

3 O₂-Adsorption auf Lanthanidmetallen – elektronische Struktur

Adsorptionsexperimente an einkristallinen Lanthanidmetallen wurden in der Vergangenheit vergleichsweise selten durchgeführt, was vor allem an der Schwierigkeit liegt, saubere und wohlgeordnete Proben herzustellen (siehe Abschnitt 2.1). Dabei sind Lanthanidmetalle besonders gut geeignet für PE-Untersuchungen, weil ihre 4f-Rumpfniveaus sehr scharfe Linien liefern (siehe Abschnitt 1.3.2). An diesen Linien lassen sich kleine Energieverschiebungen in der Größenordnung von 10 meV feststellen, und auch die Oberflächenrumpfniveaushiftung liefert in der Regel hinreichend getrennte Emissionen aus dem Volumen und von der Oberfläche, so daß Volumen- und Oberflächeneffekte unterschieden und unabhängig voneinander analysiert werden können.

Das trifft vor allem auf die beiden ganz am Ende der Lanthanidreihe liegenden Elemente Ytterbium und Lutetium zu, bei denen das 4f-Endzustandsmultiplett, auf Grund der in beiden Fällen mit vierzehn Elektronen abgeschlossenen 4f-Schale, ein einfaches Spin-Bahn-Dublett ist. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher zunächst mit diesen beiden Lanthanidmetallen als Prototypen zwei- (Yb) bzw. dreiwertiger (Lu) Lanthanidsysteme. Die entsprechenden zwei- bzw. dreiwertigen Metalle bei halbgefüllter 4f-Schale sind Europium und Gadolinium, die wegen des lokalen Spins interessante magnetische Eigenschaften besitzen. Der Vergleich Lu/Yb mit Gd/Eu kann über den Magnetismus etwas aussagen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine systematische Untersuchung der O₂-Adsorption auf Lanthanidmetallen mittels Photoemission vorgenommen. Es ist daher sinnvoll zunächst auch die beiden Grenzfälle zu betrachten: saubere Filme und Oxide. Im folgenden wird daher zuerst in einem Überblick die elektronische Struktur der reinen Lanthanidmetalle anhand von PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzemission vorgestellt. Es folgt dann ein Abschnitt über die Lanthanidoxide und daran anschließend die Darstellung und Diskussion der PE-Ergebnisse zu den Systemen Sauerstoff/Ln (Ln=Eu, Gd, Yb, Lu).

3.1 Elektronische Struktur der sauberen Filme

Lanthanidmetalle haben in der Nähe der Fermi-Kante zwei Arten von besetzten elektronischen Zuständen: zum einen Bänder, die von den 5d- und 6s- Elektronen gebildet werden, zum anderen den stark lokalisierten, dispersionslosen 4f-Zustand. Wie sich daraus resultierend die elektronische Struktur in der Photoemission darstellt, ist in Abb. 3.1 anhand von winkelaufgelösten Spektren epitaktischer Filme der in dieser Arbeit unter-

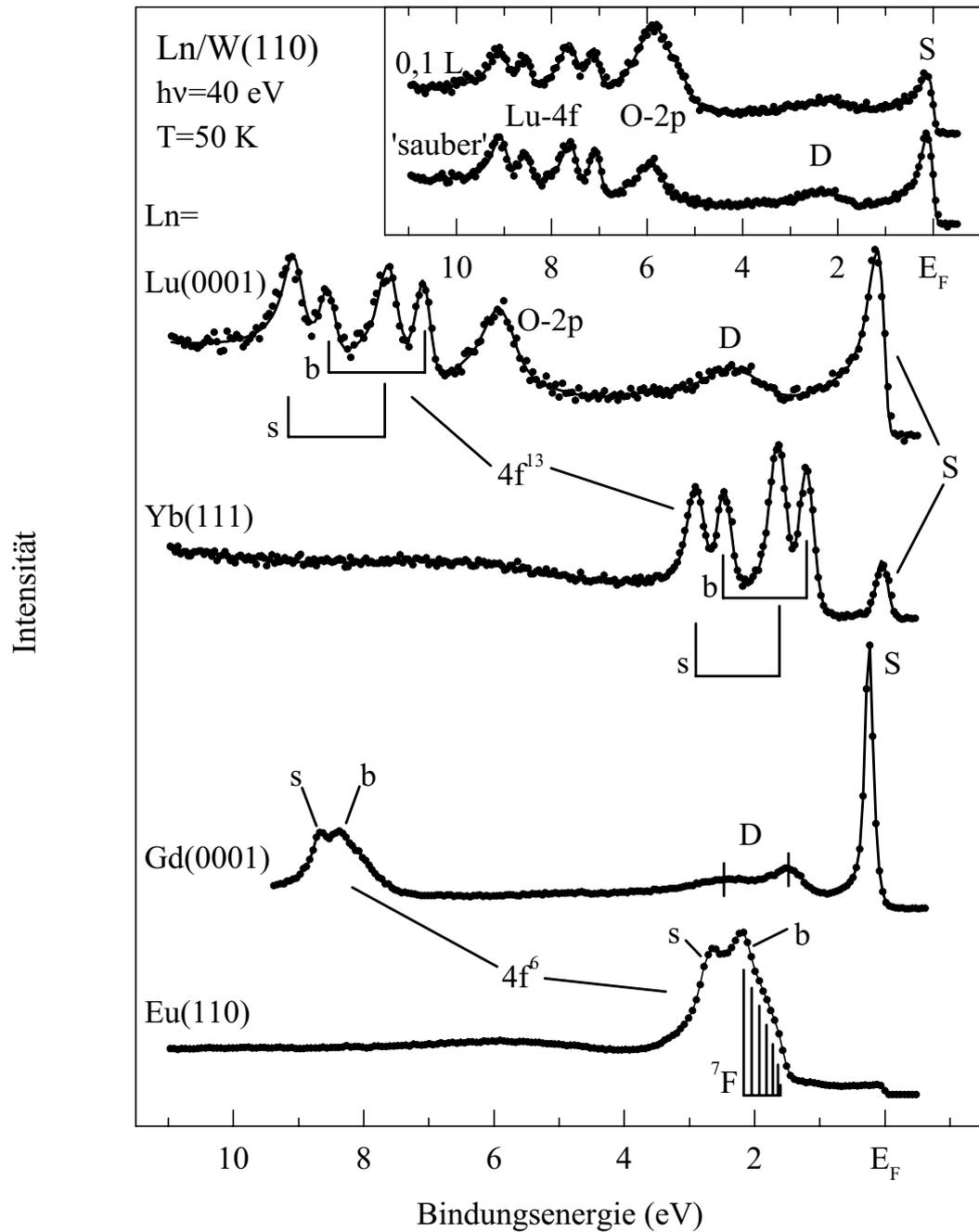


Abb. 3.1: Winkelaufgelöste PE-Spektren epitaktischer Filme der Lanthanidmetalle Eu, Gd, Yb und Lu im Bereich der 4f- und Valenzbandemission.

suchten Lanthanidmetalle gezeigt. In den nächsten Abschnitten werden die einzelnen Bestandteile der Spektren erläutert. Einen ausführlicheren Überblick über die elektronische Struktur von Lanthanidmetallen, untersucht mittels Photoemission, liefert die Dissertation von A. Höhr [1].

3.1.1 4f-Emission

Die 4f-Emission von Ytterbium ($[\text{Xe}] 4f^{14} (5d 6s)^2$) und Lutetium ($[\text{Xe}] 4f^{14} (5d 6s)^3$) besteht in beiden Fällen aus zwei Spin-Bahn-Doublets ($4f^{13}$ -Endzustandsmultiplett) mit einer Aufspaltung von $\Delta E_{\text{B}}^{\text{SO}}(\text{Yb}) = (1,28 \pm 0,01) \text{ eV}$ bzw. $\Delta E_{\text{B}}^{\text{SO}}(\text{Lu}) = (1,46 \pm 0,01) \text{ eV}$, je eins für die Emission aus dem Volumen (b) mit einer Bindungsenergie¹ von $E_{\text{B}}(\text{Yb}) = (1,20 \pm 0,02) \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{B}}(\text{Lu}) = (7,00 \pm 0,02) \text{ eV}$ und von der Oberfläche (s) mit einer Oberflächenrumpfniveaushiftung von $\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}}(\text{Yb}) = (420 \pm 10) \text{ meV}$ bzw. $\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}}(\text{Lu}) = (530 \pm 10) \text{ meV}$. Die relativ niedrige 4f-Bindungsenergie von Ytterbium spiegelt die geringe Stabilität der zwei- gegenüber der hypothetischen dreiwertigen Konfiguration wider ($\Delta E_{\text{II,III}}(\text{Yb}) = 0,5 \text{ eV}$ [25], siehe auch Abb. 1.6). Ebenso korrespondiert die 4f-Bindungsenergie von Lutetium mit einer hohen Stabilität der drei- gegenüber der hypothetischen vierwertigen Konfiguration ($\Delta E_{\text{III,IV}}(\text{Lu}) = 7,02 \text{ eV}$ [25]). Spin-Bahn-Aufspaltung und Oberflächenrumpfniveaushiftung sind in beiden Fällen so groß, daß sich sämtliche Multiplettkomponenten auflösen lassen, was die Analyse der Spektren stark vereinfacht.

Ursache für die Existenz zweier Lanthanidmetalle mit $4f^{14}$ -Konfiguration ist die hohe Stabilität der abgeschlossenen Schale. Aus dem gleichen Grund gibt es zwei Lanthanidmetalle mit halbvoller Schale, nämlich Europium ($[\text{Xe}] 4f^7 (5d 6s)^2$) als zwei- und Gadolinium ($[\text{Xe}] 4f^7 (5d 6s)^3$) als dreiwertigem Vertreter. Das $4f^6$ -Endzustandsmultiplett besteht aus den sieben 7F_J -Komponenten mit $J = 0, \dots, 6$ (beispielhaft dargestellt in Abb. 3.1 für die Eu-Volumenemission (b)). Auch hier besteht die 4f-Emission jeweils aus zwei solchen Multipletts, und die Bindungsenergien der Volumenmultipletts von $E_{\text{B}}(\text{Eu}) = (1,50 \pm 0,03) \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{B}}(\text{Gd}) = (7,77 \pm 0,03) \text{ eV}$ korrespondieren ebenfalls mit den entsprechenden Stabilitäten $\Delta E_{\text{II,III}}(\text{Eu}) = 0,9 \text{ eV}$ bzw. $\Delta E_{\text{III,IV}}(\text{Gd}) = 7,7 \text{ eV}$ [25]. Die sieben Multiplettlinien liegen in einem Energiebereich von $\approx 600 \text{ meV}$ [1,65], weshalb es relativ schwierig ist, sämtliche Komponenten aufzulösen. Zusätzlich kommt für die Analyse der 4f-Emission in beiden Fällen erschwerend hinzu, daß die Oberflächenrumpfniveaushiftung mit $\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}}(\text{Eu}) = (530 \pm 30) \text{ meV}$ bzw. $\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}}(\text{Gd}) = (270 \pm 30) \text{ meV}$ kleiner ist als die Multiplettaufspaltung, so daß sich Volumen- und Oberflächenemission überlagern.

Die breite Struktur bei 4–8 eV in den Spektren von Eu und Yb, die auch in den Spektren von Abb. 2.6 zu beobachten ist, ist auf Plasmonenanregungen bei der 4f-PE zurückzuführen, eine typische Satellitenstruktur bei Metallrumpfniveaus.

¹Als Bindungsenergie eines Multipletts wird im folgenden die Position der der Fermi-Kante am nächsten gelegenen Komponente bezeichnet. Das ist in diesem Fall die Bindungsenergie der ${}^2F_{7/2}$ -Komponente.

3.1.2 Valenzbänder

Hinsichtlich der elektronischen Struktur der durch die (5d, 6s)-Elektronen besetzten bandartigen Zustände sind sich jeweils die beiden zwei- bzw. dreiwertigen Metalle sehr ähnlich. Neben der unterschiedlichen Anzahl von Valenzelektronen pro Atom weisen die dreiwertigen Metalle mit einer (5d 6s)³-Konfiguration einen wesentlich höheren d-Anteil auf, da sie aus der atomaren Konfiguration (5d¹ 6s²) hervorgehen, im Gegensatz zu den zweiwertigen Metallen mit einer (5d 6s)²-Konfiguration, die aus der atomaren Konfiguration (5d⁰ 6s²) hervorgeht.

Bandstrukturrechnungen für sämtliche Lanthanidmetalle wurden vor allem in den sechziger und frühen siebziger Jahren durchgeführt, eine Zusammenstellung von S. H. Liu findet sich in [107]. Die Rechnungen für die in hcp-Struktur kristallisierenden Lanthanidmetalle, zu denen Gadolinium und Lutetium gehören, ergeben Bandstrukturen, die denen von d-Übergangsmetallen sehr ähnlich sind: breite, s-p-artige Bänder, die in der Nähe der Fermi-Kante auf flache, d-artige Bänder treffen, die die Fermikante an verschiedenen Punkten der Brillouinzone schneiden und eine hohe Zustandsdichte an der Fermi-Kante liefern. Das zweiwertige Ytterbium kristallisiert in fcc-Struktur, und Bandstrukturrechnungen ergeben unbesetzte d-Bänder und besetzte s-p-artige Bänder, die die Fermi-Kante nicht schneiden, sondern nur an wenigen Punkten berühren. Ytterbium ist demnach ein Halbmetall mit geringer Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Europium kristallisiert im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Lanthanidmetallen nicht in dichtester Packung, sondern in bcc-Struktur. Die Bandstruktur ähnelt der eines bcc-Übergangsmetalls. Allen hier beschriebenen Bandstrukturen ist gemeinsam, daß sie im Zentrum (Γ -Punkt) der Brillouinzone, wo sich jeweils das Valenzbandminimum befindet, eine breite Bandlücke an der Fermi-Kante aufweisen.

Die Spektren in Abb. 3.1 wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 40$ eV aufgenommen, was auch für die Valenzzustände einen hinreichend hohen Wirkungsquerschnitt bedeutet, so daß man neben der 4f-Emission auch Emission aus Valenzbändern sehen kann. Desweiteren wurden sie winkelaufgelöst in Normalemission gemessen, was dem Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone entspricht. Die mit D bezeichneten Strukturen im Gd- und Lu-Spektrum lassen sich dementsprechend Emissionen von Punkten der Brillouinzone, die auf der Γ -A-Linie liegen, zuordnen (siehe Abb. 3.2). Die $E(\vec{k})$ -Verläufe entlang Γ -A senkrecht zur Oberfläche werden als Δ -Bänder bezeichnet, und die Strukturen D sind Emissionen aus Δ_2 -Bändern [108].

Im Gd-Spektrum ist die Struktur D im Gegensatz zu Lutetium in zwei Komponenten aufgespalten. Da die Spektren bei einer Temperatur von $T = 50$ K aufgenommen wurden, die unterhalb der Übergangstemperatur zur ferromagnetischen Phase von Gadolinium ($T_c = 298$ K) liegt, sind die Valenzbänder austausch aufgespalten in Majoritäts- und Minoritätsspinanteil [108, 110, 111]. Die Dispersion dieser Valenzbandstrukturen sowohl senkrecht, als auch parallel zur Oberfläche verschiedener Lanthanidmetalle war Gegenstand diverser Untersuchungen [1, 73, 108], und ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen zeigt, daß diese im allgemeinen nur qualitativ eine richtige Beschreibung liefern. Zur Temperaturabhängigkeit der Austausch aufspaltung in Gadolinium sei hier auf die Referenzen [2, 108] verwiesen.

Bei den beiden zweiwertigen Metallen Eu und Yb lassen sich keine ausgeprägten Valenzbandstrukturen, die den Emissionen D bei Gd und Lu entsprechen würden, beob-

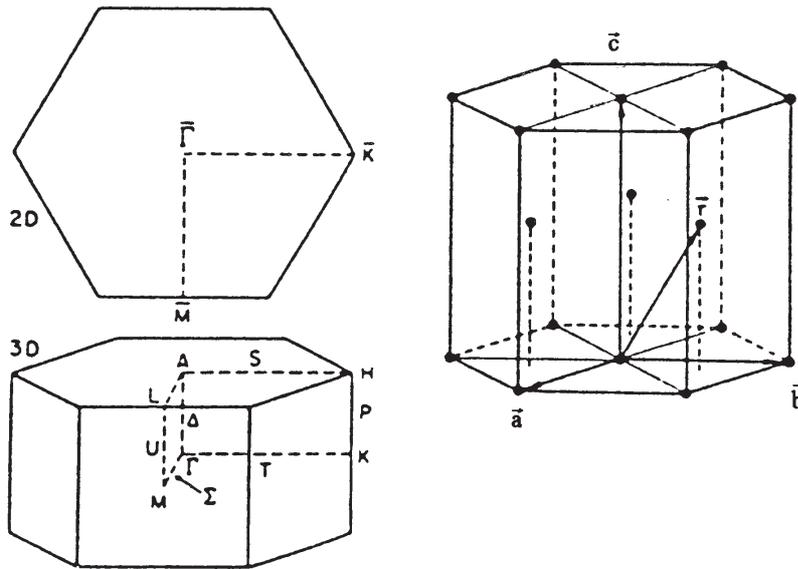


Abb. 3.2: hcp-Kristallstruktur (rechts) und zugehöriges reziprokes Volumen- und Oberflächengitter [109].

achten. Dies steht in Einklang mit den Bandstrukturrechnungen, die d-artige Bänder als unbesetzt vorhersagen. Die besetzten s-p-artigen Bänder zeigen dagegen eine stärkere Dispersion und kleinere Zustandsdichte. Da das Wirkungsquerschnittsmaximum dieser Zustände zudem in der Gegend um $h\nu = 20$ eV liegt, ist daher im Spektrum nur eine strukturlose, flache, sehr breite Emission zu sehen, die den s-p-artigen Bändern zuzuordnen ist.

3.1.3 Oberflächenzustände

Entgegen der Aussage, daß die projizierten Bandstrukturen der Lanthanidmetalle auf der (0001)-Oberfläche eine Bandlücke aufweisen, und daß im Fall von Ytterbium nur eine niedrige Zustandsdichte an der Fermi-Kante vorliegen soll, zeigen die Spektren von Gadolinium, Ytterbium und Lutetium intensive Emissionen direkt an der Fermikante (S in Abb. 3.1). Es handelt sich dabei um Emissionen aus sogenannten Oberflächenzuständen, die bei sämtlichen Lanthanidmetallen mit dichtgepackter Oberfläche beobachtet wurden [1, 7, 76, 108, 112–114]. Lediglich bei bcc-Europium mit seiner offeneren (110)-Oberfläche wurde noch kein solcher Zustand beobachtet.

Oberflächenzustände sind keine Besonderheit von Lanthanidmetallen, und einen Überblick über die Physik von Oberflächenzuständen geben [109, 115, 116]. Die Existenz von zusätzlichen Eigenzuständen, die nur an der Oberfläche vorkommen, ergibt sich aus dem Bruch der Translationssymmetrie an der Oberfläche. Ist die räumliche Ausdehnung dieser Zustände auf die Oberflächenlage beschränkt, spricht man von Oberflächenzuständen, ragen sie mit immer geringerer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in das Volumen hinein und koppeln an Volumenzustände, spricht man von Oberflächenresonanzen. Oberflächenzustände können nur in Bereichen des Impuls-Raums existieren, in denen keine

Volumenzustände gleicher Symmetrie vorliegen, da sie sonst mit diesen mischen und ihre Lokalisierung auf die Oberfläche verlieren würden.

Oberflächenzustände, die in der Bandlücke eines s-p-artigen Bandes liegen, werden als Shockley-Zustände [117] bezeichnet. Sie lassen sich in einem erweiterten Modell fast freier Elektronen beschreiben. Ein anderes Modell, mit dem Oberflächenzustände vorhergesagt werden können, leitet sich vom „tight-binding“-Modell ab. In diesem Modell spalten sich Oberflächenzustände vom Volumenband ab, wenn die Energiedifferenz zwischen Orbitalen an der Oberfläche und im Volumen groß gegenüber der Bandbreite ist. Oberflächenzustände, die sich im Rahmen dieses Modells beschreiben lassen, werden auch als Tamm-Zustände [118] bezeichnet und leiten sich häufig von schmalen d-Bändern ab.

Die Oberflächenzustände der Lanthanidmetalle leiten sich von den schmalen d-Bändern nahe der Fermi-Kante ab, sind also Tamm-Zustände. Auf Grund ihrer Lokalisierung in der Oberfläche zeigen sie bei Variation der Photonenenergie keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche, und die Variation der Intensität zeigt dabei den für d-artige Zustände typischen Verlauf. Auch parallel zur Oberfläche sind sie nahezu dispersionslos und demnach stark lokalisiert an einem Atom, mit geringem Überlapp zum nächsten Nachbarn, woraus sich d_{z²}-Symmetrie ergibt. Sie existieren nur in der Bandlücke im Zonenzentrum, zum Rand der Brillouinzone hin mischen sie mit den Volumenbändern und gehen in Oberflächenresonanzen über. Für Gd(0001) wurde ein Oberflächenzustand mit d_{z²}-Symmetrie in einer lagen aufgelösten Bandstrukturechnung vorhergesagt [119, 120].

Eine Besonderheit stellt der Oberflächenzustand von Ytterbium dar, da hier auch neuere Bandstrukturechnungen nur unbesetzte d-Bänder lieferten [76]. Seine Existenz zeigt jedoch, daß die Valenzelektronen zumindest in der Oberfläche einen endlichen d-Anteil haben. Da dieser jedoch viel geringer ist als bei den dreiwertigen Lanthanidmetallen, ist der Yb-Oberflächenzustand wesentlich weniger ausgeprägt als im Fall von Lutetium und Gadolinium. Im Gegensatz zu den dreiwertigen Lanthanidmetallen existiert der Yb-Oberflächenzustand nur in unmittelbarer Nähe von $\bar{\Gamma}$.

Auf Grund ihrer Lage reagieren Oberflächenzustände häufig empfindlich auf Verunreinigungen und Gitterstörungen der Oberfläche. Selbst geringe Kontaminationen führen, wie im kleinen Teilbild von Abb. 3.1 dargestellt, zu einer deutlichen Intensitätsabnahme. Die Intensität der Emission aus Oberflächenzuständen ist damit auch ein Maß dafür, wie glatt und einkristallin (zusätzlich zu LEED) und wie sauber (zusätzlich zur Intensität von Emissionen von Verunreinigungen) eine Oberfläche ist. Welche Rolle der Oberflächenzustand bei der Adsorption von Sauerstoff spielt wird später diskutiert werden.

3.2 Elektronische Struktur der Oxide

Bei den schweren Lanthaniden findet man als Volumenoxide im wesentlichen Sesquioxide und unter Umständen Monoxide. Diese werden im folgenden vorgestellt.

3.2.1 Sesquioxide

Das stabilste Oxid fast aller Lanthaniden ist das dreiwertige Sesquioxid (Ln₂O₃, Ln=La–Lu), das für die gesamte Reihe existiert und charakterisiert wurde [11]. Ausnahmen stellen Cer, Praseodym und Terbium dar, bei denen das stabilste Oxid jeweils

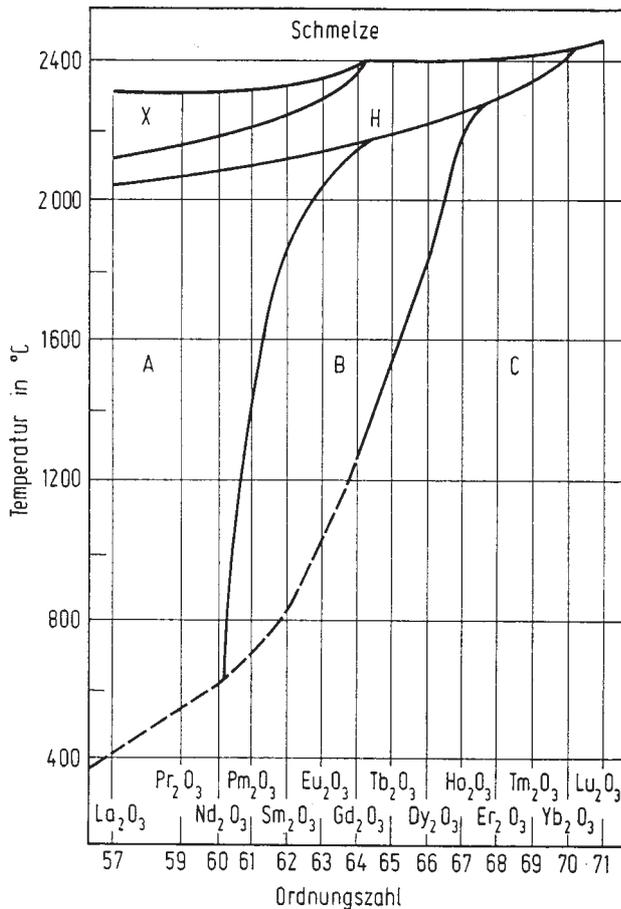


Abb. 3.3:
Existenzbereiche der verschiedenen Ln_2O_3 -Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ordnungszahl von Ln [12].

CeO_2 , Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 ist. Die Sesquioxide kristallisieren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ordnungszahl des Lanthanids in fünf verschiedenen Strukturen. Die Existenzbereiche der verschiedenen Ln_2O_3 -Modifikationen sind in Abb. 3.3 dargestellt. Unterhalb einer Temperatur von ungefähr 2000 °C sind drei Strukturtypen bekannt, die üblicherweise mit A, B und C bezeichnet werden [121]; oberhalb dieser Temperatur existieren die beiden Hochtemperaturphasen H und X [122]. Typ A (hexagonal) wird von den leichtesten Lanthaniden bevorzugt, Typ B (monoklin) von den mittleren und Typ C (kubisch) von den mittleren und schweren. Wahrscheinlich ist Typ C von La bis Gd nur metastabil, weshalb in Abb. 3.3 mit der gestrichelten Linie angedeutet wird, daß hier wahrscheinlich keine Phasengrenze vorliegt. Typ H (hexagonal) und X (wahrscheinlich kubisch) können selbst durch starkes Abschrecken nicht metastabil erhalten werden, während die Umwandlungen $A \rightleftharpoons C$ und $B \rightleftharpoons C$ zum Teil irreversibel oder sehr langsam sind [12].

In der Literatur wird eine Vielzahl von Möglichkeiten beschrieben, Ln_2O_3 darzustellen [12]. So bilden sich auf Lanthanidmetallen bei 300 °C an Luft Sesquioxidschichten (auf Cer entsteht CeO_2). Dünne Schichten Ln_2O_3 können durch Hochvakuumverdampfen der Metalle in O_2 -haltiger Atmosphäre oder durch Erhitzen von Metallfilmen im Hochvakuum in einem O_2 -Strom hergestellt werden. Diese drei Beispiele legen nahe, daß bei der in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff auf Lanthanidmetallen ebenfalls die jeweiligen Sesquioxide entstehen könnten. Allerdings

spielen bei den genannten Literaturbeispielen entweder höhere Gasdrücke oder höhere Substrattemperaturen eine Rolle, oder der Sauerstoff wird während der Filmpräparation eingebaut. Um in den nachfolgenden Adsorptionsuntersuchungen Sesquioxidspezies identifizieren zu können, wurden daher Spektren von Ln₂O₃-Filmen (Ln=Gd, Yb, Lu) gemessen, die zum Vergleich herangezogen werden (siehe Abb. 3.4).

