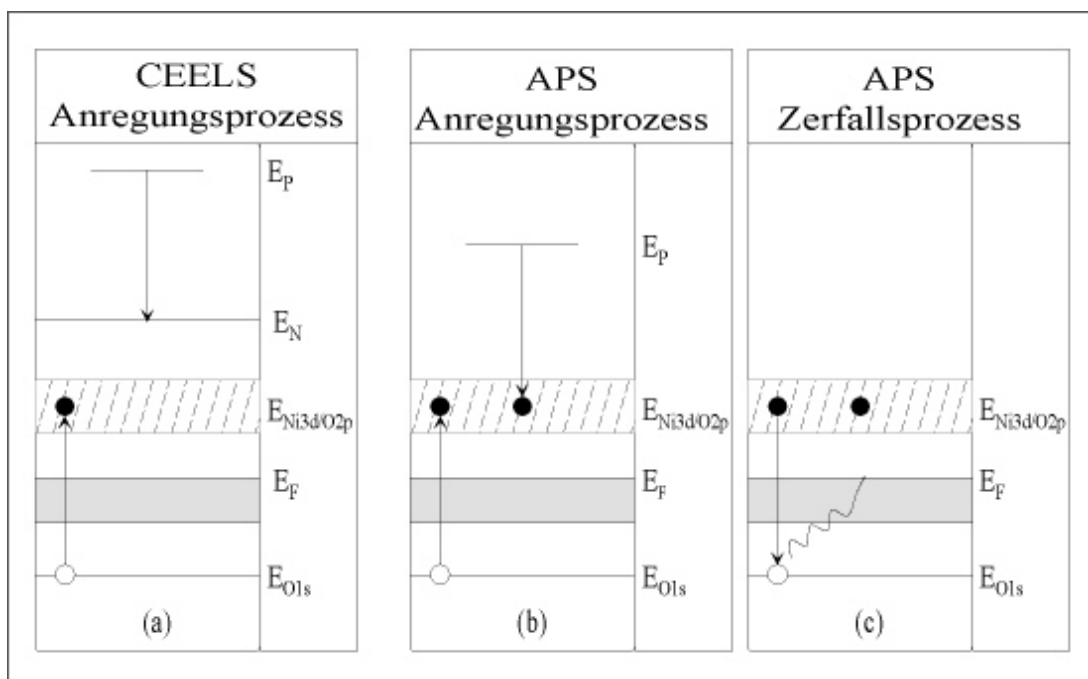


Abbildung 3.1a: Schematische Darstellung eines Energieverlustprozesses und eines möglichen APS-Prozesses an der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle von NiO

Der Anregungsprozess basiert auf der Ionisation einer inneren Schale (mit einer Bindungsenergie E_C) durch monoenergetische Primärelektronen, die an oder nahe der Festkörperoberfläche gestreut werden.

Das Primärelektron kann aufgrund der Coulomb - Wechselwirkung einen Teil seiner Energie auf das Innerschalenelektron übertragen; es wird anschließend mit Hilfe eines Elektronenspektrometers mit einer Energie E_N nachgewiesen. Das Innerschalenelektron wird durch den Energieübertrag in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie angeregt.

Die Verlustenergie wird durch:

$$E_{Loss} = E_P - E_N$$

bestimmt. E_P und E_N werden jeweils auf die Fermienergie einer metallischen Probe bezogen. Das Spektrum der Energieverluste E_{Loss} kann im Experiment entweder durch Variation der Nachweisenergie E_N bei festem E_P oder durch Änderung der Primärenergie E_P bei festem E_N durchlaufen werden.

Strukturen in den CEELS - Spektren in Reflexionsgeometrie entstehen, wenn für das Innerschalenelektron Anregungszustände mit einer Energiedifferenz E_{Loss} zur Bindungsenergie E_C besetzt werden können. Der angeregte Endzustand besteht dann aus einem Rumpfloch und einem zusätzlichen Elektron nahe der Fermienergie. Die Anregungswahrscheinlichkeit hängt unter anderem stark von der eingestellten Primärelektronenenergie E_P ab. Die vorgestellten CEELS - Messungen sind bei niedriger Nachweisenergie aufgenommen worden. Die Verlustenergie wurde durch Modifikation der Primärelektronenenergie E_P verändert. Eine signifikante Abhängigkeit der Strukturen in den Spektren von der Nachweisenergie konnte jedoch nicht beobachtet werden. Obwohl bei abnehmender Nachweisenergie¹⁵ E_N und konstanter Verlustenergie E_{Loss} neben den dipoleraulauten Übergängen auch verstärkt dipolverbotene Übergänge als auch Multipolübergänge möglich werden /Hin87/Fin92/.

¹⁵ neben Multipolübergängen sollten dipolverbotene Übergänge bei $E_N < E_{Loss}$ intensiver werden

3.2 Schwellenenergiespektroskopie (APS)

Zunächst erfolgt eine kurze historische Darstellung und ein Überblick über die Entwicklung der Schwellenenergiespektroskopie (engl.: **A**ppearance **P**otential **S**pectroscopy; **APS**). Der Franck - Hertz - Versuch¹⁶ /[Fran14a](#)/ zu Beginn der 20er Jahre wird als der Archetyp der Schwellenenergiespektroskopie bezeichnet und beinhaltet alle typischen Merkmale dieser Spektroskopie. Durch schrittweise Erhöhung der angelegten Spannung wird die kinetische Energie der Primärelektronen erhöht, wird die „*Schwelle*“ überschritten, erfolgt eine elektronenstoßinduzierte Anregung. Beim Erreichen bestimmter Spannungswerte (auch als „*Kritische Potentiale*“ bezeichnet) tritt eine charakteristische Lichtemission auf, die auf den Zerfall angeregter Zustände zurückgeführt wird /[Fran14b](#)/. Die wesentlichen Vorteile und Vorzüge der Schwellenenergiespektroskopie lassen sich an diesem klassischen und typischen Experiment ablesen. Die beiden wichtigsten experimentellen Messgrößen sind physikalisch einfach zugänglich und bestimmbar. Die kinetische Energie der Elektronen (Primärelektronenenergie E_p) kann über die angelegte Spannung genau eingestellt und kontrolliert werden. Ebenso stellt die Messung der Intensität der Photonenemission keine besondere experimentelle Schwierigkeit dar, weil nur die totale Intensität nachgewiesen wird und somit auf den Einsatz eines Energieanalysators verzichtet werden kann.

Die anfängliche stürmische Entwicklung des Messverfahrens währte jedoch nur etwa 10 Jahre. Zwei wesentliche Punkte waren es, die die Experimentatoren damals dazu veranlassten bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen von dieser Technik Abstand zu nehmen: (1) zum einen waren die Änderungen der totalen Intensität der emittierten Strahlung im Gebiet der weichen Röntgenstrahlung oftmals viel zu klein und aufgrund fehlender experimenteller Technik nicht detektierbar und (2) zum anderen bereitete die Kontamination der Probenoberfläche erhebliche Probleme, da dadurch deutlich mehr Strukturen beobachtet wurden als nach der Atomstruktur reiner Oberflächen erwartet wurden.

Erst Anfang der siebziger Jahre, als Ultrahochvakuumanlagen technisch Standard wurden, erlebte die Schwellenenergiespektroskopie als Mittel zur Erforschung der elektronischen Struktur von Festkörpern und deren Oberflächen eine Renaissance durch die Arbeiten von Houston und Park /[Park70](#)/.

¹⁶ Franck - Hertz - Versuch an Quecksilberdampf; energetischer Abstand 4,9 eV zwischen den Intensitätsmaxima

Durch den Einsatz der Lock - In Technik (Modulationstechnik und phasenempfindlicher Verstärkernachweis) /Park72/, die auf dem Verfahren von Shinoda, Kato und Suzuki /Shin54/ aus dem Jahre 1954 basiert, und der Photonen - Filterung mittels dünner Metallfolien zur Verbesserung des Signal/Rausch - Verhältnisses /Baun73/ konnte die Nachweisempfindlichkeit des Messverfahrens deutlich gesteigert werden, so dass nicht nur die beteiligten Bindungsenergien mit relativ niedrigem Aufwand außerordentlich genau ($\pm 0,1$ eV) bestimmt werden konnten, sondern auch präzise Informationen über die unbesetzten Zustände im Festkörper erzielt werden konnten. Einen ausführlichen Überblick über diese Blütezeit bieten die Retrospektiven und Darstellungen von Houston und Park /Park74/, Chopra /Chop88/Chop89/, Ertl und Wandelt /Ert74/ und Kirschner /Kir77/.

Ende der siebziger Jahre zeigten Laramore /Lar78/ und Park /Park78/, dass APS in ähnlicher Analogie zur Analyse der kantenfernen Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren (EXAFS) /Hay82/ auch zur Untersuchung der geometrischen Nahordnung an Festkörperoberflächen eingesetzt werden kann.

Für das Verständnis vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften von neuen und modernen Materialien liefern die Leitungsbandzustände im Bereich von 0 -10 eV oberhalb des Fermi-niveaus (E_F) wichtige Informationen über die elektrischen Eigenschaften des Materials. Die Schwellenenergiespektroskopie gibt Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers aus der Anregung von Innerschalenelektronen und dem gleichzeitigen Einbau des Primärelektrons in freie unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Bei APS wird der Zerfall einer Core - Loch angeregten Konfiguration detektiert. Bei nichtkorrelierten Systemen sind die erhaltenen Informationen und Ergebnisse vergleichbar mit denen, die mit Hilfe der Bremsstrahlungsisochromaten Spektroskopie (BIS), der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und der inversen Photoemission (IPE) erzielt werden.

Der physikalische Prozess beruht auf der Anregung eines Innerschalenelektrons (Core - Elektron resp. Rumpfelektron) im Festkörper durch ein eingeschossenes Primärelektron. Bei der Schwellenenergiespektroskopie wird die elektronenstoßinduzierte Anregung eines Innerschalenelektrons in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie E_p gemessen. Überschreitet die Primärelektronenenergie die Bindungsenergie E_C eines inneren Rumpfniveaus, so wird aufgrund der inelastischen Streuung ein zusätzlicher Anregungskanal geöffnet. Der hochangeregte Zustand im unmittelbaren Bereich der Anregungsschwelle unterscheidet sich durch die Existenz eines Rumpfloches in der inneren Schale und zweier zusätzlicher Elektronen nahe der Fermienergie E_F (Abbildung 3.1a: Schematische Darstellung des APS - Prozesses). Die Energieauflösung wird durch die endliche Lebensdauer des angeregten Core - Niveaus begrenzt.

Die verschiedenen Varianten der Schwellenenergiespektroskopie können auch als eine Form der „inversen“ Augerelektronenspektroskopie (CVV¹⁷) betrachtet werden /Nolt90/Nolt91/Pott94a/Pott94b/Wegn00/. Die beiden Spektroskopieverfahren können daher auch als ein Paar komplementärer spektroskopischer Techniken angesehen werden, aus denen die unbesetzten resp. besetzten Teile der „Zweiteilchenzustandsdichte“ im Festkörper bestimmt werden können. In einem Zweistufenmodell folgt dem Anregungsprozess ein Zerfallsprozess. Das Rumpfloch wird mit einem Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt; dieser Zerfallprozess kann sowohl durch eine Erhöhung der totalen Röntgenstrahlung (SXAPS) als auch durch eine erhöhte Ausbeute der Sekundärelektronen (AEAPS) beobachtet werden.

Für eine Reihe von Übergangsmetallen und deren metallischer Verbindungen konnte die beobachtete Linienform der APS - Spektren im Rahmen des Einteilchenbildes und weiterer vereinfachender Näherungen als verbreiterte Selbstfaltung der Einteilchenzustandsdichte /Land53/Park72/Dose79a/Dose81a/ unbesetzter Bandteile interpretiert werden. Wesentliche Voraussetzung für diesen theoretischen Modellansatz ist, dass die beiden zusätzlichen Elektronen als quasi unabhängige Teilchen betrachtet werden können. Cini und Sawatzky /Cini76/Saw77/ zeigten im Rahmen des Mott - Hubbard - Modells, dass die Annahme eines „Bandmodells“ delocalisierter Elektronen nur dann berechtigt ist, wenn die Breite der Energiebänder größer als die Elektron - Elektron Wechselwirkung (Korrelationsenergie U_{dd}) ist. Durch Entfaltung der APS - Spektren nichtkorrelierter Systeme konnte gezeigt werden, dass bei einer Reihe von Metallen eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Bandstrukturrechnungen bzw. mit daraus abgeleiteten Einteilchenzustandsdichten /Dose81a/Schul86/ erzielt wird. Das einfache Modell der Selbstfaltung bereitete bei der Auswertung der APS - Spektren der Seltenen Erden und der Übergangsmetalloxide jedoch erhebliche Schwierigkeiten und erwies sich zur Interpretation der Spektren aufgrund der starken U_{ff} - bzw. U_{dd} - Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen als nicht brauchbar.

Korrelationseffekte, die aufgrund starker Elektron - Elektron Wechselwirkung zu lokalisierten und quasilokalisierten Zuständen in der Nähe der Fermienergie führen, werden in dem Modell der Selbstfaltung nicht berücksichtigt. Eine ausführliche Diskussion über die Bedeutung der Korrelationseffekte bei APS ist bei Potthoff et. al. /Pott94a/Pott94b/Pott01a/Pott01b/ zu finden.

In dieser Arbeit wird die Schwellenenergiespektroskopie zur Untersuchung der korrelierten Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) eingesetzt, um eine alternative experimentelle Möglichkeit zu nutzen, die es u.a. erlaubt, die Größe der Korrelationsenergie U_{dd} durch den Vergleich mit verwandten Spektroskopieverfahren zu bestimmen.

¹⁷ Core Valenzband Valenzband (CVV)

3.3 Soft X - Ray Appearance Potential Spectroscopy

Die Soft X - Ray Appearance Potential Spectroscopy (SXAPS) ist eine von mehreren Varianten der Schwellenenergiespektroskopie (APS) und wird als Prototyp für die Betrachtung der AP - Spektroskopie im Rahmen dieser Arbeit herangezogen. Auf die eng verwandten APS - Varianten (AEAPS¹⁸, TCAPS¹⁹ und DAPS²⁰) wird nicht eingegangen, allerdings kann ein großer Teil der Überlegungen auf diese Messmethoden unmittelbar übertragen werden. Bei der SXAP - Spektroskopie wird die Gesamtintensität der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie E_p nichtenergieselektiv, also ohne Röntgenmonochromator, aufgenommen. Durch die Wahl geeigneter dünner Metallfolien²¹ vor dem Eingang zum Nachweisdetektor²² wird der dominierende Anteil des niederenergetischen Bremsstrahlungsuntergrundes unterdrückt und dadurch das Signal/Rausch - Verhältnis deutlich erhöht. Dem mit der Primärelektronenenergie nur schwach anwachsenden Bremsstrahlungsuntergrund, ist der Anteil der charakteristischen Röntgenstrahlung überlagert. Wird die Primärelektronenenergie E_p über die Anregungsschwelle eines passenden Rumpfniveaus gefahren, so entstehen neue charakteristische Emissionslinien, die zu einem deutlichen Anstieg der Gesamtintensität der Röntgenstrahlung führen und damit die Linienform der SXAPS - Spektren im wesentlichen bestimmen.

¹⁸ AEAPS; Augerelektronen - Appearance Potential Spectroscopy

¹⁹ TCAPS; Target Current - Appearance Potential Spectroscopy

²⁰ DAPS; Disappearance Potential Spectroscopy

²¹ SXAPS - Detektor und zusammen mit geeigneter Absorberfolie können auch als Bremsstrahlungsabsorptionskanalspektrometer verwendet werden, ausführliche Beschreibung im Kapitel 3.4

²² näheres zum SXAPS - Nachweisdetektor im Kapitel 4.3.2

3.4 Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie

Die Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie liefert - bei metallischen Systemen - ähnlich wie die Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (BIS) mit einem Bragg - Reflexions - Monochromator in erster Näherung ein Abbild der Ein-
teilchenzustandsdichte der unbesetzten Festkörperzustände. Die experimentelle An-
ordnung zur Messung der SXAPS - Spektren lässt sich durch Einbringen von dünnen
geeigneten Absorberfolien in den Strahlengang der Röntgenstrahlung (zwischen
Probe und Detektoreingang) als Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektrometer
verwenden [/Con79/Dose79b/](#). Im Vergleich zum BIS - Verfahren bei einer
Monochromatorenergie > 1 keV und einer damit verbundenen aufwendigen
Strahljustierung zeichnet sich die experimentelle Anordnung insbesondere durch
einen wesentlich einfacheren apparativen Aufbau aus. Die prinzipielle
Funktionsweise der Bremsstrahlungsabsorptionskantenanordnung und die Ei-
genschaften der verwendeten Absorberfolien werden in diesem Kapitel näher be-
schrieben.

3.4.1 Messprinzip

Die Abbildung 4.3.2a zeigt schematisch die experimentelle
SXAPS - Anordnung, die durch ein einfaches Einschwenken von geeigneten Absor-
berfolien vor den Nachweisdetektor auch als Bremsstrahlungsabsorptionskan-
tenspektrometer verwendet werden kann. Die Kombination unterschiedlicher Absor-
berfolien mit Absorptionskanten bei verschiedenen Photonenenergien $h\nu_0$ auf einem
drehbaren Karussell ermöglicht die Aufnahme von Bremsstrahlungsabsorptionskan-
tenisochromaten bei unterschiedlichen Photonenenergien.

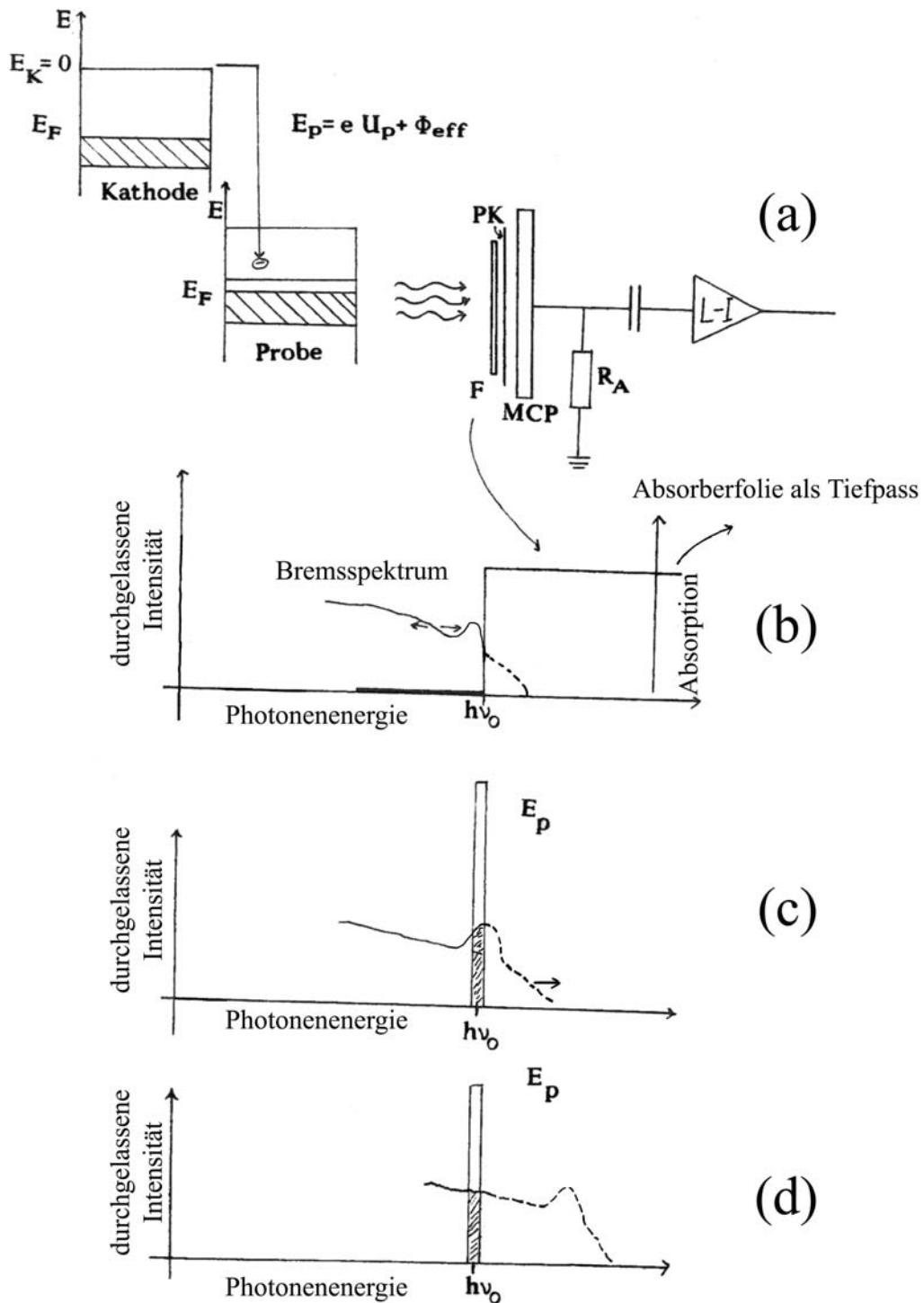


Abbildung 3.4.1a - d: Experimentelle Anordnung der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie und schematische Darstellung des Funktionsprinzips /Tom89/; Erläuterung siehe Text

Im Gegensatz zum SXAPS - Experiment liegt die Primärelektronenenergie E_P nicht in der Nähe der Bindungsenergie einer inneren Schale der zu untersuchenden Probe, sondern in der Nähe einer Absorptionskante der jeweils verwendeten Absorberfolien. Die durch Elektronenbeschuss der Probe erzeugte Röntgenstrahlung, emittierte Röntgenbremsstrahlung und charakteristische Strahlung, wird mit Hilfe eines Photonendetektors *nicht - energieselektiv* nachgewiesen.

Für den Betrieb als Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektrometer ist die emittierte Röntgenbremsstrahlung von entscheidender Bedeutung; die charakteristische Strahlung spielt eine untergeordnete Rolle, vorausgesetzt die Primärelektronenenergie bzw. die Absorptionskantenenergie liegt nicht in der Nähe der Bindungsenergie einer inneren Schale der Probe.

Die entscheidende Wirkung der Absorberfolie beruht auf dem Absorptionsverhalten für Photonen in der Umgebung einer Absorptionskante der Energie $h\nu_0$ ($h\nu_0 =$ Absorptionskantenenergie). Liegt die Primärelektronenenergie E_P oberhalb $h\nu_0$, d.h. die hochfrequente Grenze des Röntgenbremspektrums $h\nu = E_P$ befindet sich ebenfalls oberhalb $h\nu_0$, dann wirkt die verwendete Folie für das Röntgenbremspektrum wie ein Tiefpass. Unter der idealen Annahme unendlicher Steilheit und Höhe der Absorptionskante (Stufenfunktion) werden alle Quanten der Energie $h\nu \leq h\nu_0$ durch die Folie transmittiert und mit Hilfe eines Photonendetektors nachgewiesen. Alle Photonenquanten, deren Energie $h\nu \geq h\nu_0$ ist, werden von der Folie absorbiert. Die Abbildung 3.4.1a, b zeigt schematisch das grundsätzliche Funktionsprinzip der Kantenisochromatenspektroskopie an einer Absorptionskante.

Die Modulation der Primärelektronenenergie E_P mit $\Delta E = eU_{ss} * \cos(\omega t)$ liefert in erster Näherung eine periodische Verschiebung des Röntgenbremspektrums auf der Energieachse, deren Betrag ΔE nur von der Modulationsamplitude U_{ss} abhängt. Durch schrittweise Vergrößerung und Erhöhung der Beschleunigungsenergie der Primärelektronen wird das Röntgenbremspektrum zu höheren Photonenenergien verschoben. Das nachgewiesene Messsignal (modulierter Anteil am Ausgang des Lock – In – Verstärkers) kommt also durch die Photonenintensität im Röntgenbremspektrum, die bei der Absorptionsenergie $h\nu_0$ der Absorberfolie im Energieintervall ΔE liegt, zustande (siehe Abbildung 3.4.1c, d).

Die Kombination von idealem Absorptionsverhalten (Stufenfunktion) und Energiemodulation der Primärelektronen (Bandpass mit endlicher Breite) hat also die Wirkung eines Bragg - Reflexions - Monochromators für Photonen der Energie $h\nu_0$. Die Energieauflösung liegt, allein bedingt durch die Modulationsamplitude, in der Größenordnung von ΔE . Durch kontinuierliche Veränderung und Erhöhung der Primärelektronenenergie E_P über einen größeren Energiebereich wird eine Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate messtechnisch durchlaufen.

3.4.2 Quantitative Betrachtung

Die Intensitätsverteilung des emittierten Röntgenbremsspektrums, das durch den Elektronenbeschuss einer metallischen Probe mit Elektronen der Primärenergie E_P erzeugt wird, kann in der Nähe der hochfrequenten Grenze $h\nu_g$ durch:

$$B(h\nu, E_P) \propto M(E_P) * N(E_P - h\nu)$$

beschrieben werden [/Egg68/Böh71/](#). In einem Einteilchenmodell zur Erzeugung der Bremsstrahlung berücksichtigt $M(E_P)$ ²³ die Energieabhängigkeit des Übergangsmatrixelements von der Primärelektronenenergie E_P und $N(E_P - h\nu)$ beschreibt die Dichte der unbesetzten Zustände oberhalb E_F (Fermienergie) [/Merz76/](#).

Für Primärenergien $E_P < 2 \text{ keV}$ zeigt es sich, dass das beobachtete Spektrum der Isochromate in guter Näherung bei Änderung der Primärenergie sich lediglich auf der (Photonen -) Energieachse verschiebt, die korrespondierenden Intensitäten sich dabei aber nur langsam ändern:

$$B(h\nu, E_P) \propto M(E_P) * B_0(E_P - h\nu)$$

Durch das Einbringen einer Absorberfolie mit der Absorptionskante $h\nu_0$ in den Quantenstrahlengang wird das Röntgenbremsspektrum durch die Transmissionsfunktion $T(h\nu, h\nu_0)$ der Absorberfolie modifiziert.

Es gilt:

$$B(h\nu, E_P) \propto M(E_P) * B_0(E_P - h\nu) * T(h\nu, h\nu_0)$$

Für die Transmissionsfunktion $T(h\nu, h\nu_0)$ der Absorberfolie gilt:

$$T(h\nu, h\nu_0) = \exp(-\mu_m(h\nu, h\nu_0) * \rho * d)$$

dabei bedeuten:

d:	Foliendicke
ρ :	Dichte des Folienmaterials
μ_m :	Massenabsorptionskoeffizient

²³ $M(E_P)$ zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie E_P

Der Detektor liefert einen integralen Detektorstrom:

$$T_{\text{det}} \propto \int_0^{E_p} \eta(h\nu) * B(h\nu, E_p) * T(h\nu, h\nu_0) * d(h\nu)$$

mit $\eta(h\nu)$ relative Nachweisempfindlichkeit der Photokathode und der Multi-channelplate (MCP).

Wird die Primärenergie E_p mit $\Delta E = eU_{\text{ss}} * \cos(\omega t)$ moduliert und der Detektorstrom T_{det} mit einem phasenempfindlichen Lock - In - Verstärker nachgewiesen, erhält man – bei kleiner Modulation ΔE – als Ausgangssignal $S(E_p)$ des Lock - In - Verstärkers:

$$S(E_p) \propto \frac{d}{dE_p} \int_0^{E_p} \eta(h\nu) * M(E_p) * B_0(E_p - h\nu) * T(h\nu, h\nu_0) * d(h\nu)$$

Die Entwicklung dieses Ausdrucks²⁴ liefert (in Anlehnung an /Con79/):

$$S(E_p) \approx \frac{dM(E_p)}{dE_p} \int_0^{E_p} \eta(h\nu) * B_0(E_p - h\nu) * T(h\nu, h\nu_0) * d(h\nu) \\ + M(E_p) \int_0^{E_p} \eta(h\nu) * T(h\nu, h\nu_0) * \frac{\partial}{\partial(E_p)} B_0(E_p - h\nu) * d(h\nu)$$

Der erste langsam monoton wachsende Term liefert nur einen strukturarmen Untergrund $U(E_p)$, während der zweite Term für die weitere Interpretation der Kantenisochromatenspektroskopie von wesentlicher Bedeutung ist. Die partielle Integration des zweiten Terms (für eine übersichtliche Darstellung wurde auf die Aufführung aller Terme verzichtet) führt unter Berücksichtigung, dass die relative Nachweisempfindlichkeit $\eta(h\nu)$ sich nur einfach monoton verändert zu:

$$S(E_p) \approx U_{E_p} + M(E_p) * \eta(h\nu) * \delta(h\nu - h\nu_0) * T(h\nu_0) * B_0(E_p - h\nu) d(h\nu)$$

²⁴ Zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung aller Terme verzichtet

Im erwähnten Idealfall eines stufenförmigen Absorptionsverhaltens an der Absorptionskante kann durch die Differenzierung der Stufenfunktion²⁵ die Ableitung der Transmissionsfunktion als proportional zu der entstehenden Dirac Deltafunktion angenommen werden. Die Deltafunktion $\delta(h\nu-h\nu_0)$ wirkt bei einer Energie $E_{h\nu_0}$ wie ein Bandpass für die Röntgenbremsstrahlung:

$$S(E_P) \approx U(E_P) - \eta(h\nu_0) * T(h\nu_0) * M(E_P) * B_0(E_P - h\nu_0)$$

Für einen realen Verlauf des Massenabsorptionskoeffizienten in der Nähe der Absorptionskante $E_{h\nu_0}$ der verwendeten Filterfolie liefert die Ableitung der Transmissionskurve näherungsweise die im Experiment wirksame Spektrometerfunktion.

²⁵ $T(h\nu, h\nu_0)=1$ für $h\nu \leq h\nu_0$; $T(h\nu, h\nu_0)=0$ für $h\nu > h\nu_0$

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau und Probenpräparation

4.1 Apparatives

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Spektroskopiearten zählen aufgrund der benutzten Primärenergien im Bereich von 70 eV – 1000 eV zu den extrem oberflächensensitiven Messverfahren, bei denen die Information nur aus den äußersten Atomlagen der Festkörperoberfläche stammt. Die Oberflächenempfindlichkeit einer spektroskopischen Untersuchungsmethode kann durch die erfasste Probentiefe λ beschrieben werden. Insbesondere für die Interpretation der Messergebnisse und das Verständnis der oberflächenspezifischen Phänomene spielt die erfasste Probentiefe eine wesentliche Rolle, da die obersten Atomlagen an der Probenoberfläche andere chemische und elektronische Eigenschaften (Bindungsenergien, Oberflächenzustände) besitzen können als das restliche Volumenmaterial.

Die Kalibrierung der Primärelektronenenergie mit der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie bei einer Photonenenergie von 72,8 eV (Aluminium $L_{2,3}$ - Absorptionskante) an einer Silberoberfläche zeigt ebenfalls eindrucksvoll die Oberflächenempfindlichkeit der verwendeten Messmethode (siehe [Kapitel 5.2](#)).

Die extrem hohe Oberflächenempfindlichkeit der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden wird zusätzlich durch einen streifend einfallenden Primärelektronenstrahl noch erhöht. Aufgrund des Einfallswinkel der Primärelektronen von ca. 45° bezogen auf die Probennormale bei allen Messungen wird die tatsächliche Informationstiefe vermindert. Die Informationstiefe beträgt daher je nach Messverfahren zwischen 1 - 5 Monolagen.

Die Anregung erfolgt bei allen Messverfahren durch Primärelektronenstoß und der Nachweis der Anregungsprozesse erfolgt mit Ausnahme von CEELS über Photonenemission.

Bei SXAPS und der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie wird die erfasste Probentiefe λ durch die mittlere freie Weglänge der Primärelektronen bestimmt, da die freie Weglänge für die auslaufenden Photonen im Festkörper deutlich größer ist als für Elektronen. Durch die endliche Eindringtiefe der einlaufenden Elektronen (Primärelektronen) und durch die Austrittstiefe der auslaufenden Elektronen ergibt sich für CEELS eine geringere effektive Informationstiefe.

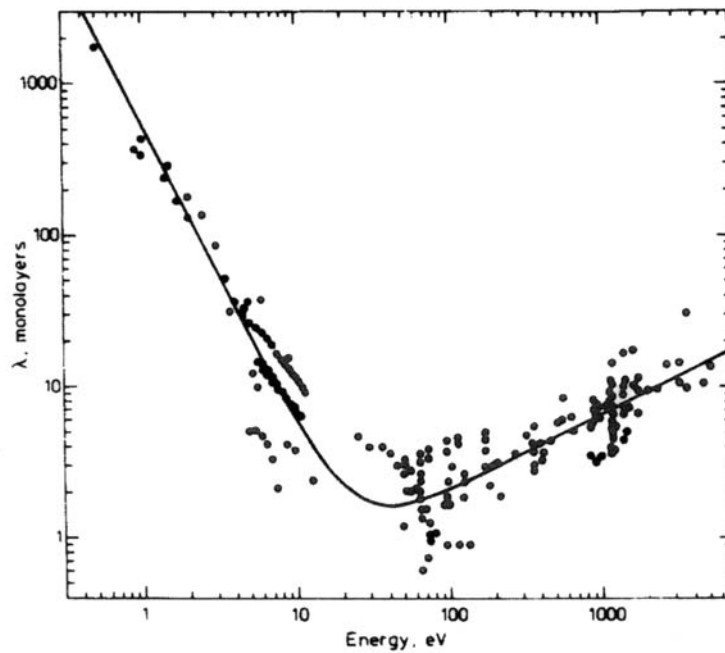


Abbildung 4.1a: Mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie /Ertl85/Jabl02/

Abbildung 4.1a zeigt die mittlere freie Weglänge λ für Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie. Nach unterschiedlichen Messungen an verschiedenen Materialoberflächen wurde diese „universelle Messkurve“ als allgemeingültiger Mittelwert vorgeschlagen /Ertl85/Jabl02/.