Da alle drei Valenzelektronen an der Bindung zum stark elektronegativen Sauerstoff beteiligt sind, sind die Sesquioxide Isolatoren. Für PE-Untersuchungen isolierender Materialien ist es üblich, diese Materialien als dünne Filme auf metallischen Substraten zu präparieren, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Beim Verdampfen von Verbindungen aus mehreren Komponenten ergibt sich jedoch häufig die Schwierigkeit, daß es nicht stöchiometrisch erfolgt. Aus diesem Grund wurde kürzlich eine systematische PE-Untersuchung der meisten Lanthanidsesquioxide an Volumeneinkristallen durchgeführt [123]. Das auf Grund von Aufladungseffekten schlechte Auflösungsvermögen von ≈ 2 eV macht die dort erzielten Ergebnisse jedoch ungeeignet für einen Vergleich mit den hier in den Adsorptionsexperimenten aufgenommenen Spektren.

Ln₂O₃-Filme lassen sich jedoch auch durch Verdampfen der Sesquioxide präparieren [12]. Massenspektroskopische Untersuchungen ergeben eine stöchiometrische Zusammensetzung des Dampfes von Ln₂O₃ über der festen Phase [12], Ln₂O₃-Proben weisen lediglich nach dem Aufschmelzen im Vakuum ein geringes Sauerstoffdefizit auf [12]. In dieser Arbeit wurde Ln₂O₃-Pulver (99,9 %) aus mittels Elektronenstoß geheizten Ta-Tiegeln (Ln=Lu, Gd) oder aus einem resistiv geheizten Ta-Filament (Ln=Yb) auf W(110) gedampft, ohne das Probenmaterial aufzuschmelzen. Kurzzeitiges Erhitzen der Filme auf ≈ 1000 °C (Ln=Lu, Gd) führte zu einer deutlichen Verschmälerung der PE-Linien, was mit einem gewissen Grad an lokaler Ordnung der Filme identifiziert wird. LEED wurde nicht beobachtet.

Die auf der rechten Seite von Abb. 3.4 dargestellten Spektren wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu=40$ eV aufgenommen, bei der gleichen Energie, wie die Spektren der reinen Metalle in Abb. 3.1. Wie für Isolatoren zu erwarten ist, gibt es in diesen Spektren keine Emission in der Nähe der Fermi-Kante. Dominiert werden die Spektren von der O-2p-Emission, einer breiten, aus vielen Komponenten bestehenden Struktur im Bindungsenergiebereich von 4–9 eV, die teilweise die 4f-Emission überlagert. Daher wurden zusätzlich Spektren bei Photonenenergien von 120 eV (Yb, Lu) bzw. 148,5 eV (Gd) aufgenommen (Abb. 3.4, rechts), mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt für 4f-Emission bei gleichzeitiger Reduzierung des O-2p-Wirkungsquerschnitts. Im Fall von Gd₂O₃ wurde von der resonanten Verstärkung der 4f-Emission im Bereich der 4d→4f-Kante Gebrauch gemacht.

Im Lu₂O₃-Spektrum läßt sich nur ein relativ breites 4f¹³-Endzustandsmultiplett auflösen. Die sehr kleine Verschiebung der Oberflächenkomponente, die nicht mehr auflösbar ist, ist wahrscheinlich auf eine an der Oberfläche wenig veränderte Sauerstoffkoordination der Lu-Atome zurückzuführen.

Im Gegensatz dazu sind im Gd₂O₃-Spektrum drei 4f⁶-Endzustandsmultipletts zu sehen. Dies läßt sich möglicherweise mit Emissionen von Gd-Atomen mit drei jeweils unterschiedlichen Sauerstoffkoordinationen erklären. Während die Ln-Atome in C-Typ-Ln₂O₃ (hier Ln=Yb, Lu) ausschließlich 6-fach mit Sauerstoff koordiniert sind, gibt es in B-Typ-Gd₂O₃ sowohl Sauerstoffkoordination 6 als auch 7 [13]. Ein gewisser Anteil von C-Typ-Gd₂O₃ in den hier präparierten Filmen läßt sich nicht ausschließen. An der Oberfläche

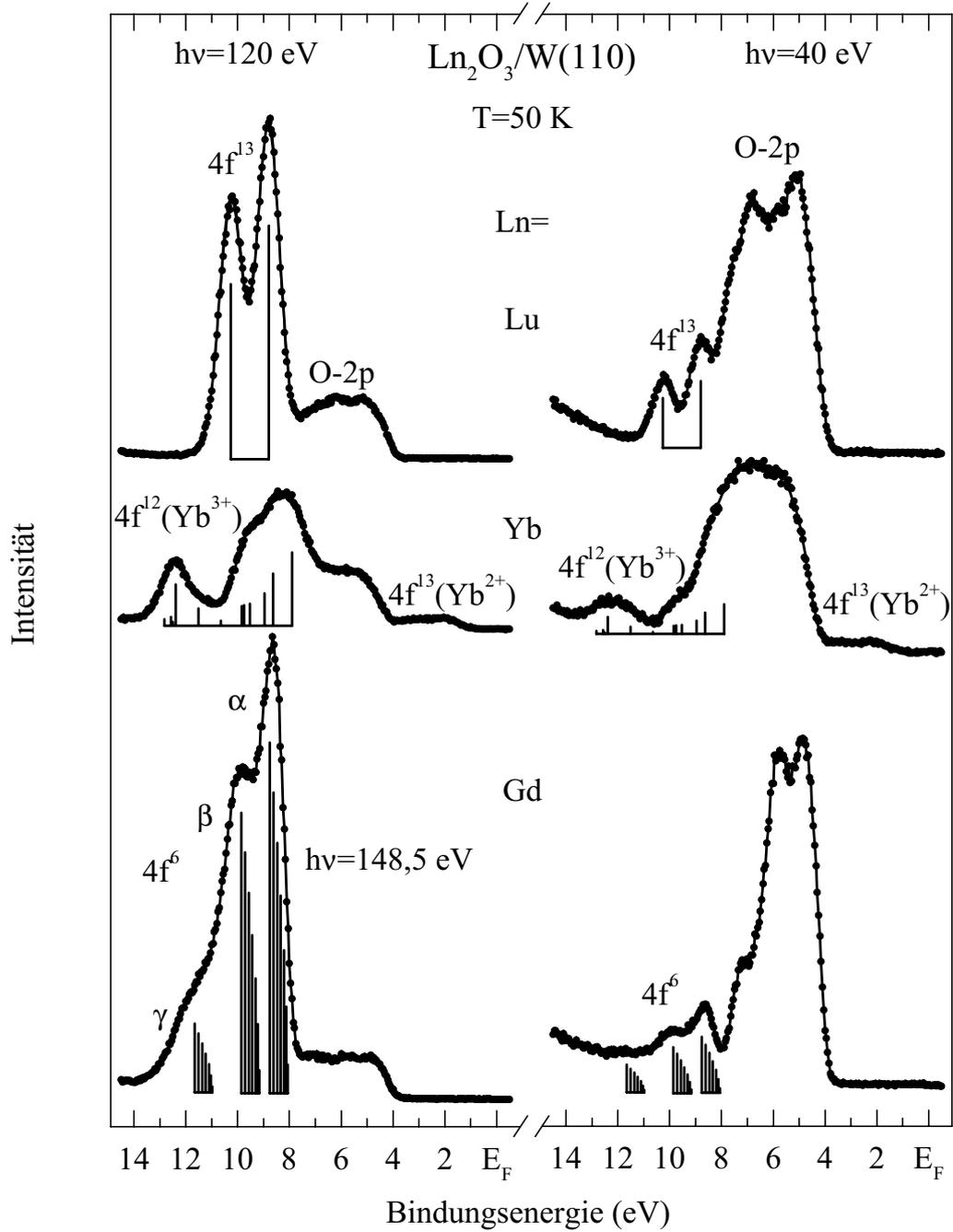


Abb. 3.4: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Ln_2O_3 -Filmen ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Gd}$). Die Spektren wurden bei einer Proben­temperatur von $T = 50 \text{ K}$ und Photonenenergien von $h\nu = 40 \text{ eV}$ (rechts) und $h\nu = 120 \text{ eV}$ bzw. $h\nu = 148,5 \text{ eV}$ (links) aufgenommen.

wäre eine weitere Reduzierung der Koordinationszahl < 6 möglich. Mit der intuitiven Annahme, daß die chemische Verschiebung umso größer ist, je größer die Koordinationszahl, ließe sich Komponente γ mit Emission von 7-fach koordinierten Gd-Atomen in B-Typ-Gd₂O₃ identifizieren, Komponente β mit Emission von 6-fach koordinierten Gd-Atomen in B- und eventuell auch C-Typ-Gd₂O₃ und Komponente α mit Emission von der Oberfläche mit einer Koordinationszahl < 6 .

Ytterbium, das im Metall noch zweiwertig ist, muß für die Bildung der dreiwertigen Verbindung Yb₂O₃ einen Valenzübergang $\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ vollziehen. Die 4f-Besetzungszahl reduziert sich dabei von 14 auf 13, weshalb als 4f-Emission im Spektrum das 4f¹²-Endzustandsmultiplett zu sehen ist. Wie bei Lutetium läßt sich nur ein Multiplett erkennen, mit einer für dreiwertige Ln-Spezies typischen hohen Bindungsenergie. Der sowohl im 40-eV- als auch im 120-eV-Spektrum sichtbare geringe Anteil an zweiwertiger Emission läßt sich möglicherweise mit Yb-Atomen in der Oberfläche erklären, die eine reduzierte Sauerstoffkoordination aufweisen. Im Gegensatz zur Komponente α im Gd-Spektrum entspricht die Intensität dieser Emission jedoch nicht einer kompletten Oberfläche. Eine Möglichkeit wäre z. B., daß Yb-Atome an Eckplätzen aus geometrischen Gründen nur eine niedrige Sauerstoffkoordination aufweisen können, die zu einer niedrigeren Oxidationsstufe als im Sesquioxid führt, in der das Yb-Atom zweiwertig bleiben kann.

Um zu überprüfen, ob bei der oben beschriebenen Präparation der Ln₂O₃-Filme die Stöchiometrie erhalten bleibt, wurden zum Vergleich Spektren des Gd₂O₃-Pulvers, das mit Goldpulver vermischt zu einer Tablette gepreßt wurde, aufgenommen (siehe Abb. 3.5). Das Goldpulver dient zur Unterdrückung von Aufladungseffekten. Die Oberfläche der Tablette wurde durch Feilen mit einer Diamantfeile im UHV gereinigt. Da bei der Präparation der Gd₂O₃+Au-Tablette keine hohen Temperaturen nötig sind, wird verhindert, daß sich das Sesquioxid thermisch zersetzt, und die Stöchiometrie bleibt erhalten. Ein Vergleich der Spektren der Tablette und des Films kann zeigen, ob das dreikomponentige 4f-Spektrum charakteristisch für Gd₂O₃ ist, oder ob es aus der Präparation der Filme mit hohen Temperaturen beim Verdampfen und Tempern resultiert und Bereiche unterschiedlicher Stöchiometrie (Sauerstoffmangel oder -überschuß) widerspiegelt.

In Abb. 3.5 sind jeweils bei $h\nu = 45$ eV, $h\nu = 120$ eV und in Resonanz bei $h\nu = 148,5$ eV aufgenommene Spektren eines Gd₂O₃-Films (volle Kreise) und einer Gd₂O₃+Au-Tablette (offene Kreise) einander gegenübergestellt. Um den Goldanteil der Gd₂O₃+Au-Spektren identifizieren zu können, wurden außerdem Spektren von einem polykristallinen Goldfilm auf Ta-Blech dargestellt (gestrichelte Kurve). Vergleicht man das bei $h\nu = 45$ eV aufgenommene Gd₂O₃+Au-Spektrum im unteren Teil von Abb. 3.5 mit dem zugehörigen Au-Spektrum, so zeigt sich, daß die Au-Emission von 0–8 eV dominant ist. Lediglich bei ≈ 10 eV zeigt sich eine schwache Emission, die im reinen Au-Spektrum nicht zu sehen ist und als Gd-4f-Emission identifiziert werden kann, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des Gd₂O₃-Films zeigt. Dies bestätigt sich, wenn man die Zunahme des PE-Wirkungsquerschnitts dieser Struktur relativ zur Au-Emission bei $h\nu = 120$ eV mit der entsprechenden Zunahme des Gd-4f-Wirkungsquerschnitts am Gd₂O₃-Film vergleicht. Da sie außerdem bei $h\nu = 148,5$ eV dasselbe Resonanzverhalten wie die Gd-4f-Emission des Films zeigt, läßt sie sich eindeutig als Gd-4f-Emission identifizieren.

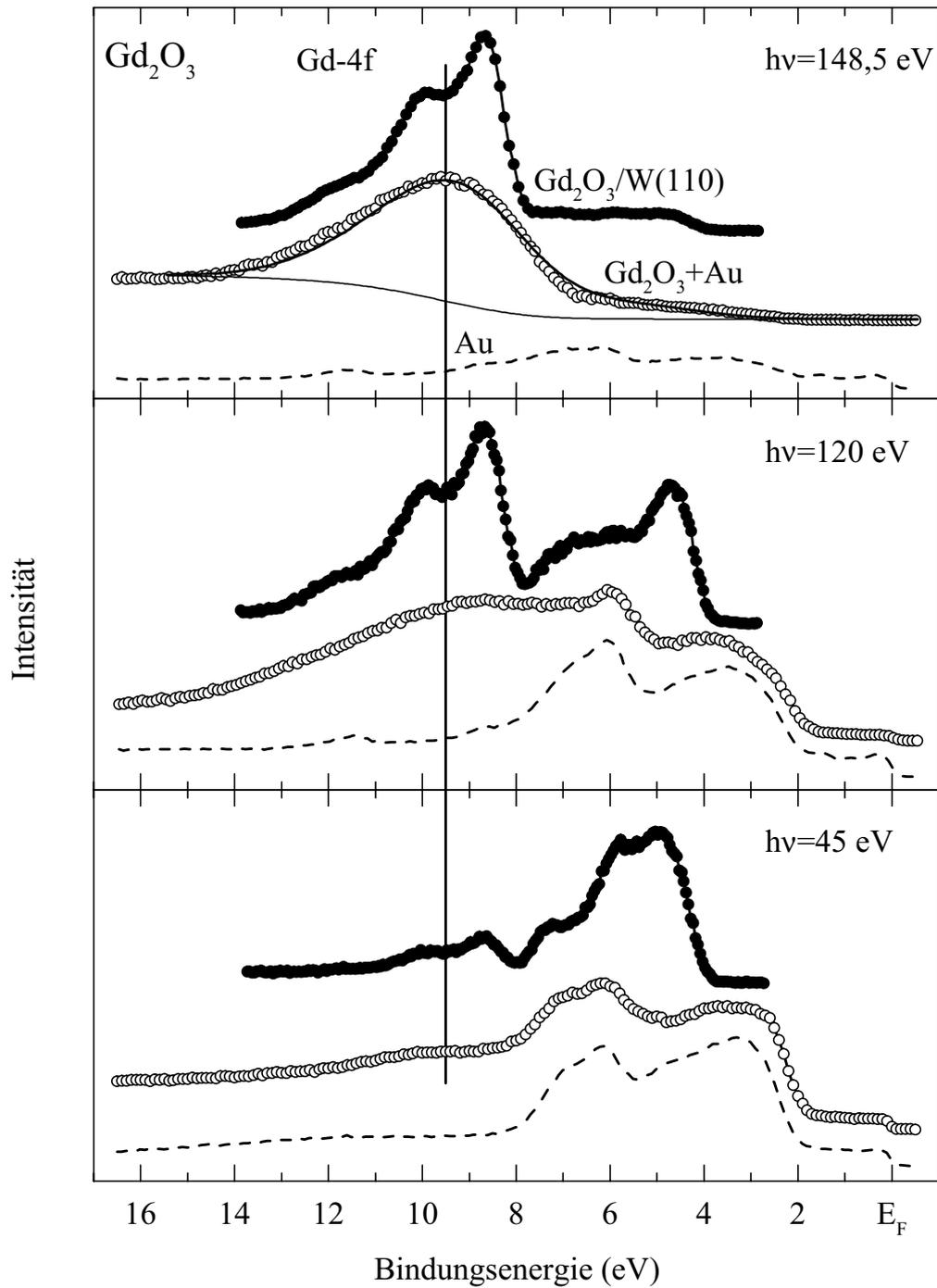


Abb. 3.5: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{W}(110)$ (\bullet) und Gd_2O_3 -Pulver, das mit Goldpulver vermisch zu einer Tablette gepreßt wurde (\circ). Die Spektren wurden jeweils bei $h\nu = 45$ eV, $h\nu = 120$ eV und in Resonanz bei $h\nu = 148,5$ eV aufgenommen. Die gestrichelte Kurve stellt jeweils das Spektrum eines Goldfilms auf Ta-Blech dar. Die durchgezogene Kurve durch die Datenpunkte des resonanten Spektrums der Tablette ist das Spektrum des Gd_2O_3 -Films gefaltet mit einer Gauß-Breite von ≈ 2 eV (FWHM) und versehen mit einem erhöhten integralen Untergrund (ebenfalls dargestellt).

Das 4f-Spektrum der Tablette zeigt nur eine, sehr viel breitere Struktur. Dies kann als inhomogene Verbreiterung interpretiert werden, die durch die sehr viel stärkere Unordnung in dem System hervorgerufen wird. Dieses wird deutlich, wenn man bei dem Spektrum des wohlgeordneten Films durch eine Gaußfaltung (mit etwa 2 eV Breite) eine inhomogene Verbreiterung simuliert und einen erhöhten inelastischen Streuuntergrund berücksichtigt (durchgezogene Kurve durch das resonante Spektrum der Tablette). Diese Analyse zeigt, daß die elektronische Struktur des Films im wesentlichen die des Sesquioxids widerspiegelt. Es wird davon ausgegangen, daß sich dies auch auf die übrigen hier untersuchten Ln₂O₃-Filme übertragen läßt.

3.2.2 Monoxide

Betrachtet man die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Adsorptionsexperimente als schrittweisen Übergang vom reinen Metall zum Sesquioxid (Oxidationsstufe +3), dann muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß auch niedrigere Oxidationsstufen auftreten. Dies gilt besonders im Submonolagenbereich, wenn eine Ln₂O₃-Stöchiometrie noch nicht vorliegt. Bekanntestes Beispiel für ein niedrigeres Oxid der Lanthaniden ist das Monoxid EuO (Oxidationsstufe +2).

Während die Monochalkogenide sämtlicher Lanthanidmetalle präpariert werden können, in den meisten Fällen einfach durch direkte Kombination [11,124,125], ist die Präparation der Monoxide LnO, mit Ausnahme von EuO, bisher nicht ohne weiteres gelungen. EuO läßt sich unter anderem durch Oxidation von Europiummetall oder Reduktion von Eu₂O₃ mit Eu darstellen [12]. Auf Eu-Metall entsteht bei 300 °C an Luft nicht nur das Sesqui- sondern auch das Monoxid [12]. Im Falle von Europium ist in den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Adsorptionsexperimenten daher auch die Bildung von EuO zu erwarten.

Bei verschiedenen Versuchen, die übrigen Monoxide zu synthetisieren, wurden für nahezu alle Lanthanide röntgenographisch kubische Phasen als LnO identifiziert, für die erwartet wird, daß sie ebenso wie die Monochalkogenide und auch EuO in der NaCl-Struktur kristallisieren. In den meisten Fällen wurde jedoch später gezeigt, daß es sich bei diesen kubischen Phasen nicht um reines, binäres LnO, sondern um ternäre Phasen, stabilisiert durch Wasserstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff, handelt [11–13]. Nur in drei Fällen (NdO, SmO, YbO) blieb die Synthese des Monoxids bislang unwiderlegt. Die Synthese von NdO, SmO und YbO gelang durch Reduktion des jeweiligen Sesquioxids mit dem reinen Metall, wobei die Reaktionen nur unter hohen Drücken von 40–50 kbar bei Temperaturen um 1000 °C ablaufen [15,16]. Die so entstandenen Verbindungen bleiben unter Normaldruck metastabil erhalten, allerdings zerfällt NdO an Luft langsam zu hexagonalem Nd(OH)₃. Identifiziert wurden die drei Verbindungen mittels Röntgenbeugung anhand ihrer NaCl-Struktur. Chemische Analyse ergab eine viel geringere Verunreinigung mit H, C und N als im Fall der oben genannten ternären Phasen. Da Yb, genauso wie Eu, im Monoxid in seinem zweiwertigen Zustand mit 4f¹⁴-Konfiguration erwartet wird, sollte YbO diamagnetisch sein. Die unter hohen Drücken erzeugte Verbindung erwies sich jedoch als leicht paramagnetisch, was auf die Existenz der genannten Verunreinigungen zurückgeführt wurde.

In EuO und YbO, genauso wie in den entsprechenden Monochalkogeniden, ist das Ln-Ion in seinem zweiwertigen Zustand, und die Verbindungen sind Halbleiter oder Iso-

latoren. Im Gegensatz dazu bestehen die meisten Monochalkogenide aus Ln^{3+} Ionen und sind metallisch, da das nicht an der ionischen Bindung beteiligte Elektron pro Kation in einem Leitungsband delokalisiert ist. Die Verbindungen mit Sm und Tm stellen Grenzfälle dar und sind zum Teil gemischtvalent oder haben unterschiedliche Wertigkeit an der Oberfläche und im Volumen. EuO ist bei tiefen Temperaturen ein Ferromagnet, weshalb es, zusammen mit den übrigen Monochalkogeniden, Gegenstand vieler Untersuchungen seit den 60er Jahren wurde (siehe z. B. [14, 126]).

3.3 Sauerstoff/Yb(111)

PE-Untersuchungen zur Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinen Yb-Metallfilmen bei Raumtemperatur [98, 127] ergaben im wesentlichen eine Oxidation des Metalls zu Yb_2O_3 , und zwar von Anfang an sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. Die vorliegenden Untersuchungen an einkristallinen Filmen wurden bei Raumtemperatur (RT) und bei 50 K durchgeführt. Es zeigt sich bei den beiden Temperaturen ein stark voneinander abweichendes Adsorptionsverhalten. Während bei RT-Adsorption ebenfalls, wie bei den Untersuchungen an polykristallinen Filmen, sofortige Oxidation zu Yb_2O_3 zu beobachten ist, zeigt sich bei 50 K ein neues Adsorptionsverhalten mit Ausbildung eines zweiwertigen Oberflächenoxids, das sich anhand seiner elektronischen Struktur eher als monoxidartig charakterisieren läßt.

3.3.1 O_2 -Adsorption bei Raumtemperatur und bei 50 K

Abb. 3.6 zeigt PE-Spektren von Yb(111) im Bereich der 4f- und Valenzbandemission, aufgenommen bei $h\nu=40$ eV, d.h. bei hohem Wirkungsquerschnitt für O-2p-Emission. Ausgehend von einem frisch präparierten, sauberen Film (ganz unten) wurde schrittweise, wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, jeweils eine bestimmte Sauerstoffdosis hinzugefügt (von unten nach oben zunehmende O_2 -Dosis, angegeben in L). Die O_2 -Adsorption fand bei den Spektren der linken Spalte bei Raumtemperatur statt, rechts bei 50 K. Die Proben temperatur bei der Aufnahme der Spektren war jeweils dieselbe, wie bei der Sauerstoffdosierung. Zum Vergleich ist noch einmal das RT-Spektrum eines Yb_2O_3 -Films dargestellt (links oben).

Zu den schon anhand von Abb. 3.1 beschriebenen Strukturen des Spektrums der sauberen Probe taucht mit zunehmender Sauerstoffdosis bei $T=300$ K eine sehr breite Struktur im Bereich von 4–9 eV auf, die Emission aus O-2p-Zuständen zuzuordnen ist. Ein Vergleich mit dem Yb_2O_3 -Spektrum zeigt, daß von Anfang an die für das Sesquioxid typische, breite Multikomponentenstruktur entsteht. Mit zunehmender Sauerstoffadsorption und entsprechender Zunahme der O-2p-Intensität verliert zuerst die $4f^{13}$ -Oberflächenkomponente gegenüber der Volumenemission geringfügig an Intensität, aber im großen und ganzen verschwinden beide Anteile in gleichem Maße. Offensichtlich oxidiert die Probe von Anfang an sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen im Bereich der Austrittstiefe der Photoemission. Ebenso wie die zweiwertige 4f-Emission verschwindet mit fortschreitender Oxidation der Probe auch der Oberflächenzustand nahe der Fermi-Kante.

Das Adsorptionsverhalten bei $T = 50$ K weicht stark von dem bei Raumtemperatur

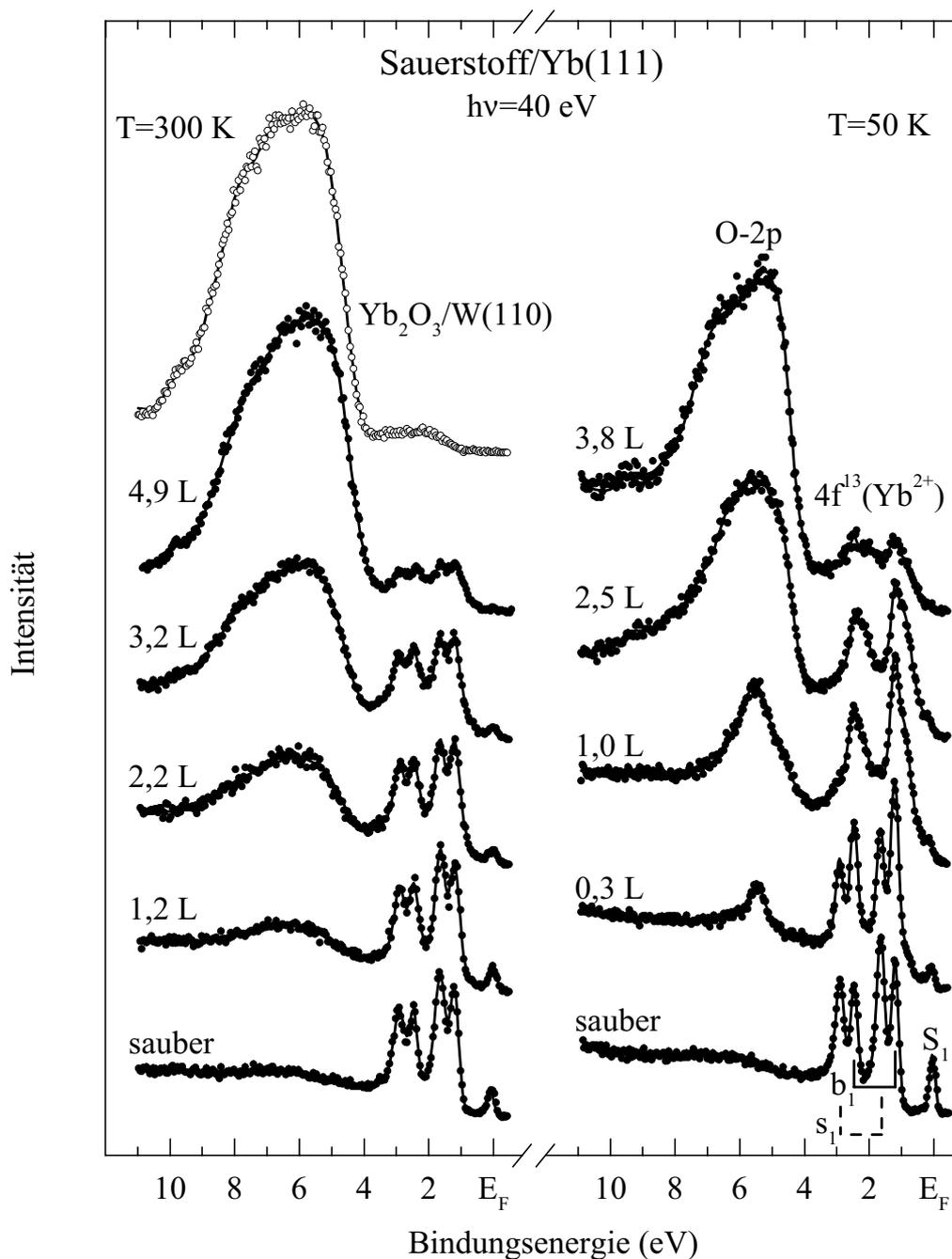


Abb. 3.6: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Yb(111) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung bei Raumtemperatur (linke Spalte) und $T = 50$ K (rechte Spalte), aufgenommen bei $h\nu=40$ eV. Zum Vergleich das Spektrum eines dünnen Films Yb₂O₃, aufgenommen bei $T = 300$ K (○).