Bei den untersuchten NiO(100) und CoO(100) Proben handelt es sich um Isolatoren mit einer Bandlücke von einigen Elektronenvolt. Diese Isolaturoberflächen neigen bei Elektronenbeschuss sowohl zu Aufladungseffekten, die die Auswertung der Ergebnisse der Spektroskopieverfahren deutlich beeinflussen und erschwert haben, als auch zur Ausbildung von elektronenstoßinduzierten Defektzuständen.

Die Sekundärelektronenemission (die von der Primärelektronenenergie²⁶ der eingeschossenen Primärelektronen stark abhängt) beeinflusst maßgeblich die Stärke der Aufladung der Isolatoroberflächen. Aber auch das an die zu analysierende Probe angelegte Potential hat einen nicht zu vernachlässigen Einfluss auf den Betrag der Aufladung der Probenoberfläche.

Eine Aufladung der Oberflächen kann bei elektronenspektroskopischen Untersuchungen wegen der Energieänderung der einlaufenden bzw. auslaufenden Elektronen die Spektren verschieben und verzerren /Seah00/; die Aufladung sollte deshalb möglichst klein gehalten werden. Dies gilt besonders für die SXAPS - und BIS - Messungen; bei CEELS – Untersuchungen können sich die Verschiebungseffekte evtl. kompensieren.

In Abbildung 4.1b sind die SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Probenpotentialen dargestellt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und der Probe blieb jeweils konstant. Positive Probenpotentiale verhindern die Emission der niederenergetischen Sekundärelektronen von der Probenoberfläche, dies führt unweigerlich zu einer negativen Aufladung der Probe und damit zu einer effektiven Verringerung der Primärelektronenenergie. Negative Probenpotentiale erhöhen die Emission der niederenergetischen Sekundärelektronen von der Probenoberfläche, dies führt wiederum zu einer positiven Aufladung der Probe und damit zu einer Erhöhung der Primärelektronenenergie. Auch die Absoluthöhe der Primärelektronenenergie hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Betrag der Aufladung der Probenoberfläche.

Werden die Primärelektronen mit mehr ein 1 keV auf die Isolatorproben geschossen, so wird pro eingeschossenes Elektron weniger als ein Elektron emittiert, wodurch sich die Probenoberfläche ebenfalls negativ auflädt und zu einer Verringerung der Primärelektronenenergie führt. Bei Primärelektronenenergien von ca. 100 eV - 1000 eV ist im allgemeinen der Sekundärelektronenkoeffizient größer 1, was zur Folge hat, dass mehr Elektronen die Probenoberfläche verlassen und es somit zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche kommt.

Um die genannten Aufladungseffekte zu minimieren und einen möglichst stabilen Aufladungszustand der Probenoberfläche zu erreichen, musste die Probenstromdichte klein gehalten werden, dies führte jedoch zu deutlich längeren Messzeiten. Eine konstante Probentemperatur von 100 °C – 200 °C konnte die Aufladungseffekte bei NiO(100) und CoO(100) weitestgehend verhindern, da beide Übergangsmetalloxide eine leichte p - Leitfähigkeit aufweisen. Die Probe wurde hierzu potentialfrei geheizt (siehe [Kapitel 4.3](#)). Eine absolute Energiekalibrierung der Spektren ist trotzdem äußerst schwierig. Ist jedoch der Aufladungszustand konstant, so bleiben die relativen Energieabstände der Peakstrukturen in den Spektren konstant.

²⁶ siehe Sekundärelektronenemissionskoeffizient

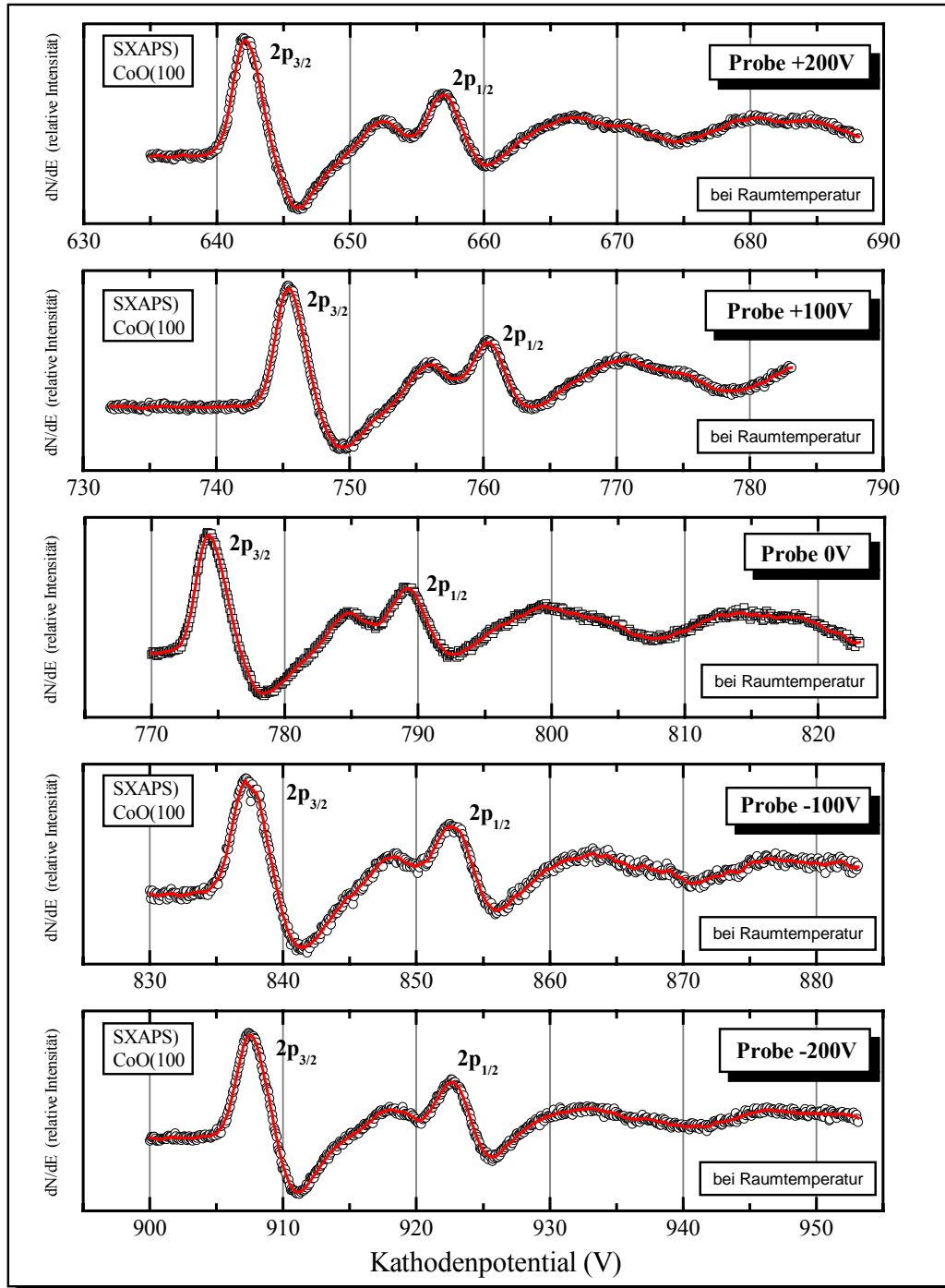


Abbildung 4.1b: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Probenpotentialen

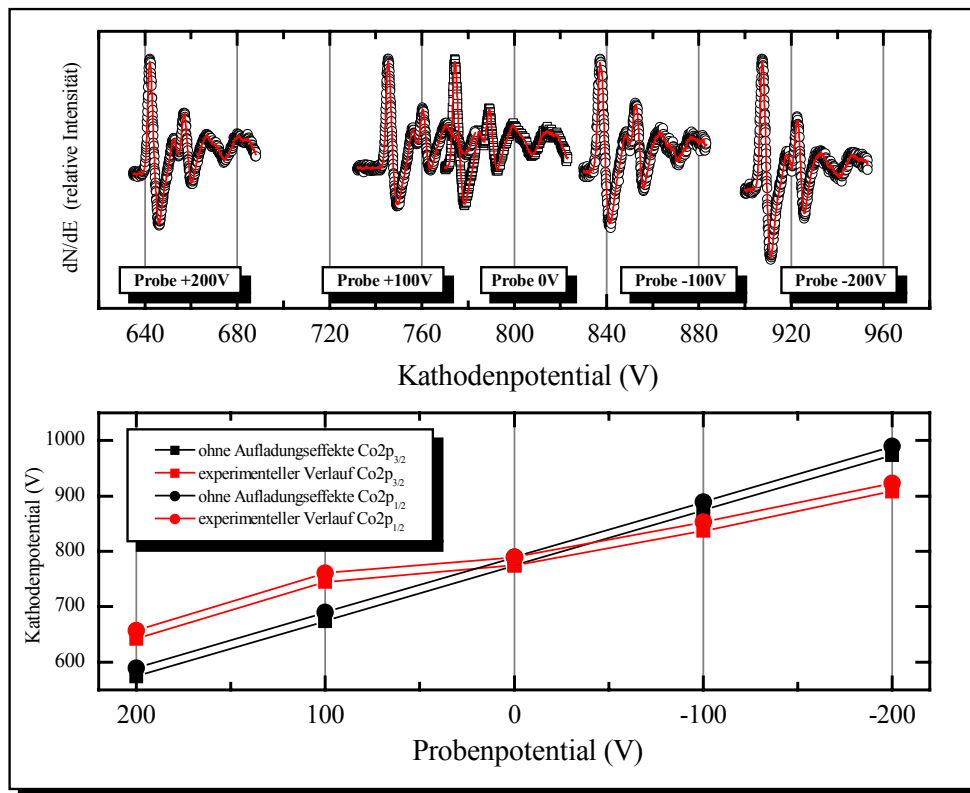


Abbildung 4.1c: Verdeutlichung der Aufladungseffekte bei SXAPS - Messungen im Energiebereich der $Co2p$ - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen $CoO(100)$ Oberflächen

In Abbildung 4.1c werden die gemessenen Aufladungseffekte bei den SXAPS - Messungen im Energiebereich der $Co2p$ - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen $CoO(100)$ Oberflächen ausgewertet. In Tabelle 4.1a sind die Intensitätsmaxima der Energielagen der SXAPS - $Co2p_{3/2}$ - und SXAPS - $Co2p_{1/2}$ - Energiestrukturen zusammengestellt worden. Die energetische Spin - Bahn - Aufspaltung²⁷ des $Co2p$ - Niveaus ist bei den unterschiedlichen Messungen gleich groß und beträgt $15,0 \pm 0,2$ eV und ist sowohl mit den Messergebnissen an metallischen Co - Proben als auch an nicht aufgeladenen $CoO(100)$ Proben /Leap82/ vergleichbar. Dies deutet auf einen stabilen Aufladungszustand der Isolatoroberfläche hin. Jedoch ist eine absolute Energiekalibrierung äußerst schwierig realisierbar, so dass die Bindungsenergien der $Co2p$ - Niveaus nur mit relativ großen Messunsicherheiten absolut bestimmt werden können.

²⁷ Differenz der Energielagen der Intensitätsmaxima für das $Co2p_{3/2}$ - und $Co2p_{1/2}$ - Niveau

Probenpotential	+200 V	+100 V	0 V	-100 V	-200 V
energetische Lage ohne Aufladungseffekte					
Peak $p_{3/2}$	574,2 eV	674,2 eV	774,2 eV	874,2 eV	974,2 eV
Peak $p_{1/2}$	589,4 eV	689,4 eV	789,4 eV	889,4 eV	989,4 eV
energetische Lage					
Peak $p_{3/2}$ experimentell	642,1 eV	745,3 eV	774,2 eV	837,3 eV	907,6 eV
Peak $p_{1/2}$ experimentell	657,1 eV	760,3 eV	789,3 eV	852,5 eV	922,7 eV

Tabelle 4.1a: Intensitätsmaxima der Energielagen der SXAPS - $Co2p_{3/2}$ - und SXAPS - $Co2p_{1/2}$ – Energiestrukturen

4.2 Vakuumanlage

Sämtliche Messungen fanden in einer Ultrahochvakuumanlage (UHV - Anlage) bei einem Enddruck von ca. $2 - 3 \cdot 10^{-10}$ hPa statt. Die UHV - Anlage besteht aus einem unmagnetischen Edelstahlrezipienten mit einem Fassungsvermögen von ca. 100 L und zwei gekoppelten Pumpsystemen. Für alle Komponenten in der UHV - Anlage sowie für die elektrischen Durchführungen sind Materialien verwendet worden, die auch bei höheren Temperaturen einen niedrigen Dampfdruck besitzen. Die Aluminiumoxidkeramiken zur elektrischen Isolierung im UHV sind größtenteils durch das feinmechanisch leichter zu verarbeitende Vespel® ersetzt worden. Mit einer Turbomolekularpumpe (Pumpleistung: 270 l/s) in Verbindung mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe wird der Anfangsdruck von $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ hPa für das zweite Hauptpumpsystem erreicht, bestehend aus zwei Sorptionspumpen, einer Titansublimationspumpe (Pumpleistung: 1000 l/s) und einer Ionengetterpumpe (Pumpleistung: 400 l/s). Die beiden Pumpsysteme sind über ein Drehschieber - bzw. Plattenventil mit der Messkammer verbunden. Nach jeder Belüftung wurde die gesamte Vakuumanlage für 48 Stunden bei einer Temperatur von ca. 500 K ausgeheizt, so dass auf eine spezielle Kühlfalle zur Reduzierung des H_2O - Partialdruckes verzichtet werden konnte.

Für die Druckmessung im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ hPa und $1 \cdot 10^{-12}$ hPa wurden zwei Bayard - Alpert Ionisationsmanometer (Steuergerät: Granville Phillips) und die Kathodenstromanzeige der Ionengetterpumpe verwendet. Für die Restgasanalyse bis zu einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-13}$ hPa wurde ein Quadrupolmassenspektrometer eingesetzt.

4.3 Messanordnung

Die einzelnen Komponenten der verschiedenen Spektroskopietechniken sind im UHV - Rezipienten in zwei unabhängigen, übereinander angeordneten Messebenen aufgebaut. Zwischen den beiden übereinander angeordneten Messebenen liegt eine dritte Ebene, in der die Probenpräparation und der Probenwechsel vom Probenmagazin zum Probenhalter stattfindet.

Der um 360 °C drehbare Probenhalter besteht aus einem Edelstahlzylinder (16 mm Durchmesser) mit integriertem Kapillarsystem, über das der Probenhalter mit der Probe über ein Druckluftleitungssystem durch einen vorgeheizten Luftstrom auf Temperaturen bis zu 700 K potentialfrei aufgeheizt werden kann. Alternativ kann durch das Kapillarsystem flüssiger Stickstoff transportiert werden, und damit der Probenhalter bis auf Temperaturen unter 77 K gekühlt werden. Die Temperatur des Probenhalters wird während der Messungen permanent mit einem PT100 - Widerstand kontrolliert und durch Regelung der Heizleistung auf konstanter Temperatur gehalten. Die Oberflächentemperatur der Probe kann mit Hilfe eines Farbpyrometers direkt bestimmt werden. Die Probe ist elektrisch isoliert montiert und kann über eine elektrische Durchführung nach außen auf definierte Potentiale gelegt werden.

Der über einen Membranbalg (Manipulator) vertikal höhenverstellbare Probenhalter ermöglicht es, dass die Proben mit gleichem Präparationszustand mit allen spektroskopischen Techniken in beiden Messebenen untersucht werden können. In der Präparationsebene befindet sich die justierbare Kristallspaltzange zum Spalten der einkristallinen Proben, das verschiebbare Probenmagazin zur Aufbewahrung und Lagerung von bis zu sechs verschiedenen Proben, die Ausheizvorrichtung für die Proben und ein Wobbel - Stick mit einem Greifarm für den Proben transfer. Des Weiteren befindet sich eine Ionensputtereinheit und eine Miniaturverdampferquelle /Scheip88/ in dieser Ebene.

Der experimentelle Aufbau der unteren Messebene, in der neben winkelaufgelösten Elektronenenergieverlustmessungen (EELS) und Bremsstrahlungsisochromatenmessungen (Bragg - Reflexions - BIS, $h\nu_1 = 1008,1 \text{ eV}$, $h\nu_2 = 1245 \text{ eV}$) durchgeführt werden können, über die in dieser Arbeit nicht berichtet werden soll, wird ausführlich in den Arbeiten von Stiller /Stil89/ und Gorschlüter /Gor89/Gor94/ beschrieben.

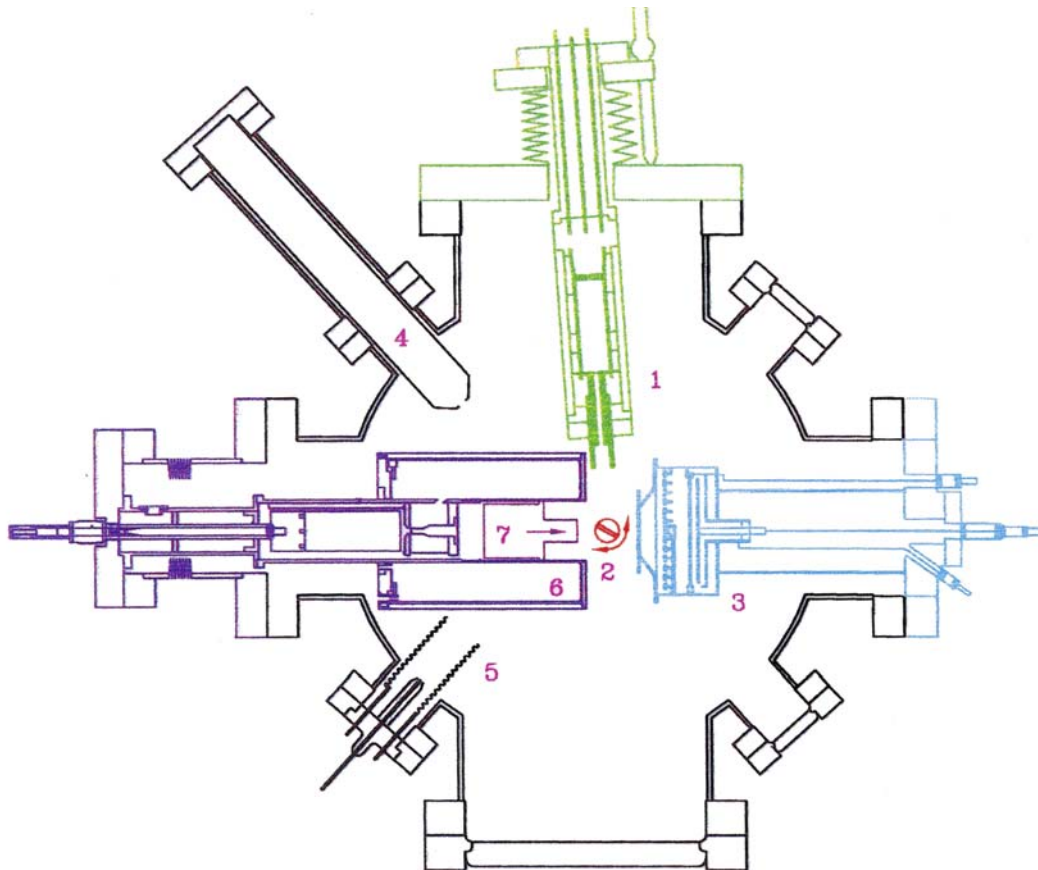
In der oberen Messebene, die größtenteils von Hinkers /Hin87/ erstellt und für diese Arbeit nur in einigen Details geändert wurde, sind alle Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, durchgeführt worden. Die Augerelektro-nenspektroskopie²⁸ (AES) zur Charakterisierung der Proben, verschiedene Varianten der Schwellenenergiespektroskopie (SXAPS, AEAPS, DAPS, TCAPS), sowie die Energieverlustspektroskopie an Innerschalenniveaus (CEELS) in Reflexionsgeo-metrie sind diejenigen Messverfahren, die den wesentlichen experimentellen Aufbau in der oberen Messebene bestimmen. Die Bremsstrahlungsabsorptionskanten-spektroskopie, die auch zur Charakterisierung der Oberflächen diente, konnte unter Verwendung des SXAPS - Detektors und verschiedener Absorberfolien mit einem einfachen experimentellen Ausbau in der oberen Messebene durchgeführt werden. Erstmals sind im Rahmen dieser Arbeit Bremsstrahlungsabsorptionskanten-iso-chromaten²⁹ mit einer selbsttragenden Kohlenstoffabsorberfolie bei einer Photo-nenenergie von 283,8 eV aufgenommen worden.

In Abbildung 4.3a sind die wesentlichen apparativen Komponenten der o-be- ren Messebene schematisch dargestellt.

- ***Elektronenquelle***
- ***SXAPS Detektor mit vorgestelltem Folienkarussell***
- ***Elektronenanalysator (CMA)***

²⁸ Auf die Beschreibung der Augerelektro-nenspektroskopie wird in dieser Arbeit verzichtet

²⁹ Erste Bremsstrahlungsabsorptionskanteniso-chromaten mit einer Polykarbonatfolie (Kimfoil) sind an aufgedampften Europiumschichten und nitrierten Cersschichten /Tom89/ aufgenommen worden.



- 1 externe Elektronenquelle
- 2 Probe
- 3 SXAPS-Detektor
- 4 Quadrupolmassenspektrometer
- 5 Ionisationsmanometer
- 6 Zylinderspiegelspektrometer
- 7 interne Elektronenquelle

Abbildung 4.3a: Querschnitt der schematischen Messanordnung in der oberen Messebene des Rezipienten

4.3.1 Elektronenquelle

Eine kommerzielle Elektronenkanone, konzipiert für LEED – und Augerelektronenexperimente, mit vier elektronenoptischen separat steuerbaren Zylinderlinsen unterschiedlicher Größe (Firma Vacuum Generators, GB Typ LEG22), diente bei allen Messverfahren als Elektronenquelle. Die Elektronenkanone ist auf einem justierbaren NW-35-Flansch mit elf elektrischen Durchführungen montiert. Zur Erhöhung des emittierten Elektronenstroms bei niedrigeren Heiztemperaturen ist die ursprünglich direkt geheizte Kathode aus einer Tantal - Thorium Verbindung durch eine indirekt beheizbare Bariumoxid - Dispenser Kathode³⁰ /Hin81/Scheip88/ ersetzt worden. Mehrere Bariumoxid - Dispenser Kathode mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Oberflächenbeschichtungen sind hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit untersucht worden. Die Strahlqualität des Elektronenspots³¹ (konstanter Strom und gleichmäßiges Leuchten über einen möglichst kleinen Spotdurchmesser; typischer Durchmesser < 300 µm bei Primärenergien < 250 eV) auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung sollte über einen weiten Energiebereich³² möglichst konstant gehalten werden. Die Strahlqualität des Elektronenspots konnte mit dem am Probenhalter befestigten Leuchtschirm kontrolliert und über den verstellbaren und justierbaren Membranflansch nötigenfalls optimiert werden. Die elektrische Spannungsbeschaltung der einzelnen Linsenelemente /Hin87/ und die Strahlqualität bei verschiedenen Primärenergien ist mit einem Elektronenbahnenprogramm (Simion 4.0) simuliert und überprüft worden. Es konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten gezielt werden.

³⁰ Typ SRLV 120, 211 mit Strontium beschichtet der Firma Semicon, USA

³¹ Kleiner Spotdurchmesser ist für die CEELS - Messungen notwendig; für SXAPS und KBIS wünschenswert

³² größer als 50 eV

4.3.2 SXAPS - Detektor

Aufbau und elektrische Beschaltung des SXAPS - Detektors ist in Abbildung 4.3.2 a dargestellt. Der SXAPS - Detektor ist durch die Kombination von Photokathode und Kanalplattenvervielfacher eine experimentelle Weiterentwicklung des klassischen Aufbaus von Houston und Park /Park74/. Der SXAPS - Detektor ist sowohl für den nicht energiedispersiven Nachweis von weicher Röntgenstrahlung (Röntgenbremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung) als auch von Elektronen³³ ausgelegt.

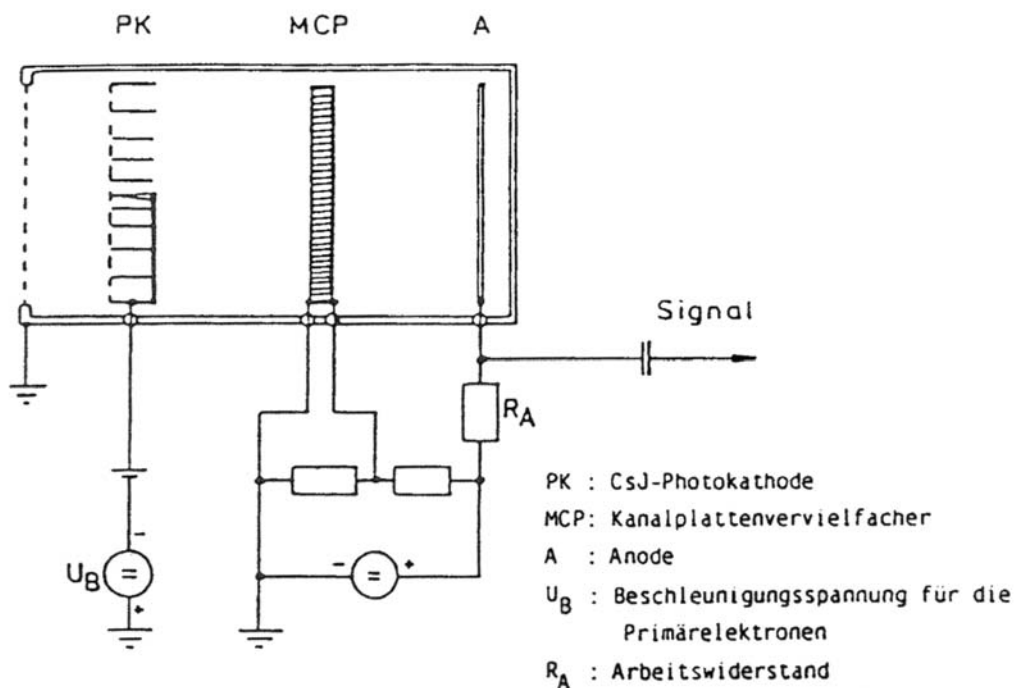


Abbildung 4.3.2a: Schematische Darstellung des SXAPS - Detektors mit der elektrischen Beschaltung aus /Hin87/

³³ Für den Elektronennachweis wird der SXAPS - Detektor in dieser Arbeit nicht verwendet

Die von der Probenoberfläche emittierte Röntgenstrahlung löst an der mit CsJ beschichteten Photokathode, die relativ zur Elektronenkathode der Elektronenkanone auf negativem Potential liegt, Elektronen aus, die von einem ebenfalls mit CsJ beschichteten Kanalplattenvervielfacher (Multichannelplate MCP; Typ MCP 40/32 Galileo Electro - Optics; USA) verstärkt werden. Durch die Beschichtung der Photokathode und der Multichannelplate mit CsJ, einem Material mit hoher Photoelektronenausbeute³⁴ /[Sam67/Hen81](#)/ sowie den Einsatz dünner Metallabsorberfolien vor der Photokathode konnte das Signal/Rausch - Verhältnis deutlich verbessert werden. Die Photoelektronenausbeute ist energieabhängig und zeigt die größte Variation an der $M_{4,5}$ - Jodabsorptionskante bei etwa 620 eV. Der verstärkte Elektronenstrom wird über die Anode abgezogen und führt zu einem Spannungsabfall am Arbeitswiderstand, der über den Auskoppelkondensator dem Vorverstärker des Lock - In Verstärkers zugeführt wird. Nähere technischen Details der SXAPS - Anordnung sind in den Arbeiten bei Hinkers /[Hin81/Hin87](#)/ aufgeführt.

³⁴ Henke et al. bestimmten die Quantenausbeute im Energiebereich zwischen 100 eV – 10 keV von Al, Au, CsJ

4.3.3 Elektronenanalysator

Für den energiedispersiven Nachweis von Elektronen³⁵ stand ein randfeld-korrigiertes 360°- Zylinderspiegelspektrometer (engl.: **C**ylindrical **M**irror **A**nalyser; **CMA**) mit hoher Luminosität und mit konstanter relativer Auflösung ($\Delta E/E_0 = 0,6\% - 0,7\%$) zur Verfügung, dessen Eigenschaften in der Diplomarbeit von Schnieder /Schn83/ ausführlich und detailliert beschrieben sind.

Die geometrische Anordnung des Zylinderspiegelspektrometers (CMA) und der Elektronenkanone auf zwei getrennten zu einander um 90° gedrehten Flanschen erforderte für die spektroskopischen Untersuchungen einen erheblichen Justier- und Kalibrieraufwand (siehe [Kapitel 5.1](#)). In Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen Innen- und Außenzylinder werden Elektronen mit der Sollenergie E_0 durch den ringförmigen Austrittsspalt auf den Eingang eines Faradaybechers fokussiert und als integraler Signalstrom ohne direkte Verstärkung nachgewiesen.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Schneider /Schn94/ ist ein neues modular aufgebautes 360° - Zylinderspiegelspektrometer mit integrierter Elektronenkanone und einem Elektronenvervielfacher (Channeltron, Firma Galileo) als Detektor entwickelt und gebaut worden. Das CMA stand jedoch erst zum Ende dieser Arbeit zur Verfügung.

³⁵ AES, CEELS, DAPS, AEAPS

4.4 Elektronik

4.4.1 Signalentstehung und Signalerfassung

Aufgrund der typischen kleinen Signal/Untergrund - Verhältnisse bei allen in dieser Arbeit verwendeten Spektroskopieverfahren stellt die Lock – In - Technik ein geeignetes Verfahren zur Signalerfassung dar. Während der Messdurchläufe wird mit Hilfe der Lock – In - Technik eine charakteristische Messgröße³⁶ mit einer harmonisch periodischen Referenzspannung kleiner Amplitude moduliert. Die Modulationsspannung kann dem Probenpotential, dem Kathodenpotential oder der Analysatorspannung aufgeprägt werden. Die Umwandlung des Messsignals in eine Wechselstromgröße durch die Modulationstechnik bietet neben der „Abtrennung“ des Untergrundes und einem verbessertem Signal – Rausch – Verhältnis auch noch als weiteren Vorteil eine einfache Potentialtrennung. Das vom Lock – In - Verstärker phasenselektiv erfasste und verstärkte Messsignal ist näherungsweise proportional zur 1. Ableitung der Intensität $I(U)$, wobei die gemessene Intensität I durch die im Detektor nachgewiesenen Elektronen oder Photonen bestimmt wird. Durch die unabhängige Kombination von Messrichtung und Modulationsrichtung können die verschiedenen Anteile der von der Probe emittierten Elektronen verstärkt oder unterdrückt werden /Hin87/Schn83/. Das gleichgerichtete Spannungssignal am Ausgang des Lock – In - Verstärkers wird durch einen Spannungs - Frequenz - Wandler (U/F - Wandler) umgesetzt und gelangt über einen Zähler an das Interface eines Messwerterfassungsrechners.

³⁶ Je nach Spektroskopietechnik: Primärenergie, Nachweisenergie, Probenpotential

Die Abbildung 4.4.1a zeigt ein schematisches Blockdiagramm des elektronischen Aufbaus der oberen Messebene. Anhand der Schemazeichnung können die verschiedenen Signalauskopplungen für die unterschiedlichen Messverfahren ermittelt werden.