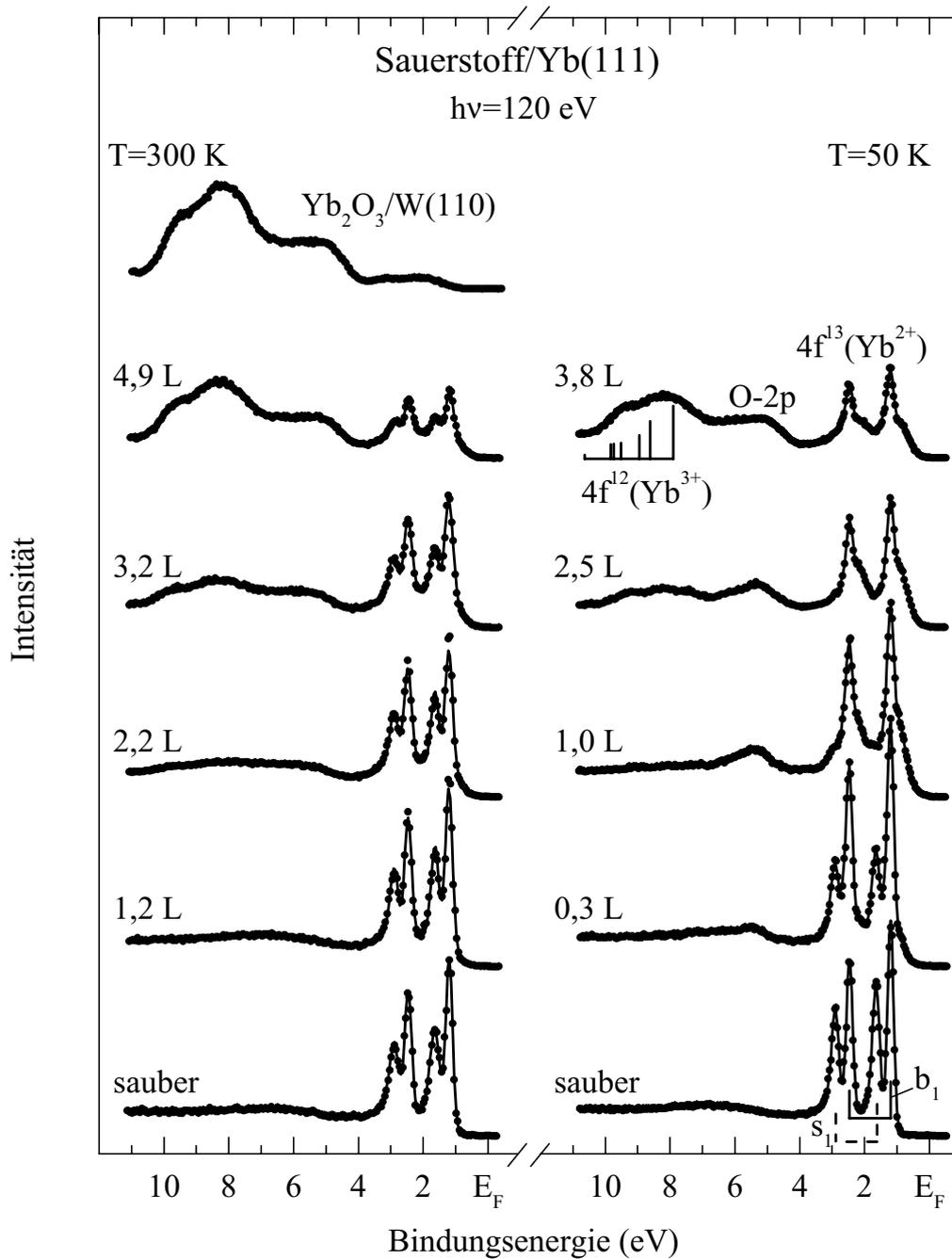


Abb. 3.7: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Yb(111) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung bei Raumtemperatur (linke Spalte) und $T = 50$ K (rechte Spalte), aufgenommen bei $h\nu=120$ eV. Zum Vergleich das Spektrum eines dünnen Films Yb₂O₃, aufgenommen bei $T=300$ K (o).

ab, dargestellt anhand entsprechender Spektren (rechte Spalte), die jeweils ungefähr dieselbe O-2p-Intensität aufweisen, wie die gegenübergestellten RT-Spektren. Hier zeigt sich die O-2p-Emission bis zur einer O₂-Dosis von ungefähr 1 L als relativ scharfe Struktur, charakteristisch für dissoziativ chemisorbierte Sauerstoffspezies [20]. Molekular chemisorbierte oder physisorbierte Spezies kommen nicht in Frage, da die hierfür charakteristischen Emissionen aus Molekülorbitalen, oder Überbleibsel von diesen [128], nicht vorkommen. In der Yb-4f-Emission zeigt sich bis zu 1 L im wesentlichen ein Effekt in der Oberflächenkomponente, die mit zunehmender O₂-Adsorption verschwindet, während die Volumenemission im wesentlichen unverändert bleibt. Ebenso wie die 4f-Oberflächenkomponente wird der Oberflächenzustand bis zu 1 L unterdrückt. In diesem Bereich stellt sich die O₂-Adsorption als reiner Oberflächeneffekt dar, mit Ausbildung einer dissoziativ chemisorbierten Spezies. Erst oberhalb von 1 L zeigt die deutlich breitere O-2p-Emission das Einsetzen von Oxidation wie bei RT-Adsorption an und zwar ebenfalls sowohl im Volumen, als auch an der Oberfläche, wie das Verschwinden der gesamten 4f¹³-Emission zeigt.

In den in Abb. 3.6 dargestellten Spektren ist die Beobachtung des Valenzübergangs Yb²⁺ → Yb³⁺ nicht möglich, da die Emission des 4f¹²-Endzustandsmultipletts von der O-2p-Emission überlagert wird. Daher wurden nach den einzelnen O₂-Dosierungsschritten auch Spektren bei $h\nu=120$ eV aufgenommen, in denen die 4f-Emission dominant ist, dargestellt in Abb. 3.7. Bei beiden Temperaturen bestätigen sich die in den 40-eV-Spektren beobachteten Effekte in der 4f¹³-Emission. Im Fall der RT-Adsorption (linke Spalte) kann man hier zusätzlich sehen, daß die Abnahme der 4f¹³-Intensität kompensiert wird durch eine entsprechende Zunahme der 4f¹²-Intensität. Der Vergleich mit dem Yb₂O₃-Spektrum zeigt, das die Probe schließlich vollständig zu Yb₂O₃ oxidiert.

Auch bei $T = 50$ K (rechte Spalte) taucht ab einer bestimmten O₂-Dosis Emission des 4f¹²-Endzustandsmultipletts als Indikator für den Valenzübergang Yb²⁺ → Yb³⁺ auf, und die Probe oxidiert nach hoher O₂-Dosis vollständig zu Yb₂O₃, wie der Vergleich mit dem Yb₂O₃-Spektrum zeigt.

Bei beiden Temperaturen ist es jedoch schwierig, anhand dieser Spektren zu entscheiden, von welcher O₂-Dosis an der Valenzübergang einsetzt. Eine geringe Intensitätsabnahme, die bei der 4f¹³-Emission gerade noch in einer Abnahme der Peakhöhe zu sehen ist, ist in der 4f¹²-Emission nämlich kaum noch als Intensitätszunahme auszumachen, weil sie sich hier auf viel mehr Multiplettlinien verteilt, über einen viel größeren Energiebereich. Ein Unterschied zwischen beiden Temperaturen deutet sich jedoch an, wenn man die beiden Spektren nach einer O₂-Dosis von 1 L bei $T = 50$ K bzw. von 2,2 L bei Raumtemperatur vergleicht. Im erstgenannten Spektrum ist deutlich ein Abfall der O-2p-Emission auf der Seite höherer Bindungsenergie zu sehen, während die O-2p-Emission im RT-Spektrum in die schon vorhandene 4f¹²-Emission überzugehen scheint.

Das Auftreten dreiwertigen Ytterbiums kann mit Hilfe resonanter Photoemission empfindlicher untersucht werden. Die Photonenenergie des Maximums der 4d→4f Resonanz wurde anhand eines Photoabsorptionsspektrums (totale Elektronenausbeute), gemessen an einem stark oxidierten Yb(111)-Film (O₂-Dosis 100 L), dargestellt im kleinen Teilbild in Abb. 3.8, zu $h\nu=181$ eV bestimmt. Dargestellt sind außerdem am Beispiel der RT-Adsorption resonante PE-Spektren bei $h\nu=181$ eV (rechte Spalte) und solche, aufgenommen bei $h\nu=120$ eV, weit weg von der Resonanz (linke Spalte). Der Bereich der 4f¹³-Emission ist um einen Faktor 5 gestaucht dargestellt. Ein Vergleich

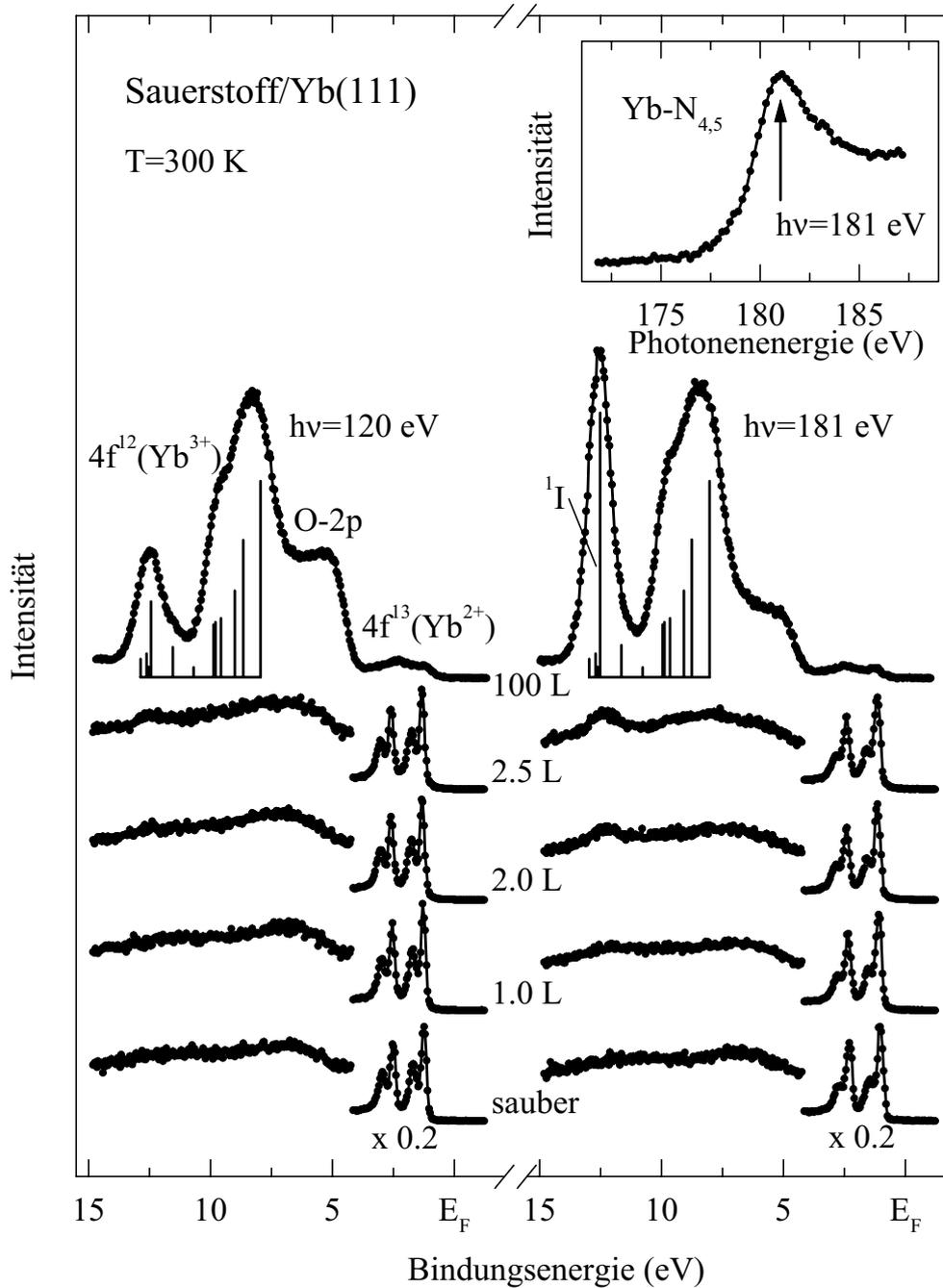


Abb. 3.8: Resonante PE zur RT-Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111). 4f- und Valenzbandspektren, aufgenommen bei $h\nu=120$ eV (linke Spalte) und $h\nu=181$ eV (rechte Spalte). Das kleine Teilbild zeigt das Photoabsorptionsspektrum eines stark oxidierten Yb-Films im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz.

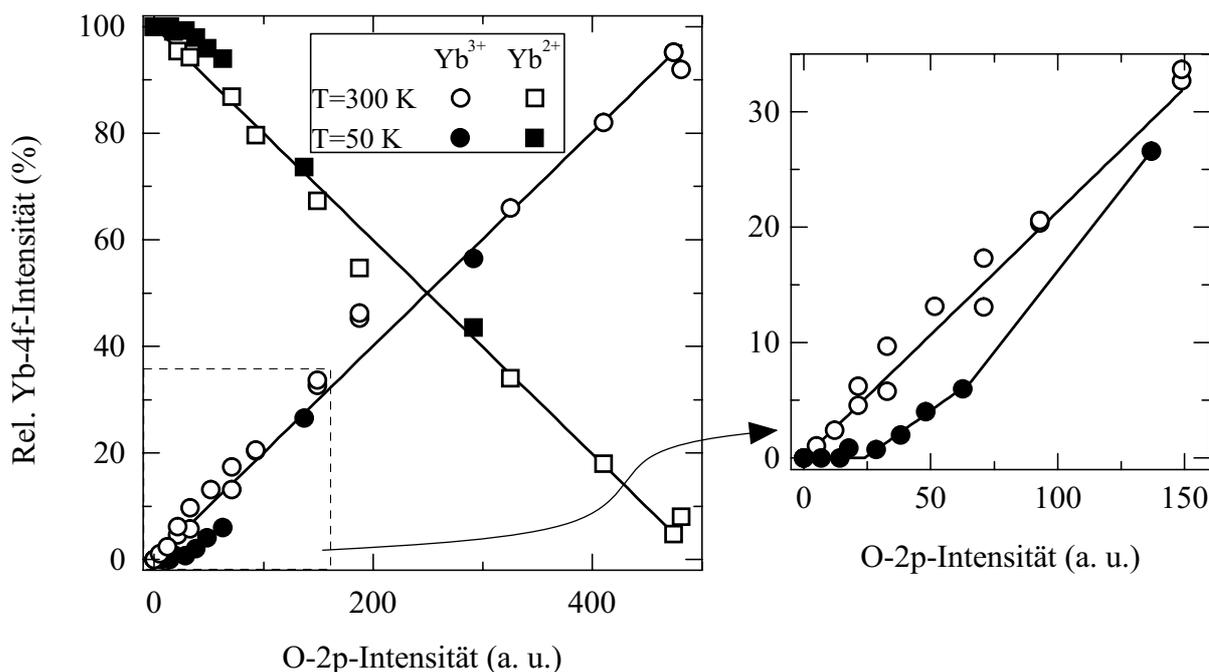


Abb. 3.9: Intensität der Yb-4f¹³- und Yb-4f¹²-Emission bei RT- und 50-K-Adsorption von Sauerstoff als Funktion der O-2p-Intensität.

der beiden nach einer O₂-Dosis von 100 L aufgenommenen Spektren zeigt, daß vor allem die ¹I-Komponente des 4f¹²-Endzustandsmultipletts resonant verstärkt wird². In Resonanz läßt sich im 2-L-Spektrum die 4f¹²-Emission schon zweifelsfrei erkennen, im 1-L-Spektrum zumindest erahnen. Letzteres ist bei $h\nu=120$ eV erst im 2,5-L-Spektrum möglich.

Wie sich der Valenzübergang Yb²⁺ → Yb³⁺ bei beiden Temperaturen nun insgesamt vollzieht, ist anhand von Intensitätsverläufen der 4f¹³- und 4f¹²-Emission, jeweils relativ zur gesamten 4f-Intensität, in Abb. 3.9 dargestellt. Die partiellen 4f-Intensitäten sind als Funktionen der O-2p-Intensität, normiert auf die gesamten 4f-Intensitäten, aufgetragen. Die O-2p-Intensitäten wurden mittels Fitanalyse den 40-eV-Spektren entnommen, die 4f-Intensitäten sowohl 120- als auch 181-eV-Spektren. In der Gesamtübersicht sieht man, wie bei beiden Temperaturen die Abnahme der 4f¹³(Yb²⁺)-Intensität von einer entsprechenden Zunahme der 4f¹²(Yb³⁺)-Intensität kompensiert wird. Während bei Raumtemperatur die dreiwertige Intensität (offene Kreise) von Anfang an direkt proportional zu der adsorbierten Sauerstoffmenge ansteigt, die Probe also von Anfang an vollständig zu Yb₂O₃ oxidiert, kann man in der Ausschnittsvergrößerung sehen, daß bei $T = 50$ K die dreiwertige Intensität (volle Kreise) bis zu einer bestimmten Menge adsorbierten Sauerstoffs ≈ 0 bleibt, respektive die Probe zweiwertig. Bis zu einer O₂-Dosis von 1 L

²Siehe zur resonanten Photoemission an oxidiertem Ytterbium in Experiment und Theorie auch [129].

(entsprechend einer O-2p-Intensität von 50 in den hier gewählten Einheiten) bleibt der dreiwertige Anteil weniger als 5 % und steigt erst oberhalb nennenswert an, um bei sehr großen Sauerstoffmengen in den RT-Verlauf überzugehen.

3.3.2 Stabilisierung eines zweiwertigen Oberflächenoxids

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, ist die Adsorption bei Raumtemperatur gekennzeichnet durch eine starke Diffusion des Sauerstoffs in das Volumen. Dadurch oxidiert der Yb(111)-Film von Anfang an sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen zu Yb_2O_3 , und es zeigt sich damit ein ähnliches Verhalten, wie bei der RT-Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinen Yb-Filmen [98, 127]. Die beobachtete starke Diffusion ins Volumen wird wahrscheinlich durch starke Gitterschwingungen an der Oberfläche ermöglicht. Raumtemperatur liegt deutlich oberhalb der Debye-Temperatur von Ytterbium von $\Theta_D = 120$ K [130], so daß von einem hohen Anregungsgrad der Schwingungsmoden des Gitters ausgegangen werden kann. Das zeigt sich auch darin, daß das LEED-Bild der Yb(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur nur sehr schwach zu sehen ist. Gitterschwingungen an der Oberfläche sind besonders ausgeprägt, wie eine erhöhte thermische Verbreiterung der PE-Linien an der Oberfläche von Ytterbium zeigt [5].

Bei $T = 50$ K, also deutlich unterhalb Θ_D , ist die Diffusion ins Volumen stark unterdrückt, und die Adsorption ist bis zu einer O_2 -Dosis von 1 L im wesentlichen ein Oberflächeneffekt, wobei die Probe, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, im wesentlichen zweiwertig bleibt. Dies soll hier anhand sehr detaillierter Spektren im Bereich der $4f^{13}$ -Emission verdeutlicht werden (Abb. 3.10). Die durchgezogene Linie durch die Datenpunkte stellt das Ergebnis einer Fit-Analyse dar. Dargestellt sind außerdem die Subspektren der jeweiligen Yb-Spezies, die an das gemessene Spektrum angepasst wurden.

Das Spektrum der sauberen Oberfläche zeigt die schon bekannten Emissionen aus dem Volumen (b_1) und von der Oberfläche (s_1). Die geringe Breite von s_1 und die niedrige Oberflächenrumpfniveaushiftung lassen auf eine sehr glatte Oberfläche, mit vornehmlich Koordinationszahl 9 schließen, wie für eine dichtgepackte Oberfläche zu erwarten [131]. Wie schon Anhand der Übersichtsspektren (Abb. 3.6 und 3.7) beobachtet, verschwindet s_1 mit zunehmender O_2 -Dosis. In diesen Detailspektren kann man das Auftauchen dreier neuer Komponenten beobachten, s_2 ($E_B = (0,92 \pm 0,03)$ eV), s_3 ($E_B = (0,65 \pm 0,03)$ eV) und b_2 ($E_B = (1,37 \pm 0,03)$ eV).

Die Intensitätsverläufe dieser Komponenten, dargestellt im kleinen Teilbild von Abb. 3.10, zeigen, daß die Intensitätsabnahme von s_1 vollständig kompensiert wird, durch die Zunahme der Intensitäten von s_2 und s_3 . Das läßt eine Zuordnung von s_2 und s_3 als Emission von Yb-Atomen an der Oberfläche, wo Sauerstoff adsorbiert ist, zu. Es bestätigt sich damit, daß die Adsorption in diesem Bereich im wesentlichen an der Oberfläche stattfindet, und zwar an allen Oberflächenatomen und nicht vorzugsweise an Defekten oder Terrassenstufen. Die Summe der Intensitäten von b_1 und b_2 bleibt im wesentlichen konstant. Erst bei hohen Bedeckungen mit Sauerstoff nimmt diese Intensität leicht ab, kompensiert durch eine entsprechende Zunahme der dreiwertigen Intensität, als Hinweis darauf, daß hier Diffusion ins Volumen allmählich einsetzt. b_2 wird Emission von Yb-Atomen aus der zweiten Lage zugeordnet, die unter dem Einfluß des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs eine Energieverschiebung von 170 meV zeigen.

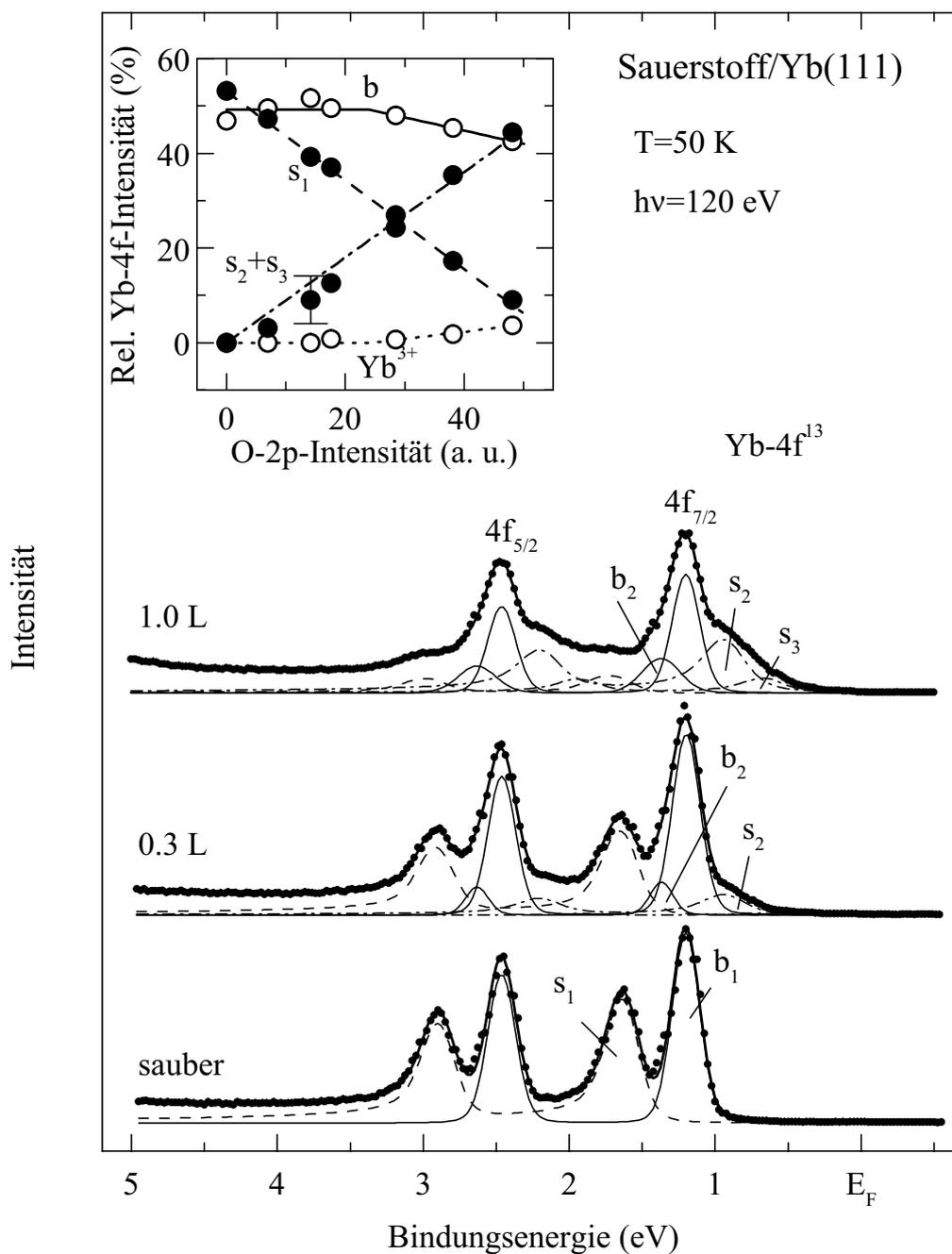


Abb. 3.10: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich des 4f¹³-Endzustandsmultipletts von Yb(111) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung bei T = 50 K, aufgenommen bei hν=120 eV. Die durchgezogene Linie durch die Datenpunkte stellt das Ergebnis einer Fit-Analyse dar, unter Verwendung der ebenfalls dargestellten Subspektren. Im kleinen Teilbild ist die Intensität der 4f-Komponenten als Funktion der O-2p-Intensität dargestellt.

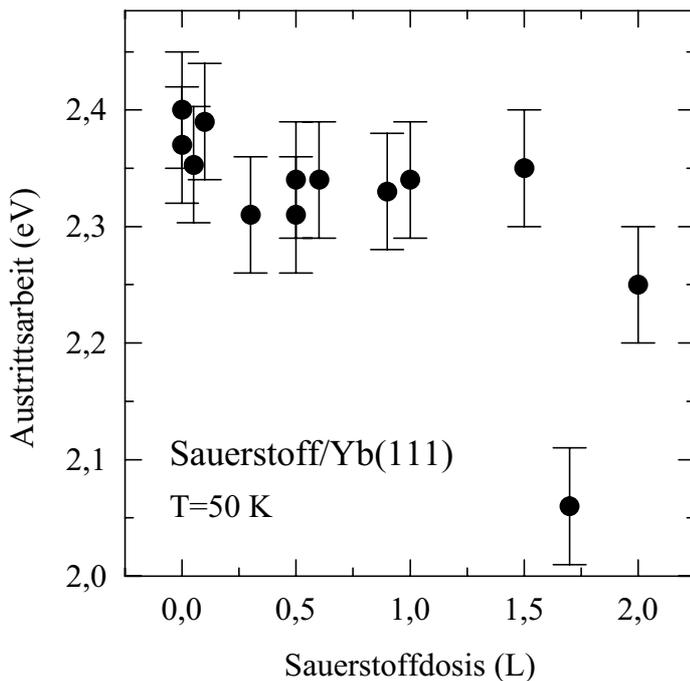


Abb. 3.11:
Austrittsarbeit der Yb(111)-
Oberfläche als Funktion der
O₂-Dosis bei $T = 50$ K.

Diese Komponente b_2 ist in den hier gezeigten Spektren nicht eindeutig sichtbar, und sie ließe sich sicher auch mit einer erhöhten Asymmetrie von b_1 beschreiben. Im entsprechenden Fall einer Monolage Sauerstoff auf Lutetium ist eine solche Komponente b_2 jedoch deutlich getrennt von der Volumenemission sichtbar, so daß die hier vorgeschlagene Beschreibung am plausibelsten erscheint (siehe Abschnitt 3.4.1). Die beobachteten Energieverschiebungen von s_2 und s_3 relativ zu s_1 von -700 bzw. -970 meV sind zu groß, als daß es sich hier um schwache Physisorption handeln könnte. Sie sind vielmehr von der Größenordnung, wie sie typischerweise bei starker Chemisorption [43,128] bzw. Oxidation zu einem zweiwertigen Monoxid [132] auftreten.

Mit zunehmender Sauerstoffbedeckung bleibt das 1×1 LEED-Bild der sauberen Oberfläche erhalten, wobei die Reflexe jedoch immer diffuser werden, bis schließlich nur noch ein diffuser Untergrund zu sehen ist. Durch Adsorption bei tiefen Temperaturen entsteht offensichtlich kein System mit langreichweitiger Ordnung. Die wohldefinierten Bindungsenergien der neuen Komponenten s_2 und s_3 lassen jedoch auf zwei wohldefinierte Adsorptionsplätze schließen, möglicherweise fcc- und hcp-Plätze.

Eine Möglichkeit einen Hinweis auf die Lage der Adsorptionsplätze senkrecht zur Oberfläche zu erhalten, stellt die Bestimmung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Bedeckung der Oberfläche dar. Ein stark elektronegatives Adsorbat, wie es Sauerstoff darstellt, zieht Ladung von der Oberfläche zu sich. Je nachdem, wo sich der negative Pol, respektive das Sauerstoffatom, der resultierenden Oberflächendipole befindet, wird die Austrittsarbeit mit zunehmender Adsorbatbedeckung der Oberfläche größer, wenn der Adsorptionsplatz oberhalb, und kleiner, wenn er unterhalb der Oberfläche liegt. Die Austrittsarbeit wurde nach jedem Dosierungsschritt gemäß Gleichung (1.7) aus dem PE-

Spektrum bestimmt, und wie in Abb. 3.11 dargestellt zeigt sich, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit unverändert bleibt. Eine Ausbildung von Oberflächendipolen bevorzugt in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche konnte demnach nicht beobachtet werden.

Alleine mittels Photoemission zu entscheiden, ob es sich bei dem hier beobachteten Oberflächensystem um chemisorbierten Sauerstoff oder um ein Monoxid handelt, ist schwierig. Für den Fall, daß es sich um ein Monoxid handelt, sollte die Yb-O-Bindung über einen Ladungstransfer zum Sauerstoff von ≈ 2 Elektronen pro Yb-Atom erfolgen und eine Bedeckung der Oberfläche von einem O-Atom pro Yb-Atom vorliegen. Von chemisorbiertem Sauerstoff kann gesprochen werden bei kleinerem Ladungstransfer von ≥ 1 Elektron pro Atom und einer Bedeckung der Oberfläche von ≤ 1 O-Atom pro Yb-Atom. In beiden Fällen ist eine ähnlich große chemische Verschiebung zu erwarten. Da Ytterbium jedoch, wie alle anderen Lanthanidmetalle auch, sehr elektropositiv und reaktiv ist, ist zu erwarten, daß die Oberfläche mit dem Sauerstoff, der zudem stark elektronegativer ist, so weit es geht reagiert, d. h. bis zu einer vollständigen Bedeckung mit einem O-Atom pro Yb-Atom und einem großen Ladungstransfer von ≈ 2 Elektronen pro Yb-Atom. Daß Die Reaktivität auch bei 50 K sehr hoch ist, zeigt die Reaktion zu Yb₂O₃, sobald der Sauerstoff ins Volumen diffundiert. Solange der Sauerstoff jedoch nur im Bereich der Oberflächenlage adsorbiert, wird die Reaktion zu Yb₂O₃ offensichtlich dadurch verhindert, daß ein Ladungstransfer zum Sauerstoff von drei Elektronen pro Yb-Atom bei einem O-Atom pro Yb-Oberflächenatom nicht möglich ist. Die Yb-Atome bleiben daher zweiwertig, und es erfolgt lediglich eine Reaktion zu einem niedrigeren Oxid, das eher einem Monoxid entspricht.

Die Frage, ob es sich bei diesem Oberflächensystem um eine Monolage des Monoxids YbO, wie es in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde, handelt, muß dennoch vorsichtig behandelt werden. Z. B. ist es schwierig eine zweidimensionale Stöchiometrie zu definieren, wo doch offensichtlich auch Volumenatome beteiligt sind. Es zeigt sich jedoch eine elektronische Struktur an der Oberfläche, wie sie qualitativ für YbO zu erwarten wäre. Man kann daher von einem monoxidartigen Oberflächenoxid sprechen.

Die Möglichkeit, daß die Reaktion zum Monoxid an der Oberfläche der Reaktion zum Sesquioxid vorgezogen wird, wird durch einen Vergleich der Oxide mit den entsprechenden Verbindungen von Ytterbium mit dem etwas weniger elektronegativen Schwefel bestärkt. Für die Lanthanide sind jeweils sowohl die Monosulfide als auch die Sesquisulfide als stabile Volumenverbindungen bekannt. Information über die chemische Stabilität von Verbindungen liefern die Bildungsenthalpien, die für die Sulfide aus kalorischen Messungen vorliegen [133]. Die Bildungsenthalpie ΔH einer stabilen Verbindung ist negativ, mit einem umso größeren Betrag, je stabiler die Verbindung ist. Aus $\Delta H(\text{Yb}_2\text{S}_3) = -6,08$ eV/Atom und $\Delta H(\text{YbS}) = -4,25$ eV/Atom ergibt sich eine Enthalpiedifferenz von $\Delta H_{\text{Sulfid}} = 1,83$ eV/Atom, mit Yb₂S₃ als stabilerer Verbindung. Für die Oxide liegt nur für das Sesquioxid ein Meßwert von $\Delta H(\text{Yb}_2\text{O}_3) = -9,40$ eV/Atom vor [12]. Für ein hypothetisches Monoxid wurde jedoch ein Wert von $\Delta H(\text{YbO}) = -6,24$ eV/Atom berechnet [134], so daß sich eine Enthalpiedifferenz von $\Delta H_{\text{Oxid}} = 3,16$ eV/Atom ergibt. Ein Vergleich der Enthalpiedifferenzen ergibt, daß für die Oxide das Monoxid gegenüber dem Sesquioxid viel ungünstiger ist, als für die Sulfide das Monosulfid gegenüber dem Sesquisulfid. Das steht in Einklang mit der Tatsache, daß es zwar gelungen ist, das Monosulfid unter Normalbedingungen darzustellen, nicht aber das Monoxid, das bislang nur unter hohem Druck synthetisiert werden konnte.

Wie in Abschnitt 1.3.1 schon erläutert wurde, ist die Bildungsenthalpie an der Oberfläche auf Grund der reduzierten Koordinationszahl jedoch niedriger als im Volumen [25]. Eine systematische Untersuchung intermetallischer Lanthanidverbindungen hat einen Reduktionsfaktor von $\approx 0,7$ etabliert [25, 28]. Unter Anwendung dieses Faktors ergibt sich für die Oxide an der Oberfläche eine Enthalpiedifferenz von 2,21 eV/Atom, also ein mit den Volumensulfiden vergleichbarer Wert. Dieser Vergleich zeigt, daß es plausibel ist, daß ein Monoxid an der Oberfläche von Ytterbium stabil sein könnte. Es ist jedoch zu beachten, daß in die Enthalpien nicht die Kinetik der Reaktion mit einfließt. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß sich die zweiwertige Oxidspezies nur bei tiefen Temperaturen ausbildet, was zeigt, daß die Kinetik der Reaktion eine große Rolle spielt.

Bei der Frage, ob die beobachtete negative chemische Verschiebung der 4f-Niveaus an der Oberfläche in Einklang steht mit der Ausbildung eines monoxidartigen Oberflächenoxids, bietet sich ein Vergleich mit den chemisch sehr ähnlichen Erdalkalimetallen ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) und ihren Oxiden (MO) an. Mit der Oxidation dieser Metalle ist ein Ladungstransfer von den Metallatomen hin zum elektronegativeren Sauerstoff verbunden. Dieser Ladungstransfer führt zu einer schlechteren Abschirmung des Kernpotentials, das die Metallrumpfelektronen sehen, und auch zu einer schlechteren Abschirmung des Rumpflochs im PE-Endzustand. Beide Effekte lassen eine höhere Rumpfniveaubindungsenergie im Oxid gegenüber dem Metall erwarten.

Eine solche positive chemische Verschiebung bestätigt sich auch für die freien, neutralen Metallatome (M_{Atom}) und ihren Dikationen (M^{2+}) mit $\Delta E_{\text{B}}(M^{2+} \rightarrow M_{\text{Atom}}) = 10 \dots 20$ eV, sie ist jedoch deutlich kleiner im Fall der Volumenelemente und ihrer Oxide mit, typischerweise, $\Delta E_{\text{B}}(\text{MO} \rightarrow M) = 1 \dots 2$ eV [132, 135]. Es zeigt sich in der Reihe Mg–Ba ein Trend zu immer kleineren Werten von $\Delta E_{\text{B}}(\text{MO} \rightarrow M)$, der im Fall von Barium sogar negativ wird [132, 135, 136]. Diese Rumpfniveaushiftung zu niedrigeren Bindungsenergien hin wurde in der Literatur als anomal bezeichnet [137].

Ein Vorschlag für eine Erklärung, die den Trend einer abnehmenden chemischen Verschiebung in der Reihe der Erdalkalimetalle richtig wiedergibt, berücksichtigt zwei miteinander konkurrierende Anfangszustandseffekte [132]. Zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt die schon erwähnte Verschlechterung der Abschirmung des Kernpotentials durch Entfernung der beiden äußeren s-Elektronen. Einen Effekt in die entgegengesetzte Richtung liefert die Einbindung des M^{2+} -Ions in den Festkörper. Das sogenannte Madelung-Potential, hervorgerufen durch die das Metallion umgebenden negativen und positiven Ladungen der O^{2-} - und M^{2+} -Ionen in der NaCl-Struktur des Oxids, führt zu einer Anhebung der Rumpfniveaus, und somit, nach Aufsummierung beider Effekte, zu den beobachteten geringen chemischen Verschiebungen.

Beide Effekte werden mit zunehmender Kernladungszahl von Mg–Ba schwächer. Die Veränderung des Potentials auf Grund der Entfernung der s-Elektronen wird geringfügiger, weil die räumliche Ausdehnung der s-Orbitale immer größer wird. Das Madelungpotential wird schwächer, weil die M-O-Bindungslänge immer größer wird. Die beobachtete Verringerung der Bindungsenergie läßt sich in diesem Kontext damit erklären, daß der Effekt des Madelung-Potentials langsamer schwächer wird, als der des Ladungstransfers. Unterstützt wird dieser Vorschlag durch Energierechnungen an M-O-Clustern, mit denen das Volumenoxid modelliert wird. Diese Berechnungen liefern zwar für die gesamte Reihe negative chemische Verschiebungen, was darauf zurückgeführt wird, daß Endzustands-

effekte nicht berücksichtigt wurden, den beobachteten Trend geben sie jedoch richtig wieder [132].

Ebenso wie bei Barium könnte die negative chemische Verschiebung bei Ytterbium darauf zurückzuführen sein, daß das Madelung-Potential gegenüber den übrigen Effekten, die die Rumpfniveaus in Richtung höherer Bindungsenergie verschieben, überwiegt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das Madelung-Potential in einem zweidimensionalen System, mit einer Ladungsverteilung ausschließlich in der Oberflächenlage, eine andere Rolle spielen könnte. Ob eine quantitative Beschreibung der hier beobachteten negativen chemischen Verschiebung bei Ytterbium im Rahmen des für Barium vorgeschlagenen mikroskopischen Bildes möglich ist, bedarf daher sicher weiterer detaillierter Rechnungen.

Eine Abschätzung der 4f-Bindungsenergie ist auch im Rahmen des in Abschnitt 1.3 erläuterten thermodynamischen Modells möglich. Gemäß Gleichung (1.28) ergibt sie sich für das Volumenmonoxid aus der Stabilität der zweiwertigen 4f-Konfiguration im reinen Volumenmetall ($\Delta E_{\text{II,III}}(\text{Yb}) = 0,5 \text{ eV}$ [25]), der Bildungsenthalpie des Monoxids mit zweiwertiger 4f-Konfiguration ($\Delta H(\text{YbO}) = -6,24 \text{ eV}$, siehe oben) und der Bildungsenthalpie derselben Verbindung allerdings mit dreiwertiger 4f-Konfiguration.³ Als Abschätzung für die Bildungsenthalpie eines hypothetischen YbO mit dreiwertiger 4f-Konfiguration wäre die Bildungsenthalpie von LuO geeignet, das auf Grund der hohen Stabilität der abgeschlossenen 4f-Schale in dreiwertiger Konfiguration zu erwarten ist.⁴ Da kein berechneter Wert für die Bildungsenthalpie von LuO vorliegt, wird dieser hier abgeschätzt durch eine Skalierung der Bildungsenthalpie des Sesquioxids ($\Delta H(\text{Lu}_2\text{O}_3) = -9,73 \text{ eV/Atom}$ [12]) entsprechend des Verhältnisses der Bildungsenthalpien des Monosulfids und des Sesquisulfids ($\Delta H(\text{LuS}) = -4,32 \text{ eV/Atom}$ und $\Delta H(\text{Lu}_2\text{S}_3) = -6,44 \text{ eV/Atom}$ [133]). Eine solche einfache Skalierung scheint vernünftig, da sie im Fall von Ytterbium den berechneten Wert von $\Delta H(\text{YbO})$ in guter Näherung reproduziert. Das resultierende $\Delta H(\text{LuO}) = -6,53 \text{ eV/Atom}$ zusammen mit den Werten von $\Delta E_{\text{II,III}}(\text{Yb})$ und $\Delta H(\text{YbO})$ eingesetzt in Gleichung (1.28) ergibt eine 4f-Bindungsenergie von 0,21 eV. Das Volumenmonoxid hätte gemäß dieser Abschätzung eine zweiwertige 4f-Konfiguration mit einer negativen chemischen Verschiebung gegenüber der Volumenkomponente des Metalls. Demnach kann ausgeschlossen werden, daß die Komponente b_2 als Emission eines Volumenmonoxids angesehen werden muß, da sie zu höheren Bindungsenergien hin verschoben ist. Ebenso kann ausgeschlossen werden, daß die dreiwertige Emission mit der Bildung eines Volumenmonoxids mit dreiwertiger 4f-Konfiguration identifiziert werden muß. Die Interpretation von b_2 als Emission aus der zweiten Lage ohne Bindung mit Sauerstoff und der $4f^{12}$ -Komponente als Emission eines Sesquioxids wird damit unterstützt.

An der Oberfläche erhöht sich die Stabilität der zweiwertigen 4f-Konfiguration des reinen Yb-Metalls auf $\Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Oberfl.}}(\text{Yb}) = 1,02 \text{ eV}$ [25]. Dies, zusammen mit $\Delta H(\text{LuO})$, $\Delta H(\text{YbO})$ und dem Reduzierungsfaktor $\beta = 0,7$, eingesetzt in Gleichung (1.29), ergibt eine 4f-Bindungsenergie an der Oberfläche von 0,82 eV. Diese Abschätzung liefert also in der Tat eine negative chemische Verschiebung der 4f-Oberflächenkomponente, was in Einklang steht mit der Interpretation des beobachteten zweiwertigen Oberflächen-

³Der Fremdatom-Term kann, wie schon erwähnt, in Verbindungen vernachlässigt werden [25].

⁴Abschätzungen dieser Art sind im Rahmen des hier angewandten thermodynamischen Modells allgemein üblich [25].

oxids als monoxidartig. Es muß jedoch beachtet werden, daß das angewandte Modell eigentlich nur für metallische Systeme gilt, in denen eine vollständige Abschirmung des Photolochs angenommen werden kann, was auf YbO, als Halbleiter oder Isolator, nicht zutrifft. Andererseits wurde in diesem Fall eine Monolage des Oberflächenoxids auf einer metallischen Unterlage erzeugt, was eine sehr effektive Abschirmung erlaubt. Im Zusammenhang mit dem Vergleich mit den Sulfiden ist es interessant festzustellen, daß die gemessene Bindungsenergie der Oberflächenoxidkomponente (s_2 in Abb. 3.10) mit 0,92 eV dem Wert der YbS-Volumenkomponente von 0,98 eV sehr nahe kommt, d.h. eine sehr ähnliche chemische Umgebung des Yb-Atoms an der Oberfläche vorliegt.

3.3.3 Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung und Oxidationsverlauf

In diesem Abschnitt wird die Art und Weise, wie sich das PE-Spektrum der Yb(111)-Oberfläche während der schrittweisen O₂-Adsorption ändert, im Zusammenhang mit der chemischen Wechselwirkung zwischen den Adsorbat- und den Oberflächenatomen diskutiert. Es wird gezeigt, daß eine sehr lokale Wechselwirkung vorliegt und daß auf Grund dessen die 4f-PE-Intensitäten der Oberflächenatome zur Bestimmung der Sauerstoffbedeckung der Oberfläche benutzt werden können. Letzteres findet bei der Untersuchung der Adsorptionskinetik Anwendung, mit welcher sich Kapitel 4 befassen wird.

In Abschnitt 3.3.2 wurde gezeigt, daß bei der O₂-Adsorption auf Yb(111) bei $T = 50$ K die Intensität der 4f-Oberflächenemission s_1 sukzessive abnimmt und daß diese Abnahme kompensiert wird durch eine entsprechende Zunahme der Intensitäten der chemisch verschobenen Komponenten s_2 und s_3 (siehe Abb. 3.10). Unabhängig von der Menge adsorbierten Sauerstoffs verteilt sich die 4f-Intensität der Oberfläche, solange diese vollständig zweiwertig bleibt, ausschließlich auf diese drei Komponenten mit wohldefinierten Bindungsenergien. Das bedeutet, daß die Bindungsenergie der 4f-Elektronen eines bestimmten Oberflächenatoms nur von adsorbiertem Sauerstoff beeinflusst wird, der sich direkt am Ort des Atoms befindet. Andernfalls, d. h. wenn Sauerstoff auf nächsten, übernächsten usw. Nachbarplätzen eine Rolle spielen würde, müßten bei geringer Sauerstoffbedeckung, wo die Umgebung eines Oberflächenatoms größtenteils frei von Sauerstoff ist, andere 4f-Bindungsenergien beobachtet werden, als bei hoher Bedeckung, wo die Umgebung eines Oberflächenatoms größtenteils mit Sauerstoff bedeckt ist. Das gesamte 4f-Spektrum müßte sich mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich verändern. Beobachtet wird dagegen eine endgültige Verlagerung des Teils des Spektrums, der dem bedeckten Teil der Oberfläche zuzuordnen ist, zur chemisch verschobenen Bindungsenergie, während der Rest des Spektrums, der der freien Oberfläche zuzuordnen ist, unverändert bleibt. Dieses Verhalten läßt auf eine sehr lokale chemische Wechselwirkung des Sauerstoffs mit der Oberfläche schließen. Das gleiche Verhalten wurde bei der Adsorption von Sauerstoff auf W(110) beobachtet, mit der gleichen Schlußfolgerung bezüglich der Reichweite der chemischen Wechselwirkung [138].

Auf Grund dieser kurzreichweitigen Wechselwirkung und des daraus resultierenden Verhaltens der 4f-Oberflächenemission läßt sich die relative Bedeckung der Oberfläche, $\theta = \vartheta/\vartheta_0$ (ϑ : absolute Bedeckung der Oberfläche (Moleküle bzw. Atome/cm²), ϑ_0 : Sättigungsbedeckung) [99], aus den 4f-Intensitäten bestimmen (siehe auch [138]). Der Anteil

der Oberfläche mit freien Yb-Atomen, θ_{Yb} , ist proportional zur Intensität von s_1 , I_{s_1} :

$$\theta_{\text{Yb}} = \frac{I_{s_1}}{I_{s_1}(0)}. \quad (3.1)$$

Dabei ist $I_{s_1}(0)$ die Intensität von s_1 für die saubere Oberfläche mit $\theta_{\text{Yb}} = 1$. In entsprechender Weise liefert die Intensität von $s_2 + s_3$, $I_{s_2+s_3}$, den bedeckten Anteil der Oberfläche, θ_{YbO} , wobei der Index „YbO“ gemäß der Diskussion im vorangehenden Abschnitt nicht streng im Sinne des Monoxids YbO zu sehen ist:

$$\theta_{\text{YbO}} = \frac{I_{s_2+s_3}}{I_{s_1}(0)}. \quad (3.2)$$

Solange die Adsorption nur an der Oberfläche stattfindet, gilt $\theta_{\text{YbO}} = 1 - \theta_{\text{Yb}}$, so daß die mit einer Monolage Sauerstoff vollständig bedeckte Oberfläche charakterisiert ist durch $\theta_{\text{YbO}} = 1$ und $\theta_{\text{Yb}} = 0$. An dieser Stelle muß berücksichtigt werden, daß Beugungseffekte die 4f-Emission der bedeckten Oberfläche gegenüber der freien Oberfläche abschwächen bzw. verstärken könnten. Wie in Abb. 3.10 zu sehen, sind in diesem Fall solche Effekte jedoch schwach, da die Intensität von s_1 in gleichem Maße abnimmt, wie die von $s_2 + s_3$ zu.

Bevor die Oberfläche vollständig mit einer Monolage Sauerstoff bedeckt ist, setzt Diffusion des Sauerstoffs ins Volumen ein, und zusammen mit dem entsprechenden Teil des Volumens oxidiert auch ein Teil der Oberfläche zu Yb₂O₃. Wie in Abb. 3.9 dargestellt, tragen die nun dreiwertigen Yb-Atome nicht mehr zur Intensität der 4f¹³-, sondern zur 4f¹²-Emission bei. θ_{Yb} und θ_{YbO} repräsentieren weiterhin, wie in den Gleichungen (3.1) und (3.2) definiert, die Anteile der freien bzw. monolagig mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche, allerdings gilt nicht mehr $\theta_{\text{Yb}} + \theta_{\text{YbO}} = 1$. Hinzugekommen ist nämlich der Anteil der Oberfläche, der zu Yb₂O₃ oxidiert ist, $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 1 - \theta_{\text{Yb}} - \theta_{\text{YbO}}$:

$$\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 1 - \frac{I_{s_1} + I_{s_2+s_3}}{I_{s_1}(0)}. \quad (3.3)$$

Im Laufe einer Dosierungsreihe, ausgehend von einem frisch präparierten Film, ist die Oberfläche nach jedem Dosierungsschritt charakterisiert durch die beiden Größen θ_{YbO} und $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$. Wie das für die O₂-Adsorption bei Raumtemperatur bzw. $T = 50$ K aussieht ist in Abb. 3.12 in einem θ_{YbO} - $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ -Diagramm dargestellt. Jedem Dosierungsschritt entspricht ein Punkt innerhalb des Dreiecks in der θ_{YbO} - $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ -Ebene, das begrenzt ist durch die θ_{YbO} -Achse von 0–1 ($\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 0$), die $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ -Achse von 0–1 ($\theta_{\text{YbO}} = 0$) und die Gerade, die gegeben ist durch $\theta_{\text{Yb}} = 0$. Eine Fitanalyse von Spektren zur RT-Adsorption, die den Tieftemperaturspektren in Abb. 3.10 entsprechen, ergibt, daß auch bei Raumtemperatur bis zu 20 % der Oberfläche die zweiwertige „YbO“-artige Spezies bilden, wie der RT-Verlauf (offene Kreise) in Abb. 3.12 zeigt. Der Verlauf für $T = 50$ K (volle Kreise) zeigt, daß bis zu 80 % der Oberfläche monolagig mit Sauerstoff bedeckt werden bevor wesentliche Oxidation zu Yb₂O₃ einsetzt. Beide Verläufe liegen jeweils einem der beiden Idealverläufe von der sauberen ($\theta_{\text{Yb}} = 1$) zur vollständig zu Yb₂O₃ oxidierten Oberfläche ($\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 1$) sehr nahe, nämlich bei Raumtemperatur entlang $\theta_{\text{YbO}} = 0$ und bei $T = 50$ K zuerst entlang $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 0$ und dann entlang $\theta_{\text{Yb}} = 0$.

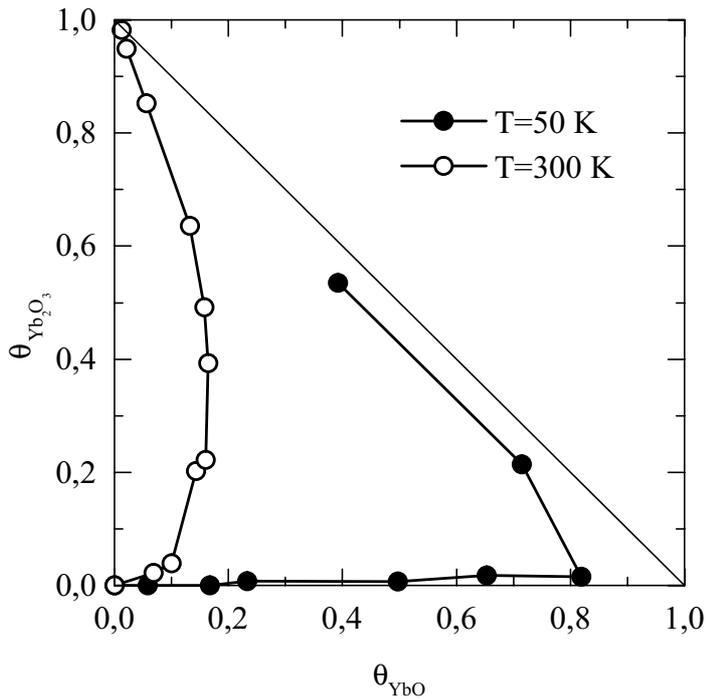


Abb. 3.12:
Verlauf der Oxidation der Yb(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur (\circ) und $T=50$ K (\bullet), dargestellt als Kurven in der $\theta_{\text{YbO}}-\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$ -Ebene.