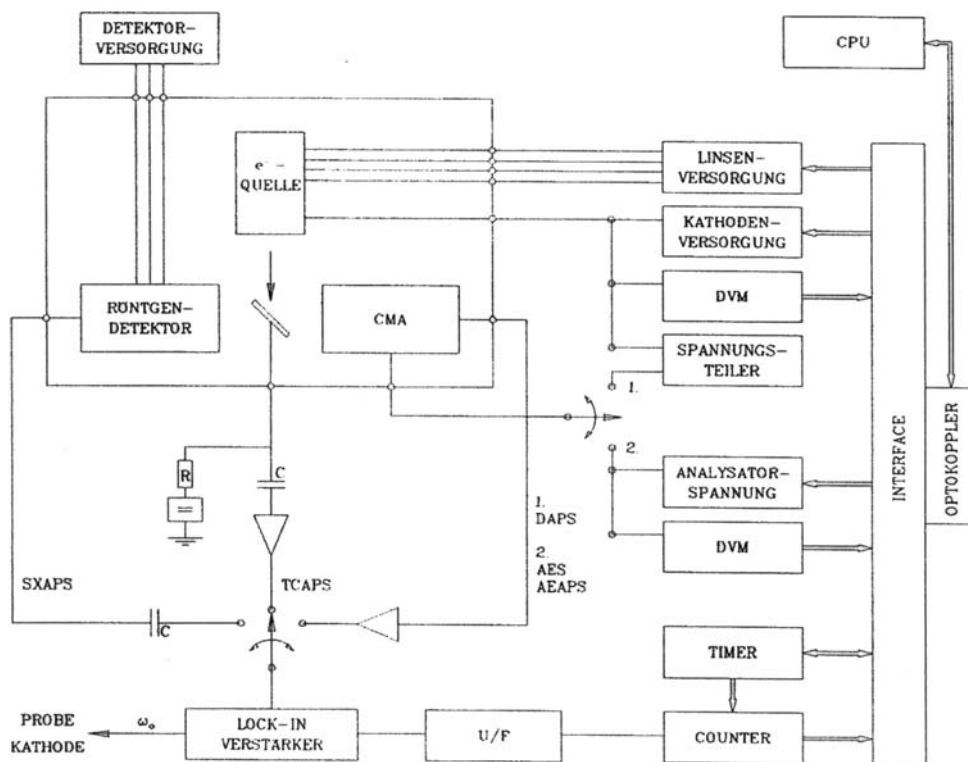


Abbildung 4.4.1a: Schematische Darstellung des elektronischen Schaltungsaufbaus in der oberen Messebene

4.4.2 Rechnergesteuerte Messwerterfassung

Das ursprüngliche Rechnersystem³⁷ der Firma Janich und Klaas (basierend auf einen Z80 A Mikroprozessor mit 1 MB Hauptspeicher, und das von Sohn /Soh85/ entwickelte Messprogramm mit serieller Interfaceschaltung zur Messablaufsteuerung sowie zur Messwerterfassung) ist im Rahmen einer Diplomarbeit /Hen92/ durch ein neues, in der Programmiersprache „C“ entwickeltes und dokumentiertes Messprogramm, für IBM - kompatible Rechnersysteme unter dem Betriebssystem MS - DOS / MS - Windows ersetzt worden. Gleichzeitig sind verschiedene mathematische und numerische Prozeduren (Addition, Differentiation, Integration, Glättung, Spline - Fitting, Fourier - Transformation), die für die Auswertung der Spektren von Nutzen und hilfreich sind, in das Messwerterfassungsprogramm implementiert worden. Die seriellen optoentkoppelten Interfaces mit jeweils vier Steuerleitungen übernehmen die Kommunikation zwischen den über Digital – Analog Wandlern (12 Bit DACS) und den programmierbaren Spannungsteilern, deren Sollwerte mit Digitalvoltmetern kontrolliert und ausgelesen werden. Die Spannungen werden durch einen Spannungs – Frequenz - Wandler umgesetzt und gelangen auf einen Zähler, der vom Rechner ausgelesen wird. Des weiteren kann die gesamte Apparatursteuerung über Modem mit einem Remote - Rechner ferngesteuert werden.

³⁷ Betriebssystem CP/M plus und 8“ Laufwerksdisketten mit 720 kB Kapazität

4.5 Probenpräparation

Die Probenpräparation der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben wird in diesem Kapitel beschrieben.

Zur experimentellen Bestimmung der CMA - Spektrometereigenschaften wurden sowohl massive polykristalline Silberproben als auch massive polykristalline Ni - Bleche (Reinheit: 99.999 %), die durch kurzzeitiges und rasterartiges Sputtern mit Argonionen und anschließender Temperung über einen Zeitraum von 30 Minuten präpariert wurden, verwendet. An den präparierten polykristallinen Proben sind neben den Augerelektronenmessungen (AES - Messungen) auch Messungen der Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten³⁸ durchgeführt wurden.

Zusätzlich sind mit Hilfe einer Miniaturverdampferquelle dünne Ni - Filme auf Molybdänbleche als Trägermaterial im UHV aufgedampft worden und mit den Ergebnissen an reinen Ni - Blechen verglichen worden.

Zur Herstellung von polykristallinen NiO - Filmen sind die dünnen aufgedampften Ni - Filme in einer Sauerstoffatmosphäre bei ca. 600 K getempert worden, dies führte zur Ausbildung stabiler Ni - O Verbindungen. Eine ausführliche Darstellung dieser Probenpräparation zur Herstellung dünner polykristalliner NiO - Filme ist der Diplomarbeit von Reinker /[Rein91](#)/ zu finden.

Die einkristallinen NiO(100) und CoO(100) Proben sind von der Firma Earth Jewelry (Japan) bezogen worden. Die 25 mm langen NiO(100) und CoO(100) Einkristallstäbe mit einem Durchmesser von ca. 10 mm – 12 mm sind mit Hilfe einer Diamantsäge in 2 mm dicke Scheiben zerteilt worden. Gleichzeitig ist eine ringförmige Einkerbung in die abgetrennten Scheiben geschnitten worden. Stöchiometrische Oberflächen der einkristallinen NiO(100) und CoO(100) Proben wurden durch Spalten der Einkristalle im Ultrahochvakuum hergestellt. Die eingekerbten Kristalle ließen sich entlang der (100) - Ebene, eine Spaltebene der Kristallstruktur, ohne großen Kraftaufwand mit der neukonstruierten UHV - Spaltzange (siehe Abbildung 4.5 b) spalten. An optimal gespaltenen NiO(100) und CoO(100) Proben waren keine morphologischen Defekte sichtbar, die Probenoberflächen waren optisch glatt und spiegelten. Die NiO(100) Probenoberflächen schimmerten glänzend in der charakteristischen kräftigen dunkelgrünen Farbe /[Prop78](#)/, die CoO(100) Probenoberflächen glänzten silbergrauschwarz.

³⁸an der Kohlenstoff K - Absorptionskante bei einer Photonenenergie von 283,8 eV;
an der Aluminium L_{2,3} - Absorptionskante bei einer Photonenenergie von 72,8 eV

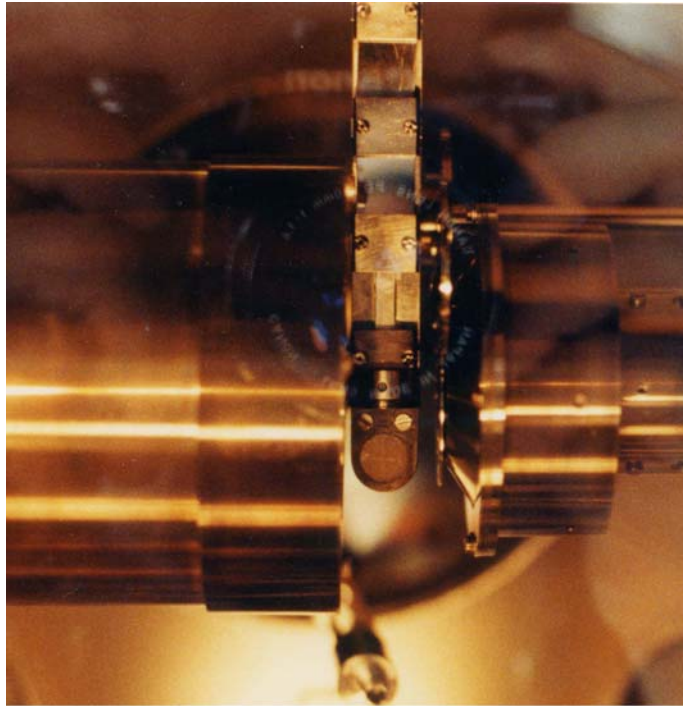


Abbildung 4.5a: Aufnahme des Probenhalters (zwischen dem CMA und dem SXAPS - Detektor mit einer schmalen Silberprobe und zwei metallischen Nickelproben)

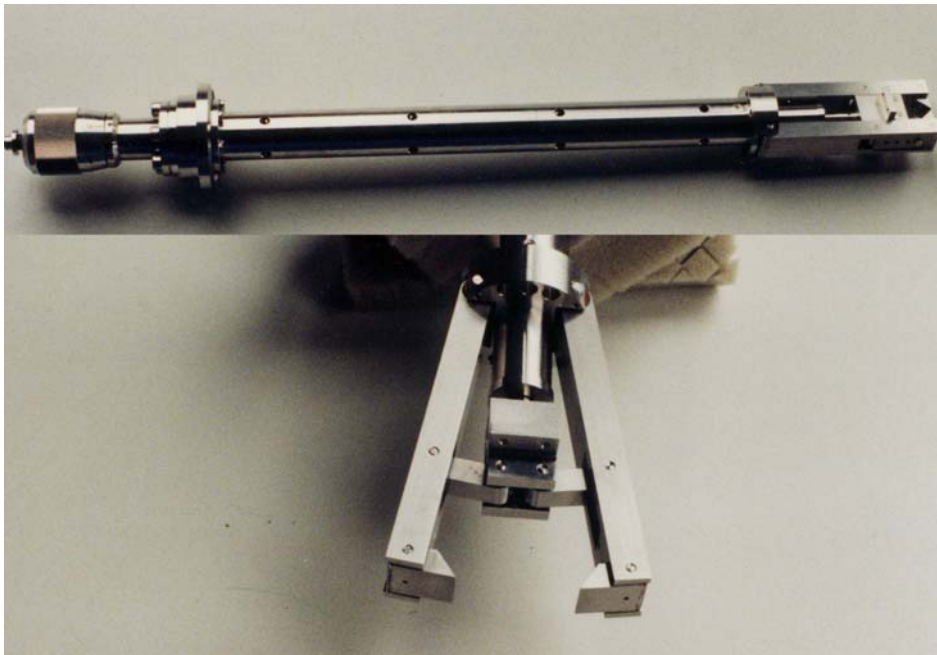


Abbildung 4.5b: UHV - taugliche Spaltzange zur Herstellung von Spaltflächen einkristalliner (100) – Übergangsmetalloxidproben

Kapitel 5

Energiekalibrierung

Bei „*isolierenden Proben*“ können – bedingt durch eine Aufladung der Probenoberfläche – Energieverschiebungen und Verzerrungen der Spektren auftreten (siehe [Kapitel 4.1](#)). Deshalb soll die Energiekalibrierung der Apparatur sowohl für den einlaufenden Elektronenstrahl (wichtig bei BIS – und SXAPS – Messungen) als auch für das Elektronenspektrometer für die auslaufenden Elektronen (wichtig bei CEELS – und AES – Messungen) detailliert diskutiert werden.

5.1 Bestimmung der Nachweisenergie des Spektrometers

Sowohl für die CEELS - Messungen als auch für die AES - Messungen ist die Kenntnis der Nachweisenergie und der relativen Energieauflösung des Elektronenanalysators eine wesentliche Voraussetzung zur Interpretation der Spektren. Die Nachweisenergie des Zylinderspiegelspektrometers (CMA) wird im wesentlichen durch die angelegte Analysatorspannung (zwischen Innen - und Außenzylinder) mal der Spektrometerkonstanten C_{sp} bestimmt. Für die experimentelle Bestimmung der Spektrometerkonstante des CMA's als auch zur Ermittlung der Energieauflösung können verschiedenen Messmethoden /[Schn94](#)/ herangezogen werden, wobei jede Methode ihre eigene Problematik und Komplexität aufweist.

Die Spektrometerkonstante C_{sp} wurde sowohl mit Hilfe der elastisch an der Probenoberfläche reflektierten Elektronen bestimmt als auch durch die Auswertung der CEELS - Verluststrukturen³⁹ (siehe [Kapitel 7.1](#)) im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle, aufgenommen an NiO(100) - Oberflächen.

Durch schrittweise Veränderung der Primärelektronenenergie im Bereich der Nachweisenergie erfolgt die Aufnahme der elastisch gestreuten Primärelektronen. Im Maximum der Energieverteilung des elastischen Peaks ist die Nachweisenergie gleich der Primärelektronenenergie⁴⁰.

Es gilt :

$$E_N = U_G * C_{sp} + k_{eff}$$

E_N = Nachweisenergie des CMA - Analysators

U_G = Gegenfeldspannung zwischen Innen - und Außenzylinder des CMA's

C_{sp} = Spektrometerkonstante⁴¹ des CMA's

k_{eff} = effektive Konstante

Gleichzeitig lässt sich aus der Halbwertsbreite (FWHM) des elastischen Peaks die Auflösung des CMA's direkt bestimmen. Die Bestimmung der relativen Energieauflösung nach dieser Methode ergab Werte zwischen 0,55 % - 0,73 % und war von der verwendeten Probe als auch vom Abstand zwischen CMA und Probe abhängig.

In Abbildung 5.1a wird eine weitere unabhängige Messmethode zur Bestimmung der Spektrometerkonstante C_{sp} des CMA's vorgestellt. Die Auswertung der CEELS - Messungen im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einkristallinen NiO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien, aber konstanter Verlustenergie, liefert in guter Übereinstimmung mit den aus dem elastischen Peak ermittelten Wert eine Spektrometerkonstante von $C_{sp} = 1,60 \pm 0,02$. Dazu wurde die Primärenergie im Maximum des Peaks A und des Nulldurchgangs des Peaks A der Verluststruktur gegen die CMA Gegenfeldspannung bei unterschiedlichen Nachweisenergien aufgetragen und durch lineare Regression die Steigung und damit die Spektrometerkonstante C_{sp} bestimmt.

³⁹ Maximum des Peaks A im Verlustspektrum; Nulldurchgang des Peaks A im CEELS - Verlustspektrum

⁴⁰ beide Energien werden auf die Fermienergie der Probe bezogen

⁴¹ Liegt im allgemeinen zwischen 1,5 - 1,6

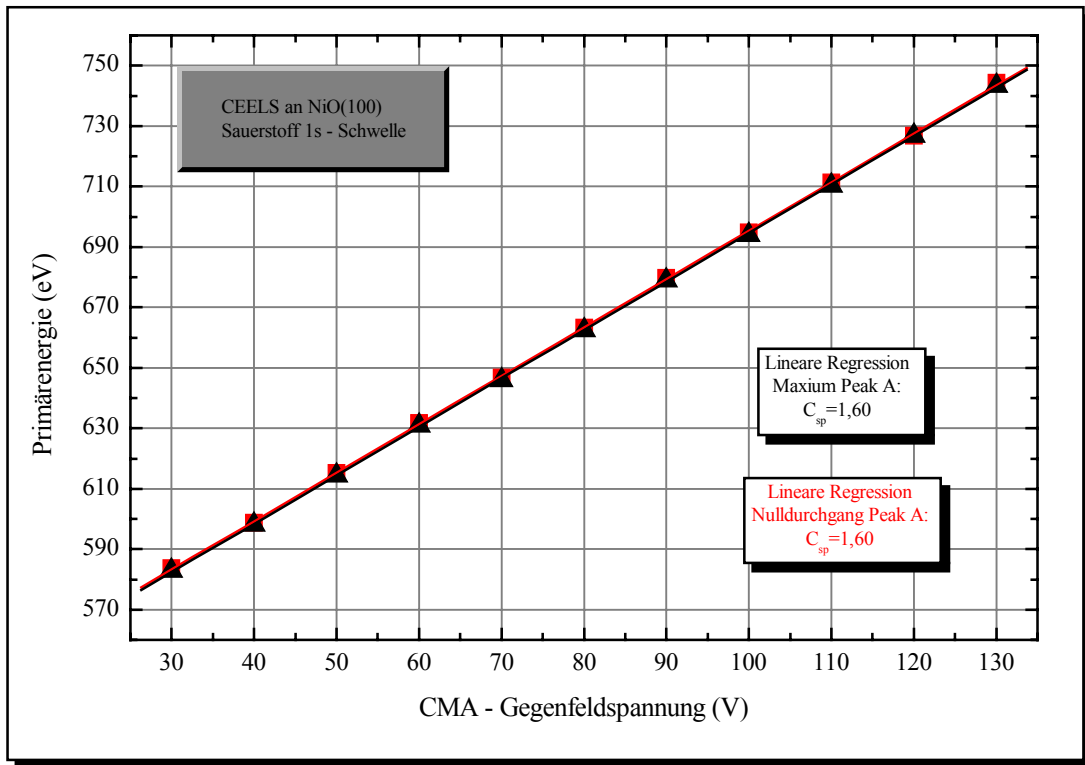


Abbildung 5.1a: Bestimmung der Spektrometerkonstanten C_{sp} des CMA's mit Hilfe der Sauerstoff 1s - Verluststruktur (Peak A) an NiO(100) Oberflächen

Eine weitere Methode, um die Energieauflösung des CMA's auf indirektem Verfahren zu bestimmen, besteht auf dem Vergleich mit den Messergebnissen anderer bekannter Spektrometer und geht damit auf die Arbeiten von Seah und Anthony /Seah83/ zurück. Das Peakhöhenverhältnis der beiden intensivsten Ag - Augerhauptlinien A und B im Ag - $M_{4,5}NN$ Augerelektronenspektrum ist danach ein direktes Maß für das Auflösungsvermögen des Spektrometers.

In Abbildung 5.1b ist das Ag - Augerelektronenübersichtsspektrum und das hochaufgelöste Ag - $M_{4,5}NN$ Augerelektronenspektrum, aufgenommen bei einer Primärelektronenenergie von 2 keV und einer Modulationsamplitude von 0,5 eV, dargestellt. Das Peakhöhenverhältnis B/A beträgt ca. 0,57 - 0,58 und entspricht einer Energieauflösung von ca. 0,6 % und liegt damit im Bereich von CMA's vergleichbarer Baugröße.

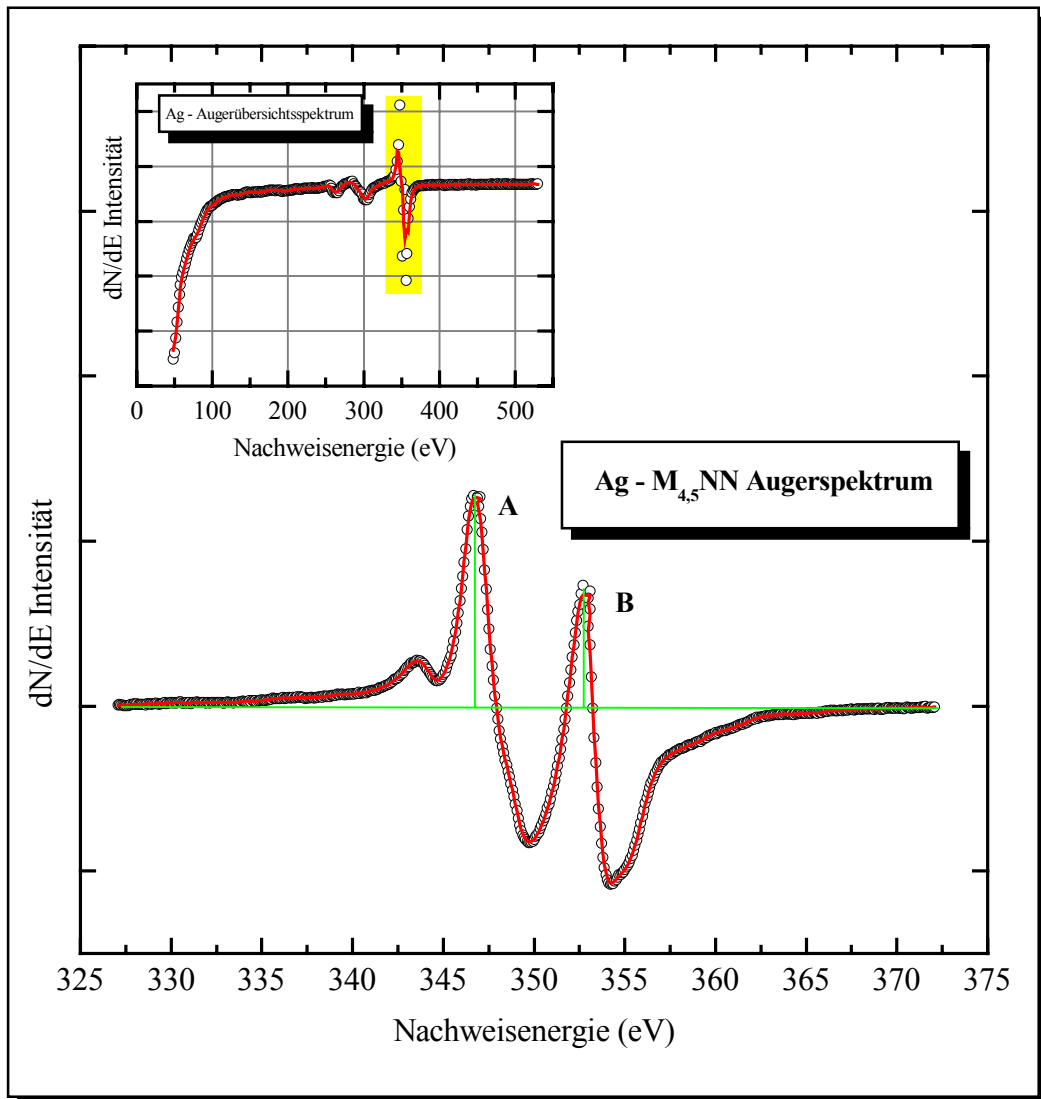


Abbildung 5.1b: Ag – Augerelektronenübersichtsspektrum und hochaufgelöstes Ag - M_{4,5}NN Augerelektronenspektrum zur Bestimmung der relativen Energieauflösung des CMA's mit Hilfe des Peakhöhenverhältnisses B/A

5.2 Bestimmung der Primärenergie

Bei allen KBIS – und SXAPS - Messungen stellt die Primärelektronenenergie eine wichtige und entscheidende Messgröße dar. Die Primärelektronenenergie bezogen auf das Fermi-niveau einer metallischen Probe wird durch:

$$E_P = eU_P + \Phi_{eff}$$

bestimmt. Dabei ist U_P die Beschleunigungsspannung zwischen der Kathode und der Probe. Die Beschleunigungsspannung wird über die programmierbaren Spannungsteile eingestellt und durch ein 6 ½ - stelliges Digitalvoltmeter (Typ PREMA) kontrolliert und mit in das Datenformat des Messwerverfassungsprogramm abgespeichert.

ϕ_{eff} : setzt sich aus folgenden Größen zusammen und kann als eine effektive Austrittsarbeit bezeichnet werden.

- Austrittsarbeit der Elektronenkathode
- Energieverschiebung durch Raumladungseffekte vor der Kathode
- thermische Energieverbreiterung der Elektronen

Die effektive Austrittsarbeit lässt sich mit Hilfe einer Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an metallischen Proben, bei denen die Lage der Fermienergie auf der Isochromatenkurve bekannt ist, bestimmen. Weiterhin muss die Energieposition der Absorptionskante der verwendeten Absorberfolie bekannt sein. Gewählt wurden als Proben Silber und Nickel, zusammen mit Kohlenstoff – und Aluminium – Folien als Absorberfolien (siehe [Kapitel 6](#)):

K – Kante von Kohlenstoff:	283,8 eV / Hen92/
L _{2,3} – Kante von Aluminium:	72,8 eV / Hen92/

Die in Abbildung 5.2a dargestellte Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate⁴² von Silber (Ag) wurde bei einer Photonenenergie von 283,8 eV (Kohlenstoff K – Absorptionskante) aufgenommen.

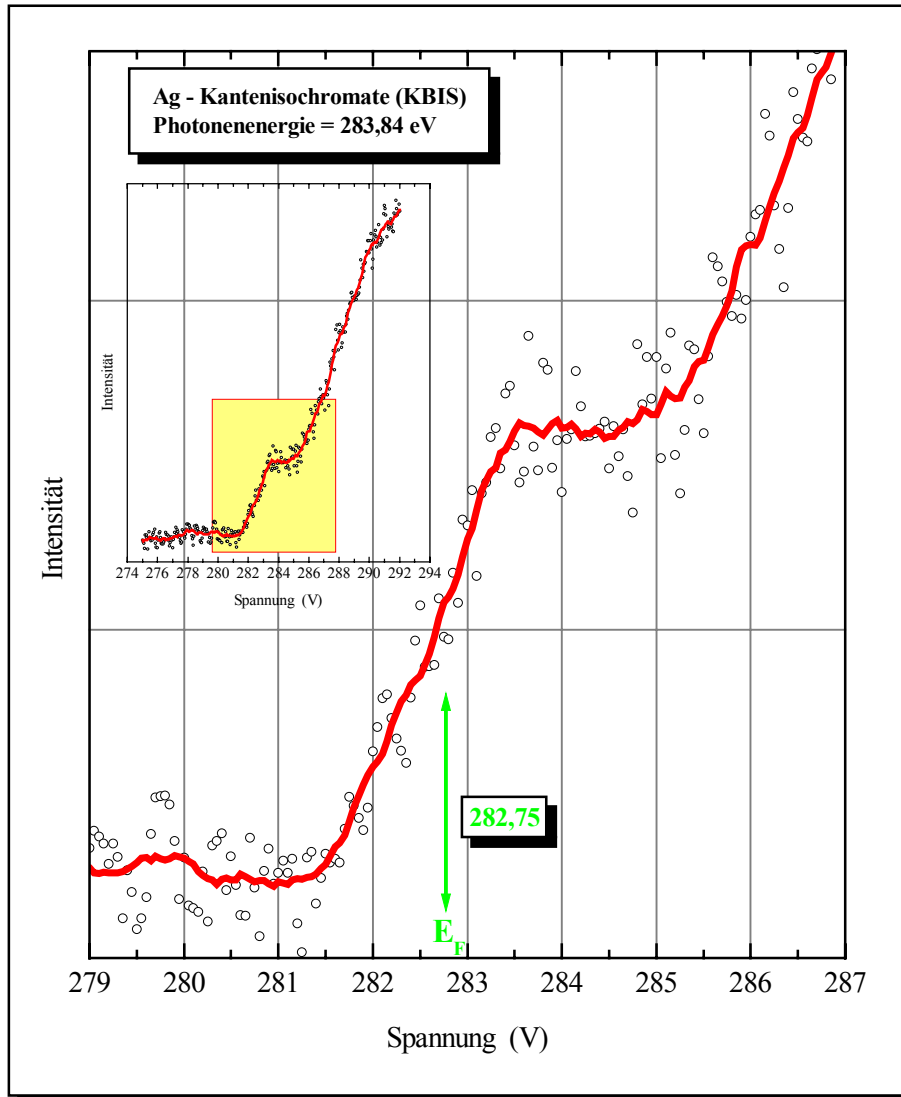


Abbildung 5.2a: Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Silberoberfläche

Zum Vergleich sind in Abbildung 5.2b eine Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate von Silber und Nickel bei einer Photonenenergie von 72,8 eV (Aluminium L_{2,3} – Absorptionskante) dargestellt.

⁴² Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate über einen Energiebereich von mehr als 20 eV

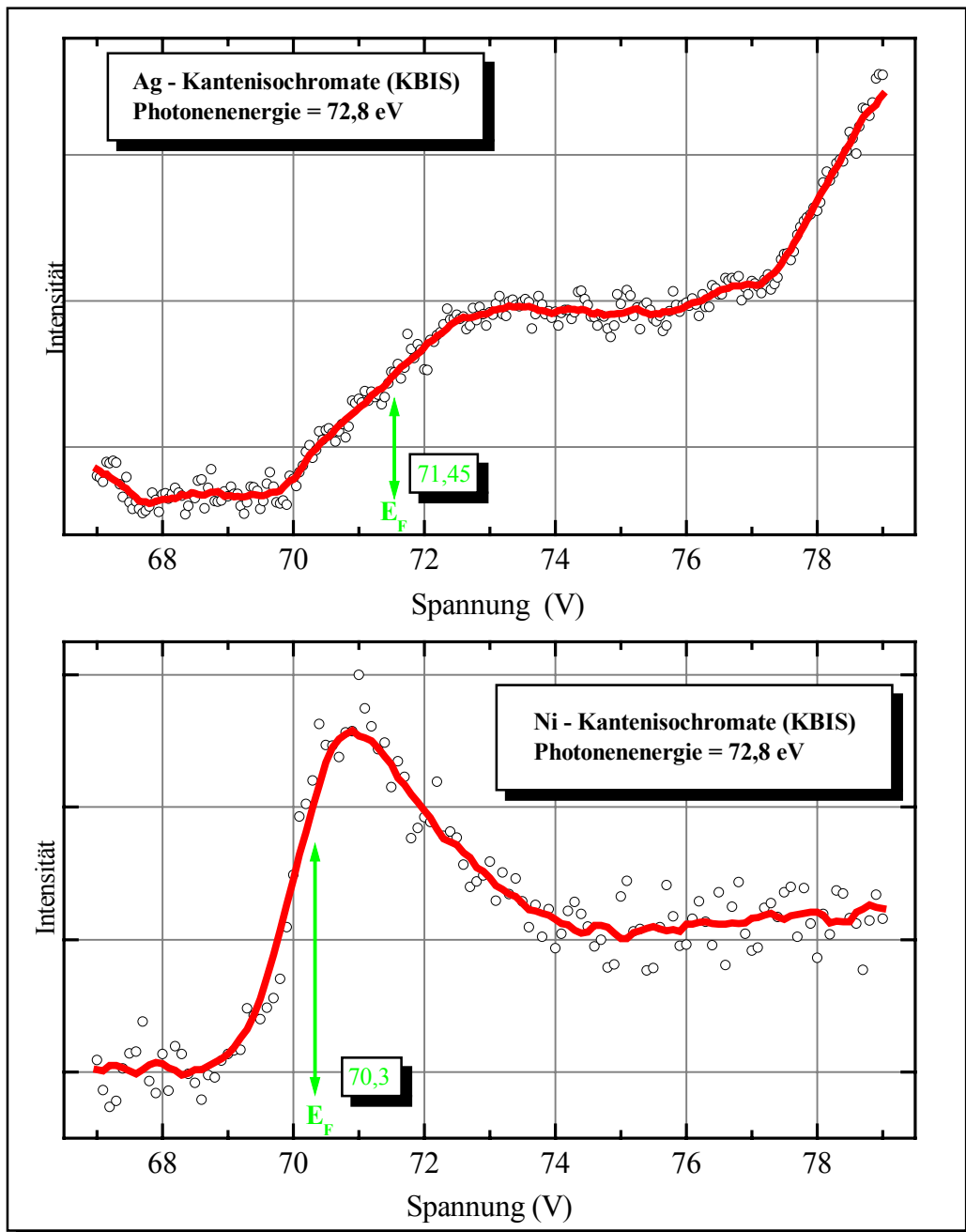


Abbildung 5.2b: Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Silberoberfläche im Vergleich mit der Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberfläche

Die effektive Austrittsarbeit kann mit Hilfe der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie an einer Silberprobe bestimmt werden, wenn die Photonenenergie $h\omega_0$ (Absorptionskante der verwendeten Absorberfolie) bekannt ist. Für die Lage der Fermienergie in der Ag - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate gilt /Hin87/:

$$E_P^F = h\omega_0$$

Die energetische Lage der Fermienergie E_P^F wird dabei durch die maximale Steigung in der Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bestimmt. Für die Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,84 eV an einer gereinigten Silberoberfläche (siehe Abbildung 5.2a) ergibt sich eine Beschleunigungsspannung von 282,75 eV. Für die Aluminium L_{2,3} - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 72,8 eV (siehe Abb. 5.b) ergibt sich eine Beschleunigungsspannung von 71,45 eV. Die Bestimmung der effektiven Austrittsarbeit der verwendeten Kathode (ϕ_{eff} : 1,09 eV \pm 0,25 eV gemessen mit der Kohlenstofffolie, ϕ_{eff} : 1,35 eV \pm 0,25 eV gemessen mit der Aluminiumfolie) liefert somit folgenden Mittelwert:

$$\phi_{\text{eff}}: 1,2 \text{ eV} \pm 0,25 \text{ eV}$$

Die ermittelten Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, jedoch liegen die Werte um etwa 1,2 eV niedriger als die in früheren Arbeiten ermittelten Werte. Die Ursache dürfte in der Verwendung der neuen Elektronenkathode liegen, die bei einer deutlich niedrigeren Heiztemperatur betrieben werden konnte.

Die versuchsweise Bestimmung der effektiven Austrittsarbeit der verwendeten Kathode an einer gereinigten Nickeloberfläche mit der Aluminium L_{2,3} - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 72,8 eV ergibt eine Beschleunigungsspannung von 70,3 eV und somit folgenden Wert für die effektive Austrittsarbeit:

$$\phi_{\text{eff}}: 2,5 \text{ eV} \pm 0,25 \text{ eV}$$

Kapitel 6

Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten

Bremsstrahlungsisochromaten geben ein Bild der unbesetzten Zustände des Festkörpers (im Volumen und an der Oberfläche; siehe [Kapitel 3.4](#)), ein Loch in einer inneren Schale ist dabei nicht beteiligt. Häufig werden solche Isochromaten mit einem Bandpass (Gitter – oder Bragg - Reflexions - Monochromator oder Geiger - Müller Zählrohr mit speziellem Fenster) detektiert; dabei wird das kontinuierliche Spektrum durch Ändern der Elektronenenergie E_p über die Passenergie hinweggeschoben. Ausführliche Beschreibungen der experimentellen Anordnungen der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie und die Interpretationen der Messergebnisse sind in den Arbeiten von Stiller /[Stil89](#)/ und Gorschlüter /[Gor94](#)/ aufgeführt.