Die 4f-Oberflächenintensitäten sind nur indirekt mit der Bedeckung der Oberfläche bzw. der Anzahl der adsorbierten Sauerstoffatome verknüpft. Nur auf Grund der sehr lokalen chemischen Wechselwirkung zwischen den Adsorbat- und den Oberflächenatomen ist $I_{s_2+s_3}$ proportional zur Anzahl der Yb-Atome, an denen Sauerstoff adsorbiert ist, und damit zur Bedeckung der Oberfläche. Im Gegensatz zu den 4f-Oberflächenintensitäten ist die O-2p-Intensität bei reiner Oberflächenadsorption direkt proportional zur Sauerstoffbedeckung [139]. Eine Bedingung, die erfüllt sein muß, damit θ_{YbO} tatsächlich ein geeignetes Maß für die Bedeckung der Oberfläche ist, ist daher, daß θ_{YbO} proportional zur O-2p-Intensität ist. Anhand der Intensitätsverläufe der 4f-Oberflächenemissionen in Abb. 3.10 kann man sehen, daß diese Bedingung in diesem Fall erfüllt ist.

Bei der RT-Adsorption ist nicht unbedingt zu erwarten, daß die Intensität der O-2p-Emission ein Maß für die adsorbierte Sauerstoffmenge ist, da der Beitrag einzelner Atome zur Gesamtintensität umso geringer ist, je tiefer diese im Volumen der Probe liegen. Die Fitanalyse der Spektren zeigt jedoch, daß mit der Abnahme der Intensität der zweiwertigen 4f-Emission das Intensitätsverhältnis von Oberflächen- und Volumenemission im wesentlichen konstant bleibt, wie sich in den Abb. 3.6 und 3.7 schon mit bloßem Auge andeutet⁵. Das bedeutet, daß nach jedem Dosierungsschritt das Mengenverhältnis von Yb_2O_3 an der Oberfläche und im Volumen gleich ist. Die Diffusion ist offensichtlich so stark, daß zumindest im mittels Photoemission sichtbaren Bereich die Probe nicht Lage für Lage immer tiefer ins Volumen hinein oxidiert, sondern daß zu einem bestimmten oxidierten Anteil der Oberfläche ein ebenso großer Anteil bis zur Austritts-

⁵Die etwas schnellere Abnahme der Emission von der freien Oberfläche (s_1) wird ausgeglichen durch Emission von „YbO“-artiger Spezies, die ja ebenfalls zur zweiwertigen 4f-Oberflächenemission gehört.

tiefe der Elektronen oxidierten Volumens gehört. Dasselbe Verhalten wurde schon für die RT-Adsorption von Sauerstoff auf polykristallinen Yb-Filmen beobachtet [17, 127]. Der Anteil von Sauerstoffatomen aus jeder Probentiefe an der gesamten O-2p-Emission ist damit nach jedem Dosierungsschritt der gleiche und die Intensität der O-2p-Emission in diesem Fall doch ein Maß für die adsorbierte Sauerstoffmenge. Desweiteren bedeutet das konstante Intensitätsverhältnis von zweiwertiger 4f-Oberflächen- und Volumenemission, daß nicht nur die gesamte Intensität der zweiwertigen 4f-Emission proportional zur Intensität der O-2p-Emission abnimmt, wie in Abb. 3.9 dargestellt, sondern ebenso auch der Oberflächen- und der Volumenanteil jeder für sich. Die O-2p-Emission ist in diesem Fall daher, genauso wie $\theta_{\text{Yb}_2\text{O}_3}$, auch ein Maß für den oxidierten Anteil der Oberfläche. Der Anteil der „YbO“-artigen Spezies an der gesamten O-2p-Emission ist mit lediglich einem Sauerstoffatom pro Yb-Atom dabei offensichtlich vernachlässigbar.

Nachdem in der vorangehenden Diskussion das 4f-Spektrum betrachtet wurde, soll nun im folgenden auf die Valenzbandphotoemission an der Fermi-Kante eingegangen werden, die als ausgeprägteste Struktur einen Oberflächenzustand (OZ) aufweist. Die Lokalisierung von Oberflächenzuständen ausschließlich in der Oberfläche legt nahe, die Intensität der Emission aus diesen Zuständen zur Bestimmung der Oberflächenbedeckung bei Adsorptionsexperimenten zu verwenden. Besonders die ebenfalls sehr hohe laterale Lokalisiertheit der d-artigen Oberflächenzustände dichtgepackter Lanthanidmetalloberflächen, sollte eine Bestimmung der Oberflächenbedeckung, ähnlich wie mittels der 4f-Oberflächenemission, möglich machen. So wurde z. B. bei einer PE-Untersuchung zur Adsorption von Wasserstoff auf Gd(0001) die Intensität des Oberflächenzustands als Maß für die Bedeckung der Oberfläche verwendet [22].

Bedingung für die Intensität des Oberflächenzustands, ebenso ein Maß für die Bedeckung der Oberfläche zu sein, wie die Intensität der 4f-Oberflächenemission, ist, daß sie mit zunehmender Adsorption in gleichem Maße abnimmt, wie die Intensität der Komponente s_1 . Eine Auftragung der OZ-Intensität in Abhängigkeit von der Intensität der 4f-Oberflächenkomponente, jeweils relativ zur Intensität bei sauberer Oberfläche, sollte dann eine Ursprungsgerade der Steigung 1 ergeben. Für die O₂-Adsorption auf Yb(111) bei Raumtemperatur bzw. $T = 50$ K ist das in Abb. 3.13 dargestellt, wobei die Intensitäten mittels Fit-Analyse aus den 40-eV-Spektren (OZ-Intensitäten, Abb. 3.6) bzw. den 120-eV-Spektren (4f-Intensitäten, Abb. 3.10) bestimmt wurden.

Bei $T = 50$ K (volle Kreise) zeigt ein Vergleich mit der Geraden der Steigung 1 (durchgezogene Linie), daß die OZ-Intensität ungefähr dreimal schneller mit zunehmender Sauerstoffbedeckung (von links nach rechts) abnimmt, als die der 4f-Oberflächenkomponente. Der Oberflächenzustand wird durch O₂-Adsorption schon nahezu vollständig unterdrückt, während noch ungefähr 60 % der 4f-Oberflächenemission zu sehen sind, was einer Bedeckung der Oberfläche von ungefähr 0,4 entspricht. Die mit weiterer O₂-Adsorption weiter abnehmende 4f-Emission zeigt, daß die Bedeckung der Oberfläche weiter zunimmt, und nicht, wie aus einer entsprechenden Interpretation der OZ-Intensität folgen würde, schon abgeschlossen ist. Oberhalb von einer Bedeckung von 0,4 ist die Intensität des Oberflächenzustands im wesentlichen Null, es bleibt jedoch eine endliche Intensität an der Fermi-Kante, so daß eine OZ-Intensität von maximal ≈ 10 % nicht auszuschließen ist. Bei Raumtemperatur (offene Kreise) ist der OZ-Intensitätsverlauf, im Gegensatz zum Tieftemperaturverlauf, dem der 4f-Emission sehr ähnlich. Es zeigt sich nur eine geringe Abweichung von der Geraden der Steigung 1. Abgesehen vom

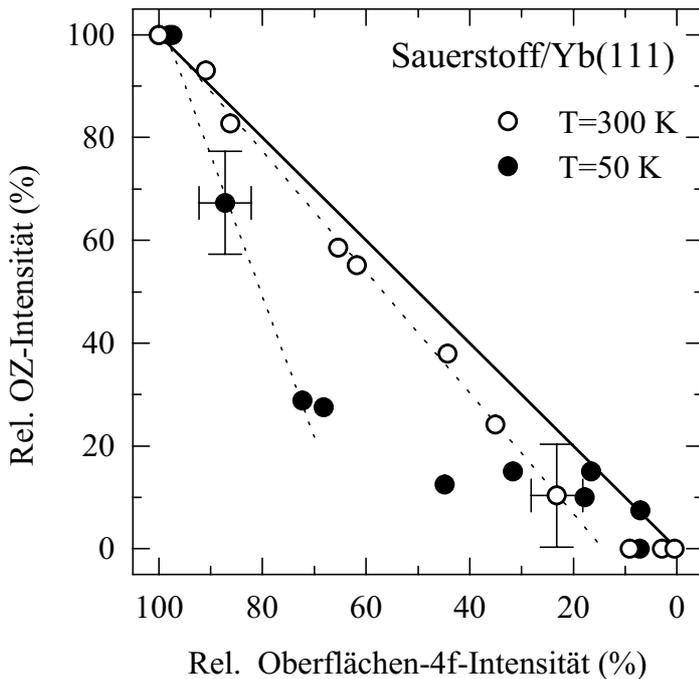


Abb. 3.13:

Intensität der Emission aus dem Oberflächenzustand von Yb(111) am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone als Funktion der 4f-Oberflächenintensität (in beiden Fällen relativ zur Intensität bei sauberer Oberfläche). Von links nach rechts nimmt die Adsorption von Sauerstoff bei Raumtemperatur (\circ) bzw. $T = 50$ K (\bullet) zu. Die durchgezogene Linie stellt eine Ursprungsgerade der Steigung 1 dar. Die gestrichelten Linien sind lineare Anpassungen an jeweils einen Teil der Datenpunkte.

Oberflächenzustand wurde in diesem Fall keine weitere Intensität an der Fermi-Kante beobachtet.

Das in Abb. 3.13 dargestellte Verhalten zeigt, daß der Oberflächenzustand trotz seiner hohen Lokalisiertheit nicht als Rumpfniveau betrachtet werden kann. Er resultiert vielmehr aus den, zunächst einmal delokalisierten, zwei Valenzelektronen pro Yb-Atom an der Oberfläche. Mit Adsorption von Sauerstoff bei $T = 50$ K findet ein Ladungstransfer von den Yb-Valenzelektronen hin zum elektronegativeren Sauerstoff statt, der nicht unbedingt der Wertigkeit von zwei Elektronen der beiden Bindungspartner entsprechen muß, je nachdem wie stark ionisch bzw. kovalent die Bindung ist. Durch diesen Ladungstransfer verändert sich zum einen lokal das Festkörperpotential, zum anderen die Zahl der für die gesamte Oberfläche zur Verfügung stehenden Valenzelektronen pro Yb-Atom. Es ist also zu erwarten, daß sich eine Veränderung der gesamten Valenzelektronenstruktur hin zur Struktur, die einer vollständig bedeckten Oberfläche entspricht, ergibt. Da die Struktur der vollständig bedeckten Oberfläche keinen Oberflächenzustand aufweist, ist im Fall einer teilweisen Bedeckung ein mit weniger Elektronen besetzter Oberflächenzustand, als im Fall der saubereren Oberfläche, nicht unerwartet. Die Abnahme der OZ-Intensität in Abb. 3.13 spiegelt demnach nicht nur die Zahl der Yb-Atome, an die ein Sauerstoffatom gebunden ist, wider, sondern auch die Abnahme der Besetzungszahl des Oberflächenzustands pro Yb-Atom der gesamten Oberfläche. Sie erfolgt daher schneller als die Abnahme der 4f-Emission, die ausschließlich die Zahl der mit Sauerstoff gebundenen Yb-Atome widerspiegelt. Die zusätzlich zum Oberflächenzustand beobachtete Intensität an der Fermi-Kante entspricht Emissionen aus Zuständen der sich ändernden Valenzelektronenstruktur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

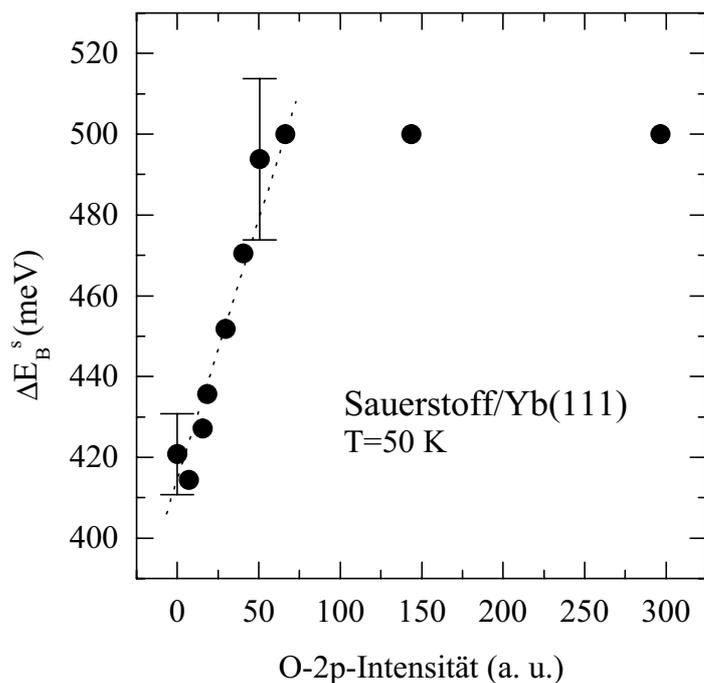


Abb. 3.14:
Energieverschiebung der 4f-Oberflächenemission als Funktion der O-2p-Intensität während der O₂-Adsorption auf Yb(111) bei $T = 50$ K.

Bei Raumtemperatur sind die Verhältnisse offensichtlich, wie man anhand von Abb. 3.13 sehen kann, etwas anders. Nachdem eine bestimmte Menge Sauerstoff adsorbiert ist, ist ein Teil der Probe zu Yb₂O₃ oxidiert, und zwar sowohl an der Oberfläche als auch in den darunterliegenden Volumenlagen. Der übrige Teil ist unverändert metallisch. Die Oberfläche der Probe setzt sich also zusammen aus Bereichen von Yb₂O₃, mit einer im wesentlichen O-2p-artigen Valenzelektronenstruktur, und aus Bereichen von reinem Yb-Metall, mit derselben elektronischen Struktur, wie sie die Oberfläche der sauberen Probe aufweist. In diesem Fall spiegelt die Abnahme der OZ-Intensität daher tatsächlich den Anteil der oxidierten Oberfläche wider. Die geringfügige Abweichung vom Idealverlauf, der in Abb. 3.13 der Geraden mit Steigung 1 entsprechen würde, ist vermutlich auf die, wie in Abb. 3.12 dargestellt, auch bei RT-Adsorption beobachtete „YbO“-artige Spezies zurückzuführen. Der nicht oxidierte Bereich der Oberfläche ist offensichtlich zu einem geringen Anteil mit Sauerstoff bedeckt, mit dem gleichen Effekt, wie für die Adsorption bei $T = 50$ K beschrieben. Daß sich bei Raumtemperatur die elektronische Struktur der nicht oxidierten Bereiche der Oberfläche jedoch im wesentlichen nicht ändert, wird dadurch bestätigt, daß hier, außer dem Oberflächenzustand, keine Emission direkt an der Fermi-Kante beobachtet wurde.

Bei $T = 50$ K ist auf Grund der mit zunehmender Bedeckung sich kontinuierlich ändernden elektronischen Struktur der gesamten Oberfläche auch ein Effekt auf die nicht chemisch verschobene 4f-Emission von Yb-Atomen, die nicht mit Sauerstoff gebunden sind, zu erwarten. Tatsächlich ergibt die Fitanalyse der PE-Spektren, wie sie in Abb. 3.10 dargestellt sind, eine kontinuierlich größer werdende Oberflächenrumpfniveaushiftung der Komponente s_1 . Wie in Abb. 3.14 dargestellt, verschiebt sich s_1 als

Funktion der O-2p-Intensität im Bereich der reinen Oberflächenadsorption kontinuierlich um 80 meV zu höheren Bindungsenergien hin, und zwar proportional zur Bedeckung der Oberfläche. Im Bereich der Oxidation der Probe zu Yb_2O_3 bleibt die Bindungsenergie von s_1 dagegen unverändert. Ebenso wurde auch bei der RT-Adsorption keine Verschiebung von s_1 beobachtet.

Der in Abb. 3.14 dargestellte Verlauf bestätigt die Annahme, daß sich die elektronische Struktur der gesamten Oberfläche kontinuierlich mit zunehmender Bedeckung bei reiner Oberflächenadsorption verändert. Bei der Adsorption von Sauerstoff auf W(110) wurde ebenfalls eine kontinuierliche Verschiebung der 4f-Komponente der sauberen Oberfläche beobachtet und als Nächster-Nachbar-Effekt auf Grund struktureller Unordnung interpretiert [138]. Die Bestimmung der Bedeckung anhand der OZ-Intensität ist zumindest im vorliegenden Fall nicht möglich und sollte in anderen Fällen kritisch überprüft werden.

3.4 Sauerstoff/Lu(0001)

Bei O_2 -Adsorption auf Lu(0001) wurde, ebenso wie bei Yb(111), die Bildung eines Oberflächenoxids beobachtet, das sich stark vom Sesquioxid (Lu_2O_3) unterscheidet und eher als monoxidartig zu charakterisieren ist. Anders als bei Yb(111) (vergleiche Abb. 3.12), gelang im Fall von Lu(0001) sogar die Präparation einer vollständigen Monolage (ML) Sauerstoff, ohne jedes Anzeichen einer Oxidation zum Sesquioxid. Im folgenden wird zunächst die elektronische Struktur des ML-Systems betrachtet, anschließend die Entwicklung des Systems Sauerstoff/Lu(0001) bei schrittweiser O_2 -Adsorption bei Raumtemperatur bzw. $T = 200$ K.

3.4.1 O(1×1)/Lu(0001)

Neben Lu(0001)- und Lu_2O_3 -Filmen gelang in der vorliegenden Arbeit die Präparation eines weiteren sehr wohldefinierten Lu/O-Systems. Adsorption von mehr als einer Monolage Sauerstoff auf Lu(0001) (bzw. eine Sauerstoffdosis > 1 L mit dem Substrat bei Raumtemperatur) und anschließendes kurzes Heizen der Probe auf 900 K (genauso wie zum Glätten eines Lu(0001)-Films, siehe auch Abschnitt 2.1.4) führt zu einem wohlgeordneten Adsorbatsystem, das ein scharfes (1×1) -LEED-Bild zeigt. Die Präparation dieses Systems, bestehend aus einer Monolage Sauerstoff auf Lu(0001), ist unabhängig von der Ausgangsmenge adsorbierten Sauerstoffs, solange nur genügend vorhanden ist. Überschüssiger Sauerstoff wird beim Heizen der Probe entfernt.

Die in der beschriebenen Weise präparierte Probe erweist sich als Lu-Metall im Volumen mit einer Oberflächenlage eines Lu-Oxids, dessen elektronische Struktur sich deutlich von der des bekannten Sesquioxids (Lu_2O_3) unterscheidet, wie in Abb. 3.15 anhand winkelaufgelöster PE-Spektren zu sehen ist. Zum Vergleich sind neben den Spektren vom Oberflächenoxid (b) auch solche von einer „sauberen“ Lu(0001)-Oberfläche (a) und einem Lu_2O_3 -Film (c) dargestellt. Wie in den Abschnitten 2.1.4 und 3.1.3 schon diskutiert, spiegelt Spektrum (a) im wesentlichen die elektronische Struktur eines sauberen Films wider, und die geringfügige Kontamination von wenigen Prozent einer Monolage Sauerstoff führt hauptsächlich zu einer leichten Reduktion der Intensität des Oberflächenzustands.

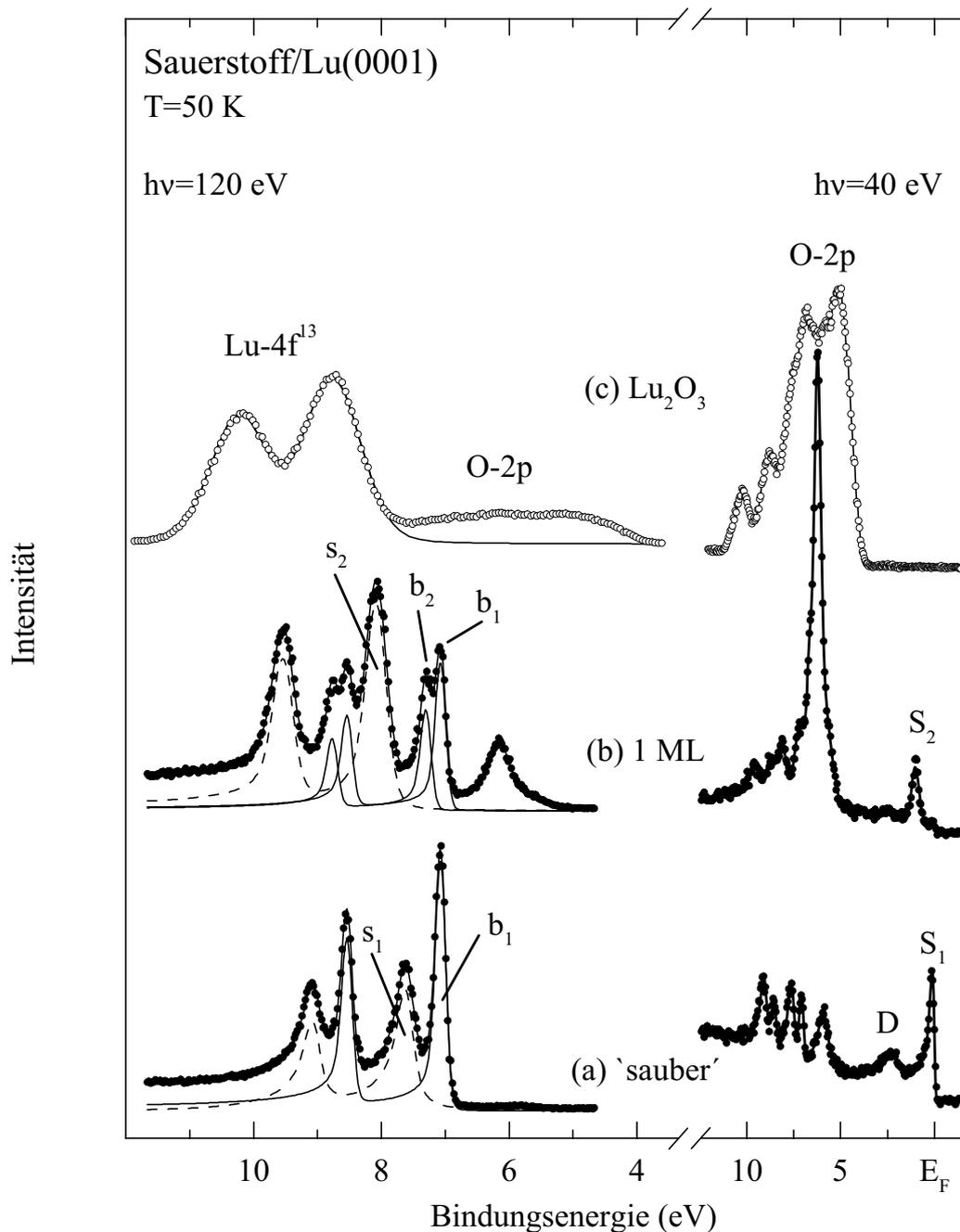


Abb. 3.15: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von (a) einer nahezu sauberen Lu(0001)-Oberfläche, (b) derselben Probe nach O₂-Adsorption > 1 L und anschließendem Heizen (siehe Text) und (c) einem dünnen Lu₂O₃-Film. Die Spektren wurden bei einer Proben­temperatur von 50 K und einer Photonenenergie von 40 eV (rechts) bzw. 120 eV (links) aufgenommen.

Das 40-eV-Spektrum (b) wird dominiert von einer extrem scharfen O-2p-Emission, ähnlich wie im Fall von ≈ 1 L Sauerstoff auf Yb(111) bei 50 K (siehe Abb. 3.6), aber viel intensiver. Auch hier ist die O-2p-Emission charakteristisch für dissoziativ adsorbierten Sauerstoff und unterscheidet sich deutlich von der breiten Emission des Sesquioxids in (c). Spektrum (b) zeigt eine im Vergleich zu Spektrum (a) drastisch veränderte Valenzbandstruktur nahe E_F , dominiert von einer Emission S_2 bei einer Bindungsenergie von ≈ 1 eV. Die Existenz dieser Valenzbandstruktur legt nahe, daß es sich bei dem neuen Oberflächenoxid um ein metallisches System handelt, im Gegensatz zum Sesquioxid, das keine Emission nahe E_F zeigt.

Der Unterschied zwischen dem Sesqui- und dem Oberflächenoxid ist auch anhand der 4f-Spektren, aufgenommen bei 120 eV (linke Spalte), zu sehen. Während Lu_2O_3 charakterisiert ist durch ein einzelnes, breites Spin-Bahn-Dublett bei ≈ 9 eV, lassen sich drei voneinander getrennte Komponenten im Spektrum (b) ausmachen. Die Volumenkomponente b_1 des sauberen Films findet sich auch in Spektrum (b) wieder, allerdings mit verringerter Intensität. Diese Intensitätsabnahme wird exakt kompensiert von einer um (230 ± 20) meV zu höherer Bindungsenergie hin verschobenen Komponente b_2 . Da desweiteren die Linienform von b_2 identisch ist mit der von b_1 , läßt sich folgern, daß es sich hierbei um Emission von der zweiten Lage handelt, die relativ schwach mit dem adsorbierten Sauerstoff wechselwirkt. Man beachte, daß b_2 in diesem Fall deutlich von der Volumenemission b_1 getrennt ist, während sie im Fall von Ytterbium nur als erhöhte Asymmetrie der Volumenlinien zu beobachten war (siehe Abb. 3.10). Die Oberflächenkomponente des sauberen Films, s_1 , geht vollständig über in die Oxidkomponente s_2 mit einer Bindungsenergie von $E_B = (8,00 \pm 0,03)$ eV, deutlich kleiner als im Fall des Sesquioxids. Die beobachtete Intensitätszunahme läßt sich möglicherweise auf Beugungseffekte zurückführen.

Die deutlich größere 4f-Verschiebung an der Oberfläche ($s_1 \rightarrow s_2$) als in der zweiten Lage ($b_1 \rightarrow b_2$), zusammen mit der Tatsache, daß s_2 gegenüber s_1 eine veränderte Linienform zeigt, während b_2 gegenüber b_1 unverändert bleibt, läßt auf eine wesentlich stärkere Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Lu-Atomen der Oberfläche schließen. Die chemische Verschiebung der Oberflächenkomponente von (470 ± 20) meV ist von vergleichbarer Größe wie im Fall von Ytterbium, was wieder auf eine starke Bindung der O-Atome an die Lu-Atome der Oberfläche hindeutet.

Die Tatsache, daß der Sauerstoff sich in (1×1) -Struktur auf der Oberfläche anordnet, läßt vermuten, daß das Oberflächenoxid eine Stöchiometrie von einem O-Atom pro Lu-Oberflächenatom aufweist. Bei weniger als einem O-Atom pro Lu-Atom wäre eine gegenüber dem Substrat veränderte Überstruktur zu erwarten. Bei einer Stöchiometrie von mehr als einem O-Atom pro Lu-Atom (1,5 entspräche einer Lu_2O_3 -Stöchiometrie) wäre auf Grund der hohen Reaktivität und geringen Elektronegativität von Lutetium eine Lu-O-Bindung mit einem Ladungstransfer von ≈ 3 Elektronen zum Sauerstoff zu erwarten. Die Existenz der Valenzbandstruktur S_2 legt jedoch nahe, daß die Bindung über einen Transfer von ≈ 2 Elektronen abläuft, wahrscheinlich im wesentlichen der s-Anteil, während der d-Anteil beim Lutetium verbleibt und für den metallischen Charakter der Verbindung sorgt. Das Oberflächenoxid stellt sich daher als ein System mit einer elektronischen Struktur dar, die der der Monochalkogenide der dreiwertigen Ln-Metalle ähnelt. Die Frage, ob es sich um eine Monolage des Monoxids LuO handelt, ist genauso mit Vorsicht zu behandeln, wie im entsprechenden Fall von Ytterbium.

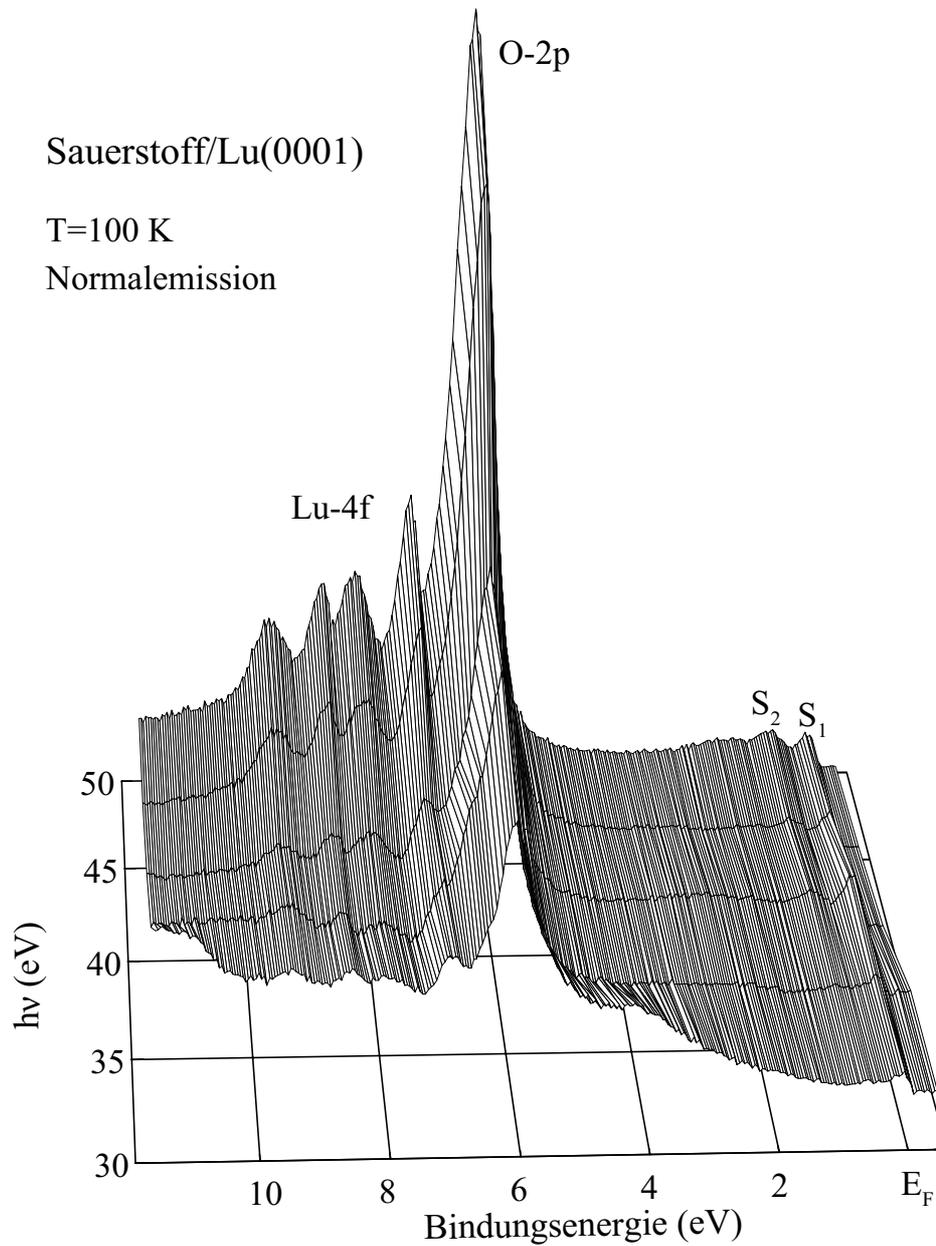


Abb. 3.16: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Lu(0001) nach einer O₂-Dosis von 1 L bei Raumtemperatur, aufgenommen in normaler Emission bei verschiedenen Photonenergien und $T = 100$ K. Die Variation der Photonenergie entspricht einer Variation von $\vec{k} = k_{\perp}$ entlang Γ -A. Keine der beobachteten PE-Strukturen zeigt eine Dispersion.

Wie im Falle von Ytterbium, wurde auch hier die Austrittsarbeit gemäß Gleichung (1.7) mittels Photoemission bestimmt, um einen Hinweis auf die O-Adsorptionsplätze zu erhalten, und es zeigte sich, daß die Austrittsarbeit des Oberflächenoxids um (470 ± 50) meV kleiner ist, als im Falle des reinen Metalls. Daraus läßt sich schließen, daß die O-Atome unterhalb der Oberflächenlage liegen, womit dreifachkoordinierte fcc-Plätze, an denen die O-Atome tief in die Oberfläche eintauchen könnten, als mögliche Adsorptionsplätze in Frage kommen.

Als zweidimensionales System ist zu erwarten, daß die Valenzbandstrukturen des Oberflächenoxids keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche zeigen ($E_B(k_\perp) = \text{konst.}$). Zur Überprüfung dieser Bedingung, wurden winkelaufgelöste PE-Spektren in normaler Emission ($k_\parallel = 0$) bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen, dargestellt in Abb. 3.16. Die Variation der Photonenenergie entspricht einer Variation von $\vec{k} = k_\perp$ entlang Γ -A. Die $h\nu$ -unabhängigen Bindungsenergien der O-2p-Emission und der O-induzierten Emission S_2 bestätigen, daß es sich hierbei um Strukturen eines zweidimensionalen Systems an der Oberfläche handelt.

Im Gegensatz zu k_\perp zeigt sich eine ausgeprägte k_\parallel -Dispersion der O-2p-Emission, dargestellt in Abb. 3.17. Die dargestellten winkelaufgelösten Spektren wurden bei $h\nu = 50$ eV unter verschiedenen Emissionswinkeln θ aufgenommen. Die Variation von θ entspricht ungefähr einer Variation der k_\parallel -Komponente entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} der Oberflächenbrillouinzone. k_\parallel ist in Abb. 3.17 in reziproken Längeneinheiten, die der Strecke vom Zonenzentrum zum Zonenrand im reziproken Raum entsprechen ($\bar{\Gamma}\bar{K} = 1,12 \text{ \AA}^{-1}$), angegeben. Während in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punkts ($k_\parallel = 0 \bar{\Gamma}\bar{K}$) im wesentlichen eine einzelne, schwach dispergierende O-2p-Emission zu sehen ist, zeigt sich in der Nähe des Zonenrands \bar{K} ($k_\parallel = \bar{\Gamma}\bar{K}$), eine deutliche Aufspaltung in drei stärker dispergierende Strukturen (gekennzeichnet mit drei Pfeilen in Abb. 3.17). Diese Aufspaltung bleibt bis weit in die zweite Brillouinzone hinein bestehen. Eine Dispersion symmetrisch zum \bar{K} -Punkt wäre zu erwarten, wenn die Spektren exakt entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} aufgenommen worden wären. Gemessen wurde jedoch die Dispersion entlang einer Linie, die unter einem Winkel von einigen Grad zur $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} -Linie verläuft, so daß sie nicht auf das Zentrum der zweiten Brillouinzone hinzuläuft. Eine Aufspaltung der O-2p-Bandstruktur in drei Zweige wurde auch bei CdO beobachtet und auf die Mischung von Cd-4d- und O-2p-Zuständen zurückgeführt [140]. Die beobachtete Aufspaltung bei O/Lu(0001) rührt daher möglicherweise von einer Mischung von O-2p- und Lu-5d-Zuständen her.

In der Nähe der Fermi-Kante (Abb. 3.18) zeigt das am $\bar{\Gamma}$ -Punkt aufgenommene Spektrum zwei Valenzbandstrukturen: zum einen die vom Sauerstoff induzierte Emission S_2 und zum anderen die Emission D, die durch die Monolage Sauerstoff auf der Oberfläche gegenüber der sauberen Oberfläche stark reduziert, aber nicht vollständig unterdrückt wurde. D wird daher Emission aus Volumenbändern des unter der oxidierten Oberfläche liegenden Metalls zugeordnet. Dies bestätigt sich auch dadurch, daß die Dispersion von D zur Fermi-Kante hin qualitativ mit den entsprechenden Strukturen der anderen dreiwertigen Lanthanidmetalle mit hcp-Struktur (z. B. Gd [1]) übereinstimmt. Emission S_2 zeigt im Vergleich mit D eine nur sehr schwache Dispersion und zeigt damit ein Verhalten, das dem Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche, S_1 , sehr ähnlich ist. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß es sich bei S_2 möglicherweise um einen Oberflächenzustand handelt, der wie S_1 stark lokalisiert ist. Die Struktur, die in der Nähe des Zonenrands \bar{K}

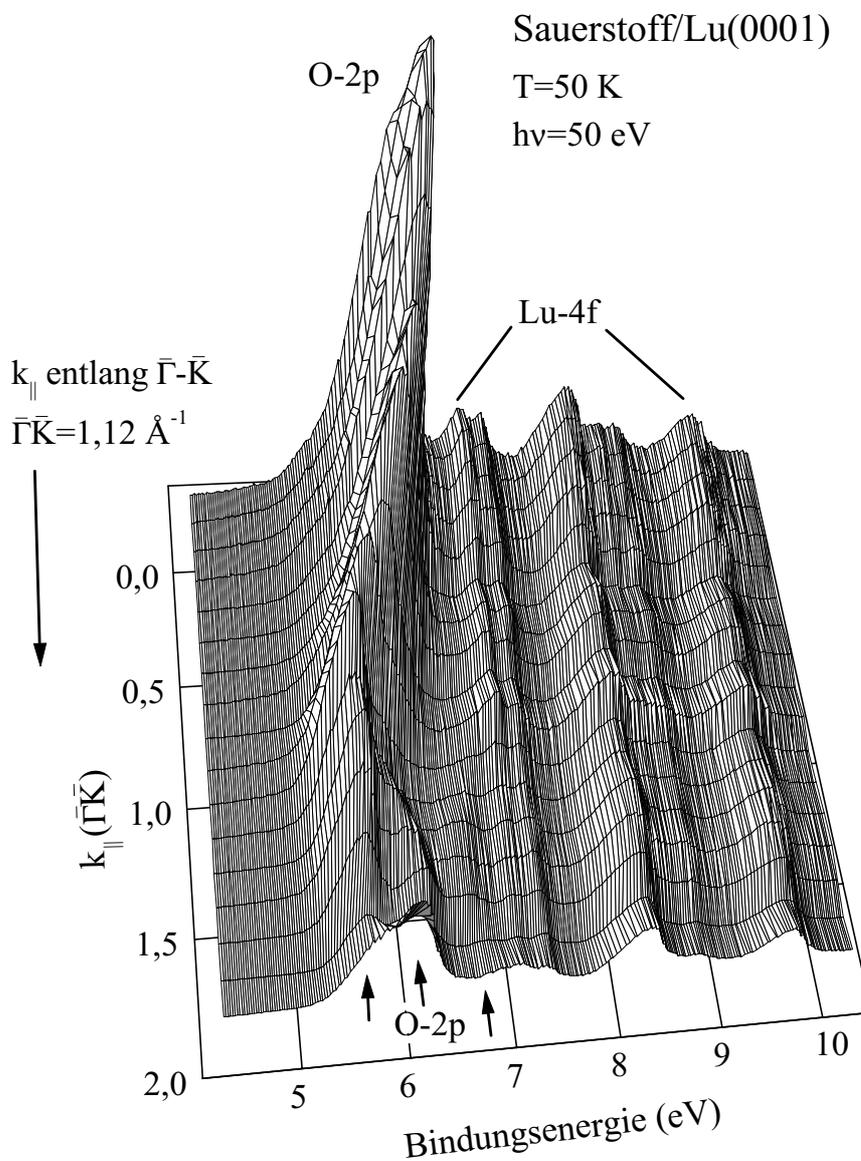


Abb. 3.17: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und O-2p-Emission einer Monolage Sauerstoff auf Lu(0001), aufgenommen bei $T = 50\text{ K}$ und $h\nu = 50\text{ eV}$. Die Variation des Winkels θ entlang der Spektrenserie entspricht ungefähr einer Variation der k_{\parallel} -Komponente entlang $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ (siehe Text).

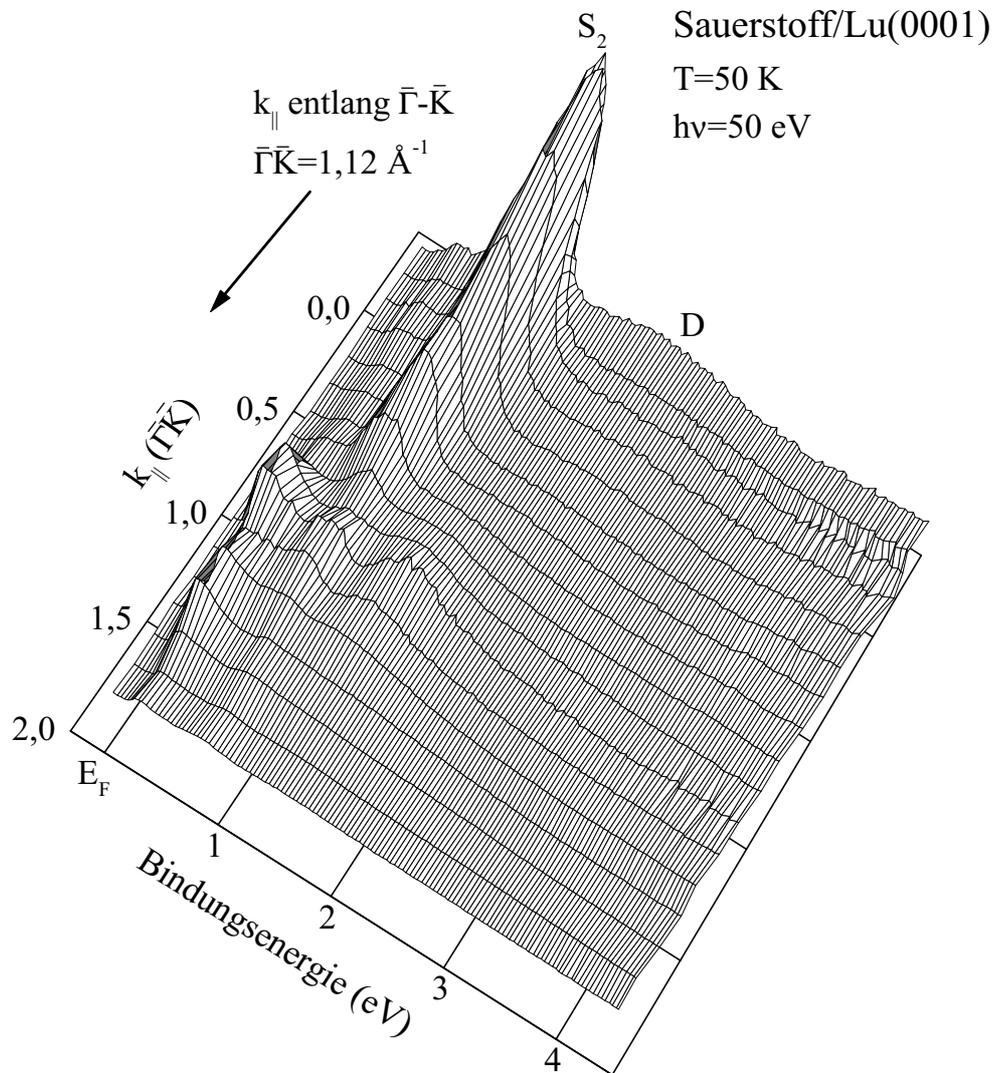


Abb. 3.18: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der Valenzbandemission einer Monolage Sauerstoff auf Lu(0001), aufgenommen bei $T = 50 \text{ K}$ und $h\nu = 50 \text{ eV}$. Die Variation des Winkels θ entlang der Spektrenserie entspricht ungefähr einer Variation der k_{\parallel} -Komponente entlang $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} (siehe Text).

($k_{\parallel} = \bar{\Gamma}\bar{K}$) direkt bei E_F zu sehen ist, läßt sich Emissionen aus Volumenbändern zuordnen, die in der Nähe des Zonenzentrums unbesetzt sind und in der Nähe des Zonenrands die Fermi-Kante kreuzen.

Analog zu O/Yb(111) (vergleiche Abschnitt 3.3.2) wurden auch hier die Bildungsenthalpien der Oxide mit denen der Sulfide verglichen um zu sehen, ob die Annahme eines chemisch stabilen Monoxids LuO an der Oberfläche plausibel ist. Für das Sesquioxid ist $\Delta H(\text{Lu}_2\text{O}_3) = -9,73 \text{ eV/Atom}$ [12], und für das Monoxid wird $\Delta H(\text{LuO}) = -6,53 \text{ eV/Atom}$ abgeschätzt (siehe auch Abschnitt 3.3.2). Für die Sulfide ist $\Delta H(\text{Lu}_2\text{S}_3) = -6,44 \text{ eV/Atom}$ und $\Delta H(\text{LuS}) = -4,32 \text{ eV/Atom}$ [133]. Ähnlich wie bei Ytterbium ergibt sich hier mit $\Delta H_{\text{Oxid}} = 3,20 \text{ eV/Atom}$ eine deutlich höhere Enthalpiedifferenz für die Oxide als für die Sulfide mit $\Delta H_{\text{Sulfid}} = 2,12 \text{ eV/Atom}$. Mit dem Reduktionsfaktor 0,7 ergibt sich für die Oxide an der Oberfläche jedoch eine Enthalpiedifferenz von 2,24 eV/Atom, die wieder vergleichbar ist mit derjenigen der Volumensulfide. Aus dieser einfachen Betrachtung folgt, daß es auch hier plausibel ist, eine chemische Stabilität des Monoxids LuO an der Oberfläche anzunehmen.

3.4.2 O₂-Adsorption bei Raumtemperatur und 200 K

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß sich auf der Oberfläche von Lu(0001) ein Oxid präparieren läßt, dessen elektronische Struktur sich deutlich von der des Sesquioxids unterscheidet. Es ist vielmehr als monoxidartig zu charakterisieren, wobei die Lu-Atome in dreiwertiger 4f-Konfiguration vorliegen, so daß es wie die anderen dreiwertigen Monochalkogenide metallisch ist. Ein entsprechendes zweiwertiges Oxid wurde bei $T = 50 \text{ K}$ auf der Oberfläche von Yb(111) bei der Adsorption von Sauerstoff beobachtet (siehe Abschnitt 3.3.2). Bei der schrittweisen O₂-Adsorption zeigt sich im letztgenannten Fall eine sukzessive Abnahme der Intensität der 4f-Emission s_1 , die Yb-Atomen der sauberen Oberfläche zuzuordnen ist, kompensiert durch eine entsprechende Zunahme der Intensität der 4f-Emissionen s_2 und s_3 , die Yb-Atomen der mit Sauerstoff bedeckten Oberfläche zuzuordnen sind. Dieses Verhalten läßt auf eine sehr lokale Yb-O-Wechselwirkung schließen, und die Intensitäten der 4f-Emissionen spiegeln die Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff nach dem jeweiligen Dosierungsschritt wider. Nur eine geringfügige Verschiebung von s_1 , die mit zunehmender Bedeckung kontinuierlich größer wird (siehe Abschnitt 3.3.3), deutet auf einen nicht lokalen Anteil der Yb-O-Wechselwirkung hin.

In diesem Abschnitt wird die schrittweise O₂-Adsorption auf Lu(0001) bei Raumtemperatur betrachtet. Bei dieser Temperatur ist die Diffusion ins Volumen und die Tendenz der Oberfläche, zum Sesquioxid zu reagieren, verglichen mit der RT-Adsorption auf Yb(111), relativ gering. Ähnlich wie im Falle von Yb(111) bei $T = 50 \text{ K}$, verbleibt der adsorbierte Sauerstoff daher nach den ersten Dosierungsschritten im wesentlichen an der Oberfläche, und reagiert mit dieser zu dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen monoxidartigen Oberflächensystem. Die im Vergleich zu Yb verringerte Diffusion ins Volumen von Lu ist wahrscheinlich auf die verminderte Anregung von Gitterschwingungen zurückzuführen, da die Debye-Temperatur von Lu fast doppelt so hoch ist, wie die von Yb ($\Theta_D(\text{Lu}) = 200 \text{ K}$; $\Theta_D(\text{Yb}) = 120 \text{ K}$ [130]). Dieser Unterschied zeigt sich auch darin, daß die Lu(0001)-Oberfläche im Gegensatz zu Yb(111) bei Raumtemperatur ein scharfes LEED-Bild zeigt und daß Lu-Metall im Vergleich zu Yb ein sehr hartes

Material ist.

Wie sich die schrittweise O₂-Adsorption auf Lu(0001) bei Raumtemperatur in der Photoemission darstellt, zeigt Abb. 3.19 anhand winkelintegrierter Spektren im Bereich der Lu-4f- und O-2p-Emission. Die Spektren wurden bei $h\nu = 40,8$ eV (He II α) aufgenommen, wobei die Probe für die Messung jeweils auf 50 K abgekühlt wurde, um die thermische Verbreiterung der PE-Linien zu verringern. Ähnlich wie bei der 50-K-Adsorption auf Yb(111) läßt sich die RT-Adsorption auf Lu(0001) anhand der O-2p-Emission in zwei Bereiche aufteilen. Ausgehend vom Spektrum eines frisch präparierten Films besteht die O-2p-Emission bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L aus einer relativ scharfen Struktur, wie bei Yb charakteristisch für dissoziativ chemisorbierten Sauerstoff. Oberhalb von 1 L wird die O-2p-Emission durch das Auftauchen weiterer Komponenten sehr breit, was auch in diesem Fall aus einer Oxidation der Probe zum Sesquioxid resultiert, wie das Auftauchen der mit Lu₂O₃ gekennzeichneten 4f-Komponente belegt. Diese Komponente hat dieselbe Bindungsenergie und ähnliche Linienbreite wie die 4f-Komponente im Spektrum des Lu₂O₃-Films in Abb. 3.4, und läßt sich damit Emissionen aus Lu-Atomen des Sesquioxids zuordnen.

Die Lu₂O₃-Komponente ist ab 0,4 L eindeutig in den in Abb. 3.19 dargestellten Spektren zu sehen, und gewinnt mit zunehmender O₂-Adsorption an Intensität auf Kosten aller übrigen 4f-Komponenten. Nach einer O₂-Dosis von 20 L ist die 4f-Emission nahezu vollständig durch diese Komponente gegeben – die gesamte Probe ist im mittels Photoemission detektierbaren Bereich zu Lu₂O₃ oxidiert. Der in Abb. 3.20 dargestellte Verlauf der Lu₂O₃-4f-Intensität (relativ zur Sättigungsintensität) als Funktion der O-2p-Intensität (in willkürlichen Einheiten) zeigt als Resultat der Fitanalyse, daß bei RT-Adsorption von Anfang an Lu₂O₃-Spezies auftauchen. Würde jedoch sämtlicher adsorbierter Sauerstoff von Anfang an zur Oxidation zu Lu₂O₃ beitragen, wäre, entsprechend dem Yb³⁺-Verlauf bei RT-Adsorption auf Yb(111) (siehe Abb. 3.9), ein Anstieg der Lu₂O₃-4f-Intensität proportional zur O-2p-Intensität im gesamten Bereich zu erwarten. Da die Lu₂O₃-4f-Intensität bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L deutlich unter diesem hypothetischen Verlauf (gekennzeichnet durch die Gerade in Abb. 3.20) liegt, ist dieser Bereich im wesentlichen durch Adsorption ohne Bildung des Sesquioxids gekennzeichnet. Der Verlauf ist damit dem entsprechenden Tieftemperatur-Verlauf von Yb (Abb. 3.9) sehr ähnlich. Dies steht im Einklang mit der in diesem Bereich beobachteten, für das Sesquioxid untypischen, scharfen O-2p-Emission.