Bei den Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten wird eine andere experimentelle Technik gewählt: in den Strahlengang der Photonen wird ein Absorptionsfilter mit einer steilen Absorptionskante gebracht und die langsam hochlaufende Elektronenenergie E_p wird zusätzlich mit einer Wechselspannung moduliert; registriert wird der frequenzmodulierte Anteil des Ausgangssignals des Detektors (Lock - In Technik). Dieser Anteil entspricht näherungsweise einem schmalen Bereich der Isochromaten um die Energieposition der Absorptionskante. Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten liefern näherungsweise die gleiche Information wie die „üblichen“ Isochromaten. Wesentliche Vorteile der Isochromaten - Messung mit Kantenfiltern sind:

- Steht bereits eine SXAPS – Ausrüstung zur Verfügung, muss sie lediglich um ein schwenkbares Absorptionsfilter ergänzt werden, um zusätzlich auch Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten aufnehmen zu können
- Kantenfilterfolien gibt es auch für die Spektralbereiche im fernen UV bzw. Röntgenbereich, für die Monochromatoren nur aufwendig realisiert werden können
- Mit dieser Technik können die Photonen eines großen Raumwinkelbereiches erfasst werden; das ermöglicht kürzere Messzeiten als mit Gitter – oder Bragg - Reflexions – Monochromator

Die Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie ist eine experimentell einfache Variante der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie und kann für die Interpretation der Schwellenenergiespektroskopie eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz zur Schwellenenergiespektroskopie (APS) und zur Energieverlustspektroskopie (CEELS) unterscheidet sich der angeregte Zustand vom Grundzustand nur durch die Existenz eines zusätzlichen Elektrons, ein Rumpfloch wird nicht erzeugt. Durch entsprechende Wahl der Absorberfolien und damit der Quantenenergie (Spektrometerenergie) wird einerseits die Oberflächenempfindlichkeit bestimmt und andererseits können durch geschickte Wahl auch noch resonanzartige Anregungszustände vermieden werden. Zur Bestimmung der Primärelektronenenergie E_p und der effektiven Austrittsarbeit der Probe ϕ_{eff} sind im Rahmen dieser Arbeit Aluminium⁴³ L_{23} – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten und erstmalig auch Kohlenstoff⁴⁴ K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an Silber- und Nickeloberflächen aufgenommen worden (siehe [Kapitel 5.2](#)). Dose et. al./[Dose81b](#)/ haben schon gezeigt, dass sowohl das K - als auch das L_{23} - Niveau von Aluminium zur Messung von Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten geeignet ist. Der Vergleich von Aluminium L_{23} – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an 5d - Metallen⁴⁵ (Hafnium, Tantal, Wolfram) mit solchen, die von Merz und Ulmer /[Merz68a](#)/[Merz68b](#)/[Merz70](#)/ mit einem Kristallmonochromator bei einer Spektrometerenergie von 1,25 keV gemessen wurden, lieferte eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die entsprechenden Eigenschaften und die wesentlichen Parameter der Aluminium – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromatenspektrometer werden ausführlich bei Dose /[Dose81b](#)/[Con79](#)/ beschrieben und sollen hier nicht mehr aufgeführt werden. Die Daten des Massenabsorptionskoeffizienten μ_m in der Nähe der K - Absorptionskante und der L_{23} - Absorptionskante von Aluminium und der sind bei /[Hen82](#)/[Ned76](#)/[Kunz71](#)/ zu finden.

Die Energieauflösung der Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten wird im wesentlichen durch die Energiebreite der Primärelektronen und durch die Modulationsamplitude U_{ss} und die Steilheit (Breite) der Absorptionskante bestimmt. Die Modulationsamplitude betrug bei allen vorgestellten Messungen $U_{\text{ss}} = 1,0$ V.

In [Abbildung 6.0a](#) ist der experimentell bestimmte Verlauf /[Hen82](#)/ des Massenabsorptionskoeffizienten μ_m in der Nähe der K - Absorptionskante von Kohlenstoff (schwarze Punkte) und einer Polycarbonatfolie⁴⁶ (Kimfoil) (rote Punkte) in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt. Weitere kohlenstoffhaltige Folien anderer Zusammensetzung wurden als Absorberfolie untersucht, konnten jedoch aufgrund strukturierter Massenabsorptionskoeffizienten μ_m nicht weiter verwendet werden.

⁴³ entspricht einer Photonenenergie von 72,8 eV

⁴⁴ entspricht einer Photonenenergie von 283,8 eV

⁴⁵ Isochromaten an 5d - Metalle besitzen ausgeprägte Peakstrukturen

⁴⁶ erste Versuche mussten mit kommerziell erhältlichen Polycarbonatfolien durchgeführt werden

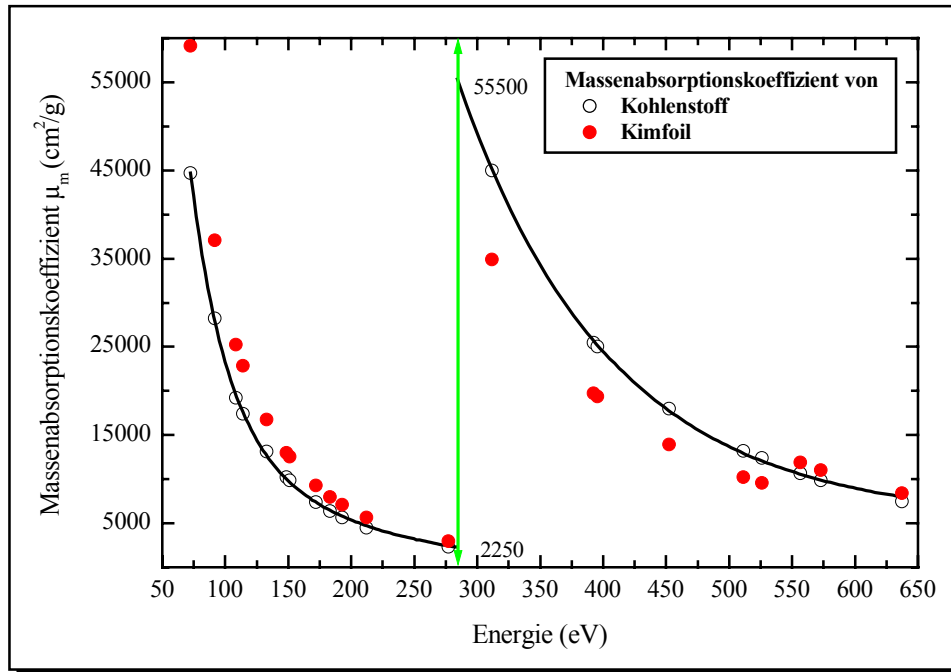


Abbildung 6.0a: Massenabsorptionskoeffizient von Kohlenstoff und einer kohlenstoffhaltigen Polycarbonatfolie in Abhängigkeit von der Photonenenergie

Die Eigenschaften und die wesentlichen Parameter in Abhängigkeit von der Foliendicke für das Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromatenspektrometer sind in Abbildung 6.0b wiedergegeben. Die verwendeten Polycarbonatfolien begrenzten die Ausheiztemperatur der UHV - Anlage auf 120 °C. Erst durch die Verwendung selbsttragender Kohlenstofffolien⁴⁷ konnte diese Einschränkung behoben werden.

Die relative Signalstärke⁴⁸ (linke y - Achse) allein in Abhängigkeit von der Foliendicke liefert eine optimale Intensität bei einer Foliendicke von 0,25 μm für Kohlenstoff und 0,7 μm für die Kimfoil. Jedoch muss das Verhältnis⁴⁹ von absorbierter Intensität oberhalb der Absorptionskante zur Intensität unterhalb in Abhängigkeit der Foliendicke groß genug sein, um mögliche Strukturen im Massenabsorptionskoeffizienten aufgrund der Absorberbandstruktur vernachlässigen zu können.

⁴⁷ Goodfellow GmbH, Deutschland

⁴⁸ Fläche unter der Spektrometerfunktion

⁴⁹ Verhältnis absorbierte Intensität oberhalb der Kante zur Intensität unterhalb (rechte y - Achse)

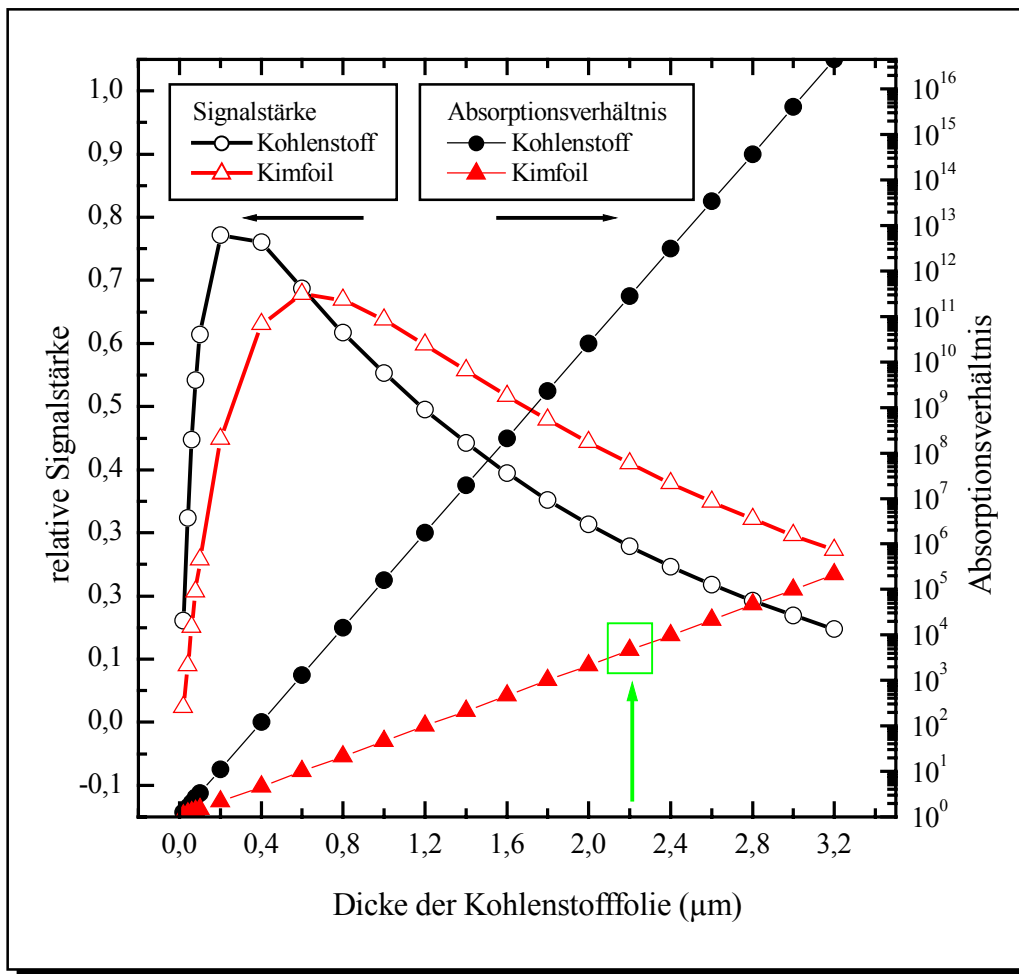


Abbildung 6.0b: Eigenschaften des Kohlenstoff K-Bremsstrahlungsabsorptionskantenpektrometers, der grüne Pfeil markiert die verwendete Foliendicke 2,2 μm

Ein Absorptionsverhältnis von $1 \cdot 10^3$ erscheint ausreichend und hätte zu einer optimalen Foliendicke von 0,7 μm für Kohlenstoff und 1,6 μm für die Kimfoil geführt. Herstellungsbedingt musste jedoch eine 2,2 μm (siehe grüne Pfeilmarkierung in Abbildung 6.0b) dicke Kohlenstofffolie verwendet werden, da dünnere Folien mit einer zusätzlichen Trägerschicht versehen werden müssen und es bisher nicht technisch möglich war, lichtundurchlässige dünne selbsttragende Kohlenstofffolien herzustellen.

Die Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten konnten deshalb nicht mit der optimalen relativen Signalstärke aufgenommen werden, die Gesamtmesszeit war deshalb verlängert.

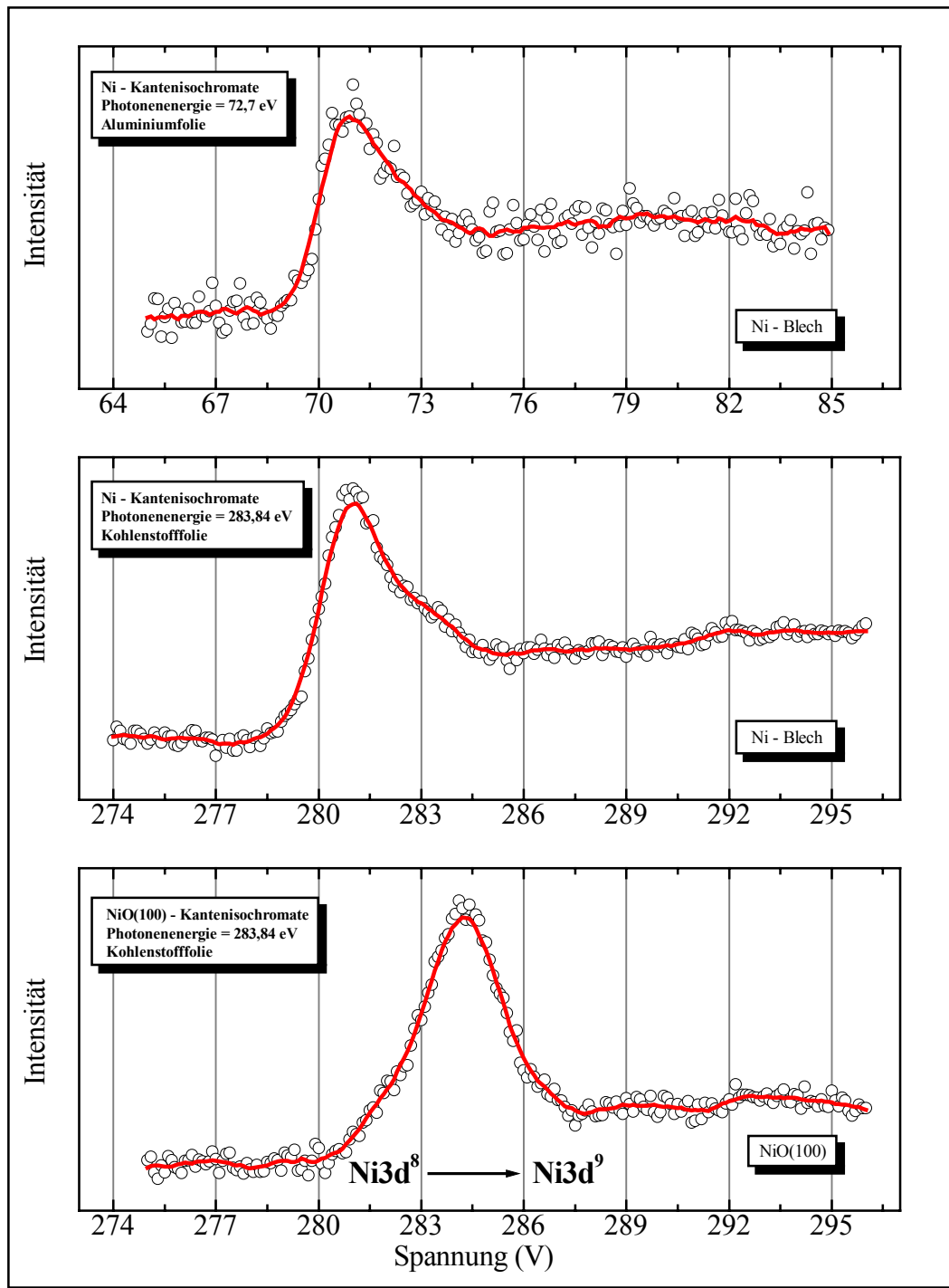
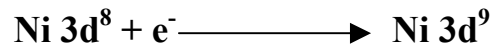


Abbildung 6.0c: Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberfläche im direkten Vergleich mit einer Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberflächen sowie an einer einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche

Die Abbildung 6.0c zeigt die Aluminium $L_{2,3}$ - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate an einer Nickeloberfläche im Vergleich mit den Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an einer Nickeloberflächen sowie an einer einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche. Die Aluminium - $L_{2,3}$ Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 72,7 eV und die Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,8 eV an der reinen Nickeloberfläche zeigen den typischen steilen Anstieg oberhalb der Fermienergie, der durch die experimentelle Energieauflösung des Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektrometers begrenzt wird. Der Hauptpeak, der durch den elektronischen Übergang:



bestimmt wird, deutet auf eine hohe Zustandsdichte unmittelbar an der Fermienergie hin. Oberhalb des Hauptpeaks ist das Leitungsband nur noch wenig strukturiert.

Die Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,8 eV an der stöchiometrischen NiO(100) Probenoberfläche zeigt eine deutliche Veränderung hinsichtlich der Leitungsbandstruktur. Ein neuer schmaler, intensiver Peak, der auf eine starke Lokalisierung des $3d^9$ - Zustandes hindeutet, bei einer Energie von etwa 3,9 eV signalisiert gleichzeitig die fehlende freie Zustandsdichte oberhalb des Fermienergielevels, dies ist wiederum ein charakteristisches Merkmal für Isolatoren.

Abbildung 6.0d zeigt die Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,84 eV an einer in situ gespaltenen einkristallinen CoO(100) Probenoberfläche über einen Energiebereich von mehr als 35 eV. Die Lage der Fermienergie wurde mit Hilfe der Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bzw. der Aluminium - $L_{2,3}$ Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 72,7 eV an einer Silberoberfläche bestimmt. Der Vergleich mit den früheren BIS - Messungen mit einer Monochromator Anordnung von Gorschlüter /Gor94/ zeigt über einen großen Energiebereich eine gute Übereinstimmung der Strukturen. Die Energielagen der Intensitätsmaxima und die zugeordneten Konfigurationszustände sind in der Tabelle 6.0a aufgelistet.

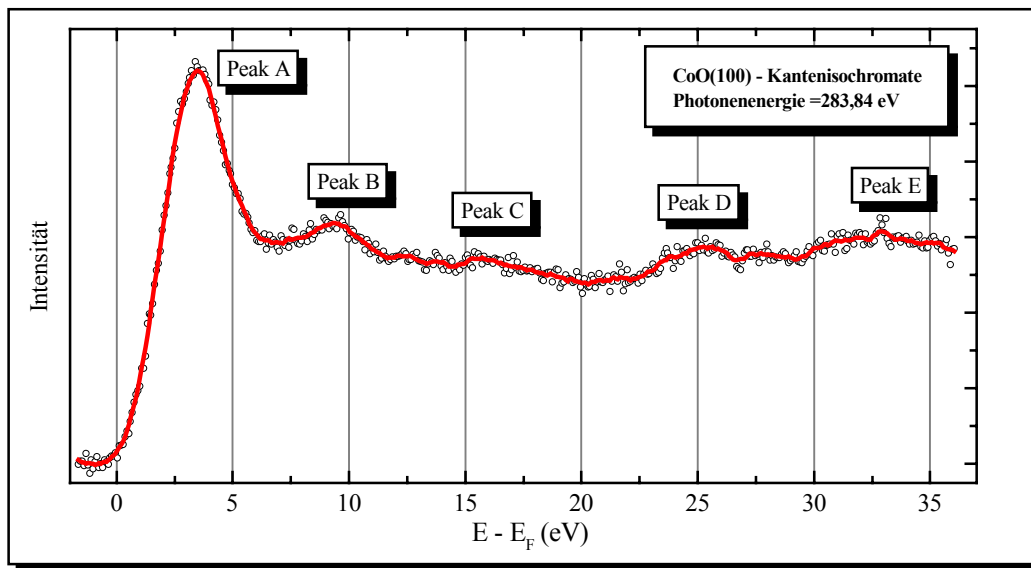


Abbildung 6.0d: Kohlenstoff K - Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate bei einer Photonenenergie von 283,8 eV an einer *in situ* gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche

Erwartungsgemäß zeigen die Kohlenstoff – K Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an den beiden Übergangsmetalloxiden NiO(100) und CoO(100) große Ähnlichkeiten hinsichtlich der Anzahl und Form der Intensitätsmaxima, so dass eine analoge Zuordnung der Strukturen möglich und sinnvoll erscheint. Hierzu sind in der Tabelle 6.0a die Energielagen der Intensitätsmaxima und die zugeordneten Konfigurationszustände (eine analoge Zuordnung der Konfigurationszustände ist in den Arbeiten von Gorschlüter /Gor94/ und Sawatzky /Saw84/ zu finden) in den Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an den einkristallinen NiO(100) und CoO(100) Oberflächen (Peakposition A - E) aufgelistet.

Peak	NiO(100) Energie (eV)	Konfiguration	CoO(100) Energie (eV)	Konfiguration
A	3,6	$3d^9$	4,0	$3d^8$
B	9,2	$3d^8 4s$	9,5	$3d^7 4s$
C	12,9	$3d^8 4p$	14,0	$3d^7 4s$
D	17,4	$3d^{10} L^{-1}$	18,0	$3d^9 L^{-1}$
E	33,1	DOS		DOS

Tabelle 6a: Energielagen der Intensitätsmaxima in den Kohlenstoff K – Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an den einkristallinen NiO(100) und CoO(100) Oberflächen (Peakposition A – E)

Kapitel 7

CEELS an NiO(100) und CoO(100)

7.1 CEELS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100)

In Abbildung 7.1a sind mehrere CEELS - Spektren im Energiebereich⁵⁰ der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an in situ gespaltenen NiO(100) Probenoberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien E_N dargestellt. Die Nachweisenergie wurde niedrig gewählt ($E_N < E_{Loss}$); damit sind die Voraussetzungen der Born'schen Näherung für die inelastische Elektronenstreuung nicht erfüllt und es können neben den dipolerlaubten Übergängen auch weitere Übergänge (Multipolübergänge, Austauschregungen) sichtbar werden. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit niedriger Primärelektronenenergie E_p . Niedrige Primärelektronenenergie bedeutet dabei, dass die Energie der Primärelektronen in der Größenordnung der Verlustenergie E_{Loss} liegt. Die Spektren sind in differenzierter Form wiedergegeben, was den Vergleich von Details der Messkurven deutlich vereinfacht. Dabei ist das differenzierte Messsignal⁵¹ dN/dE_p (N = Intensität der reflektierten Elektronen; willkürliche Einheiten) gegen die Anregungsenergie der Primärelektronen aufgetragen.

⁵⁰ Der Energiebereich erstreckt sich über mehr als 50 eV

⁵¹ In Abbildung 7.1a - c ist zur Vereinfachung auf eine Bezeichnung der einzelnen y - Achsen verzichtet worden

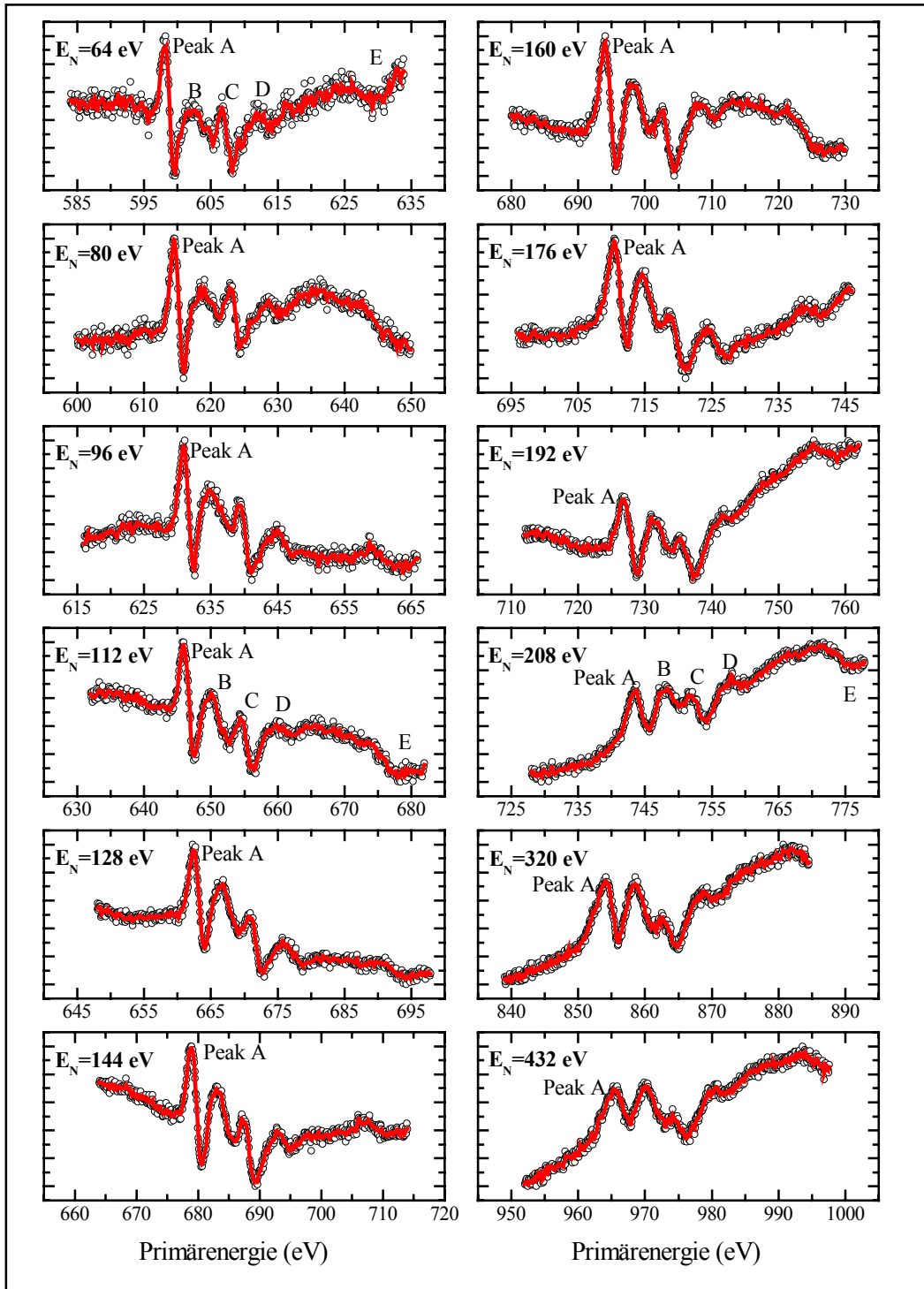


Abbildung 7.1a: Differenziell aufgenommene CEELS-Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s-Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien E_N

Aufgrund des relativ niedrigen Signal/Rauschverhältnisses (SRV), das in der Streuung der Messwerte sichtbar wird, sind sowohl die Originalmessdaten (schwarze Kreise) ohne lineare Untergrundsubtraktion als auch die aus den Originalmessdaten numerisch ermittelte Splinefunktion (rote Linie) dargestellt. Der eingestellte Winkel zwischen dem Primärelektronenstrahl und der Probenormalen betrug konstant ca. 45° . Die angelegte Kathodenspannung wurde mit $1,0 V_{ss}$ moduliert. Die Primärelektronenenergie⁵² (Kathodenpotential) wurde schrittweise durchgeführt. Die Messungen erfolgten zyklisch an jeweils der gleichen Position der Probenoberfläche. Die Nachweisenergie (CMA - Spannung) wurde nach jedem Messdurchgang (Messdauer pro Messdurchgang betrug 80 Minuten) von anfangs 64 eV (bei noch niedrigeren Nachweisenergien wird der Sekundärelektronenuntergrund und der Einfluss externer magnetischer Störfelder zu groß) bis auf 432 eV schrittweise erhöht. Um Aufladungseffekte möglichst gering zu halten, wurden die Messungen mit niedrigen Primärströmen ($0,9 \mu A$) bei Raumtemperatur aufgenommen. Dies machte es erforderlich, dass mehrere Messdurchgänge (die Gesamtmessdauer lag bei über einer Woche) notwendig waren, um das niedrige Signal/Rausch - Verhältnis auf ein zu tolerierendes Maß zu erhöhen. Gleichzeitig konnten dadurch Störeinflüsse durch Schwankungen der Labormagnetfelder (Fahrstühle) zusätzlich unterdrückt werden. Aufgrund der kontroversen Diskussionen über beobachtbare Defektzustände /Fur85/ an binären Übergangsmetalloxiden, die einen wesentlichen Einfluss infolge der Störung der Kristallsymmetrie auf die CEELS - Messungen ausüben, sind die Messungen in Abbildung 7.1a mehrmals unter gleichen experimentellen Bedingungen wiederholt worden, um die Reproduzierbarkeit der CEELS - Messresultate zu überprüfen und sicherzustellen. Des Weiteren konnte die Aufladung der NiO(100) - Probenoberfläche durch erhöhte Heiztemperaturen⁵³ der Probe während der Aufnahme der Messungen minimiert werden, jedoch konnte kein stabiler Aufladungszustand über den gesamten Primärelektronenenergiebereich erreicht werden. Außerdem konnte eine schnellere Veränderung der Probenoberfläche bei verschiedenen gespaltenen Proben beobachtet werden, so dass auf eine dauerhafte Temperung der Probe verzichtet werden musste. Eine Temperung der Probe ist nur dann sinnvoll, wenn der zu überfahrende Energiebereich nicht größer als 15 eV ist.

⁵² Probenpotential blieb konstant, unter Berücksichtigung möglicher Aufladungseffekte

⁵³ Probentemperatur bis auf 470 K

Die Erhöhung der Nachweisenergie bedingt neben der Abnahme der Energieauflösung eine Erhöhung der Primärelektronenenergie⁵⁴. Eine Erhöhung der Primärelektronenenergie kann zu einer veränderten Sekundärelektronenemission von der Probenoberfläche führen, die wiederum eine Änderung der Aufladung der Probenoberfläche zur Folge hat, die bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden muss. Die absolute Energieauflösung (ΔE in eV) des CMA's für die verschiedenen Nachweisenergien (64 eV – 432 eV) für die Energieverlustspektroskopie (CEELS) an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle der Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) ist in Tabelle 7.1a aufgeführt.

Nachweisenergie E_p	absolute Energieauflösung ΔE
64 eV	0,38 eV
80 eV	0,48 eV
96 eV	0,58 eV
112 eV	0,67 eV
128 eV	0,77 eV
144 eV	0,86 eV
160 eV	0,96 eV
176 eV	1,06 eV
192 eV	1,15 eV
208 eV	1,25 eV
320 eV	1,92 eV
432 eV	2,59 eV

Tabelle 7.1a: Absolute Energieauflösung bei den verschiedenen Nachweisenergien

⁵⁴ der Energiebereich der Verluststrukturen bleibt konstant

In den Sauerstoff 1s – CEELS - Messkurven der Abbildung 7.1a, 7.1c und 7.1d sind bis zu fünf sehr ähnliche Hauptstrukturen (Peakpositionen A - E) erkennbar. In der Abbildung 7.1a und 7.1c sind die CEELS - Messkurven in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie E_p aufgetragen worden. Die Energielagen der Intensitätsmaxima in der differenzierten und integrierten Darstellungsform (Abbildung 7.1d) in den Energieverlustspektren (Peakpositionen A - E) in Abhängigkeit von der Verlustenergie (der überschrittene Verlustenergiebereich ist konstant) sind in Tabelle 7.1b aufgelistet.

	Peak A	Peak B	Peak C	Peak D	Peak E
CEELS - Spektrum	532,0 eV	536,2 eV	540,5 eV	546,1 eV	561,3 eV
integriertes Spektrum	532,7 eV	537,9 eV	541,1 eV	546,9 eV	561,8 eV

Tabelle 7.1b: Energielagen der Intensitätsmaxima in den Energieverlustspektren (Peakposition A - E) in der differenzierten und integrierten Darstellungsform

In Abbildung 7.1b sind zusätzlich die CEELS - Spektren⁵⁵ und der absorbierte Probenstrom⁵⁶ (Target Current Spectroscopy; TCS) in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie E_p über einen Energiebereich von mehr als 200 eV dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Target Current Spectroscopy ist bei Reiniker /Rein91/ zu finden. Die einzelnen CEELS - Spektren aufgenommen bei unterschiedlichen Nachweisenergien sind in dieser Darstellungsform auf einer gemeinsamen Energieachse hintereinander angeordnet worden, so dass die Bereiche außerhalb der Hauptstrukturen (Peakpositionen A - E) der CEELS - Spektren, die im wesentlichen durch den Signaluntergrund bestimmt werden, miteinander überlappen. Die simultane Aufnahme der CEELS - Messkurve und des absorbierten Probenstromes bei allen verwendeten Nachweisenergien liefert weitere hilfreiche Informationen zur Interpretation der Spektren. Das Spektrum des absorbierten Probenstromes ähnelt in seinem groben Signalverlauf dem Signaluntergrundverlauf der CEELS – Spektren. Die feineren Unterschiede dürften ihre Ursache in der Beschaffenheit der Probenoberfläche und in der Veränderung des Probenpotentials durch Aufladungseffekte haben.