Bis zu einer Dosis von ≈ 1 L bleibt der Sauerstoff im wesentlichen auf der Oberfläche, im 4f-Spektrum ändert sich dementsprechend hauptsächlich die Oberflächenkomponente *s*. Der interessanteste Aspekt im Vergleich mit der 50-K-Adsorption auf Yb(111) ist dabei, daß die 4f-Oberflächenkomponente *s* *kontinuierlich* verschoben wird, bis zu einer Bindungsenergie, die der Komponente *s*₂ des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Oberflächenoxids entspricht. Auf diese Art der chemischen Verschiebung, die sich deutlich von der *diskreten* Verlagerung des spektralen Gewichts von *s*₁ nach *s*₂ + *s*₃ im Falle von Yb unterscheidet, wird im folgenden noch näher eingegangen. Neben dieser Verschiebung der Oberflächenkomponente *s* zur Bindungsenergie von *s*₂ taucht in den Spektren bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L auch die schon bekannte 4f-Komponente der zweiten Lage, *b*₂, auf, mit zunehmender Intensität auf Kosten der Volumenemission *b*₁. Während die Intensität der Komponente *s* in diesem Adsorptionsbereich konstant bleibt, zeigt die Summe *b*₁+*b*₂ eine leichte Intensitätsabnahme, kompensiert durch die

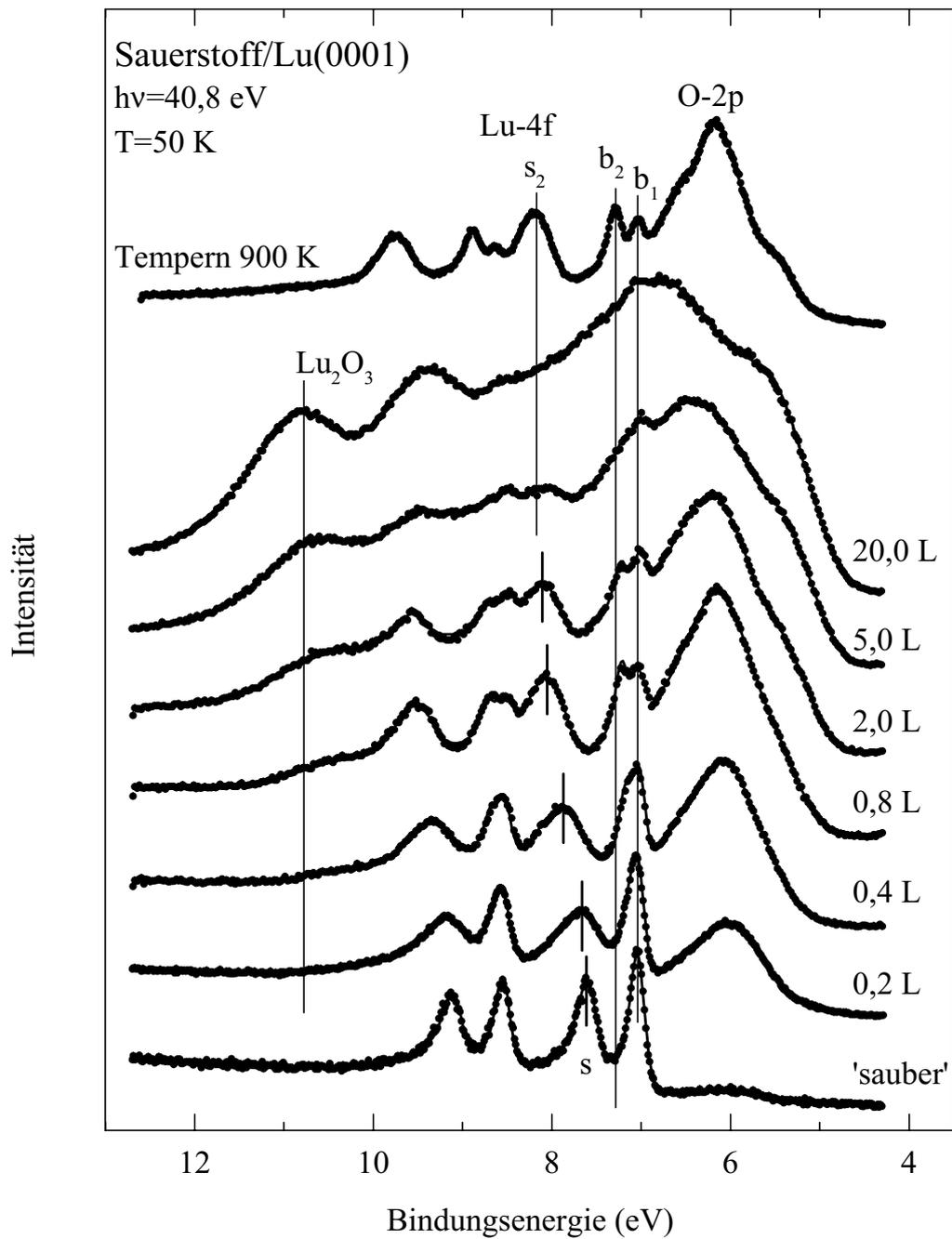


Abb. 3.19: Winkelintegrierte PE-Spektren im Bereich der 4f- und O-2p-Emission von Lu(0001) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosis bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden bei $h\nu = 40,8$ eV und einer Proben temperatur von 50 K aufgenommen. Das oberste Spektrum wurde nach einer O₂-Dosis von 20 L und kurzem Heizen der Probe auf ≈ 900 K aufgenommen.

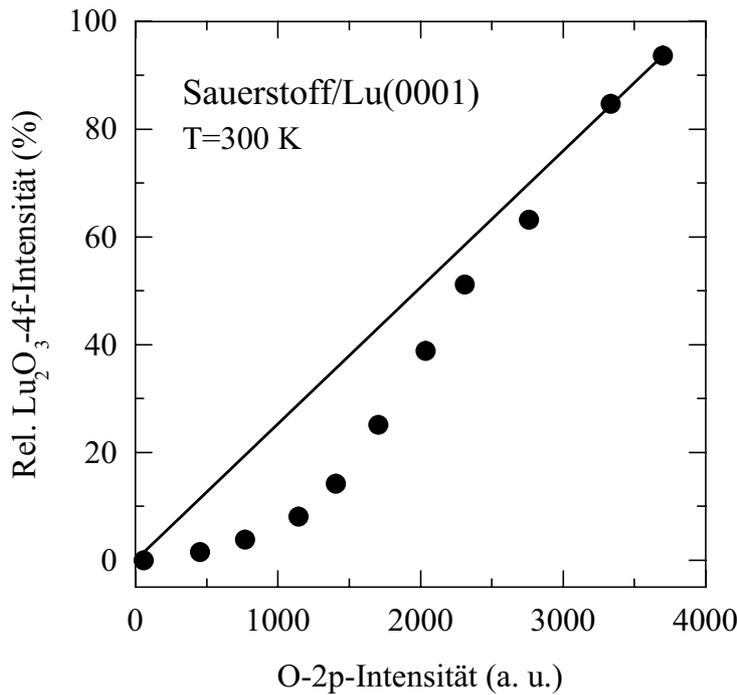


Abb. 3.20:
Intensität der Lu₂O₃-4f-Emission
(relativ zur Sättigungsintensität)
als Funktion der O-2p-Intensität.

Intensitätszunahme der Lu₂O₃-Komponente.

Insgesamt zeigt sich demnach, daß sich bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L im wesentlichen das monoxidartige Oberflächenoxid zu einem geringeren Anteil wird die Probe auch zum Sesquioxid Lu₂O₃ oxidiert, allerdings hauptsächlich im Volumen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß der Sauerstoff an Stufen oder Defekten der Oberfläche bevorzugt ins Volumen diffundieren kann. Daß die Oberfläche im wesentlichen nicht zum Sesquioxid oxidiert, zeigt sich auch darin, daß das (1 × 1)-LEED-Bild der sauberen Oberfläche erhalten bleibt. Das Oberflächenoxid ist somit ein geordnetes System. Oxidation zum Sesquioxid dagegen zerstört das LEED-Bild. Erst oberhalb von 1 L, wo die Oberflächenkomponente s ihre maximale Verschiebung erreicht hat, was als vollständige Oxidation der Oberfläche zum „LuO“-artigen Oxid interpretiert werden kann, setzt die Oxidation der gesamten Probe, Oberfläche und Volumen, zum Sesquioxid ein.

Die Art und Weise, wie das spektrale Gewicht der 4f-Oberflächenemission während der Oxidation zum Oberflächenoxid von der Komponente s₁ der sauberen Oberfläche zur Komponente s₂ (Lu) bzw. s₂ + s₃ (Yb) der oxidierten Oberfläche verlagert wird, ist bei den beiden Oberflächen Yb(111) und Lu(0001) sehr unterschiedlich. Im Falle von Yb(111) zeigt sich eine diskrete Verlagerung des spektralen Gewichts von s₁ nach s₂ + s₃. Dies läßt auf eine sehr lokale Wechselwirkung schließen, die im wesentlichen auf O- und Yb-Atome in direkter Nachbarschaft beschränkt ist. Zu jedem Dosierungsschritt läßt sich daher die Bedeckung der Oberfläche aus den 4f-Intensitäten bestimmen. Im Gegensatz dazu zeigt sich im Falle von Lu(0001) mit zunehmender Oxidation der Oberfläche eine kontinuierliche Veränderung der Form und Breite der 4f-Oberflächenemission und eine,

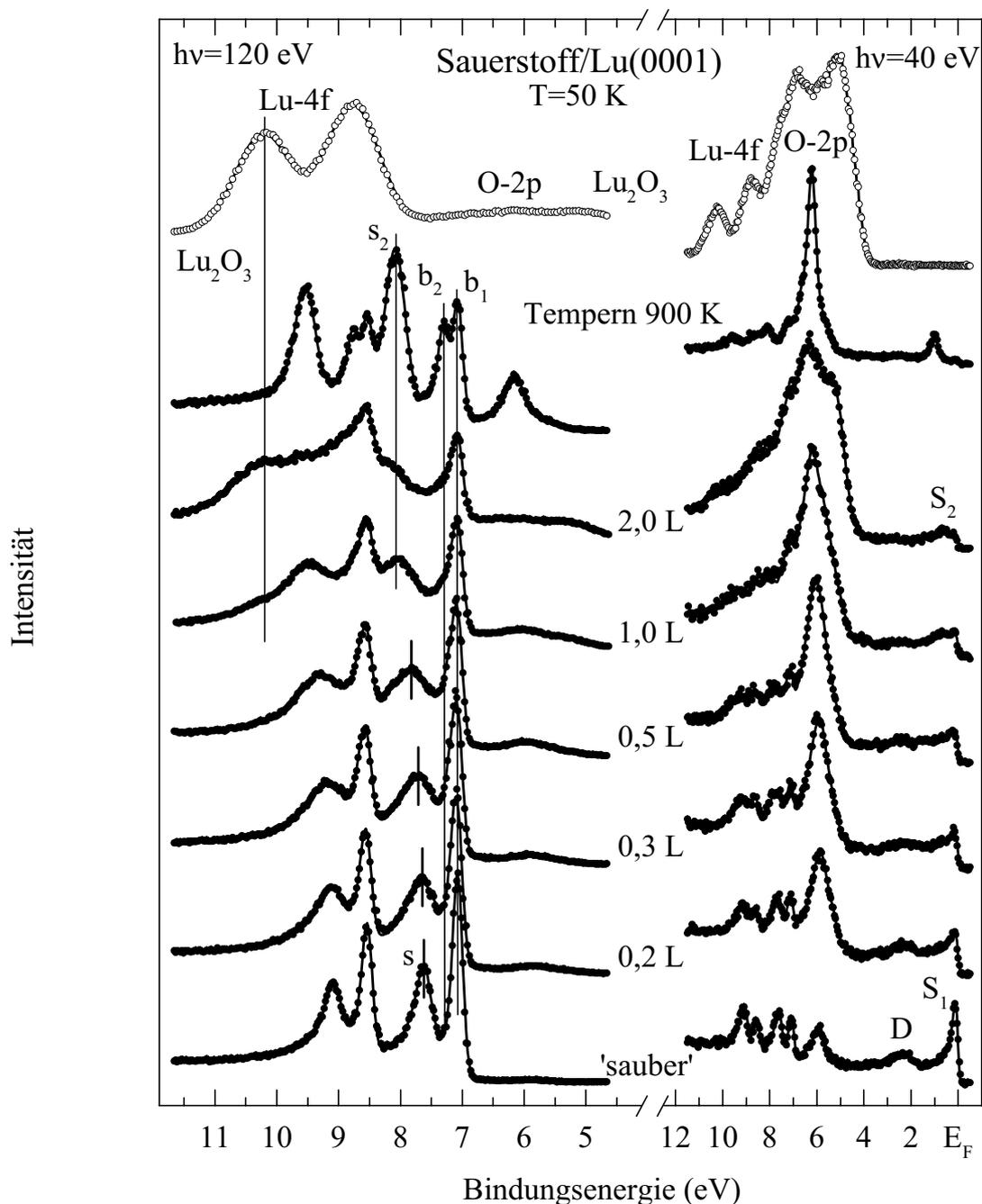


Abb. 3.21: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Lu(0001) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosis bei $T = 200$ K. Die Spektren wurden bei $h\nu = 40$ eV (rechts) bzw. $h\nu = 120$ eV (links) und einer Proben temperatur von 50 K aufgenommen. Zum Vergleich sind auch Spektren nach einer O₂-Dosis von 2 L und kurzem Heizen der Probe auf ≈ 900 K und die Spektren eines Lu₂O₃-Films dargestellt.

ebenfalls kontinuierliche Verschiebung des Schwerpunkts des spektralen Gewichts hin zu höheren Bindungsenergien. Die maximale Verschiebung stimmt mit der Bindungsenergie von s_2 überein, die einer vollständigen Oxidation der gesamten Oberfläche entspricht. Dieses Verhalten läßt sich nur mit einer nicht lokalen Lu-O-Wechselwirkung erklären, die nicht nur die 4f-Bindungsenergie von Lu-Atomen in direkter Nachbarschaft eines O-Atoms beeinflußt, sondern auch in einer größeren Umgebung.

In einem weitaus geringeren Ausmaß wurde auch im Fall von Yb(111) eine kontinuierliche Verschiebung der 4f-Oberflächenkomponente s_1 beobachtet. Als Erklärungsansatz wurde vorgeschlagen, daß diese Verschiebung auf eine sich kontinuierlich ändernde Valenzelektronenstruktur des Metalls zurückgeführt werden könnte, da eine solche Veränderung sämtliche Yb-Atome betreffen würde. Daß sich die Valenzelektronenstruktur mit zunehmender Oxidation der Oberfläche für den jeweils verbliebenen metallischen Anteil tatsächlich kontinuierlich verändert, konnte anhand eines Vergleichs der Intensitäten von 4f- und OZ-Emission gezeigt werden. Da letztere dreimal schneller abnimmt, spiegelt sie nicht die Zahl der Yb-Atome wider, an die ein O-Atom gebunden ist, sondern es zeigt sich auch eine kontinuierliche Abnahme der Besetzungszahl des Oberflächenzustands pro Metallatom. Dies spiegelt wiederum die sich kontinuierlich verändernde Valenzelektronenstruktur wider. Um festzustellen, ob sich ein entsprechender Zusammenhang auch im Fall von Lu(0001) herstellen läßt, wurden winkelaufgelöste Spektren während einer O_2 -Dosierungsreihe aufgenommen (siehe Abb. 3.21), die eine Analyse der Valenzelektronenstruktur während der Oxidation der Oberfläche zum „LuO“-artigen Oxid ermöglichen.

Die O_2 -Dosierung wurde in dieser Adsorptionsreihe bei einer Probertemperatur von 200 K durchgeführt, um die Diffusion ins Volumen weiter zu reduzieren. Ansonsten zeigte sich jedoch ein sehr ähnliches Verhalten wie bei 300 K. Spektren wurden sowohl bei $h\nu = 40$ eV (Abb. 3.21, rechts) als auch bei $h\nu = 120$ eV (Abb. 3.21, links) aufgenommen. Wie bei Raumtemperatur besteht die O-2p-Emission bis zu einer O_2 -Dosis von ≈ 1 L aus einer relativ scharfen Struktur, die nach weiterer Dosierung sehr breit wird. Auch bei dieser Temperatur erfolgt die Adsorption demnach dissoziativ und nach hohen O_2 -Dosen setzt Oxidation zum Sesquioxid ein. Die Schärfe der O-2p-Emission zeigt, daß das Adsorbat auch bei dieser niedrigeren Temperatur sich gut auf der Oberfläche ordnet. Die Intensitäten des Oberflächenzustands S_1 und der Valenzbandemission D werden mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche deutlich reduziert, während sich das Auftauchen des Oberflächenzustands S_2 zumindest andeutet. Er ist allerdings nie so ausgeprägt, wie im Spektrum, das aufgenommen wurde, nachdem die Probe im Anschluß an die Dosierungsreihe auf ≈ 900 K geheizt wurde. Dies läßt auf ein deutlich geordneteres System nach dem Tempern schließen, als durch einfache Adsorption bei 200 K. In den 120-eV-Spektren zeigt sich die kontinuierliche Verschiebung der 4f-Oberflächenemission mit einem Verlauf, der mit dem RT-Verlauf qualitativ sehr gut übereinstimmt. Die maximale Verschiebung entspricht wieder der Bindungsenergie von s_2 im getemperten System, so daß sich auch bei $T = 200$ K die Reaktion zum „LuO“-artigen Oxid zeigt. Im Gegensatz zur RT-Adsorption wird hier jedoch erst oberhalb von 1 L nennenswerte Lu_2O_3 -4f-Emission sichtbar (bei RT schon ab 0,4 L) – Diffusion ins Volumen ist deutlich reduziert. Die qualitativ sehr gute Übereinstimmung der Verläufe der Oberflächen-4f-Verschiebung bei Raumtemperatur und $T = 200$ K bestätigt, daß in beiden Fällen die Oberfläche zunächst im wesentlichen monoxidartig oxidiert, auch bei RT-Adsorption, obwohl dort von Anfang an auch Oxidation zum Sesquioxid zu beobachten ist, jedoch

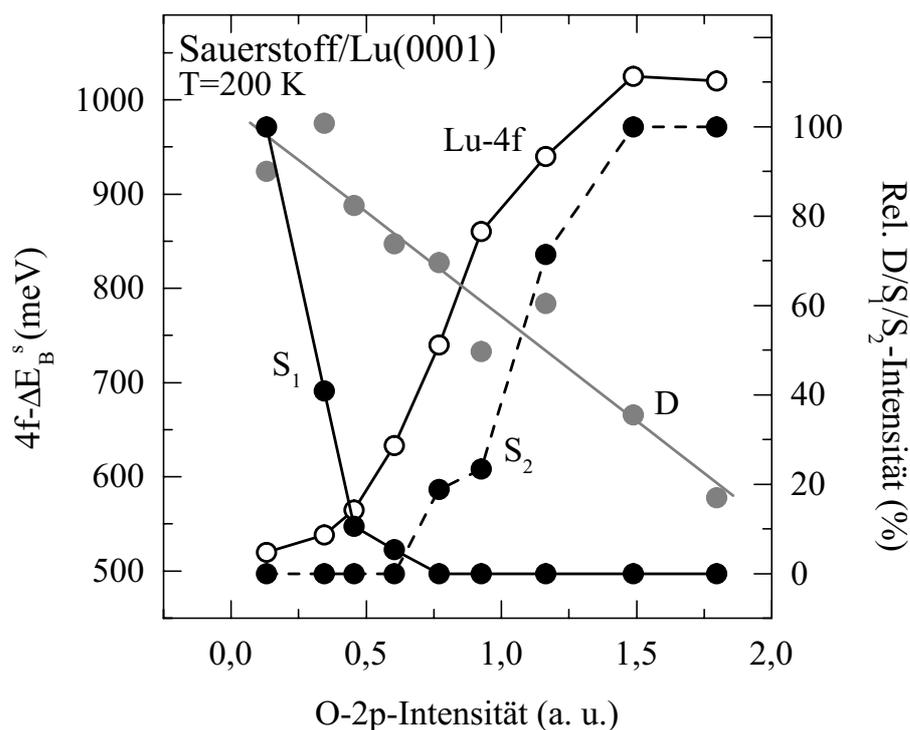


Abb. 3.22: Oberflächen-4f-Verschiebung (\circ) und Intensitäten der Valenzstrukturen D (\bullet), S₁ und S₂ (\bullet) als Funktion der O-2p-Intensität während der O₂-Adsorption auf Lu(0001) bei $T = 200$ K.

wahrscheinlich im wesentlichen im Volumen.

In Abb. 3.22 ist der 200-K-Verlauf der Oberflächen-4f-Verschiebung ($4f-\Delta E_B^s$) als Funktion der O-2p-Intensität, als Maß für die Bedeckung der Oberfläche, im Vergleich mit den entsprechenden Intensitätsverläufen der Valenzbandstrukturen D, S₁ und S₂ dargestellt. Die integrierten Valenzstrukturintensitäten sind relativ (in Prozent) zu ihren Maximalwerten dargestellt, die O-2p-Intensitäten in willkürlichen Einheiten. Sämtliche Intensitäten wurden auf Photonenfluß normiert den 40-eV-Spektren von Abb. 3.21 mittels Fitanalyse entnommen. Als Maß für ΔE_B^s dient die Energielage des Maximums der 4f-Oberflächenemission in den 120-eV-Spektren relativ zur Bindungsenergie der Volumenkomponente b_1 . Es gelang nämlich nicht, die 4f-Spektren in konsistenter Weise mit einer oder wenigen Doniach-Šunjić-Linien zu beschreiben. Eine solche Beschreibung wäre wahrscheinlich auch nicht sinnvoll, da die 4f-Oberflächenemission vermutlich durch eine sehr große Vielfalt von Bindungsenergien gegeben ist, die jeweils Lu-Atome mit verschiedenen O-Umgebungen (Zahl der O-Atome auf nächsten, übernächsten usw. Nachbarplätzen) repräsentieren.

Wie in Abb. 3.22 zu sehen ist, nimmt ΔE_B^s (offene Kreise) zunächst relativ langsam zu, in einem mittleren Bereich folgt eine relativ schnelle Zunahme und anschließend die

Sättigung zum Maximalwert, der der Bindungsenergie von s_2 entspricht. Da ΔE_B^s nicht proportional zur O-2p-Intensität größer wird, kann es nicht als Maß für die Bedeckung der Oberfläche dienen. Es kann aber dennoch davon ausgegangen werden, daß der Maximalwert der Oberflächenrumpfniveaushiftung bei einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche erreicht wird, oder zumindest, daß bis zum Erreichen dieses Wertes die Bedeckung der Oberfläche noch zunimmt. Unter dieser Voraussetzung zeigt Abb. 3.22, daß der Oberflächenzustand (S_1) unterdrückt ist, deutlich bevor die Oberfläche vollständig bedeckt ist. Genauso wie im Falle von Yb(111) (siehe Abb. 3.13) kann auch hier die OZ-Intensität nicht als Maß für die Oberflächenbedeckung verwendet werden. Auch hier zeigt sich eine deutliche Abnahme der Besetzung des Oberflächenzustands pro Lu-Atom und somit eine kontinuierliche Veränderung der Valenzelektronenstruktur der gesamten Oberfläche, so daß sich die O₂-Adsorption nicht nur lokal auf die 4f-Bindungsenergie der Lu-Atome auswirkt, sondern in einem weiteren Umkreis. Desweiteren zeigt sich, daß der Oberflächenzustand keinen direkten Einfluß auf die Oberflächenrumpfniveaushiftung hat, da sich diese im wesentlichen erst ändert, nachdem der Oberflächenzustand schon vollständig unterdrückt ist.

Die gleichen Schlußfolgerungen läßt auch der Intensitätsverlauf des O-induzierten Zustands S_2 zu. In dem Bereich der O₂-Adsorption, wo der Oberflächenzustand nahezu vollständig unterdrückt wird, taucht S_2 noch nicht auf. Erst oberhalb dieses Bereichs bildet die Valenzelektronenstruktur der Oberfläche diesen Zustand mit zunehmender Intensität im Spektrum aus. Genauso wie eine geringe Menge adsorbierten Sauerstoffs ausreicht, die Existenz des Oberflächenzustands S_1 zu verhindern, bedarf es möglicherweise einer bestimmten Mindestgröße von O-Inseln auf der Oberfläche, um die Valenzelektronenstruktur, die den Zustand S_2 beinhaltet auszubilden. Anders als S_1 und S_2 verhält sich die Struktur D, deren Intensität über den gesamten Bereich proportional zur O-2p-Intensität abnimmt. Die Existenz dieses Teils der Valenzelektronenstruktur wird möglicherweise durch das angrenzende Volumenmetall stabilisiert, da er sich, auch an der Oberfläche, aus der Volumenbandstruktur ableitet, und es zeigt sich nur eine sukzessive Entvölkerung proportional zum oxidierten Oberflächenanteil.

Bei RT-Adsorption zeigen sich qualitativ sehr ähnliche Verläufe der Intensitäten der Valenzstrukturen D, S_1 und S_2 . Abb. 3.23 zeigt entsprechende winkelaufgelöste PE-Spektren, die bei $h\nu = 40$ eV aufgenommen wurden, mit besserer Auflösung und Statistik, als die 40-eV-Spektren in Abb. 3.21. Man sieht deutlich, daß die Intensität des Oberflächenzustands S_1 im wesentlichen im ersten Teil der O₂-Dosierungsreihe reduziert wird und daß die Intensität des O-induzierten Zustands S_2 im wesentlichen im anschließenden Bereich zunimmt. Mit relativ langsamer Zunahme der Intensität ist S_2 jedoch auch schon von Anfang an zu sehen, ebenso S_1 bei hohen Bedeckungen mit relativ langsamer Intensitätsabnahme. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei Raumtemperatur auf Grund einer höheren Beweglichkeit des Adsorbats wenige relativ große O-Inseln bilden, so daß beide Valenzelektronenstrukturen, die des reinen Metalls und die des Oberflächenoxids, koexistieren.

Insgesamt zeigt sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 200 K, daß, wie im Falle von Yb(111), die delokale Wechselwirkung mit den O-Atomen, die zu einer kontinuierlichen Verschiebung der 4f-Bindungsenergie aller Atome führt, möglicherweise durch die delokalisierten Valenzelektronen vermittelt wird.

Wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, ist die Austrittsarbeit des durch

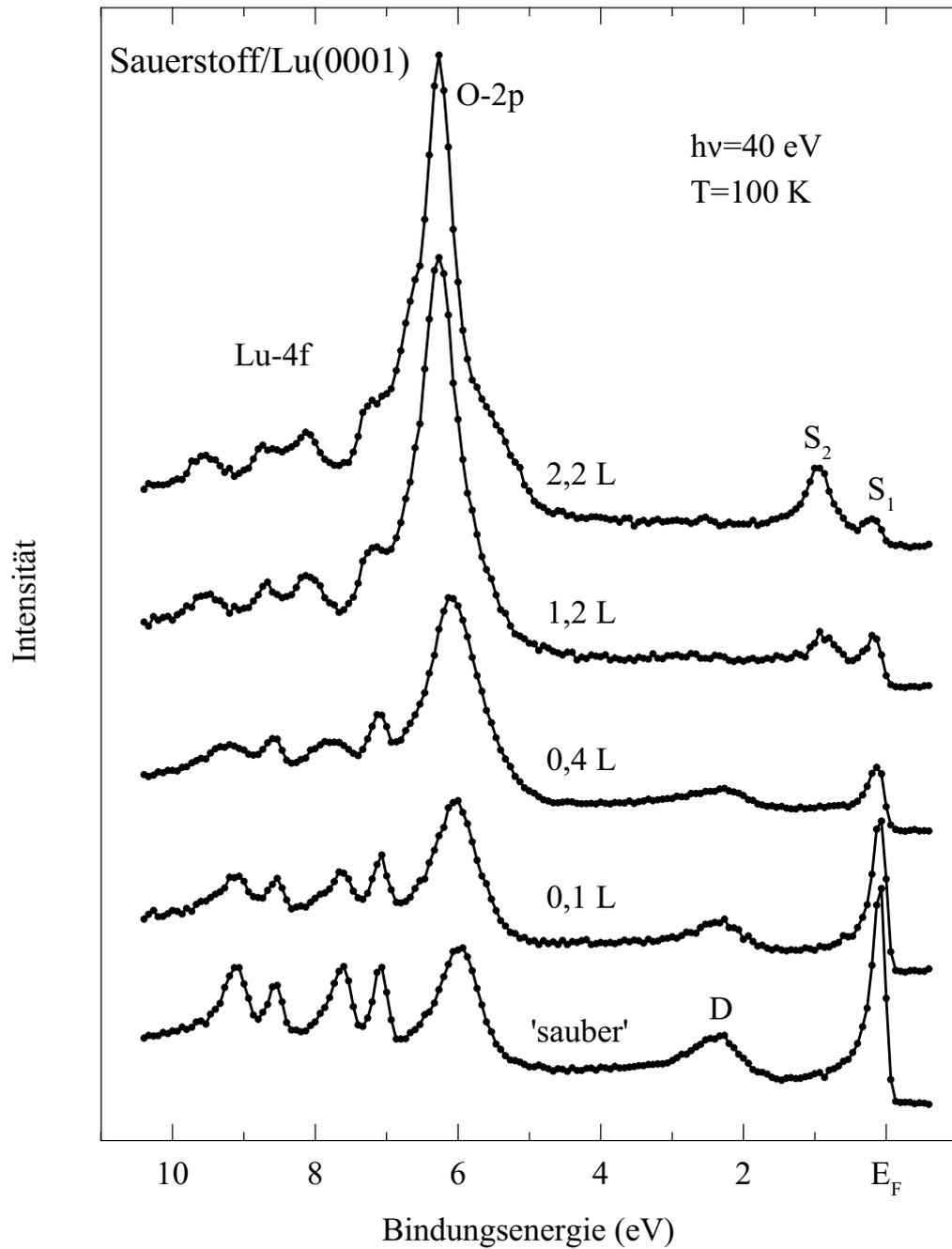


Abb. 3.23: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Lu(0001) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosis bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden bei $h\nu = 40$ eV und einer Proben temperatur von 100 K aufgenommen.