⁵⁵ elf CEELS - Spektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle aufgenommen bei unterschiedlichen Nachweisenergien (64eV - 320eV); in dieser Darstellung wurde die Messkurve ($E_N = 432$ eV) aus der Abbildung 7.1a nicht berücksichtigt

⁵⁶ von der Probe zur Erdmasse fließende Strom

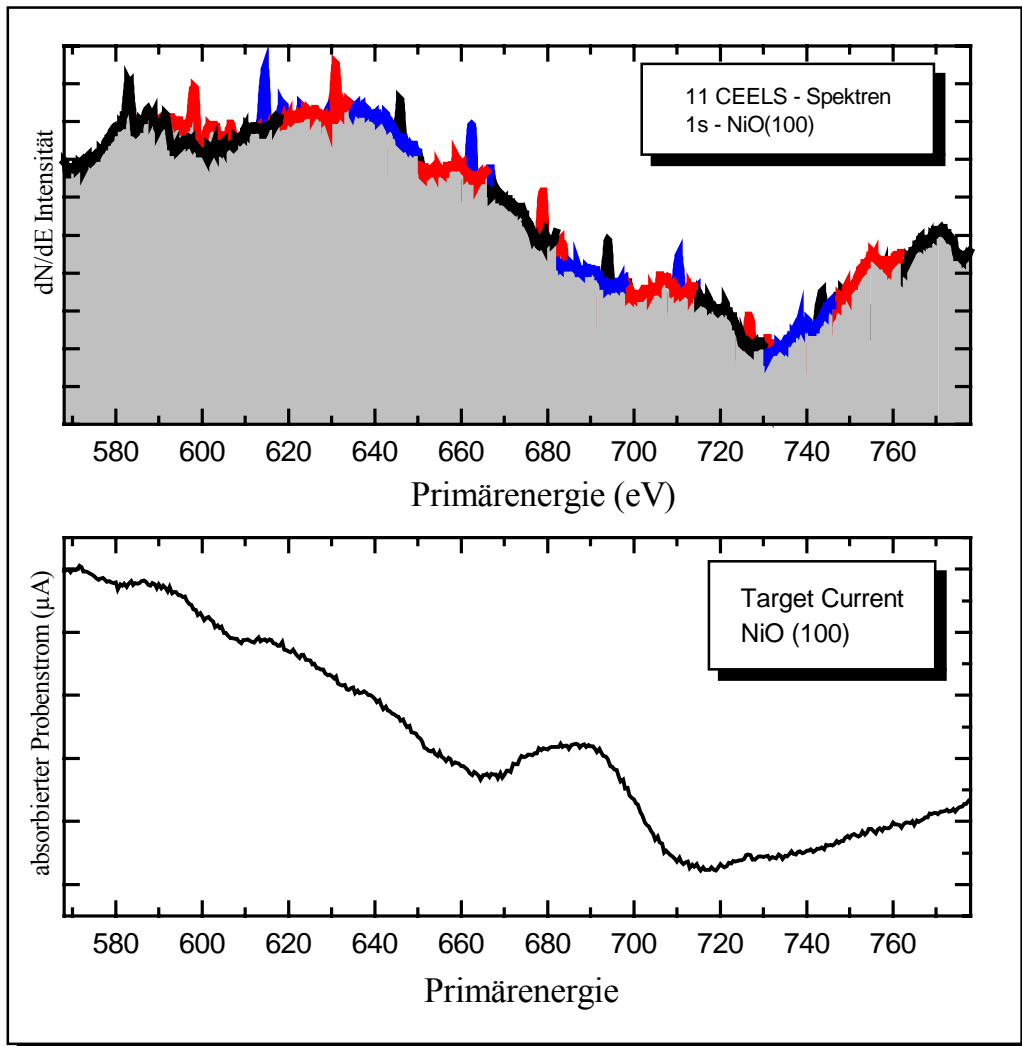


Abbildung 7.1b: Vergleich der CEELS - Ergebnisse an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer gespaltenen NiO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien mit dem absorbierten Probenstrom in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie

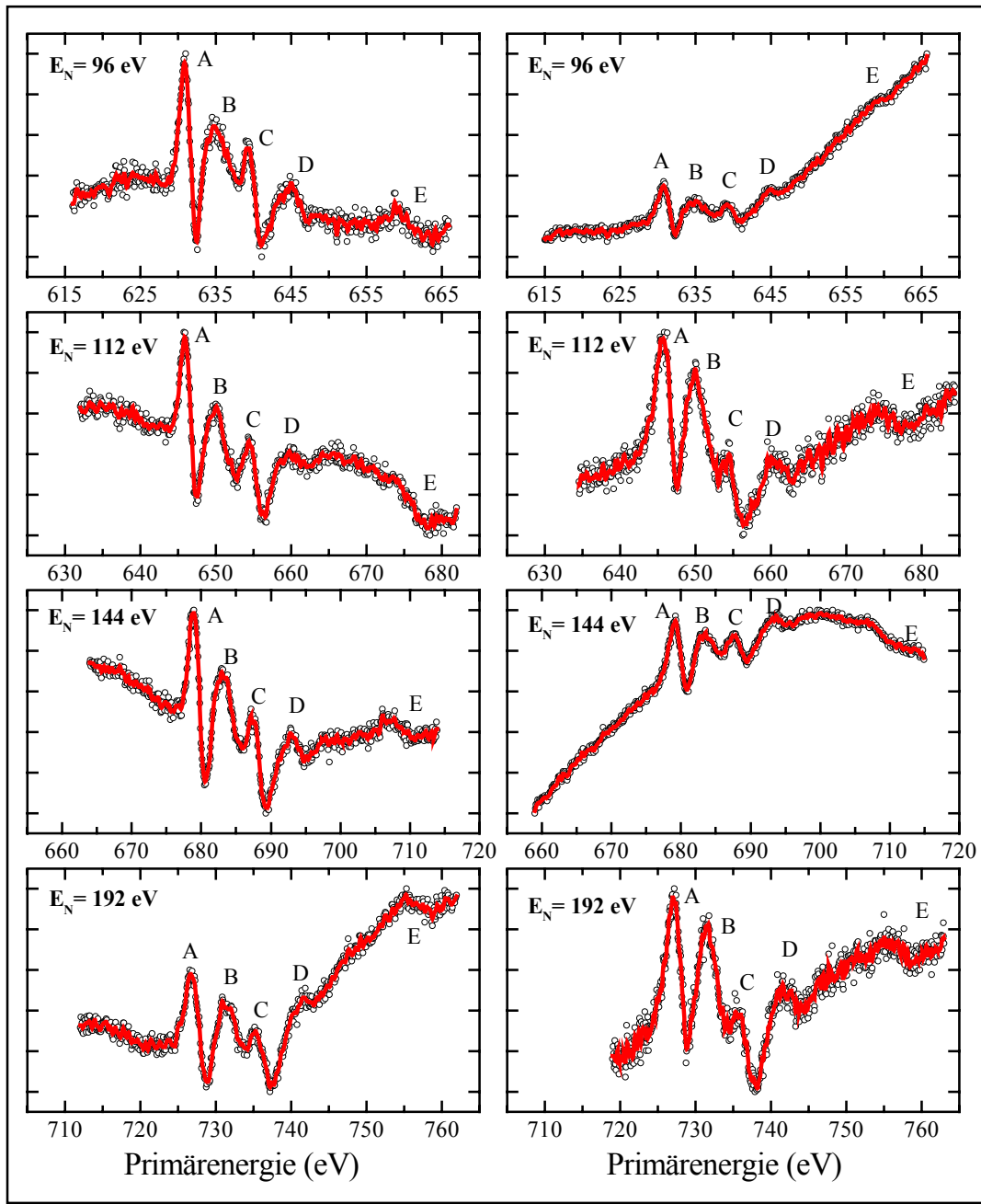


Abbildung 7.1c: Gegenüberstellung der CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen NiO(100) Oberflächen bei gleichen Nachweisenergien aber mit unterschiedlichen Winkeleinstellungen zwischen Probe und Primärelektronenstrahl

Der Einfluss unterschiedlicher Winkeleinstellungen zwischen Probe und Primärelektronenstrahl auf die Verluststrukturen wird in Abbildung 7.1c dargestellt. Die CEELS - Spektren auf der linken Abbildungshälfte sind alle an der gleichen Probenoberfläche mit konstanten Winkel ($\approx 45^\circ$) zwischen Probe und Primärelektronenstrahl durchgeführt worden. Die CEELS - Spektren auf der rechten Abbildungshälfte sind an verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Winkeleinstellungen aufgenommen worden. Der Signaluntergrundverlauf in den CEELS - Spektren kann sich danach drastisch mit dem Winkel zwischen Probe und Primärelektronenstrahl verändern. Auch hier dürfte die Morphologie der Probenoberfläche und die Winkeleinstellungen zwischen Elektronenstrahl und Probe zu einer deutlichen Änderung des Sekundärelektronenkoeffizienten führen und damit kann es dann neben einer Potentialverschiebung auch zu einem veränderten Signaluntergrund kommen.

Die Abbildung 7.1d zeigt exemplarisch das Energieverlustspektrum bei einer Nachweisenergie von 80 eV im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer in situ gespaltenen einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche in differenzierter Form (rote Kurve) und integrierter Darstellungsform (schwarze Kurve). Das nach linearem Untergrundabzug integrierte CEELS - Spektrum stimmt in der Gesamtstruktur, hinsichtlich der Anzahl und Form der Peakpositionen als auch der energetischen Abstände zwischen den einzelnen Peakpositionen, mit den veröffentlichten Messergebnissen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) /Nak87/Gro89/Elp91/Elp92/Dav86a/Dav86b/Kuh91/Chen92/Bryd92/Gro94/ und der hochenergetischen Energieverlustspektroskopie (ELNES) /Grun82/Col91/Kur93a/ in Transmission weitestgehend überein. Unterschiede sind jedoch in den relativen Intensitäten in den verschiedenen Spektroskopieverfahren festzustellen. Aufgrund der Dipolauswahlregeln sind für das Sauerstoff 1s - Elektron ($L=0$) nur Übergänge in die Sauerstoff p - artigen Zustände ($L = 1$) möglich. In erster einfacher Näherung kann das Spektrum an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle als ein Abbild der projizierten Sauerstoff p - artigen Zustände der freien Zustandsdichte angesehen werden. Die erste Peakstruktur an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle wird daher einem Übergang eines Sauerstoff 1s - Elektrons in den ersten freien, dipolerlaubten Zustand oberhalb des Fermi-niveaus zugeordnet. Dies setzt eine Hybridisierung (kovalente Mischung) der 3d - Orbitale des Nickels mit den Sauerstoff 2p - Bändern voraus, dies wiederum führt zu sauerstoffartigen p - Beiträgen in den unbesetzten Zuständen mit überwiegend metallischen Charakter. Elektronische Übergänge des Sauerstoff 1s - Elektrons in die unbesetzten Sauerstoff 3p - Zustände sind jedoch erst 10 eV – 15 eV /Gro89/Kur93a/ oberhalb der Anregungsschwelle möglich.

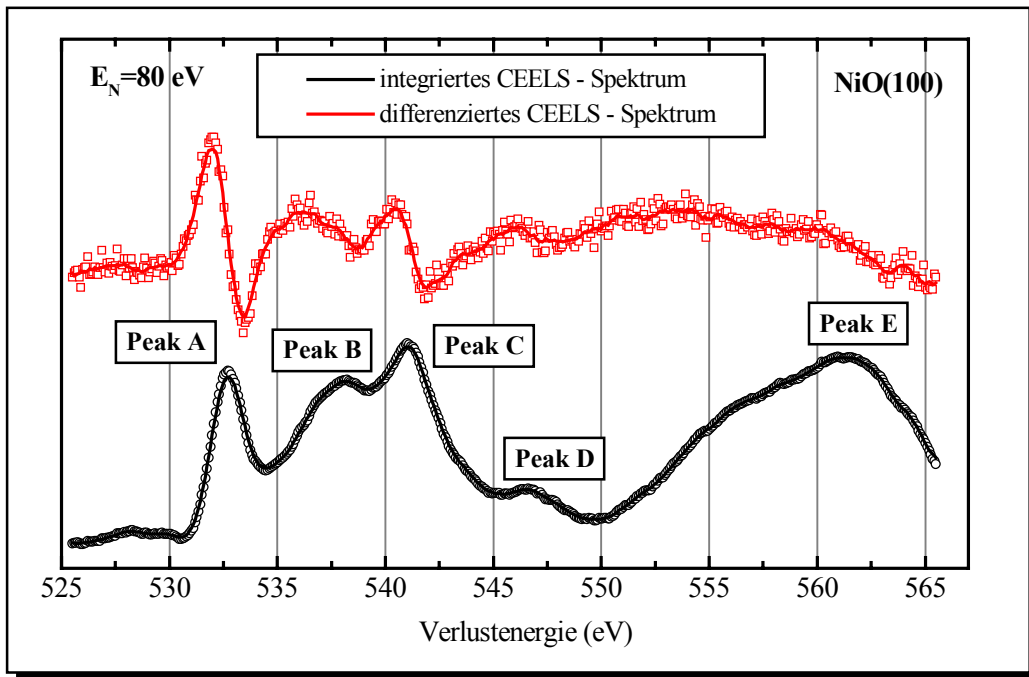


Abbildung 7.1d: Energieverlustspektrum im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer gespaltenen einkristallinen NiO(100) Probenoberfläche in differenzierter (rote Kurve) und integrierter Darstellung (schwarze Kurve)

In verschiedenen Arbeiten konnte in den Spektren (XANES und ELNES) an den binären Übergangsmetalloxiden, insbesondere bei den Übergangsmetalloxiden mit fast vollständig unbesetzten 3d - Zuständen, eine energetische Aufspaltung der ersten Peakstruktur in zwei schmale Einzelstrukturen beobachtet werden /Grun82/Kur93a/Nak87/Gro89/Col91/Gro93/. In einer ersten Näherung konnten diese zwei Einzelstrukturen durch die energetische Kristallfeldaufspaltung der 3d - Orbitale, in t_{2g} - Orbitale und e_g - Orbitale, und der Hybridisierung mit den sauerstoffartigen 2p - Zuständen erklärt werden. Aufgrund der experimentellen Energieauflösung ist eine Aufspaltung der 3d - Orbitale durch das tetraedrische Kristallfeld nicht beobachtbar.

Die beiden weiteren erkennbaren Strukturen (Peak B und C), die eine deutlich breitere Struktur besitzen und ca. 5 eV – 10 eV oberhalb der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle liegen, können durch die elektronischen Übergänge des Sauerstoff 1s - Elektrons in die mit den Sauerstoff 2p - Bändern erheblich hybridisierten metallischen Nickel 4s - und 4p - Bändern erklärt werden. Detaillierte Bandstrukturrechnungen für CuO /Gri89/ unter der Berücksichtigung sauerstoffartiger 2p - Zustände und sauerstoffartiger 3s - 3p - Zustände sowie den metallischen 4s - 4p Zustände zeigten, dass der Energiebereich bis etwa 15 eV oberhalb der Fermienergie im wesentlichen durch sauerstoffartige 2p - Zustände bestimmt wird und der Anteil der sauerstoffartigen 3s - 3p - Zustände vernachlässigt werden kann. Im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodell⁵⁷ kann die Peakstruktur D als ein Übergang in einen $\underline{cd}^{10}\underline{L}$ Zustand interpretiert werden.

	Grundzustand	CEELS - Spektrum	Finalzustand
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\underline{L})$	Peak A Peak B Peak C Peak D	$\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^9)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^8 4s^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^8 4p^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^{10}\underline{L})$

Tabelle 7.1c: Wellenfunktion des Grundzustandes und des angeregten CEELS - Zustandes als Linearkombination zweier Elektronenkonfigurationen und der Zuordnung der CEELS - Strukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen

⁵⁷ unter Vernachlässigung der $\Psi(d^{10}\underline{L}^2)$ Elektronenkonfiguration

7.2 CEELS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO (100)

In Abbildung 7.2a sind die CEELS - Spektren bei niedriger Primärelektronenenergie im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien im direkten Vergleich zu den CEELS - Messungen an den NiO(100) Oberflächen dargestellt, um die wesentlichen Änderungen in den Spektren zu verdeutlichen. Die Spektren sind wiederum in differenzierter Form wiedergegeben, dabei ist das differenzierte Messsignal dN/dE_p (N, Intensität; willkürliche Einheiten) gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen. Des Weiteren sind alle CEELS - Messkurven in Abbildung 7.2a auf gleiche Höhe (relative Intensität) normiert worden.

Die Energielagen der Intensitätsmaxima (Peakpositionen A - E in den CEELS - Spektren) in den Energieverlustspektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle der beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) sind in Tabelle 7.2a aufgelistet. Hinsichtlich der Anzahl und der energetischen Abstände zwischen den einzelnen Peaks sind die Energieverlustspektren gut vergleichbar, die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peakstrukturen unterscheiden sich jedoch deutlich.

	Peak A	Peak B	Peak C	Peak D	Peak E
NiO(100)	532,4 eV	536,4 eV	540,9 eV	546,4 eV	561,3 eV
CoO(100)	533,5 eV	537,8 eV	541,1 eV	546,9 eV	560,7 eV

Tabelle 7.2a: Energielagen der Intensitätsmaxima in den Energieverlustspektren⁵⁸ (Peakposition A - E) von NiO(100) und CoO(100)

⁵⁸ differenzierte Darstellungsform

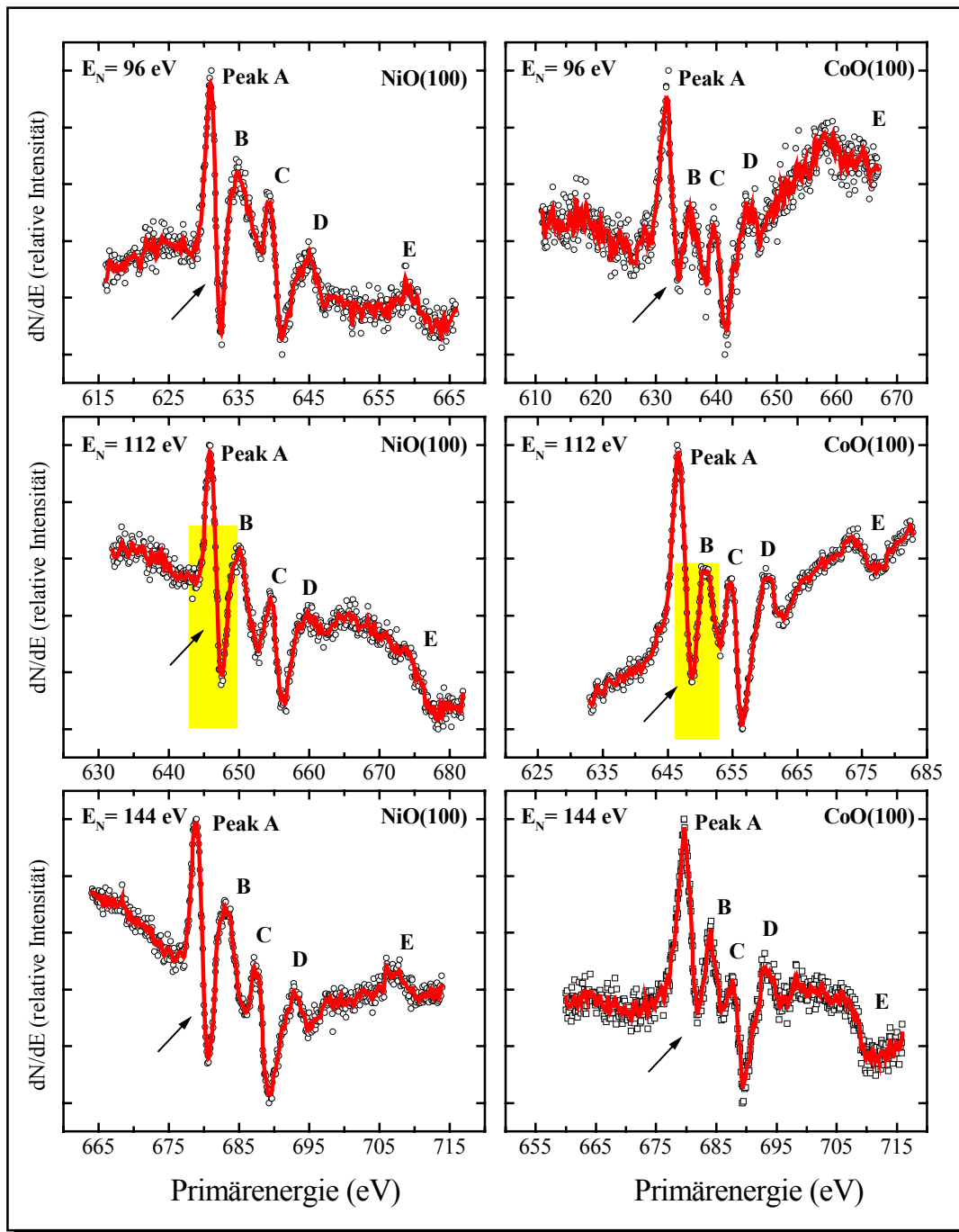


Abbildung 7.2a: CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen CoO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien im direkten Vergleich zu den Messergebnissen an den NiO(100) Oberflächen

Die CEELS - Ergebnisse in Abhängigkeit von der Primärenergie (Abbildung 7.2a) und in Abhängigkeit von der Verlustenergie (Abbildung 7.2b) im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien im Vergleich zu Ergebnissen an NiO(100) Oberflächen dargestellt. Erwartungsgemäß zeigen die Energieverlustspektren an den beiden Übergangsmetalloxiden NiO(100) und CoO(100) große Ähnlichkeiten hinsichtlich der Anzahl und Form der Intensitätsmaxima, so dass eine analoge Zuordnung der Strukturen sinnvoll erscheint. Die Energielagen der Intensitätsmaxima⁵⁹ in den Energieverlustspektren⁶⁰ an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle der beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) sind im Vergleich in Tabelle 7.2a aufgelistet. Auffällig ist insbesondere der Energiebereich in unmittelbarer Nähe (gelb unterlegter Bereich in der Abbildung 7.2a) der ersten Hauptlinie (Peak A). Deutlich ist in den differenzierten CEELS - Spektren von NiO(100) bei allen Nachweisenergien ein typischer Unterschwinger⁶¹ am Peak A zu beobachten.

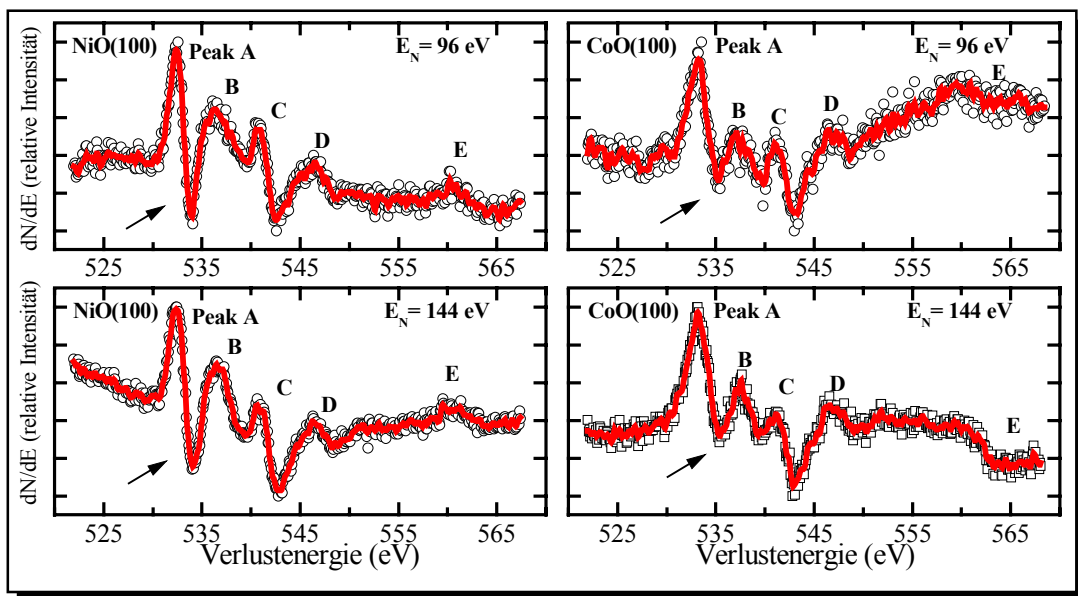


Abbildung 7.2b: CEELS - Ergebnisse in Abhängigkeit von der Verlustenergie im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei zwei unterschiedlichen Nachweisenergien im direkten Vergleich zu Messergebnissen an den NiO(100) Oberflächen

⁵⁹ bestimmt aus den Spektren der Abbildung 7.2b

⁶⁰ in der differenzierten Darstellungsform

⁶¹ in den Abbildungen durch einen schwarzen Pfeil markiert

Dieser Unterschwinger am Peak A ist in allen CEELS - Spektren von CoO(100) merklich schwächer ausgeprägt, teilweise ist nicht einmal mehr ein Unterschwinger zu erkennen (siehe Markierungspfeile in den Abbildungen 7.2a und 7.2b).

Eine Hauptlinie mit einem ausgeprägten Unterschwinger in der differenzierten Darstellungsform führt bei der Integration (integrierte Darstellung) zu einer klaren Linienstruktur, Hauptlinien mit schwach ausgeprägten Unterschwinger liefern bei der Integration stufenförmige Strukturen. Die Abbildung 7.2c zeigt die CEELS - Spektren von beiden Übergangsmetalloxiden NiO(100) und CoO(100) an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle in integrierter Darstellungsform. Deutlich ist die klare Hauptlinie (Peak A) in dem NiO(100) Spektrum erkennbar. Die erste Hauptlinie (Peak A) an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle in den NiO(100) und CoO(100) - Spektren kann durch den elektronischen Übergang des Sauerstoff 1s - Elektrons in einen mit Sauerstoff 2p - Zustände hybridisierten lokalisierten 3d - Zustand des Metallions erklärt werden. Die beiden weiteren Strukturen (Peak B und Peak C), die jeweils eine deutlich breitere Struktur aufweisen und ca. 5eV - 10eV oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle liegen, können durch die elektronischen Übergänge des Sauerstoff 1s - Elektrons in die mit den Sauerstoff 2p - Bändern hybridisierten schwach strukturierten metallischen 4s - und 4p - Bänder erklärt werden.

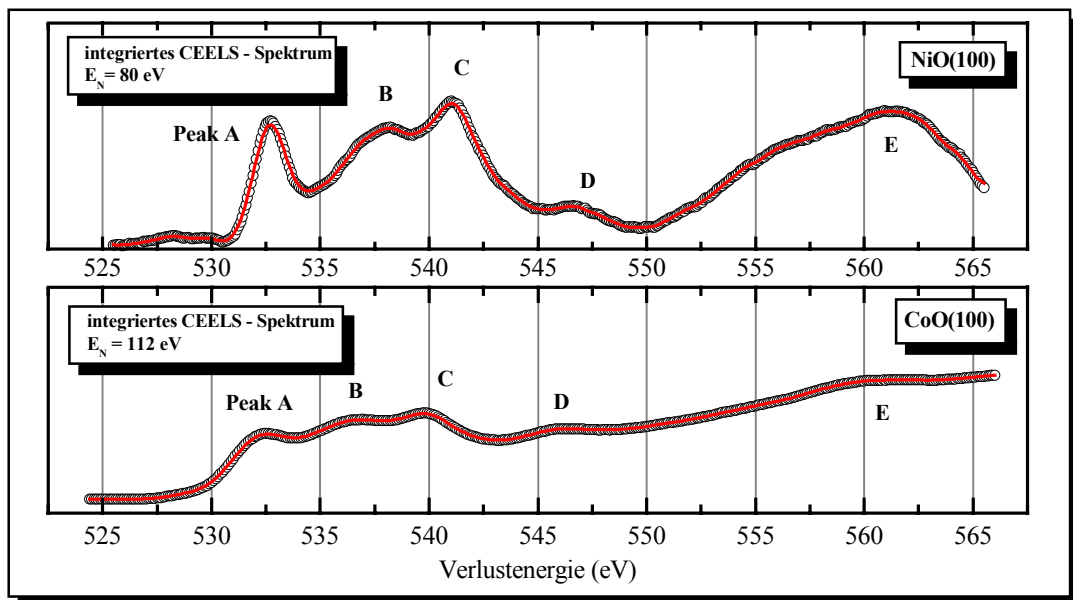


Abbildung 7.2c: Vergleich der integrierten CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) und NiO(100) Oberflächen

Der breite energetische Bereich der Sauerstoff 2p - Bänder ist ein Indiz für eine starke kovalente Bindung für diese Materialien und ist damit in Übereinstimmung mit den traditionellen chemischen Modellvorstellungen /Faj23/ für die Übergangsmetalloxide. Diese Modellvorstellung ist sowohl vergleichbar mit den Ergebnissen von Fisher /Fish71/ als auch mit weiteren experimentellen Arbeiten /Bryd87/Dav86a/Nak87/ im Rahmen der XANES - Spektroskopie, die mit der Molekülorbitaltheorie (LCAO)⁶² interpretiert werden.

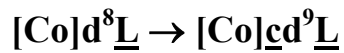
Ausgehend von einem rein ionischen Modell ist der Anregungskanal des Sauerstoff 1s - Elektrons in den Sauerstoff 2p - Zustand aufgrund der Sauerstoff $1s^2 2s^2 2p^6$ - Konfiguration nicht möglich. Erst durch die kovalente Mischung und Hybridisierung wird die Anzahl der besetzten Sauerstoff 2p - artigen Zustände reduziert, so dass die Signalstärke an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle auch als ein Maß für die Hybridisierung bzw. der Stärke der kovalenten Bindung angesehen werden kann. Es ist bekannt, dass die Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) über keine reine ionische Bindung verfügen, sondern dass die Bindung auch starken kovalenten Charakter besitzt. Die Abnahme der Intensität des 3d - Bandes (Fläche unter Peak A), relativ zu den 4s - 4p Bändern, aufgrund der Abnahme der unbesetzten 3d - Zustände, die für die Hybridisierung mit den Sauerstoff 2p - Zuständen zur Verfügung stehen, ist in Abbildung 7.2c leider nicht deutlich erkennbar. Ein Vergleich mit den „frühen“ Übergangsmetalloxidverbindungen (TiO₂, VO₂, MnO) zeigt eine lineare Abnahme der Intensität des 3d - Bandes in Abhängigkeit der Besetzungszahl des 3d - Niveaus im Grundzustand /Gro89/. Die ersten CEELS - Strukturen (Peak A - C) der beiden Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) können im Vergleich zu den XANES und den hochauflösenden Energieverlustmessungen in Transmission durch eine analoge Beschreibung erklärt werden.

Aber auch das Konfigurations - Interaktionsmodell bietet ebenfalls die Möglichkeit die Hauptlinien der CEELS - Spektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle durch elektronische Einteilchenübergänge zu erklären. Zusätzlich kann die Peakstruktur (Peak D) in den CEELS - Spektren von NiO(100) und CoO(100) durch einen Charge - Transfer - Prozess erklärt werden. In Tabelle 7.2b ist die Wellenfunktion des Grundzustandes und des angeregten CEELS - Zustandes als Linearkombination zweier Elektronenkonfigurationen⁶³ und die Zuordnung der CEELS - Strukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen für NiO(100) und CoO(100) dargestellt.

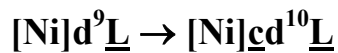
⁶² In der Festkörperphysik im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen häufig auch als tight - binding method bezeichnet

⁶³ jeweils für CoO(100) ($\Psi(d^7) + \Psi(d^8\bar{L})$) und NiO(100) ($\Psi(d^8) + \Psi(d^9\bar{L})$)

Für CoO(100) entspricht der Peak D einem Übergang von:



Für NiO(100) entspricht der Peak D einem Übergang von:



	Grundzustand	CEELS - Spektrum	Finalzustand
CoO	$\Psi_0 = \Psi(d^7) + \Psi(d^8\bar{\underline{L}})$	Peak A Peak B Peak C Peak D	$\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^8)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^7 4s^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^7 4p^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^9\bar{\underline{L}})$
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\bar{\underline{L}})$	Peak A Peak B Peak C Peak D	$\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^9)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^8 4s^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^8 4p^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{cd}^{10}\bar{\underline{L}})$

Tabelle 7.2b: Wellenfunktion des Grundzustandes und des angeregten CEELS - Zustandes als Linearkombination zweier Elektronenkonfigurationen und die Zuordnung der CEELS - Strukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen für NiO(100) und CoO(100)

7.3 CEELS an der Nickel 2p - Anregungsschwelle von NiO(100)

In Abbildung 7.3a ist ein CEELS - Spektrum im Energiebereich des Nickel 2p - Niveaus an einer in situ gespalteten NiO(100) Probe bei einer Nachweisenergie von 70 eV im direkten Vergleich mit dem CEELS - Spektrum von CoO(100) dargestellt. Die Spektren sind in differenzierter Form wiedergegeben, dabei ist das Messsignal⁶⁴ dN/dE_p gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen worden. Beschränkt man sich zunächst auf das NiO(100) Spektrum, so sind zwei deutliche Hauptstrukturen, Peak A mit einer schwach ausgeprägten Schulter auf der höherenergetischen Seite und Peak B, zu erkennen, die auf dipolerlaubte Anregungen der Elektronen aus den Ni2p_{3/2} - und Ni2p_{1/2} - Unterniveaus in freie unbesetzte Ni3d - Niveaus zurückgeführt werden können. Die dipolerlaubten Übergänge finden innerhalb eines einzelnen Atoms statt. Der energetische Abstand zwischen den beiden Intensitätsmaxima der beiden Hauptlinien auf der Energieachse liegt bei 17,1 eV und entspricht der Spin – Bahn - Aufspaltung des 2p - Niveaus von metallischem Nickel. Auf der Basis der $2j+1$ - fachen der Entartung des Grundzustandes und des Ein-elektronmodells wird für das Intensitätsverhältnis ($I_{p_{3/2}}/I_{p_{1/2}}$) zwischen den beiden unsymmetrischen Peaks sowohl im differenzierten – als auch im integrierten Spektrum ein Verhältnis von 2:1 erwartet. Diese Intensitätsverhältnisse sind in den CEELS – Spektren nicht zu beobachten. Diese Abweichung konnte schon bei der Untersuchung mit Hilfe der ELNES - Spektroskopie an einer Reihe von verschiedenen Übergangsmetalloxidverbindungen beobachtet und bestätigt werden /Leap82/Kur93b/. Eine Multiplettaufspaltung ist nicht erkennbar, jedoch ist zu vermuten, dass der Peak A auf der höherenergetischen Seite weitere nicht aufgelöste Strukturen besitzt. Weitere Interpretationen sind aufgrund der begrenzten Auflösung nicht möglich.

Im [Kapitel 8](#) werden die vorgestellten CEELS - Spektren zur Interpretation der SXAPS - Spektren nochmals herangezogen.

⁶⁴ Intensität; willkürliche Einheiten

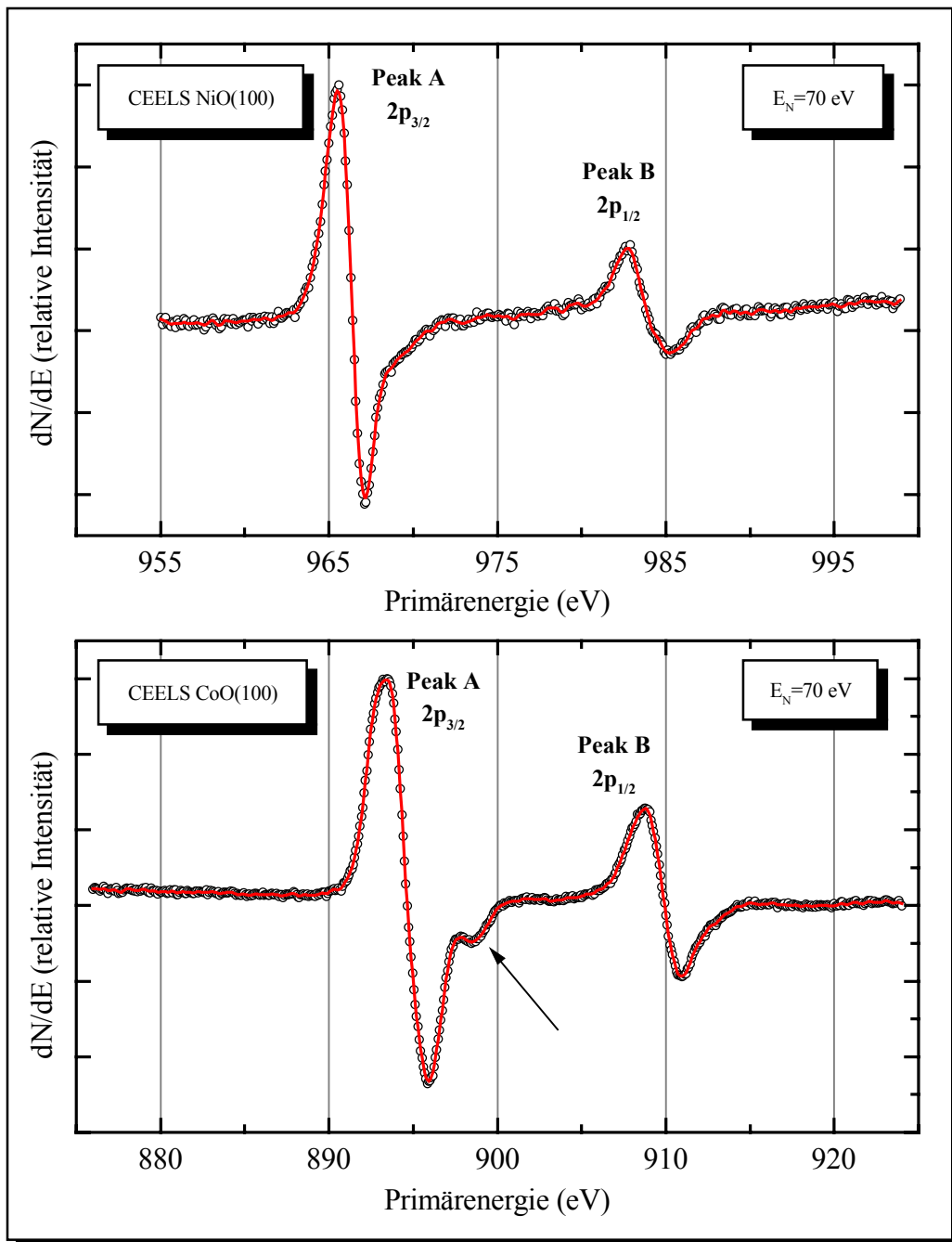


Abbildung 7.3a: CEELS - Spektrum im Energiebereich der Nickel $2p$ - Anregungsschwelle an einer NiO(100) Probe im direkten Vergleich mit dem CEELS - Spektrum von CoO(100) bei einer Nachweisenergien von 70 eV

7.4 CEELS an der Kobalt 2p - Anregungsschwelle von CoO (100)

In Abbildung 7.4a sind drei CEELS - Spektren bei niedriger Primärelektronenenergie im Energiebereich der Co2p - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen CoO(100) Oberflächen bei unterschiedlichen Nachweisenergien dargestellt. Die Spektren sind in differenzierter Form wiedergegeben. Das Messsignal dN/dE_p ist gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen worden. Des Weiteren sind alle CEELS - Messkurven in Abbildung 7.2.1 auf gleiche Höhe (relative Intensität) normiert. Es sind wie erwartet zwei deutliche Hauptstrukturen⁶⁵, Peak A und Peak B, im Spektrum zu erkennen, die analog zu den Ergebnissen an NiO(100) auf dipolerlaubte Anregungen der Elektronen aus den Co2p_{3/2} - und Co2p_{1/2} - Unterniveaus in freie unbesetzte Co3d - Niveaus zurückgeführt werden können. Auch hier finden die dipolerlaubten Übergänge innerhalb eines einzelnen Atoms statt. Der energetische Abstand zwischen den beiden Hauptlinien auf der Energieachse liegt bei ca. 15,3 eV und entspricht der Spin – Bahn - Aufspaltung des 2p - Niveaus bei metallischem Kobalt. Das Intensitätsverhältnis ($I_{p_{3/2}}/I_{p_{1/2}}$) der beiden Peaks weicht ebenfalls deutlich von einem 2:1 Verhältnis ab und passt somit in das Bild der bekannten Phänomene. Auch hier ist eine klare Multiplettaufspaltung nicht erkennbar, jedoch kann in Abhängigkeit der Nachweisenergie auf der höherenergetischen Seite des Peaks A eine weitere Peakstruktur⁶⁶ besser aufgelöst werden. Die aufgenommenen CEELS - Spektren an NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen zeigen große Ähnlichkeiten mit den veröffentlichten Ergebnissen der ELNES - Spektroskopie /Leap82/ und lassen daher auch eine übereinstimmende Interpretation sinnvoll erscheinen. Dipolverbote Übergänge sind nicht zu erkennen.

⁶⁵ auch in der Literatur als „white lines“, bezeichnet

⁶⁶ in Abbildung 7.3a durch einen schwarzen Pfeil markiert

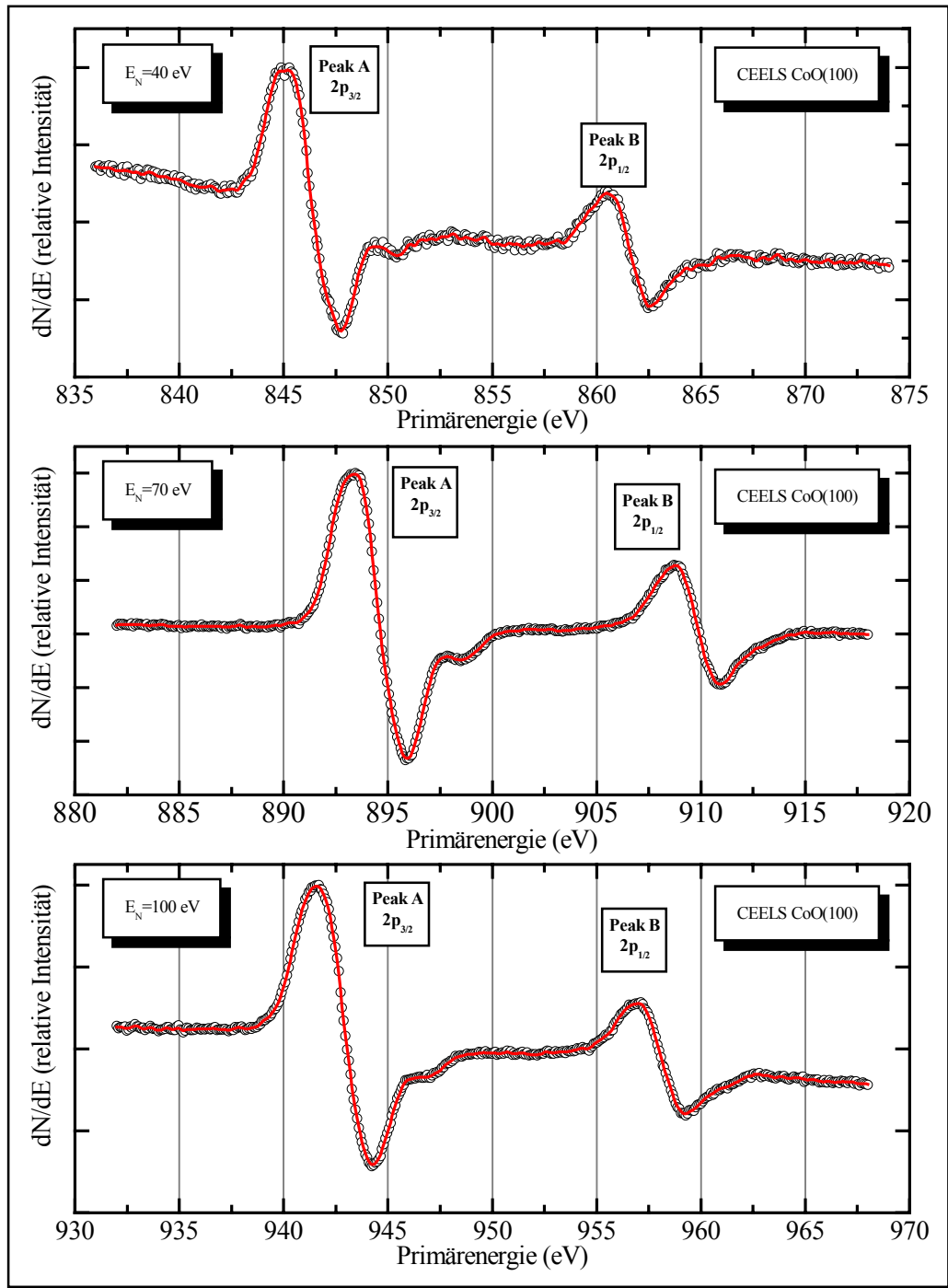


Abbildung 7.4a: CEELS - Ergebnisse im Energiebereich der Kobalt 2p - Anregungsschwelle an einer CoO(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Nachweisenergien

Kapitel 8

SXAPS an NiO(100) und CoO(100)

8.1 SXAPS an der Nickel 2p - Anregungsschwelle von NiO(100)

In Abbildung 8.1a sind drei SXAPS - Spektren⁶⁷ im Energiebereich der Nickel 2p - Anregungsschwelle an im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberflächen bei der Verwendung unterschiedlicher Absorberfolien dargestellt. Die Spektren sind in differenzierter Form wiedergegeben, dabei ist das differenzierte Messsignal dN/dE_p (N = Intensität der emittierten Photonen; willkürliche Einheiten) gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen.

Im Gegensatz zu den SXAPS - Messergebnissen von NiO(100) an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle ist im Energiebereich der Nickel 2p - Anregungsschwelle die Verwendung beider Absorberfolien zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses möglich. Ebenfalls ist die für die Aufnahme der Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten verwendete 2,2 μm dicke Kohlenstoffolie auch geeignet als Absorberfolie vor dem SXAPS - Detektor eingesetzt zu werden.

Es sind zwei deutliche Hauptstrukturen, Peak A und Peak B, im Spektrum zu erkennen, die auf dipolerlaubte Anregungen der Innerschalenelektronen aus den $\text{Ni}2p_{3/2}$ - und $\text{Ni}2p_{1/2}$ - Niveaus in freie unbesetzte $\text{Ni}3d$ - Niveaus zurückgeführt werden können. Der energetische Abstand zwischen den beiden Hauptstrukturen auf der Energieachse liegt bei 17,1 eV und entspricht der Spin - Bahn - Aufspaltung des 2p - Niveaus bei metallischem Nickel. Diese Beobachtung ist konform mit den CEELS - Ergebnissen (siehe [Kapitel 7.3](#)) an der Nickel 2p - Anregungsschwelle von NiO(100).

⁶⁷ erstmalig an NiO(100) Spaltflächen

Neben den beiden Hauptstrukturen sind noch zusätzliche Peakstrukturen (Peak C, Peak D und Peak E), die aufgrund der deutlich verminderten Intensität auch als Satelliten bezeichnet werden können, erkennbar.

Diese zusätzlichen Satelliten sind in den CEELS - Spektren auch bei unterschiedlichen Nachweisenergien nicht beobachtbar und sind für die Schwellenenergiespektroskopie der Übergangsmetalloxide im Energiebereich der 2p – Anregungsschwelle charakteristisch.

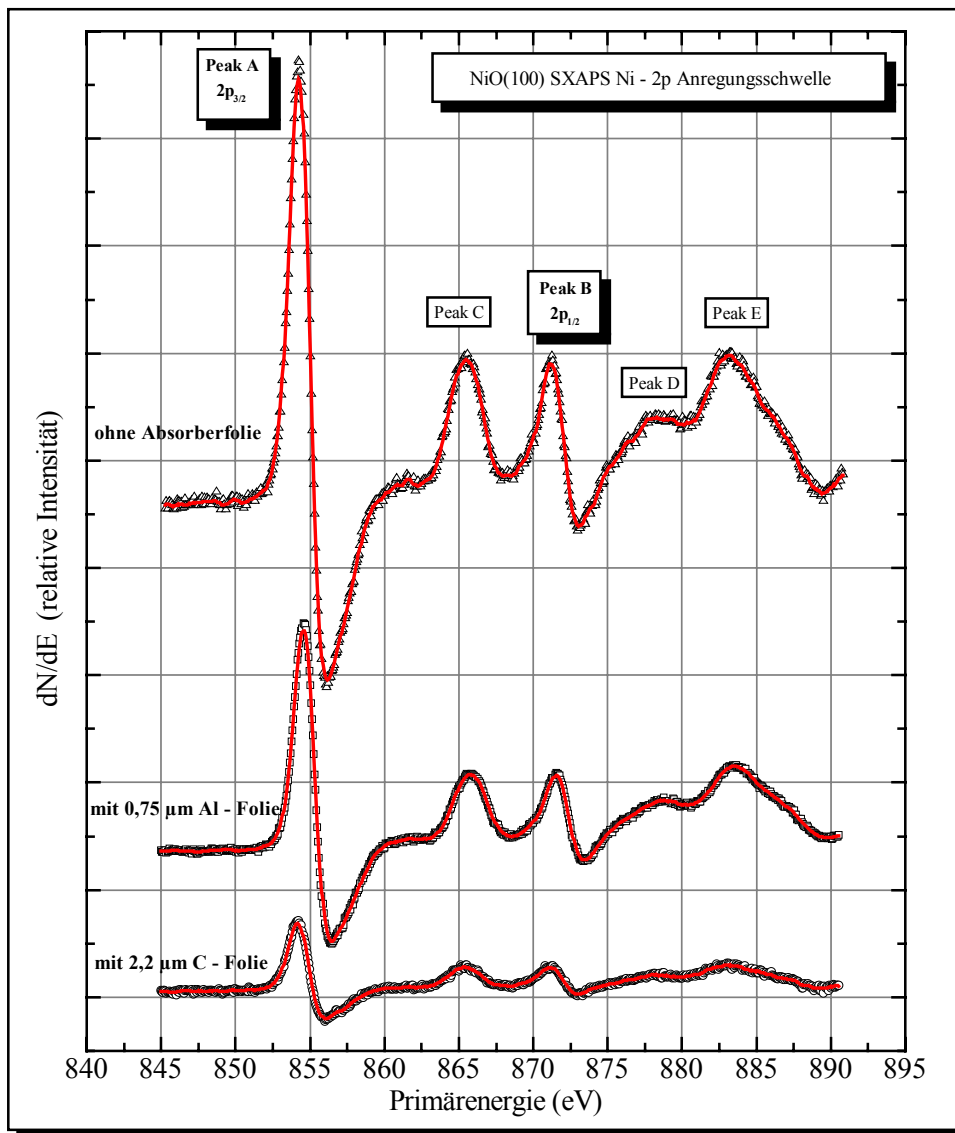


Abbildung 8.1a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Nickel 2p – Anregungsschwelle an NiO(100) Spaltflächen bei der Verwendung unterschiedlicher Absorberfolien zur Verbesserung des Signal/Rausch Verhältnisses

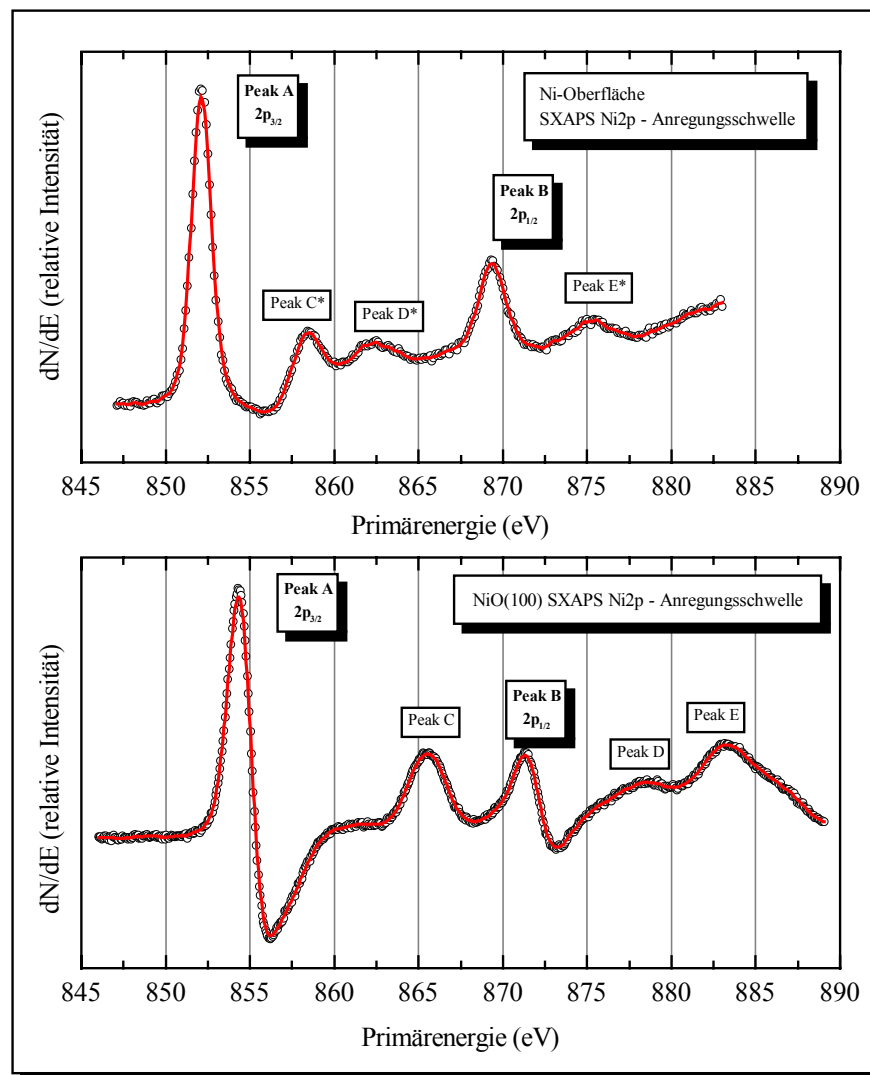


Abbildung 8.1b: SXAPS - Messung im Energiebereich der Nickel 2p – Anregungsschwelle an einer reinen Nickeloberfläche im Vergleich mit der SXAPS - Messung an einer NiO(100) Spaltfläche

In Abbildung 8.1b ist die SXAPS - Messung im Energiebereich der Nickel 2p - Anregungsschwelle an einer reinen Nickeloberfläche im Vergleich mit der SXAPS - Messung an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche dargestellt. Eine ausführliche Untersuchung und Darstellung der sukzessiven Oxidation von Nickel mit den verschiedenen Varianten der Schwellenenergiespektroskopie ist in den Arbeiten von Reinker /Rein91/ und Ertl sowie Wandelt /Ertl75/ zu finden.

Die strukturellen Veränderungen in den SXAPS - Spektren während der Oxidation zeigen den Übergang von reinem Nickel zu polykristallinen Nickeloxid. Das SXAPS - Spektrum einer sauberen NiO - Schicht gleicht im wesentlichen dem SXAPS - Spektrum einer frisch gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche.

8.2 SXAPS an der Kobalt 2p - Anregungsschwelle von CoO(100)

In Abbildung 8.2a ist das SXAPS - Spektrum⁶⁸ im Energiebereich⁶⁹ der Kobalt 2p - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche im direkten Vergleich zu den SXAPS - Messergebnissen⁷⁰ im Energiebereich der Nickel 2p - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche dargestellt. Die Spektren sind wiederum in differenzierter Form wiedergegeben, dabei ist das differenzierte Messsignal dN/dE_p (N = Intensität; willkürliche Einheiten) gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen. In Tabelle 8.2a sind die Energielagen der Intensitätsmaxima der SXAPS - Strukturen (Peakposition A - E) an der 2p - Anregungsschwelle des 3d - Übergangsmetallions für die im UHV gespaltenen NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen aufgelistet.

	Peak A 2p _{3/2}	Peak B 2p _{1/2}	Peak C	Peak D	Peak E
CoO(100)	771,7 eV	786,5 eV	782,4 eV	797,0 eV	
NiO(100)	854,4 eV	871,4 eV	865,6 eV	878,7 eV	883,3 eV

Tabelle 8.2a: Energielagen der Intensitätsmaxima der SXAPS - Strukturen (Peakposition A - E) für die NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen im Energiebereich der 2p - Anregungsschwelle des Übergangsmetallions

Es sind zwei deutliche Hauptstrukturen, Peak A und Peak B, im Spektrum zu erkennen, die auf dipolerlaubte Anregungen der Innerschalenelektronen aus den Co2p_{3/2} - und Co2p_{1/2} - Niveaus in freie unbesetzte Co3d - Niveaus zurückgeführt werden können. Die dipolerlaubten Übergänge finden innerhalb eines Atoms statt.

Der energetische Abstand zwischen den beiden Hauptstrukturen auf der Energieachse liegt bei ca.15,0 eV und entspricht der Spin - Bahn - Aufspaltung des 2p - Niveaus bei metallischen Kobalt. Diese Beobachtung ist wiederum konform mit den CEELS - Ergebnissen⁷¹ an der Kobalt 2p - Anregungsschwelle von CoO(100).

⁶⁸ erstmalig an CoO(100) Spaltflächen

⁶⁹ über einen Energiebereich von mehr als 50 eV

⁷⁰ siehe auch Kapitel 8.1 für NiO(100)

⁷¹ siehe Kapitel 7.4

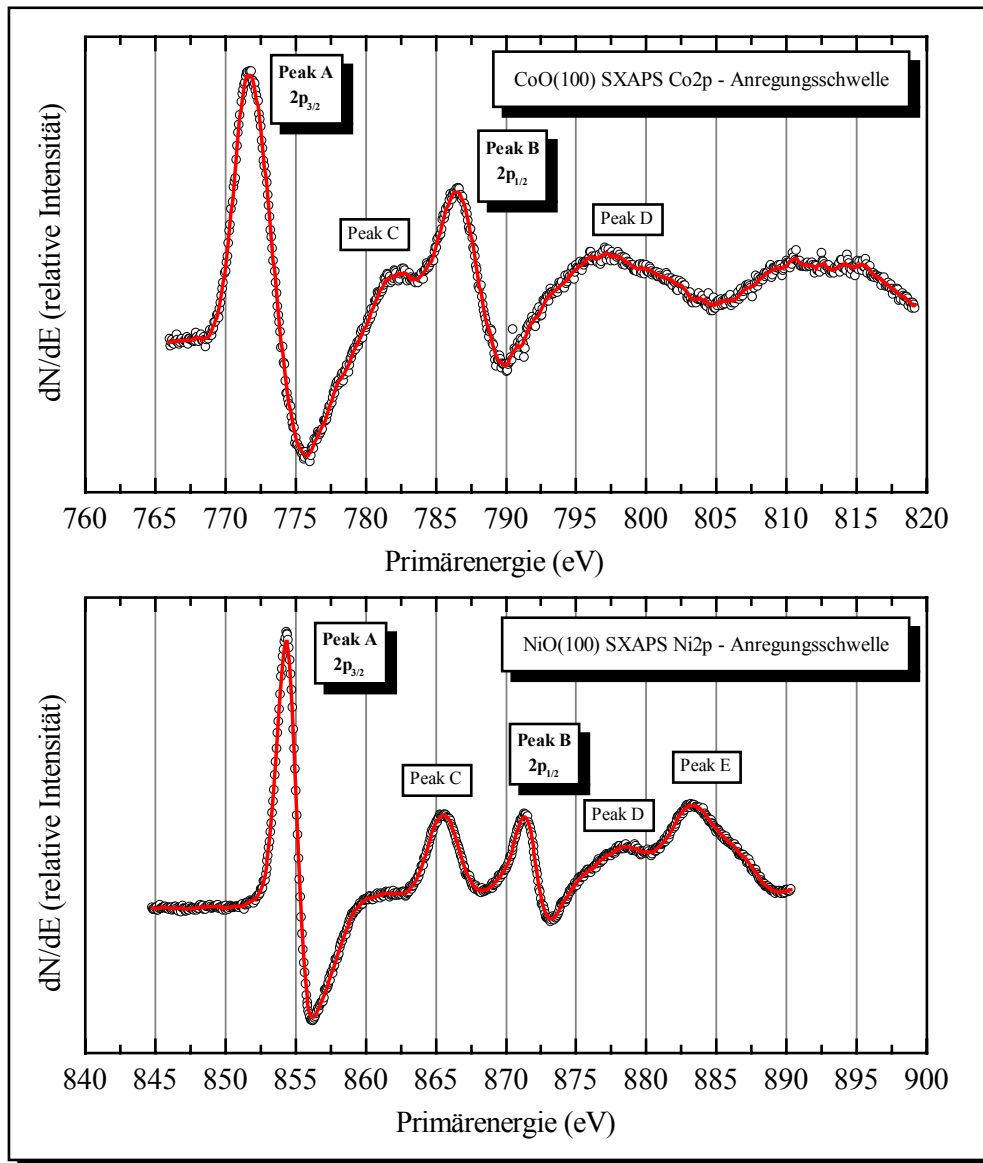


Abbildung 8.2a: SXAPS - Messung im Energiebereich der Kobalt 2p – Anregungsschwelle an einer CoO(100) Spaltfläche im direkten Vergleich mit der SXAPS - Messung an der Nickel 2p – Anregungsschwelle an einer NiO(100) Spaltfläche

Neben den beiden Hauptstrukturen sind noch zusätzliche Satelliten (Peak C, Peak D), erkennbar. Der energetische Abstand zwischen dem Peak A und dem Peak C, sowie zwischen Peak B und Peak D beträgt bei CoO(100) ca. $10,65 \pm 0,4$ eV.

Für NiO(100) beträgt der Abstand zwischen Peak A und Peak C, sowie zwischen Peak B und Peak E ca. $11,5 \pm 0,4$ eV.

8.3 SXAPS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100)

In diesem Kapitel werden a) die SXAPS Ergebnisse an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle präsentiert und – nahtlos ineinander übergehend – b) die verschiedenen Spektroskopien zusammenfassend interpretiert. Die SXAP – Spektren sind i.a. detaillierter als die entsprechenden Energieverlustspektren.

Die in Abbildung 8.3a dargestellten SXAPS - Ergebnisse, aufgenommen bei einer Primärelektronenenergie E_p im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an gespaltenen NiO(100)⁷² Probenoberflächen, zeigen im direkten Vergleich zu den dargestellten CEELS - Messungen (siehe [Kapitel 7.1](#)) strukturreichere Spektren /[Scheip93/McGu95](#)/. Das differenzierte Messsignal⁷³ dN/dE_p (N = Photonenintensität; willkürliche Einheiten) wurde gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen, was den Vergleich von Details deutlich vereinfacht. Gleichzeitig wird in dieser Abbildung die Modifikation des SXAPS - Spektrums einer frisch im UHV gespaltenen NiO(100) Probe nach einem kontinuierlichen Elektronenbeschuss von über 120 Stunden dokumentiert. Beide SXAPS - Messkurven in Abbildung 8.3a sind auf gleiche Peakhöhe (relative Intensität) normiert. Zur Erhöhung des Signal/Rausch - Verhältnisses wurden die SXAPS - Kurven mit einer 0,75 μm dicken Al - Absorberfolie aufgenommen. (siehe: Transmissionskurve /[Hin87](#)/ der Metallfolie zur Unterdrückung niederenergetischer Photonen). Die Strukturen E und F sind stärker ausgeprägt; G ändert zusätzlich seine Kurvenform.

⁷² erstmalige SXAPS – Messungen an NiO Spaltflächen

⁷³ Photonenintensität; willkürliche Einheiten

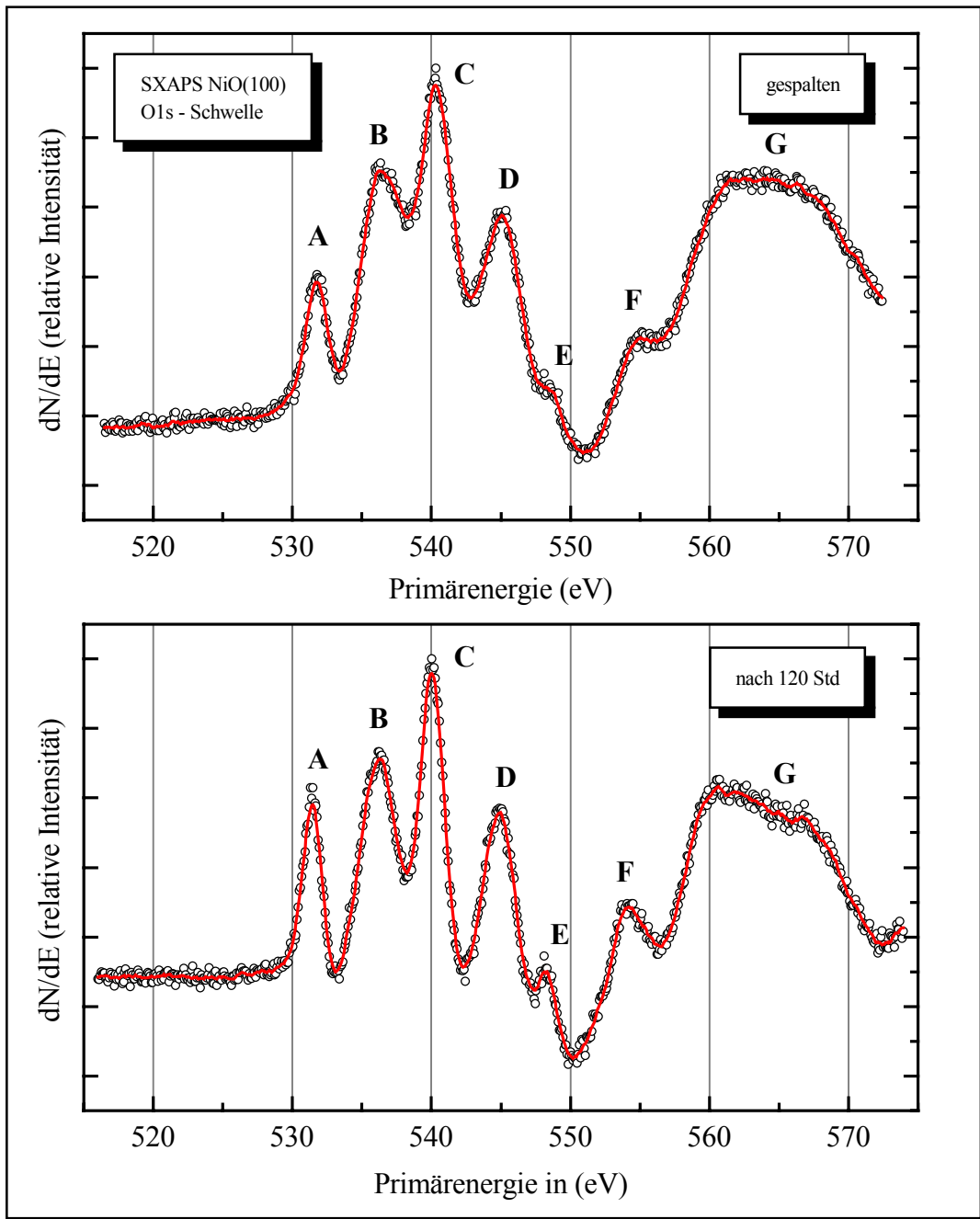


Abbildung 8.3a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s – Anregungsschwelle an einer gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche. Modifikation der Probenoberfläche nach kontinuierlichen Primärelektronenbeschuss

In der Abbildung 8.3a sind die Originalmessdaten (schwarze Kreise) ohne Untergrundabzug als auch die numerisch ermittelte Splinefunktion (rote Linie) dargestellt. Die Aufnahmen der SXAPS - Spektren an frisch gespaltenen NiO(100) Probenoberflächen konnten mit einer hohen Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Linienform und der relativen Intensitäten wiederholt werden. Im SXAPS - Spektrum an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100) Probenoberflächen sind neben den ähnlichen Hauptstrukturen, verglichen mit den Hauptstrukturlinien (Peak A - D) in den CEELS - Spektren an NiO(100) Spaltflächen, auch noch neue zusätzliche Peakstrukturen oberhalb von 15 eV, bezogen auf die „Fermienergie“ der Probe, erkennbar. Die relativen Energielagen der Intensitätsmaxima der einzelnen Peakstrukturen (Peak A - G) im SXAPS - Spektrum von NiO(100) sind in der Tabelle 8.3a aufgelistet.

	Peak A	Peak B	Peak C	Peak D	Peak E	Peak F	Peak G
NiO	531,8 eV	536,5 eV	540,4 eV	545,1 eV	548,4 eV	554,8 eV	564,0 eV

Tabelle 8.3a: *Relative Energielagen der Intensitätsmaxima im SXAPS - Spektrum an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle (Peakposition A - G) von NiO(100)*

Die energetischen Abstände zwischen den Intensitätsmaxima der einzelnen Peakstrukturen (Peak A - G) sind in der Tabelle 8.3b dargestellt.

PeakA-B	Peak B-C	Peak C-D	Peak D-E	Peak E-F	Peak F-G
$\Delta E = 4,7 \text{ eV}$	$\Delta E = 3,9 \text{ eV}$	$\Delta E = 4,7 \text{ eV}$	$\Delta E = 3,3 \text{ eV}$	$\Delta E = 6,4 \text{ eV}$	$\Delta E = 9,2 \text{ eV}$

Tabelle 8.3b: *Energieabstände zwischen den Intensitätsmaxima der einzelnen Peakstrukturen im SXAPS - Spektrum an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100)*

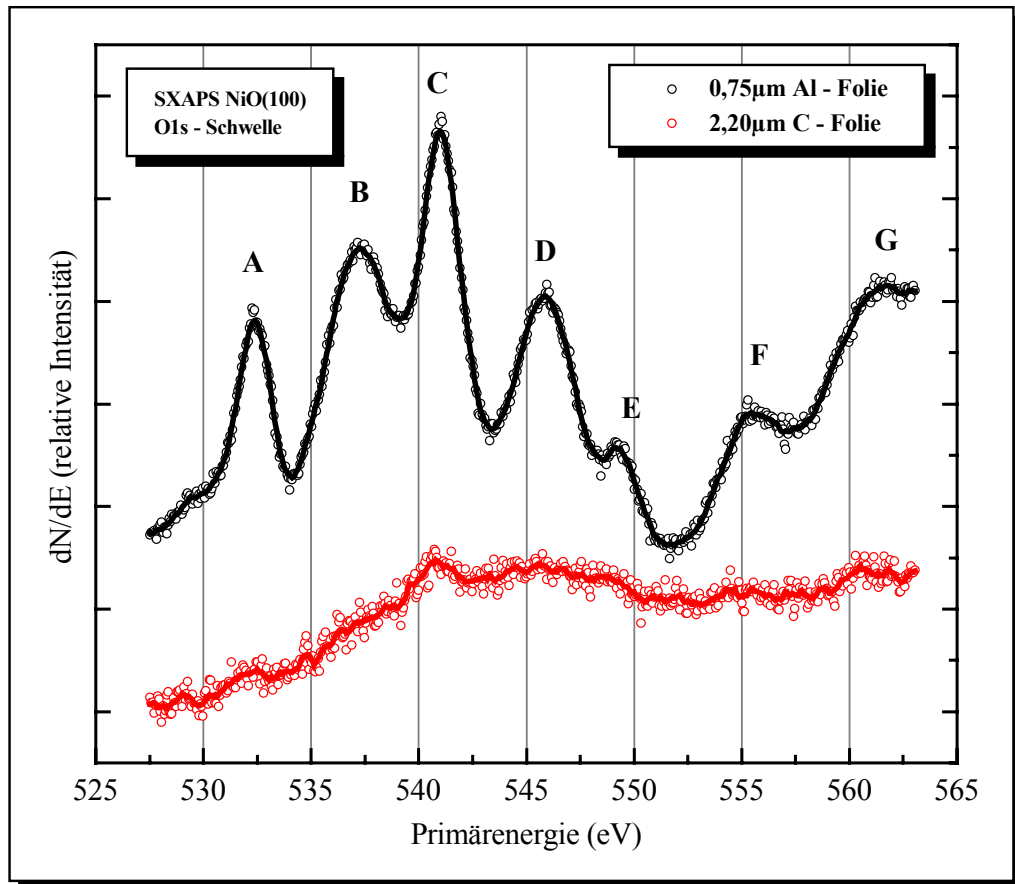


Abbildung 8.3b: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer NiO(100) Spaltfläche. Direkter Vergleich der SXAPS - Ergebnisse bei der Verwendung der Aluminium - Absorberfolie und der Kohlenstoff - Absorberfolie

Um den Einfluss und die Wirkung unterschiedlicher Absorberfolien vor dem SXAPS - Detektor zu verdeutlichen, sind in Abbildung 8.3b die SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche bei der Verwendung einer Aluminium - Absorberfolie und einer Kohlenstoff - Absorberfolie im direkten Vergleich dargestellt. Die 0,7 μm dicke Aluminiumfolie wirkt als Hochpass und unterdrückt im wesentlichen die niederenergetischen Photonen bis zu einer Photonenenergie von etwa 250 eV. Die lichtundurchlässige 2,2 μm dicke Kohlenstofffolie, die auch zur Aufnahme der Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten ([Kapitel 6](#)) verwendet wurde, kann nicht als Absorberfolie für den SXAPS - Detektor verwendet werden, da aufgrund der Absorptionskante bei 283,8 eV der Bereich der niederenergetisch unterdrückten Photonen so sehr vergrößert wird, dass weder eine Erhöhung der Signalstärke noch eine Verbesserung des Signal/Rausch - Verhältnisses beobachtet werden konnte.

In Abbildung 8.3c ist der Vergleich zwischen differenziertem und numerisch integriertem CEELS - Spektrum (siehe Abbildung 7.1d) und dem SXAPS - Spektrum im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer NiO(100) Probenoberfläche dargestellt.

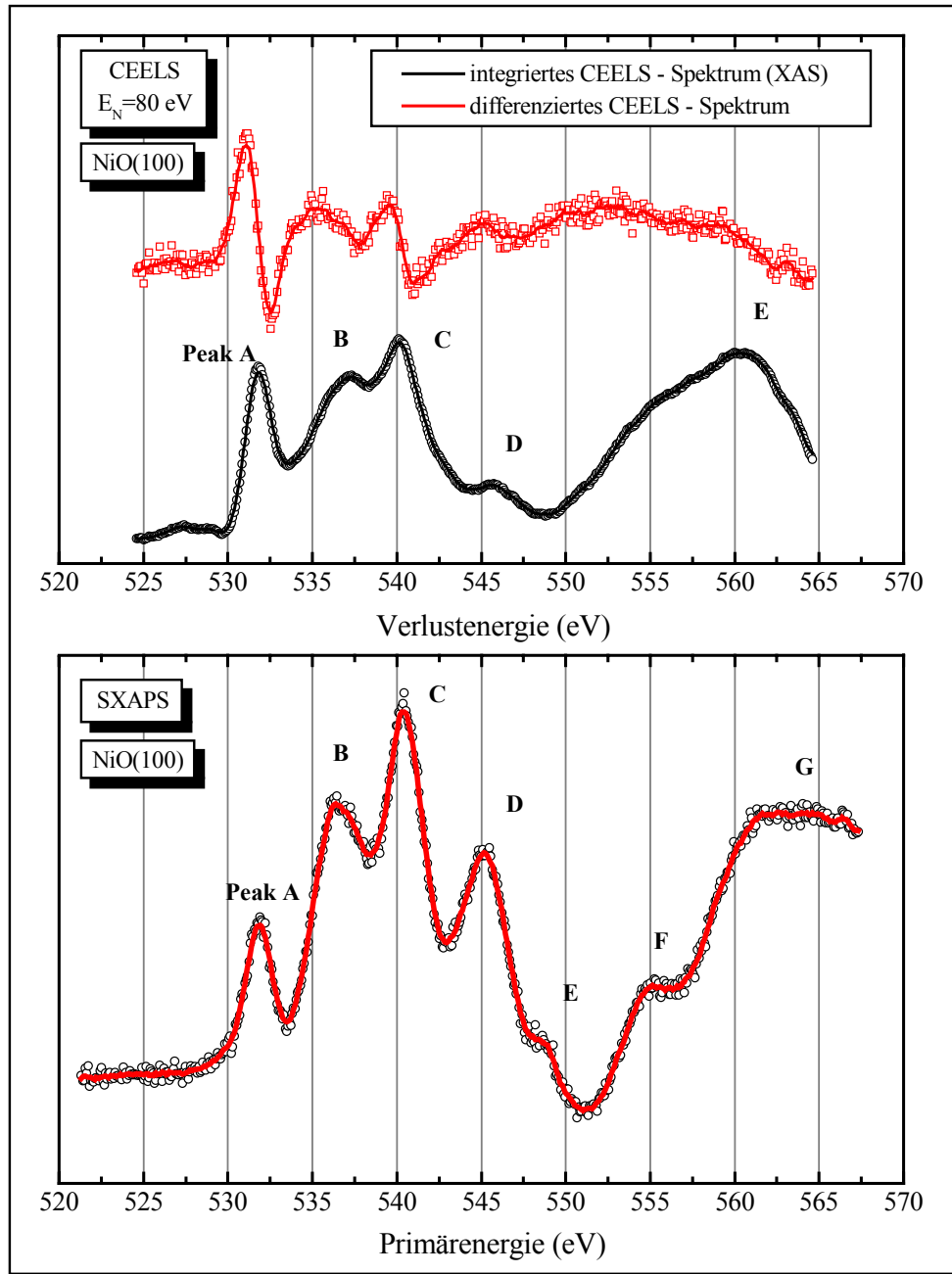


Abbildung 8.3c: Direkter Vergleich zwischen differenziertem und integriertem CEELS - Spektrum und dem SXAPS - Spektrum im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen NiO(100) Probenoberfläche

Das integrierte CEELS - Spektrum und das differenzierte SXAPS - Spektrum von NiO(100) stimmen hinsichtlich der Anzahl der Strukturen und deren energetischen Abstände bis zu einem Energiebereich von ca. 15 eV oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle weitestgehend überein (Peak A - D).

Die relativen Intensitätsverhältnisse der Peakstrukturen zeigen jedoch deutliche Unterschiede auf, die sowohl durch die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren als auch durch den vereinfachten Untergrundabzug bei dem CEELS - Spektrum erklärbar sind. In beiden Spektren kann oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle eine breite Peakstruktur⁷⁴ bei einer Energie von 33 eV beobachtet werden. Eine vergleichbare breite intensive Peakstruktur bei einer Energie von 33 eV oberhalb der Fermienergie an NiO(100) als auch an CoO(100) konnte auch in den Bremsstrahlungsisochromaten - /Gor94/ und den Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten sowie in den XANES - Messungen an NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen /Nak87/Gro89/Elp91/ beobachtet werden. Aufgrund der experimentellen XANES - Ergebnisse von MgO⁷⁵ /Dav86a/ und der berechneten XANES - Spektren von NiO(100) /Vved85/ wird vermutet, dass diese ausgeprägte Peakstruktur durch ein erhöhtes Zustandsdichtemaximum der Sauerstoff 3p - Zustände verursacht wird.

Diese modellmäßige Annahme wird dadurch unterstützt, dass sowohl in der SXAPS - Spektroskopie als auch in der XANES - Spektroskopie im wesentlichen nur elektronische Übergänge beobachtet werden, die der Dipolauswahlregel $\Delta l = \pm 1$ genügen. Auch die Interpretation und Auswertung der EELS - Messungen an NiO(100) /Gor94/ führten zum gleichen Ergebnis.

Die Hauptstruktur (Peak A) in unmittelbarer Nähe der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle beruht auf einer kovalenten Mischung der metallischen 3d - Bänder mit den Sauerstoff 2p - Zuständen, diese Hybridisierung führt daher zu p - artigen Sauerstoffzuständen, so dass im wesentlichen dipol erlaubte Übergänge ($\Delta l = \pm 1$) dominieren. Analog zu den CEELS - Messungen (siehe [Kapitel 7.1](#) und [Kapitel 7.2](#)) können die beiden weiteren Hauptlinien (Peak B und Peak C) durch elektronische Übergänge des Sauerstoff 1s - Elektrons in die mit den Sauerstoff 2p - Bändern hybridisierten schwach strukturierten metallischen 4s - resp. 4p - Zustände des Nickels erklärt werden. Die Interpretation der intensiven Peakstruktur (Peak D), die in beiden Spektren⁷⁶ als auch in den Bremsstrahlungsspektren⁷⁷ ausgesprochen deutlich ausgebildet ist, ist nicht eindeutig erklärbar und wird immer noch kontrovers /Port01/ diskutiert.

⁷⁴ im CEELS - Spektrum als Peak E, im SXAPS - Spektrum als Peak G bezeichnet

⁷⁵ zeigt im XANES - Spektrum trotz unterschiedlicher Elektronenkonfiguration eine Peakstruktur bei 33 eV

⁷⁶ sowohl im CEELS - als auch im SXAPS - Spektrum erkennbar

⁷⁷ Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromate für CoO(100); Bremsstrahlungsisochromate für NiO(100) bei einer Monochromatorenenergie von 1008,1 eV

Prinzipiell kann die Peakstruktur (Peak D) für die CEELS - Spektren und Bremsstrahlungsspektren als auch für die SXAPS - Spektren im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an NiO(100) - und an CoO(100)⁷⁸ Probenoberflächen durch einen Charge - Transfer - Prozess im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells erklärt werden.

Dazu werden der Grundzustand und die angeregten Zustände als Linearkombination zweier unterschiedlicher Elektronenkonfigurationen⁷⁹ schematisch beschrieben. Tabelle 8.3d zeigt die Wellenfunktion des Grundzustandes und der angeregten SXAPS - Zustände als Linearkombination zweier Elektronenkonfigurationen und die Zuordnung der SXAPS - Peakstrukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen für NiO(100) - und CoO(100) Probenoberflächen.

	Grundzustand	SXAPS - Spektrum	Angeregter Zustand
CoO	$\Psi_0 = \Psi(d^7) + \Psi(d^8\bar{L})$	Peak A Peak B Peak C Peak D	$\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^8)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^74s^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^74p^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^9\bar{L})$
NiO	$\Psi_0 = \Psi(d^8) + \Psi(d^9\bar{L})$	Peak A Peak B Peak C Peak D	$\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^9)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^84s^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^84p^1)$ $\Psi_F = \Psi(\underline{c}d^{10}\bar{L})$

Tabelle 8.3d: Wellenfunktion des Grundzustandes und der angeregten SXAPS - Zustände als Linearkombination zweier Elektronenkonfigurationen und die Zuordnung der SXAPS - Strukturen zu den entsprechenden elektronischen Übergängen für NiO(100) und CoO(100)

Andererseits wird die zusätzliche Peakstruktur (Peak D) in den ELNES - Spektren jedoch häufig, insbesondere im Rahmen der „One - electron full multiple - scattering theory“, durch den Einfluss von Mehrfachverlusten erklärt /Kur93a/Dav86a/; diese Interpretation steht somit zum Teil im Widerspruch zum Konfigurations - Interaktionsmodell sowie zur Kristallfeld - bzw. Ligandentheorie.

Des Weiteren sind im SXAPS - Spektrum von NiO(100) zwei weitere schwächere Peakstrukturen (Peak E und Peak F) im Energiebereich zwischen 15 eV und 33 eV oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle erkennbar.

Der energetische Abstand zwischen Peak A und Peak E beträgt ca. 16,6 eV und zwischen Peak A und Peak F ca. 23 eV.

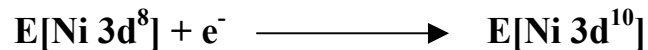
⁷⁸ trotz unterschiedlicher Elektronenkonfiguration zeigt das SXAPS - Spektrum von CoO(100) große Ähnlichkeit mit dem SXAPS - Spektrum von NiO(100) (siehe Kapitel 8.4)

⁷⁹ jeweils für CoO(100) ($\Psi(d^7) + \Psi(d^8\bar{L})$) und für NiO(100) ($\Psi(d^8) + \Psi(d^9\bar{L})$)

Die beiden zusätzlichen Peakstrukturen, die weder in den XANES - und den ELNES - Spektren noch in den Bremsstrahlungsisochromatenspektren sondern nur in den SXAPS – Spektren beobachtbar sind, führt zu einer Reihe von offenen Fragestellungen:

- Welche elektronischen Übergänge können den beiden zusätzlichen SXAPS - Strukturen (Peak E und Peak F) zugeordnet werden?
- Sind die beiden zusätzlichen SXAPS - Strukturen durch eine Zwei - Teilchen - Anregung erklärbar?
- Kann mit Hilfe der SXAPS - Spektren daraus die Korrelationsenergie U_{dd} direkt bestimmt werden?

Für diese zusammenfassende Diskussion zeigt Abbildung 8.3d exemplarisch am Beispiel NiO(100) eine schematische Darstellung der möglichen Anregungskanäle im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells für die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren⁸⁰ bezogen auf einer gemeinsamen Energieskala. In dieser Abbildung sind die Peakstrukturen aus Tabelle 8.3d dargestellt. Für die SXAPS - Spektroskopie ist ein zusätzlicher möglicher Anregungskanal vom Grundzustand in einen angeregten Zustand abgebildet.



$E[\text{Ni } 3d^8]$ und $E[\text{Ni } 3d^{10}]$ repräsentieren die durchschnittliche Konfigurationsenergien. Im unmittelbaren Bereich der Anregungsschwelle kann dieser Zustand angeregt werden, der sich vom Grundzustand durch die Existenz eines Rumpfloches und zweier zusätzlicher Elektronen (Zwei – Teilchen - Anregung) nahe der Fermienergie der Probe unterscheidet, dem Sauerstoff 1s - Elektron und dem eingefangenen Primärelektron. Unter der Annahme, dass die Peakstruktur D im SXAPS - Spektrum von NiO(100) durch einen $\text{Ni}3d^{10}\underline{L}$ - Zustand mit einem Rumpfloch \underline{c} und die Peakstruktur A durch einen $\text{Ni}3d^9$ Zustand mit einem Rumpfloch \underline{c} erklärt werden kann, sollte der Energieabstand zwischen Peak A und Peak D näherungsweise ($U_{dd} + \Delta$) betragen. Es wird hierbei angenommen, dass sich weder U_{dd} noch Δ für verschiedene Konfigurationen, resp. bei Anwesenheit eines Rumpfloches verändern. Die beiden zusätzlichen intensitätsschwächeren Peakstrukturen (Peak E und Peak F) können auch durch den Vergleich mit den CEELS - Spektren im Rahmen des Konfigurations - Interaktionsmodells nicht durch elektronische Einteilchen Übergänge erklärt werden. Die Peakstrukturen (Peak E und Peak F) im Energiebereich zwischen 15 eV und 33 eV oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle könnten möglicherweise jedoch durch eine Zwei – Teilchen - Anregung erklärt werden, so dass eine direkte Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} aufgrund einer Zwei - Teilchen - Anregung in den $\text{Ni}3d^{10}$ - Zustand möglich sein könnte.

⁸⁰Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie, Energieverlustspektroskopie an Rumpfniveaus, SXAPS - Spektroskopie

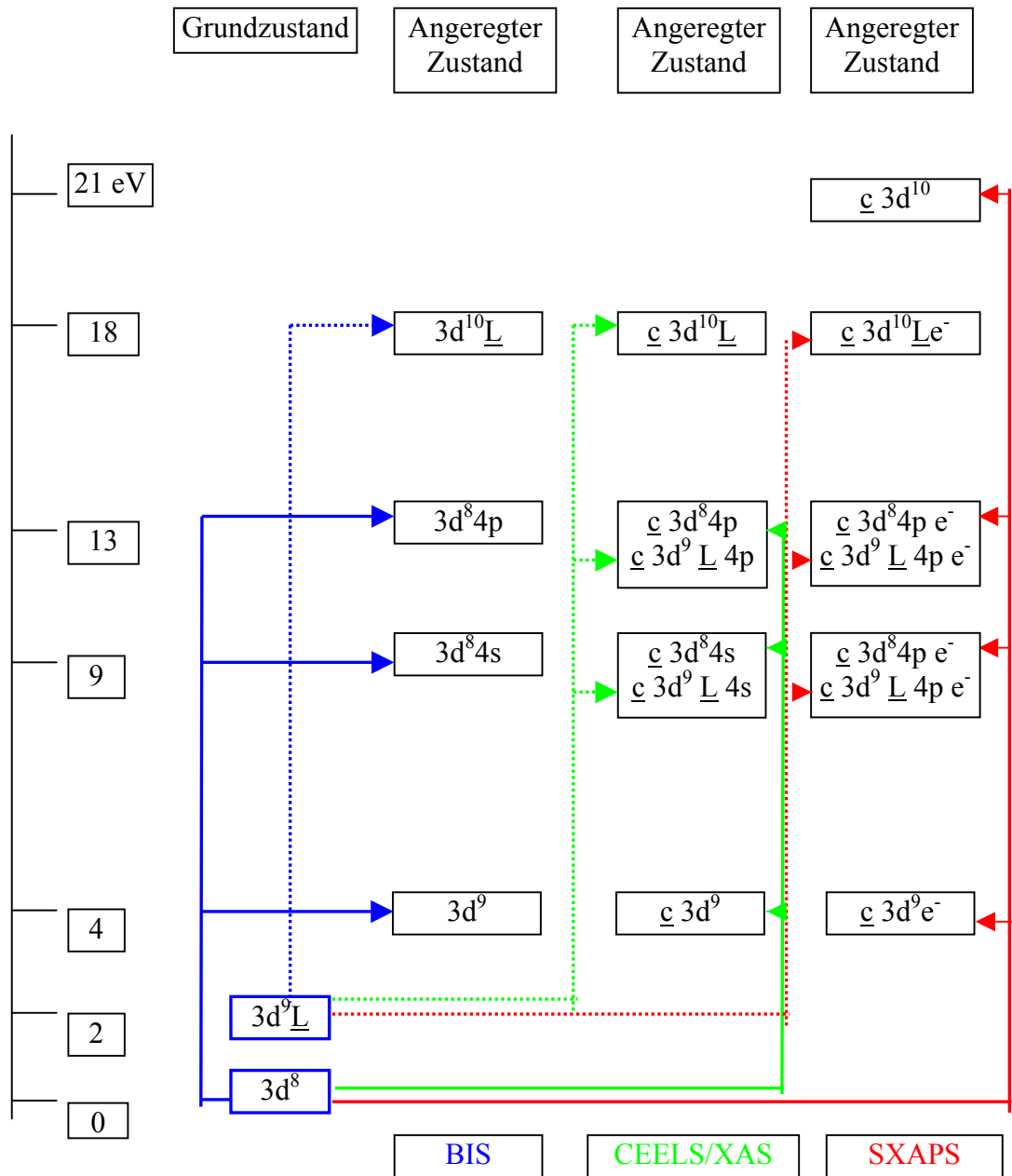


Abbildung 8.3d: Schematische Darstellung der möglichen Anregungskanäle für die unterschiedlichen Spektroskopieverfahren bezogen auf einer gemeinsamen Energieskala

8.4 SXAPS an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO(100)

Die in Abbildung 8.4a dargestellten SXAPS - Ergebnisse, aufgenommen mit einer Primärelektronenenergie im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche, zeigen im Vergleich zu den CEELS - Messungen ebenfalls deutlich strukturreichere Spektren. Das differenzierte Messsignal⁸¹ dN/dE_p ist gegen die Primärelektronenenergie E_p aufgetragen worden. Gleichzeitig wird in dieser Abbildung die Veränderung des SXAPS - Spektrums an einer CoO(100) Probenoberfläche durch den kontinuierlichen Elektronenbeschuss von über mehr als 300 Stunden veranschaulicht. Die SXAPS - Messkurven in Abbildung 8.4a sind auf gleiche Peakhöhe (relative Intensität) normiert worden. Zur Erhöhung des Signal/Rausch - Verhältnisses wurden die SXAPS - Kurven mit einer 0,75 μm dicken Al - Absorberfolie aufgenommen. In der Abbildung 8.4a sind die Originalmessdaten (schwarze Kreise) ohne lineare Untergrundsubtraktion als auch die numerisch ermittelte Splinefunktion (rote Linie) dargestellt. Die Aufnahmen der SXAPS - Spektren an den CoO(100) Probenoberflächen konnten ebenfalls mit einer hohen Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Linienform und der Intensitäten wiederholt werden.

Im SXAPS - Spektrum an einer CoO(100) Probenoberfläche sind ebenfalls vergleichbare Strukturen, verglichen mit dem SXAPS - Spektrum an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100), erkennbar. Auch der Vergleich der CEELS - Spektren von CoO(100) mit den SXAPS - Spektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO(100) führt zu analogen Ergebnissen, die schon aus der Interpretation und Auswertung der NiO(100) - Spektren gewonnen wurden.

⁸¹ Photonenintensität; willkürliche Einheiten

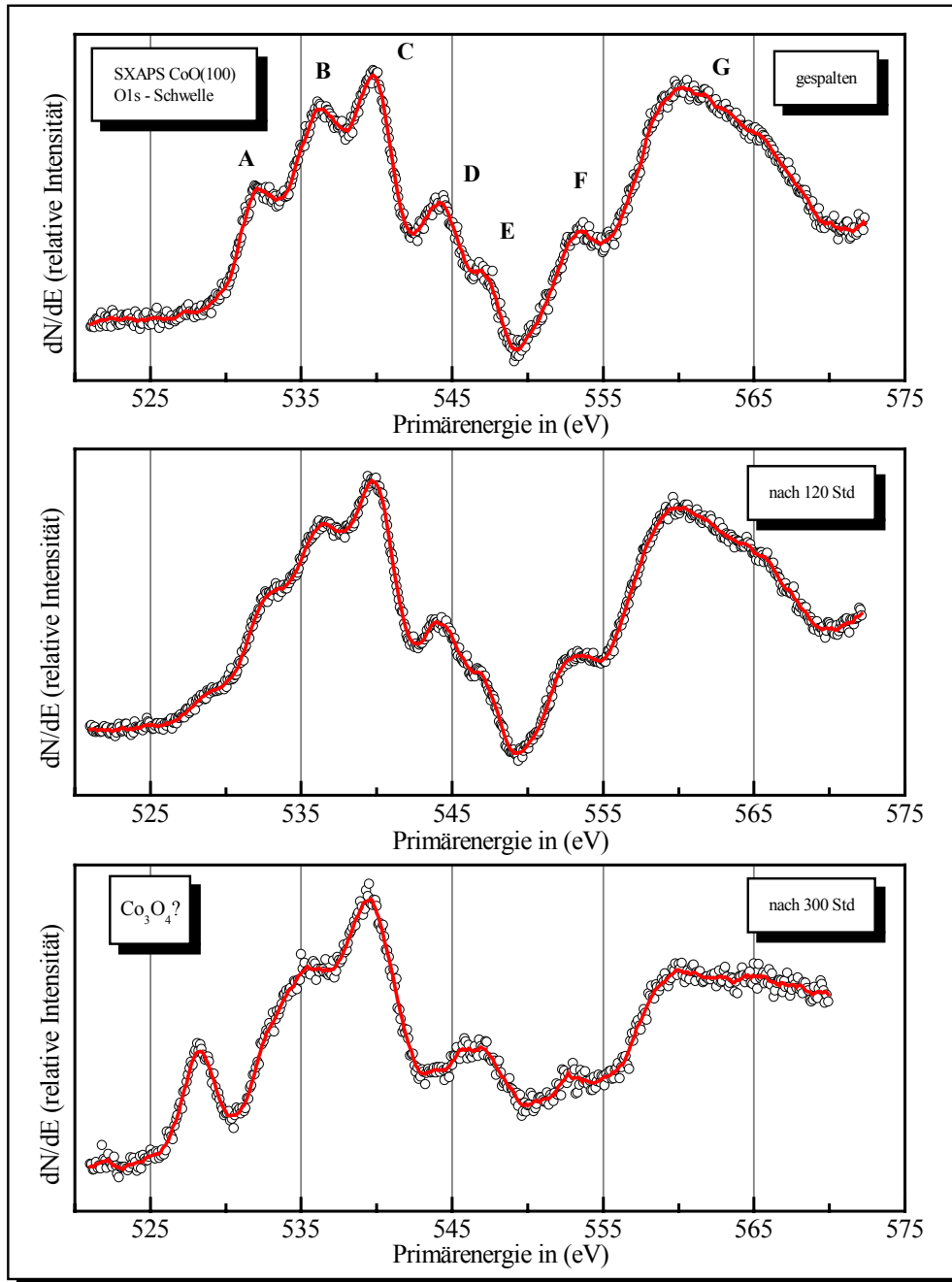


Abbildung 8.4a: SXAPS - Ergebnisse im Energiebereich der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche. Modifikation der Probenoberfläche durch kontinuierlichen Primärelektronenbeschuss

Im Gegensatz zur nur schwachen Veränderung des SXAPS - Spektrums von NiO(100) führt der kontinuierliche Elektronenbeschuss zu einer deutlichen Modifikation der CoO(100) Probenoberfläche. Die experimentelle Untersuchung von CoO(100) Probenoberflächen mit der Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie /Gor94/ und die Messergebnisse der XANES - Spektroskopie an lithiumdotierten polykristallinen CoO Probenoberflächen /Elp91/ bestätigen die Instabilität der CoO Proben unter Elektronenbeschuss. Durch den Primärelektronenbeschuss wird die CoO Probenoberfläche reduziert und die Modifikation führt näherungsweise zu einer Co₃O₄ Probenoberfläche. Das SXAPS - Spektrum der elektronenstoßmodifizierten CoO(100) Probenoberfläche ähnelt dem SXAPS - Spektrum von Co₃O₄.

Die Energielagen der Intensitätsmaxima der einzelnen Hauptpeakstrukturen (Peak A - G) im SXAPS - Spektrum von CoO(100) sind in Tabelle 8.4a aufgelistet.

Peak A	Peak B	Peak C	Peak D	Peak E	Peak F	Peak G
532,0 eV	536,3 eV	539,8 eV	544,2 eV	547,2 eV	553,5 eV	560,4 eV

Tabelle 8.4a: Energielagen der Intensitätsmaxima der Hauptpeakstrukturen (Peakposition A - G) im SXAPS - Spektrum an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche

Die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Intensitätsmaxima sind in Tabelle 8.4b dargestellt.

Peak A - B	Peak B - C	Peak C - D	Peak D - E	Peak E - F	Peak F - G
$\Delta E = 4,3 \text{ eV}$	$\Delta E = 3,5 \text{ eV}$	$\Delta E = 4,4 \text{ eV}$	$\Delta E = 3,0 \text{ eV}$	$\Delta E = 6,3 \text{ eV}$	$\Delta E = 6,9 \text{ eV}$

Tabelle 8.4b: Energieabstände zwischen den Intensitätsmaxima der einzelnen Hauptpeakstrukturen im SXAPS - Spektrum an einer im UHV gespaltenen CoO(100) Probenoberfläche

Insgesamt wird eine große Ähnlichkeit und Übereinstimmung zu den Interpretationen und Ergebnissen von NiO(100) hinsichtlich der Anzahl und der energetischen Abstände der Strukturen erkennbar, so dass auch eine analoge Zuordnung der Strukturen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen⁸² erfolgen kann. Der Vergleich der SXAPS - Spektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von CoO(100) mit den integrierten CEELS - Spektren zeigt ebenfalls eine deutliche Übereinstimmung mit den NiO(100) Ergebnissen sowohl hinsichtlich der Anzahl der Peakstrukturen (Peak A bis Peak D) als auch der höherenergetischen Peakstrukturen (Peak E und Peak F) im SXAPS - Spektrum.

⁸² 3d⁸ für NiO(100); 3d⁷ für CoO(100)

Die Abbildung 8.4b zeigt den direkten Vergleich zwischen den integrierten CEELS - Ergebnissen, den SXAPS - Messungen an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle und den Bremsstrahlungsisochromatenmessungen⁸³ an gespaltenen NiO(100) - und CoO(100) Probenoberflächen. Diese Kombination der unterschiedlichen Spektroskopieverfahren, aufgenommen in einer Messapparatur, sowie an der gleichen Position der Probenoberfläche dürfte in dieser Form noch einzigartig sein.

Die beobachteten Unterschiede zwischen den integrierten CEELS - Spektren und den SXAPS - Spektren an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen stehen im Gegensatz zu den SXAPS - und CEELS - Ergebnissen an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle von MnO(100) Probenoberflächen /Schn94/Henig98/Henig99/; hier konnten keine Unterschiede zwischen dem integrierten CEELS - Spektrum und dem differenzierten SXAPS - Spektrum von MnO(100) beobachtet werden. Die Peakstruktur des MnO(100) SXAPS - Spektrums konnte vollständig durch die elektronischen Einteilchenübergänge des Sauerstoff 1s - Elektrons in die unbesetzten 3d -, 4s - und 4p - Zustände des Mangans interpretiert werden. Ein direkter Anregungskanal aufgrund einer Zwei - Teilchen - Anregung und der damit verbundenen Elektronenkorrelationsenergie U_{dd} konnte in den Spektren nicht bestimmt werden. Es muss jedoch hierbei auch berücksichtigt werden, dass die Charge - Transfer - Energie Δ von NiO(100) und CoO(100) deutlich kleiner als für MnO(100) /Boc92/ ist, so dass angeregte Zustände mit einem Ligandenloch ($3d^9\bar{L}$) für die Anregung in unbesetzte 3d - Zustände an Bedeutung gewinnen und somit auch zusätzliche Anregungskanäle in den SXAPS - Spektren von NiO(100) und CoO(10) möglich werden.

Die beiden zusätzlichen Peakstrukturen (Peak E; Peak F) im NiO(100) - als auch im CoO(100) Spektrum können leider weder durch den Vergleich mit den CEELS - Spektren noch mit den BIS - Spektren elektronischen Übergängen zugeordnet werden. Die Überlegung die Peakstrukturen (Peak E; Peak F) im Energiebereich zwischen 15 eV und 33 eV oberhalb der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle durch eine Zwei - Teilchen - Anregung zu erklären, um eine Möglichkeit für die direkte Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} zu erhalten, müsste durch eine theoretische Modellrechnung für eine Zwei - Teilchen - Anregung unter Berücksichtigung eines Rumpfloches am Sauerstoffatom kontrolliert werden. Für NiO(100) könnte ein direkter $Ni3d^8$ nach $Ni3d^{10}$ Übergang möglich sein, für CoO (100) könnte ein direkter $Co3d^7$ nach $Co3d^9$ Übergang verantwortlich sein. Der energetische Abstand vom Peak E zum Peak D beträgt für NiO(100) ca. 3,3 eV und für CoO(100) ca. 3,0 eV. Der energetische Abstand zwischen den beiden schwächeren Peakstrukturen (Peak E, Peak F) beträgt für beide Übergangsmetalloxide NiO (100) und CoO(100) ca. 6,4 eV.

⁸³ Bremsstrahlungsisochromaten bei einer Photonenenergie von 1008 eV (Bragg - Reflexions - Monochromator)
Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten bei einer Photonenenergie von 283,8 eV (Kohlenstoffolie)

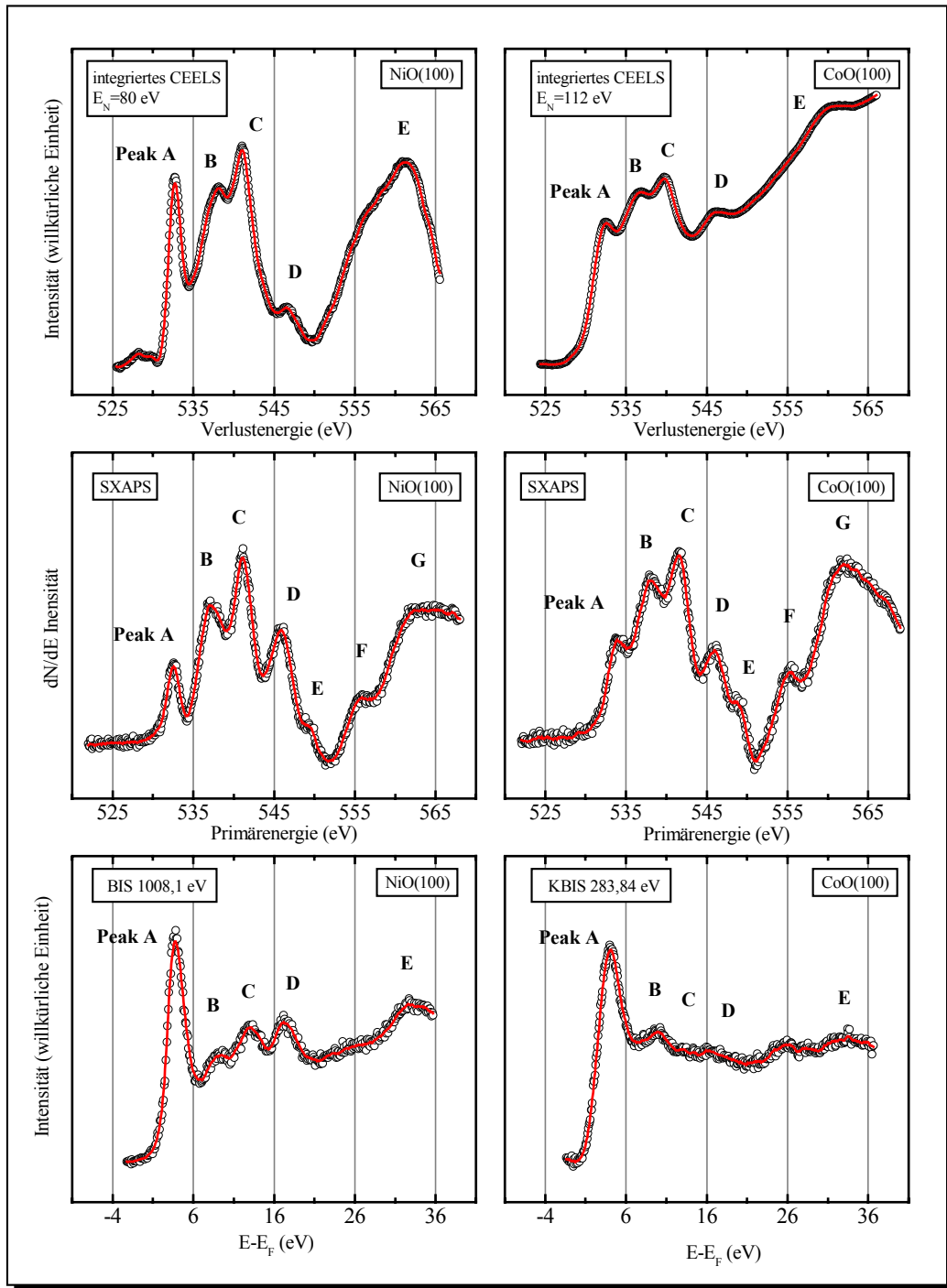


Abbildung 8.4b: Direkter Vergleich zwischen den integrierten CEELS - Ergebnissen, den SXAPS - Messungen an der Sauerstoff 1s - Anregungsschwelle und den Bremsstrahlungsisochromaten an im UHV gespaltenen NiO(100) und CoO(100) Probenoberflächen

Diese Darstellung ermöglicht jedoch die indirekte Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} für NiO(100) und CoO(100). In der Tabelle 8.4a ist für die verschiedenen Spektroskopieverfahren die Größe des Energiebetrages ($U_{dd} + \Delta$), der durch den Energieabstand der angeregten Elektronenkonfigurationen (Energiedifferenz zwischen dem Peak A und dem Peak D in den Spektren) bestimmt wurde, aufgelistet.

Probe	Spektroskopie	Peak A	Peak D	$U_{dd} + \Delta$
CoO(100)	BIS	$3d^8$	$3d^9\bar{L}$	$14,0 \pm 0,2$ eV
	CEELS	$\underline{c}3d^8$	$\underline{c}3d^9\bar{L}$	$13,4 \pm 0,2$ eV
	SXAPS	$\underline{c}3d^8$	$\underline{c}3d^9\bar{L}$	$12,2 \pm 0,3$ eV
NiO(100)	BIS	$3d^9$	$3d^{10}\bar{L}$	$13,8 \pm 0,2$ eV
	CEELS	$\underline{c}3d^9$	$\underline{c}3d^{10}\bar{L}$	$14,2 \pm 0,2$ eV
	SXAPS	$\underline{c}3d^9$	$\underline{c}3d^{10}\bar{L}$	$13,3 \pm 0,3$ eV

Tabelle 8.4a: Direkter Vergleich der energetischen Abstände ($U_{dd} + \Delta$) zwischen den Peakstrukturen A und D mit unterschiedlicher Elektronenkonfiguration in den angewandten Spektroskopieverfahren für NiO(100) und CoO(100)

Für Δ werden experimentelle und theoretische Werte zwischen 2,0 eV und 15,5 eV für NiO(100) und Werte von 2,5 eV und 15,7 eV für CoO(100) angegeben /Hüf94/. Zur Ermittlung der Korrelationsenergien U_{dd} für NiO(100) und CoO(100) werden im Rahmen dieser Arbeit für NiO(100) ein experimenteller Wert von $\Delta = 6,2 \pm 0,5$ eV /Hüf94/Elp91/ und für CoO(100) ein experimenteller Wert von $\Delta = 5,5 \pm 0,5$ eV /Hüf94/Boc92/ berücksichtigt. In der Tabelle 8.4b sind die ermittelten Korrelationsenergien U_{dd} für NiO(100) und CoO(100) aufgelistet.

Probe	Spektroskopie	U_{dd}
CoO(100)	BIS	$8,5 \pm 0,7$ eV
	CEELS	$7,9 \pm 0,7$ eV
	SXAPS	$6,7 \pm 0,8$ eV
NiO(100)	BIS	$7,6 \pm 0,7$ eV
	CEELS	$8,0 \pm 0,7$ eV
	SXAPS	$7,1 \pm 0,8$ eV

Tabelle 8.4b: Direkter Vergleich der Korrelationsenergie U_{dd} für NiO(100) und CoO(100) ermittelt aus den unterschiedlichen Spektroskopieverfahren

In erster Näherung sind die ermittelten Korrelationsenergien U_{dd} für NiO(100) und CoO(100) unabhängig für die verschiedenen Spektroskopieverfahren. Eine Abhängigkeit von der Anwesenheit eines Rumpfloches auf die Korrelationsenergie U_{dd} kann näherungsweise vernachlässigt werden.

Für CoO(100) ergibt sich eine mittlere Korrelationsenergie U_{dd} von $7,7 \pm 0,7 \text{ eV}$, für NiO(100) ergibt sich eine mittlere Korrelationsenergie U_{dd} von $7,6 \pm 0,7 \text{ eV}$. Somit ergeben sich für beide Übergangsmetallmonoxide NiO(100) und CoO(100) fast gleich große Korrelationsenergiwerte. Die aktuellen Literaturwerte /Hüf94/ für U_{dd} und Δ sind mit den ermittelten Daten im Rahmen dieser Arbeit vergleichbar. Dies zeigt die Brauchbarkeit der angewandten elektronenspektroskopischen Verfahren zur Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} .

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorliegenden experimentellen Arbeit stand die systematische Untersuchung der elektronischen Struktur der einkristallinen Übergangsmetallmonoxide NiO(100) und CoO(100) mit Hilfe der Schwellenenergie-, der Energieverlust- und der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie. Durch den weiteren experimentellen Ausbau der UHV-Messapparatur konnten neben den verschiedenen Formen der Schwellenenergiespektroskopie auch erstmalig Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten an dünnen Kohlenstofffolien bei einer Photonenenergie von 283,8 eV an verschiedenen polykristallinen Proben als auch an den einkristallinen Übergangsmetallmonoxiden NiO(100) und CoO(100) aufgenommen werden und mit den Bremsstrahlungsabsorptionskantenisochromaten bei einer Photonenenergie von $h\nu = 72,8$ eV (Aluminiumfolie $L_{2,3}$ -Absorptionskante) verglichen werden. Mit dieser Technik konnten die Photonen eines großen Raumwinkelbereiches erfasst werden, so dass bei gleichem Signal-Rausch-Verhältnis die Gesamtmesszeit deutlich kleiner war als bei Isochromatenmessungen, die mit einem Kristall- oder Gitter-Monochromator aufgenommen wurden.

Erstmalig wurden NiO- und CoO-Einkristalle mit einer Spaltzange direkt im UHV gespalten. Die Aufladung der Isolatoroberflächen durch die einlaufenden und auslaufenden Elektronenstrahlen konnte durch den Einsatz eines neuen potentialfrei beheizbaren Probenträgers vermieden werden. Die NiO(100)- und CoO(100) Spaltflächen wurden sowohl im Energiebereich der 2p-Anregungsschwelle des Übergangsmetallions (Ni, Co) als auch im Energiebereich der Sauerstoff 1s-Anregungsschwelle mit der Energieverlustspektroskopie (CEELS) bei niedrigen Nachweisenergien untersucht. Schwerpunkt der Untersuchungen bildete der Energiebereich um die Sauerstoff 1s-Anregungsschwelle mit einer ausgeprägten Peakstruktur in den CEELS- und SXAPS-Spektren.

Durch den direkten Vergleich zwischen den differenzierten und integrierten CEELS-Ergebnissen, den SXAPS-Messungen an der Sauerstoff 1s-Anregungsschwelle und den Bremsstrahlungsisochromatenmessungen an den NiO(100)- und CoO(100) Spaltflächen konnten die Hauptstrukturen elektronischen Übergängen innerhalb des Konfigurations-Interaktions-Modells zugeordnet werden.

Die Ergebnisse verglichen mit den XAS - Messungen und den hochenergetischen Energieverlustmessungen (ELNES) in Transmission stimmen überein.

Diese interessante Kombination der unterschiedlichen Spektroskopieverfahren, aufgenommen in einer gemeinsamen Messapparatur, sowie an der gleichen Position der Probenoberfläche dürfte in dieser Form noch einzigartig sein. Durch die Kombination und den Vergleich mit den unterschiedlichen Spektroskopieverfahren konnte die Korrelationsenergie U_{dd} für NiO(100) und CoO(100) auf indirekten Weg ermittelt werden. Die aktuellen Literaturwerte /Hüf94/ für U_{dd} und Δ stimmen mit den ermittelten Daten im Rahmen dieser Arbeit gut überein. Dies zeigt die Brauchbarkeit der angewandten elektronenspektroskopischen Verfahren zur Bestimmung der Korrelationsenergie U_{dd} .

Durch den Vergleich der SXAPS - Messungen mit den spektroskopischen Daten der Energieverlustspektroskopie (CEELS) und der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) sowie den Bremsstrahlungsisochromaten (BIS) konnten zusätzliche Zwei – Teilchen Anregungskanäle beobachtet werden.

Wenn abschließend nach den Möglichkeiten und Grenzen der Schwellenenergiespektroskopie (SXAPS) als ein Messverfahren zur Untersuchung der korrelierten einkristallinen Übergangsmetalloxide NiO(100) und CoO(100) gefragt wird, so haben die Messungen und die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt, daß sich die Schwellenenergiespektroskopie, insbesondere in der Kombination mit der Energieverlustspektroskopie (CEELS) bei niedrigen Nachweisenergien und der Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie bei unterschiedlichen Photonenenergien, als ein leistungsfähiges oberflächenempfindliches Spektroskopieverfahren zur Bestimmung elektronischer Eigenschaften und zur Bestimmung der Coulombwechselwirkung U_{dd} von korrelierten Übergangsmetalloxiden erwiesen hat.

Die Bremsstrahlungsabsorptionskantenspektroskopie an der Kohlenstoff K - Absorptionskante bei einer Photonenenergie von $h\nu = 283,8$ eV könnte aufgrund der Lokalisierung der 3d - Elektronen und dem damit verbundenen großen Wirkungsquerschnitt auch für die Untersuchung winkelaufgelöster Messungen an anisotropen Supraleitern höchst interessant sein.

Wünschenswert für die Zukunft wären außerdem theoretische Modellrechnungen, die die Auswirkung einer korrelierten Zwei – Elektronen - Anregung mit einem Rumpfloch auf einen folgenden Zerfallsprozess beschreiben könnten.

Die vorliegende Arbeit bietet des weiteren eine große Anzahl von Ansatzpunkten für zukünftige Untersuchungen korrelierter Elektronensysteme, für die sie schon wesentliche Grundlagen und Modellvorstellungen bereitstellt.

Literaturverzeichnis

- [/And61/](#) P.W. Anderson, Phys. Rev., **124**, 41, (1961)
- [/And78/](#) P.W. Anderson, Rev. Mod. Phys., **50**, 191, (1978)
- [/Baun73/](#) W.L. Baun, M.B. Chamberlain, Rev. Sci. Instrum., *Vol. 44*, 1419, (1973)
- [/Boc92/](#) A.E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namtame, A. Fujimori, Phys. Rev., **B46**, 3771, (1992)
- [/Böh71/](#) G. Böhm, K. Ulmer, Phys. Colloq., **C4**, 241, (1971)
- [/Bran77/](#) B.H. Brandow, Adv. Phys., *Vol. 26*, 651, (1977)
- [/Bryd87/](#) R. Brydson, B.G. Williams, H.Sauer, W. Engel, E. Zeitler, J.M. Thomas, Sol. State Commun, **64**, 609, (1987)
- [/Bryd92/](#) R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, F. Hofer, J. Phys. Condens. Matter, **4**, 3429, (1992)
- [/Chen92/](#) J.G. Chen, D.A. Fischer, J.H. Hardenbergh, R.B. Hall, Surf. Science, **279**, 13-22, (1992)
- [/Chop88/](#) D.R. Chopra, A.R. Chourasia, Scanning Microsc., **2**, 677, (1988)
- [/Chop89/](#) D.R. Chopra, A.R. Chourasia, "Characterization of semiconductor surfaces by appearance potential spectroscopy", Hrsg.: G. McGuire, In: **Characterization of Semiconductor materials**, Vol. 1, New York, Noyes Publication: Park Ridge, 289-327, (1989)
- [/Cini76/](#) M. Cini, Solid State Comm., **20**, 605, (1976)
- [/Col91/](#) C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortiz, Phys. Rev., **B44**, 11402, (1991)
- [/Con79/](#) M. Conrad, V. Dose, T. Fauster, H. Scheidt, Appl. Phys., **20**, 37-40, (1979)
- [/Cox92/](#) P.A. Cox, "An Introduction to their Electronic Structure and Properties", In: **Transition Metal Oxides**, Oxford, Clarendon Press, (1992)
- [/Dav82/](#) L.C. Davis, Phys. Rev., **B25**, 2912, (1982)
- [/Dav86a/](#) I. Davoli, A. Marcelli, A. Bianconi, M. Tomellini, M. Fanfoni, Phys. Rev., **B33**, 2979, (1986)

- /Dav86b/ I. Davoli, M. Tomellini, M. Fanfoni, *J. Physique Colloque*, **C8**, 517, (1986)
- /Dose79a/ V. Dose, H. Scheidt, *Appl. Phys.*, **19**, 19, (1979)
- /Dose79b/ V. Dose, H. Scheidt, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **103**, 247, (1979)
- /Dose81a/ V. Dose, T. Fauster, H. Scheidt, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11**, 1801, (1981)
- /Dose81b/ V. Dose, H.J. Goßmann, D. Straub, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 608, (1981)
- /Egg68/ J. Eggs, K. Ulmer, *Z. Phys.*, **213**, 293, (1968)
- /Elp91/ J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot, T.S. Turner, *Phys. Rev.*, **B44**, 6090, (1991)
- /Elp92/ J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, **B45**, 1612, (1992)
- /Ertl74/ G. Ertl, J. Küppers, In: **Low Energy Electrons and Surface Chemistry**, Monographs in Modern Chemistry, Vol.4, WeinheimVCH, (1974)
- /Ertl75/ G. Ertl, K. Wandelt, *Surf. Science*, **50**, 479, (1975)
- /Ertl85/ G. Ertl, J. Küppers, In: **Low Energy Electrons and Surface Chemistry**, WeinheimVCH, (1985)
- /Faj23/ K. Fajans, G. Joos, *Z. Phys.*, **23**, 1, (1923)
- /Fin92/ J. Fink, "Transmission Electron Energy-Loss Spectroscopy", Hrsg.: J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield, In: **Unoccupied Electronic States**, Springer Verlag, Berlin (1992)
- /Fish71/ D.W. Fisher, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2455, (1971)
- /Fran14a/ J. Franck, G. Hertz, *Ber. Dtsch. Phys. Ges.*, **16**, 457, (1914)
- /Fran14b/ J. Franck, G. Hertz, *Ber. Dtsch. Phys. Ges.*, **16**, 512, (1914)
- /Fuji84/ A. Fujimori, F. Minami, *Phys. Rev.*, **B30**, 957, (1984)
- /Fun86/ D. Funnemann-Schlemmer, Dissertation, Universität Münster, (1986)
- /Fur85/ R.P. Furstenau, G. McDougall, M.A. Langell, *Surf. Science*, **150**, 55, (1985)
- /Gor89/ A. Gorschlüter, Diplomarbeit, Universität Münster, (1989)
- /Gor91/ A. Gorschlüter, R. Stiller, H. Merz, *Surf. Science*, **251/252**, 272, (1991)

- /Gor94/ A. Gorschlüter, Dissertation, Universität Münster, (1994)
- /Gri89/ M. Grioni, M.T. Czyzyk, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, B.E. Watts, Phys.Rev., **B39**, 4886, (1989)
- /Gro89/ F.M.F. de Groot, M. Grioni, J.C. Fuggle, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, H. Petersen, Phys. Rev., **B40**, 5715-5723, (1989)
- /Gro93/ F.M.F. de Groot, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., **62**, 111-130, (1993)
- /Gro94/ F.M.F. de Groot, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., **67**, 529-622, (1994)
- /Grun82/ L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffmann, A.B. Kunz, Phys. Rev., **B25**, 7157, (1982)
- /Gun83/ O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev. Lett., **50**, 604, (1983)
- /Hay82/ T.M. Hayes, J.B. Boyce, Solid State Physics, **37**, 173, (1982)
- /Hen81/ B.L. Henke, J.P. Knauer, K. Premaratne, J. Appl. Phys., **53**, 1509, (1981)
- /Hen82/ B.L. Henke et al., In: **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, 27, 1, (1982)
- /Hen92/ C. Henig, Diplomarbeit, Universität Münster, (1992)
- /Henig98/ C. Henig, H. Merz, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., **92**, 189, (1998)
- /Henig99/ C. Henig, Dissertation, Universität Münster, (1999)
- /Hin81/ H. Hinkers, Diplomarbeit, Universität Münster, (1981)
- /Hin87/ H. Hinkers, Dissertation, Universität Münster, (1987)
- /Hin89/ H. Hinkers, R. Stiller, H. Merz, Phys. Rev., **B40**, 10594, (1989)
- /Hubb64/ J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, **A277**, 237, (1964)
- /Huf94/ S. Hüfner, Advances in Physics, *Vol.43, No.2*, 183-356, (1994)
- /Jabl02/ A. Jablonski, C.J. Powell, Surf. Science Reports, **47**, 33-91, (2002)
- /Kan73/ J.Kanski, P. O. Nilsson, Phys. Lett., **45A**, 399, (1973)
- /Kir77/ J. Kirschner, In: **Electron Spectroscopy for Surface Analysis**, Hrsg.: H. Ibach, Topics in Current Physics, Berlin - Heidelberg - New York, (1977)
- /Kitt89/ C. Kittel, In: **Einführung in die Festkörperphysik**, 8. Auflage, München, Wien, R. Oldenbourg Verlag, (1989)

- /Kuh91/ H. Kuhlenbeck, G. Odröfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, M. Neumann, Phys. Rev., **B43**, 1969, (1991)
- /Kunz71/ C. Kunz, In: **Electronic Density of States**, Hrsg.: H. Bennett, 275, (1971)
- /Kur93a/ H. Kurata, E. Lefevre, C. Colliex, R. Brydson, Phys. Rev., **B47**, 13763, (1993)
- /Kur93b/ H. Kurata, C. Colliex, Phys. Rev., **B48**, 2102, (1993)
- /Laan81/ G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatzky, Phys. Rev., **B23**, 4369, (1981)
- /Land53/ J.J. Lander, Phys. Rev., **91**, 1382, (1953)
- /Lar78/ G.E. Laramore, Phys. Rev., **B18**, 5254, (1978)
- /Leap82/ R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes, Phys. Rev., **B26**, 614, (1982)
- /Mar74/ N.H. March, In: **Orbital Theories of Molecules and Solids**, Oxford, Clarendon Press, (1974)
- /McGu95/ G.E. McGuire, Max L. Swanson, Nalin, R. Parikh, Steve Simko, P.S. Weiss, J.H. Ferris, R.J. Nemanich, D.R. Chopra, A.R. Chourasia, Anal. Chem. Applikation Reviews, *Vol. 67 No. 12*, 199R-220R, (1995)
- /McW69/ R. McWeeny, B.T. Sutcliffe; In: **Methods of Molecular Quantum Mechanics**, London, Academic, (1969)
- /Merz68a/ H. Merz, K. Ulmer, Z. Phys., **210**, 92, (1968)
- /Merz68b/ H. Merz, K. Ulmer, Z. Phys., **212**, 435, (1968)
- /Merz70/ H. Merz, Phys. Lett., **33A**, 53, (1970)
- /Merz76/ H. Merz, Silic. Ind., **6**, 285, (1976)
- /Mort96/ Charles E. Mortimer, In: **Chemie Das Basiswissen der Chemie**, 6. Auflage, Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, (1996)
- /Mot74/ N.F. Mott, In: **Metal-Insulator Transitions**, London, Taylor&Francis, (1974)
- /Mott49/ N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, **A62**, 416, (1949)
- /Mur78/ J.N. Murrell, S.F.A. Kettle, J.M. Tedder, In: **The Chemical Bond**, Chicester, Wiley, (1978)
- /Nak87/ S-I. Nakai, T. Mitsuishi et al., Phys. Rev., **B26**, 9241, (1987)

- /Ned76/ H. Neddermeyer, Phys. Rev., *B13*, 2411, (1976)
- /Nolt90/ W. Nolting, Z. Phys. B: Cond. Matt., *80*, 73, (1990)
- /Nolt91/ W. Nolting, G. Geipel, K. Ertl, Phys. Rev., *B44*, 12197, (1991)
- /Park70/ R.L. Park, J.E. Houston, Rev. Sci. Instrum., *41*, 1810, (1970)
- /Park72/ R.L. Park, J.E. Houston, Phys. Rev., *B6*, 1073, (1972)
- /Park74/ R.L. Park, J.E. Houston, J. Vac. Sci. Technol., *11*, 1, (1974)
- /Park78/ P.I. Cohen, T.L. Einstein, W.T. Elam, Y. Fukuda, R.L. Park, Appl. Surf. Sci., *1*, 538, (1978)
- /Port01/ M. Portalupi, L. Duo, G. Isella, R. Bertacco, M. Marcon, F. Ciccacci, Phys. Rev., *B64*, 165402, (2001)
- /Pott01a/ M. Potthoff, T. Wegner, W. Nolting, T. Schlathölter, M. Vonbank, K. Ertl, J. Braun, M. Donath, Phys. Rev., *B63*, 165118, (2001)
- /Pott01b/ M. Potthoff, In: **Band-Ferromagnetism**, Hrsg.: K. Baberschke, M. Donath, W. Nolting, Berlin, Springer Verlag, 356, (2001)
- /Pott94a/ M. Potthoff, J. Braun, W. Nolting, G. Borstel, Surf. Sci., *942*, 307-309, (1994)
- /Pott94b/ M. Potthoff, J. Brown, G. Borstel, Z. Phys., *B95*, 207, (1994)
- /Pow70/ R.J. Powell, Phys. Rec., *B2*, 2182, (1970)
- /Prop78/ V. Propach, D. Reinen, H. Drenkhahn, H. Müller-Buschmann, Z. Naturforschung, *33b*, 619, (1978)
- /Rein91/ B-M. Reinker, Diplomarbeit, Universität Münster, (1991)
- /Sam67/ J.A.R. Samson, In: **Techniques of Ultraviolet Spectroscopy**, New York, John Wiley & Sons, 234, (1967)
- /Saw77/ G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett., *39*, 504, (1977)
- /Saw84/ G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Phys. Rev. Lett., *53*, 2339, (1984)
- /Saw88/ G.A. Sawatzky, "Electronic Structure of Transition Metal Compounds as studied by High Energy Spectroscopies", Hrsg.: J. Kanamori, A. Kotani, In: **Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems**, Band Solid-State Science 81, Springer Verlag, , 99-124, (1988)
- /Scheip88/ A. Scheipers, Diplomarbeit, Universität Münster, (1988)
- /Scheip93/ A. Scheipers, H. Merz, Int. J. Mod. Phys. B, *Vol.7*, 337-340, (1993)
- /Schn83/ J. Schnieder, Diplomarbeit, Universität Münster, (1983)

- /Schn94/ M.Schneider, Diplomarbeit, Universität Münster, (1994)
- /Schön83/ O. Gunnarsson, K. Schönhammer, Phys. Rev., *B28*, 4315, (1983)
- /Schul86/ S.W. Schulz, Dissertation, Universität Frankfurt, (1986)
- /Seah00/ M.P. Seah, S.J. Spencer, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., *109*, 291-308, (2000)
- /Seah83/ M.P. Seah, M.T. Anthony, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., *32*, 73, (1983)
- /Shin54/ G. Shinoda, T. Suzuki, S. Kato, Phys. Rev., *95*, 840, (1954)
- /Soh85/ C. Sohn, Diplomarbeit, Universität Münster, (1985)
- /Stil89/ R. Stiller, Dissertation, Universität Münster, (1989)
- /Szcz74/ P.S. Szczepanek, W.E. Harte, Phys. Lett., *49A*, 377, (1974)
- /Tom89/ K-J. Tombrink, Diplomarbeit, Universität Münster, (1989)
- /Vved85/ D.D. Vvedenshy, J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett., *54*, 2725, (1985)
- /Wegn00/ T. Wegner, Dissertation, Universität Berlin, (2000)
- /Well84/ A.F. Wells; In: **Structural Inorganic Chemistry**, Oxford, Clarendon Press, (1984)
- /Wil85/ J.A. Wilson; In: **The Metallic and Non-Metallic States of Matter**, Hrsg.: P.P. Edwards, C.N.R. Rao, N.F. Mott, Taylor&Francis, 215 - 260, (1985)
- /Zaan86/ J. Zaanen, C. Westra, G.A. Sawatzky, Phys. Rev., *B33*, 8060, (1986)
- /Zim72/ J.M. Ziman; In: **Principles of the Theory of Solids**, Cambridge University Press, (1972)

Danksagung

Unter dieser Überschrift möchte ich die Gelegenheit nutzen, meinen Dank allen auszusprechen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. H. Merz gilt mein ganz persönlicher Dank für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung des physikalischen Labors und für die Freiheit zur wissenschaftlich kreativen sowie innovativen Forschung. Insbesondere für die hervorragende Zusammenarbeit, die ausdauernde Betreuung und für die Motivation zur Anfertigung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Merz recht herzlich danken.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiter der Abteilung „Festkörperspektroskopie“ für das angenehme Arbeitsklima, für die humorvolle Arbeitsatmosphäre und die kollegiale Unterstützung. Es hat sehr viel Spaß gemacht, mit Euch zusammen zu arbeiten. Dank gebührt ebenfalls Herrn B. - M. Reinker , Herrn M. Schneider und Herrn C. Henig, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten mit ihren Ergebnissen, die sehr hilfreich für meine Arbeit waren, zum Gelingen und zur Optimierung der Experimente beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn W. David und den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, die mich bei der Konstruktion und Entwicklung neuer Komponenten immer hilfreich unterstützten und bei der Lösung technischer Probleme mit Rat und Tat zur Seite standen

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. A. Gorschlüter und Herrn Dr. H. Hinkers für ihre Unterstützung im Labor, für die vielen anregenden Gespräche und für ihre unermüdlichen Motivationshilfen zur Anfertigung dieser Arbeit während unserer langjährigen gemeinsamen beruflichen Arbeit bedanken.

Meiner Familie danke ich von ganzem Herzen für den liebevollen Rückhalt und die allerbeste Förderung, die sich ein Mensch vorstellen kann.