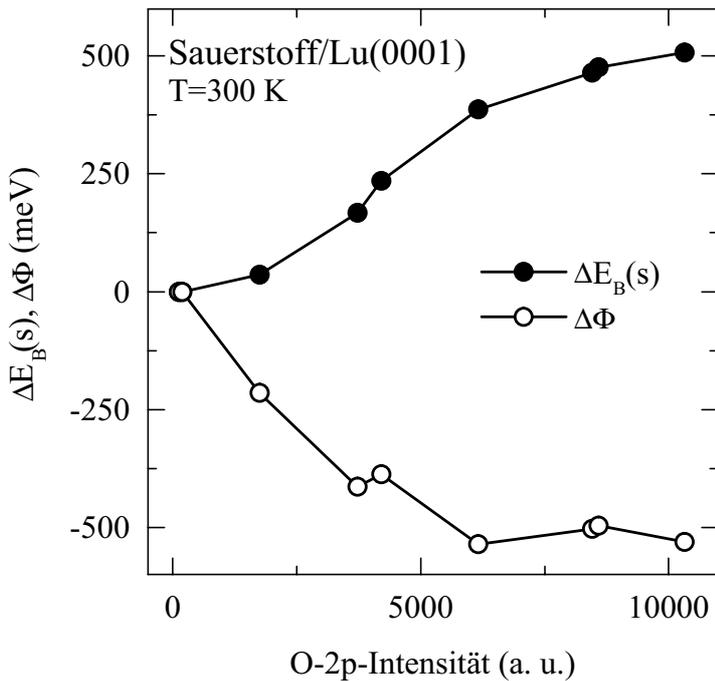


Abb. 3.24:
Austrittsarbeitänderung (○) und Verschiebung der 4f-Oberflächenkomponente s (●) als Funktion der O-2p-Intensität bei RT-Adsorption von Sauerstoff auf Lu(0001).

Tempern bei ≈ 900 K präparierten monoxidartigen Oberflächenoxids deutlich kleiner, als die der sauberen Lu(0001) Oberfläche. Diese Verringerung der Austrittsarbeit ($\Delta\Phi < 0$) läßt sich einfach mit der Annahme erklären, daß sich die Adsorptionsplätze der O-Atome unterhalb der Ebene der Lu-Oberflächenatome befinden. Interessanterweise ist der Betrag von $\Delta\Phi$ im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch mit der chemischen Verschiebung der 4f-Oberflächenemission, $\Delta E_B(s)$. Diese Übereinstimmung zeigt sich auch bei der schrittweisen O_2 -Adsorption auf Lu(0001) bei Raumtemperatur (siehe Abb. 3.24). Sowohl für die Verschiebung des Maximums der 4f-Oberflächenemission (volle Kreise), als auch für die Änderung der Austrittsarbeit (offene Kreise) zeigt sich ein maximaler Betrag von ≈ 520 meV. Die Verläufe der beiden Größen $\Delta E_B(s)$ und $\Delta\Phi$ als Funktion der O-2p-Intensität zeigen im Detail jedoch Unterschiede. Wie anhand von Abb. 3.22 schon beschrieben, nimmt die Bindungsenergie der 4f-Oberflächenemission am Anfang relativ langsam zu, in einem mittleren Bereich stärker, um dann zu sättigen. Im Gegensatz dazu verringert sich die Austrittsarbeit von Anfang an relativ schnell, und erreicht ihre maximale Änderung früher, als die 4f-Bindungsenergie.

3.5 Sauerstoff/Gd(0001)

Die Gd(0001)-Oberfläche war in der jüngeren Vergangenheit häufig Gegenstand von PE-Untersuchungen zur Adsorption einfacher Gase [19–22]. Dieses erhöhte Interesse liegt an den interessanten magnetischen Eigenschaften von Gadolinium, das unterhalb seiner Curie-Temperatur von $T_C = 293$ K (die höchste magnetische Ordnungstemperatur unter

den Lanthanidmetallen) ferromagnetisch ordnet. Mit seiner halbgefüllten 4f-Schale hat Gadolinium sehr hohe, stark lokalisierte magnetische Momente, die indirekt durch eine Polarisation der Valenzelektronen koppeln (indirekte Austauschwechselwirkung bzw. RKKY-Wechselwirkung [63, 141–143]). Als Folge der magnetischen Wechselwirkung ergibt sich eine Energieaufspaltung zwischen Valenzbandzuständen mit entgegengesetztem Spin (Austauschtaufspaltung), die sich experimentell mittels Photoemission beobachten läßt [108, 110, 111]. Theoretische Untersuchungen des Valenzbandes von Gadolinium [144, 145] ergaben, daß die Austauschtaufspaltung relativ delocalisierter Zustände mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird, um schließlich bei $T = T_C$ zu verschwinden (Stoner-artiges Verhalten). Im Gegensatz dazu bleibt bei stark lokalisierten Zuständen auch oberhalb T_C eine endliche Aufspaltung bestehen (lokaler Austausch mit den 4f-Elektronen), lediglich die Spinpolarisation verschwindet. Für die in Abb. 3.1 mit D bezeichnete Valenzbandstruktur wurde bei Variation der Temperatur ein Stoner-artiges Verhalten beobachtet [108].

In den oben genannten Adsorptionsexperimenten auf Gd(0001) erfolgte eine systematische Modifizierung der elektronischen Struktur der Oberfläche durch Adsorption von Sauerstoff [20], Stickstoff [21] und Wasserstoff [22]. In allen drei Fällen zeigte sich deutlich eine Unterdrückung des Oberflächenzustands, aber nur wenig Information zum Einfluß der Adsorbate auf den Oberflächenmagnetismus. Bei RT-Adsorption von Sauerstoff wurde anhand der O-2p-Emission ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie bei 50-K-Adsorption auf Yb(111) und RT-Adsorption auf Lu(0001) beobachtet, mit dissoziativer Chemisorption am Anfang und anschließender Oxidation zum Sesquioxid. Eine detaillierte Analyse der 4f-Emission konnte wegen zu schlechter Auflösung jedoch nicht durchgeführt werden. In einer neueren Untersuchung mittels spinaufgelöster Photoemission der 4f-Niveaus wurde eine Unterdrückung des Oberflächenmagnetismus nach Adsorption geringer Mengen Sauerstoff beobachtet, was mit einer Verringerung der magnetischen Kopplung durch einen Verlust von delocalisierten Leitungselektronen auf Grund einer Oxidation der Oberfläche erklärt wurde [19]. Dabei wurde eine Verschiebung sowohl der Oberflächen-, als auch der Volumen-4f-Komponente zu höheren Bindungsenergien beobachtet, resultierend in einer Verringerung der Oberflächenrumpfniveaushiftung. Allerdings ergab sich bei diesen Messungen eine Energieauflösung, die eine Berücksichtigung der Multiplettaufspaltung bei der Fitanalyse der 4f-Emission nicht sinnvoll erscheinen ließ.

In der vorliegenden Arbeit konnte die schon in [20] beobachtete geordnete, chemisorbierte Phase mittels winkelaufgelöster Valenzband-PE und hochaufgelöster, resonanter Photoemission der 4f-Niveaus eindeutig als äquivalent zum Oberflächenoxid, das auf Lu(0001) beobachtet wurde, identifiziert werden. Erstmals wurde dabei auch für O/Gd(0001) der charakteristische Valenzzustand beobachtet, der der Emission S_2 des Systems O/Lu(0001) entspricht. Dieser Zustand zeigt eindeutig eine magnetische Aufspaltung – eine Unterdrückung des Oberflächenmagnetismus wurde nicht beobachtet.

Durch Adsorption von Sauerstoff auf eine frisch präparierte Gd(0001)-Oberfläche bei Raumtemperatur zeigt das System eine Entwicklung, die der im Fall von Lu(0001) sehr ähnlich ist, mit den gleichen charakteristischen Strukturen in der Photoemission. Dies zeigt Abb. 3.25 anhand winkelaufgelöster Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission, aufgenommen in normaler Emission bei $h\nu = 40$ eV. Das Spektrum des frisch präparierten Films zeigt die schon in Abschnitt 3.1 erläuterten Emissionen (sie-

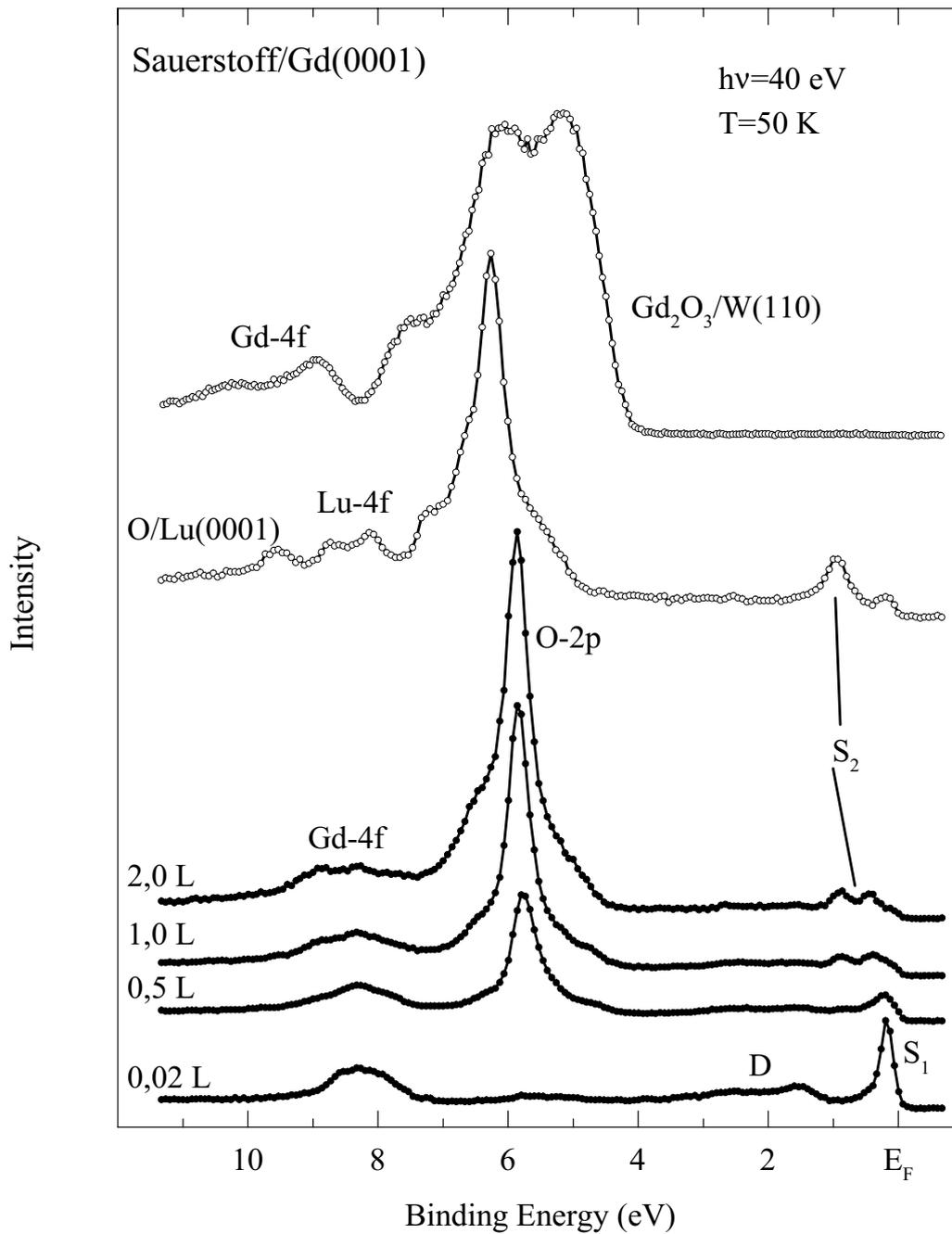


Abb. 3.25: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Gd(0001) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung bei $T = 300$ K. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 40$ eV und einer Proben temperatur von $T = 50$ K aufgenommen. Zum Vergleich wurden die Spektren einer geordneten Monolage O/Lu(0001) und eines Gd₂O₃-Films dargestellt (○).

he Abb. 3.1) vom Oberflächenzustand (S_1) bei E_F und der 4f-Niveaus bei ≈ 8 eV. Die Emission aus den Δ_2 -Bändern (D) bei ≈ 2 eV zeigt bei einer Proben temperatur von $T = 50$ K eine deutliche magnetische Aufspaltung. Eine schwache Emission bei ≈ 6 eV läßt auf eine geringfügige O-Kontamination von weniger als 2 % einer Monolage schließen, was allerdings, genauso wie bei Lutetium, nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf die elektronische Struktur hat. Mit von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung zeigt sich wieder die charakteristische, sehr scharfe O-2p-Emission, die sich deutlich von der breiten Struktur im Spektrum des Gd₂O₃-Films unterscheidet und vielmehr auf die Bildung eines Systems äquivalent zum Oberflächenoxid auf Lu(0001) hindeutet. Ebenso zeigt sich, wie im Fall von Lu(0001), eine Unterdrückung der Emissionen D und S_1 . An ihre Stelle tritt eine aus zwei Strukturen bestehende Emission S_2 bei $\approx 0,8$ eV. Die entsprechende Emission des Lu/O-Systems besteht im Gegensatz dazu nur aus einer einzelnen Struktur. Wieder zeigt sich ein deutlicher Unterschied zum Spektrum des Gd₂O₃-Films, das in der Nähe der Fermi-Kante keinerlei Emission aufweist.

Die beobachtete Form der O-2p-Emission ist in Übereinstimmung mit den Resultaten in [20]. Dort wurde geschlußfolgert, daß sich am Anfang der O-Adsorption eine dissoziativ chemisorbierte Lage in der Oberfläche ausbildet und erst bei weiterer O-Adsorption Oxidation einsetzt. Ebenfalls übereinstimmend wurde sowohl in der vorliegenden Arbeit, als auch in [20] im Bereich der Chemisorption ein (1×1) -LEED-Bild beobachtet. Chemisorption von Sauerstoff auf Gd(0001) führt also, genauso wie bei Lu(0001), zu einem geordneten Adsorbatsystem. Zusätzlich wurde in [20] im Bereich der Chemisorption eine deutliche Abnahme der Austrittsarbeit beobachtet und geschlossen, daß die fcc-Plätze vermutlich die Adsorptionsplätze sind. Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten zur O-Adsorption auf Lu(0001) in der vorliegenden Arbeit. Es zeigt sich also eine weitgehende Übereinstimmung des in dieser Arbeit und in [20] beobachteten O/Gd(0001)-Systems und wiederum eine qualitative Übereinstimmung mit dem O/Lu(0001)-System. Einzig die charakteristische Doppelstruktur S_2 konnte in [20] nicht beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, daß die Emissionen nahe E_F schlechter aufgelöst wurden.

Die in Abb. 3.26 dargestellten Spektren zeigen detaillierter die Änderung der elektronischen Struktur in der Nähe von E_F während derselben O₂-Dosierungsreihe, in der auch die Spektren in Abb. 3.25 aufgenommen wurden. Man kann deutlich sehen, daß die niederenergetische Komponente der neuen Doppelstruktur S_2 weiter von der Fermi-Kante abgesetzt ist ($E_B \approx 0,4$ eV) als der Oberflächenzustand S_1 der sauberen Oberfläche. Es handelt sich bei der Doppelstruktur tatsächlich um zwei neue Komponenten, und nicht um einen Rest des alten Oberflächenzustands und eine einzelne neue Komponente. Ähnlich wie im Fall von Lu(0001) verschwindet der Oberflächenzustand nahezu vollständig, während von der Emission aus den Δ_2 -Bändern noch ein Rest übrigbleibt, wahrscheinlich der Volumenanteil.

Zur Untersuchung der k_{\perp} -Dispersion der O-induzierten Valenzbandstruktur einer Gd(0001)-Oberfläche nach einer O₂-Dosis von 1 L wurden winkelaufgelöste Spektren in Normalemission bei verschiedenen Photonenenergien von 32–55 eV aufgenommen, dargestellt in Abb. 3.27. Auch in diesem Fall zeigen die O-2p-Emission und die Doppelstruktur S_2 keine Dispersion entlang Γ -A, so daß sich, wie bei O/Lu(0001), auf ein zweidimensionales Oberflächensystem schließen läßt.

Die Abhängigkeit des PE-Wirkungsquerschnitts von der Photonenenergie kann Aufschluß über den Charakter der Emission S_2 geben. Im kleinen Teilbild von Abb. 3.27

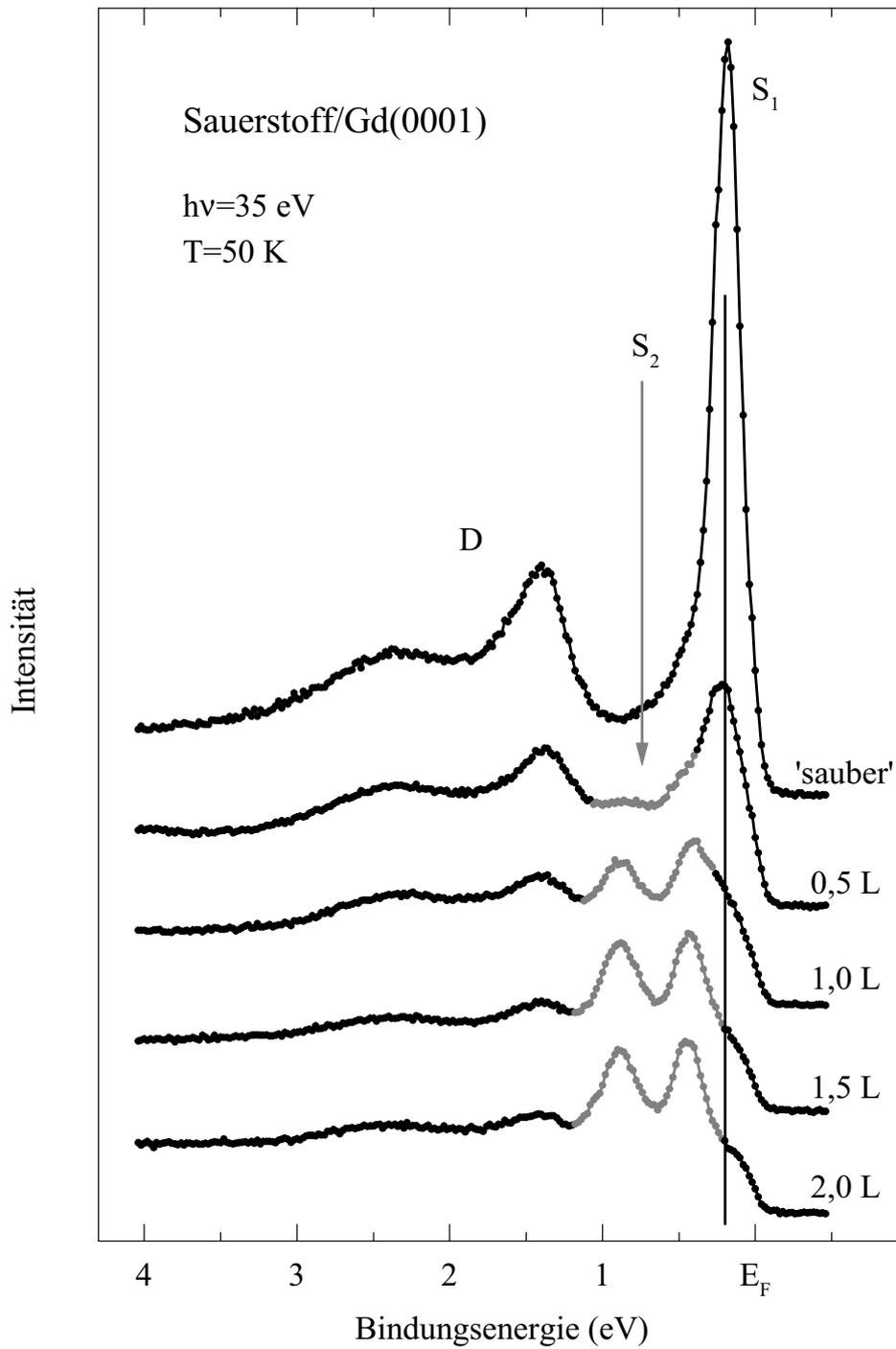


Abb. 3.26: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der Valenzbandemission von Gd(0001) nach von oben nach unten zunehmender O₂-Dosierung bei $T = 300$ K. Die Spektren wurden bei einer Photonenenergie von 35 eV und einer Proben temperatur von 50 K aufgenommen.

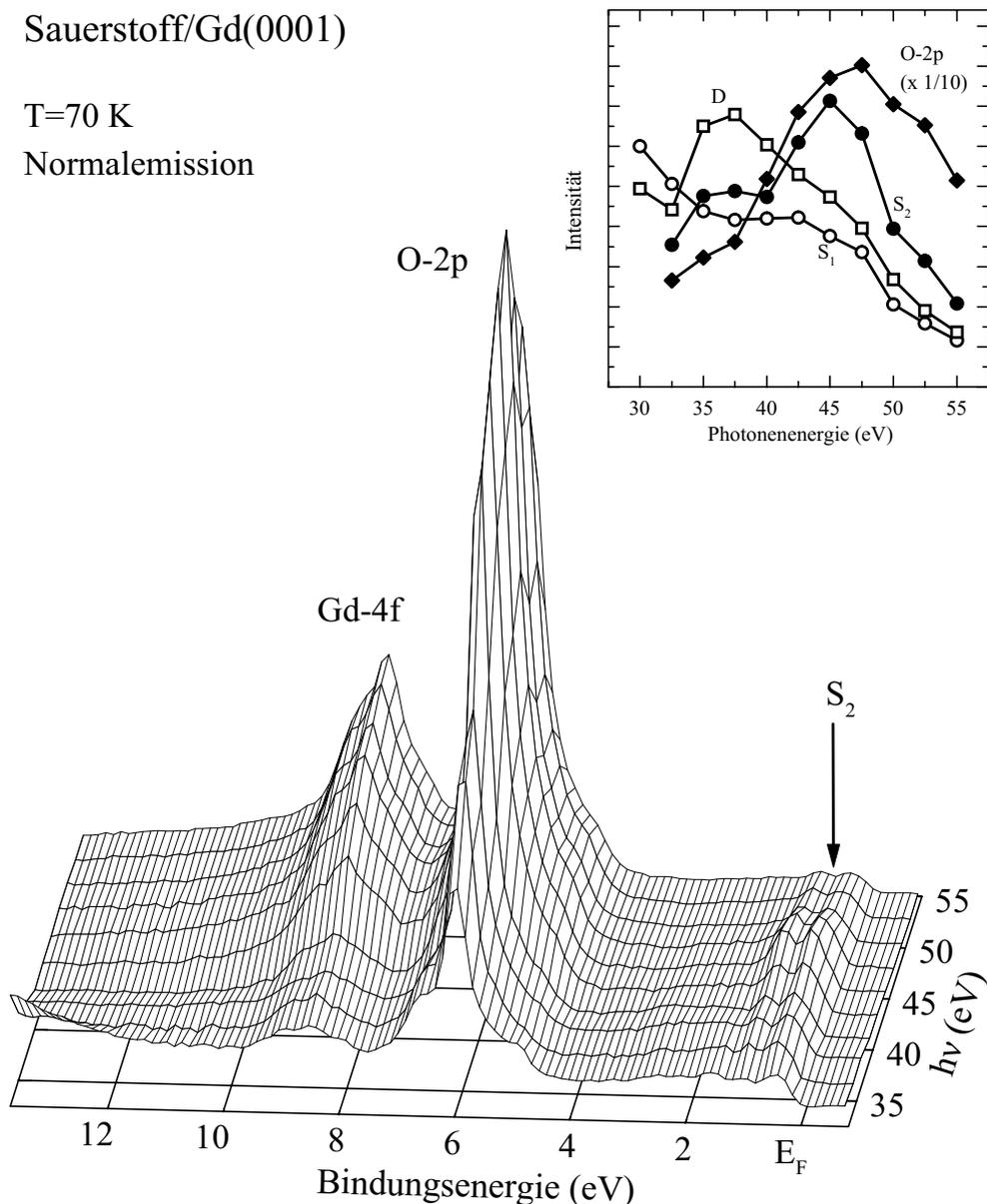


Abb. 3.27: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Gd(0001) nach einer O_2 -Dosis von 1 L bei Raumtemperatur, aufgenommen in normaler Emission bei verschiedenen Photonenergien und $T = 100$ K. Die Variation der Photonenergie entspricht einer Variation von $\vec{k} = k_\perp$ entlang Γ -A. Keine der beobachteten PE-Strukturen zeigt eine Dispersion. Im kleinen Teilbild sind die integrierten Intensitäten verschiedener Valenzbandemissionen als Funktion der Photonenergie dargestellt. Die Intensitäten der O-2p-Emission und des O-induzierten Zustands S_2 sind den dargestellten Spektren entnommen, die S_1 - und D-Intensitäten entsprechenden Spektren einer sauberen Oberfläche.

sind die integrierten Intensitäten von S_2 , der O-2p-Emission und den beiden Emissionen der sauberen Oberfläche S_1 und D, normiert auf den jeweiligen Photonenfluß, als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Verläufe von S_2 und der O-2p-Emission, die beide ein breites Maximum bei ungefähr 45 eV durchlaufen. Ein ähnlicher Verlauf ist auch für S_1 zu sehen, allerdings mit einem weniger stark ausgeprägten Maximum auf einem stark abfallenden, linearen Untergrund. Der Verlauf von D zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei ≈ 35 eV mit einer Schulter bei ≈ 45 eV, also dort wo S_2 und die O-2p-Emission ihr Maximum zeigen. Ebenso sind in den Verläufen der beiden letztgenannten Emissionen Schultern bei ≈ 35 eV zu sehen. S_2 scheint ebenso wie die Emissionen D und S_1 der sauberen Oberfläche stark d-artig zu sein. Das Maximum im Verlauf der O-2p-Emission ist unerwartet, da der atomare O-2p-Wirkungsquerschnitt im untersuchten Bereich monoton abfällt [38]. Er läßt vermutlich auf eine Mischung von O-2p- und Gd-5d-Zuständen an der Oberfläche schließen. In ähnlicher Weise zeigt sich bei CdO eine Übereinstimmung der entsprechenden Verläufe von Cd-4d- und O-2p-Zuständen, die auf eine Mischung dieser Zustände zurückgeführt werden konnte [140].

In Abb. 3.28 ist die k_{\parallel} -Dispersion der O-induzierten Zustände entlang Γ -K anhand winkelaufgelöster Spektren dargestellt. S_2 zeigt eine leichte Dispersion zur Fermi-Kante hin. Ungefähr auf halber Strecke in Richtung K wird die niederenergetische Komponente von S_2 über E_F hinaus geschoben, und im weiteren Verlauf zeigt sich eine Vermischung der Emissionen S_2 und D. Auch hier zeigt S_2 , ähnlich wie im Fall von O/Lu(0001), deutlich einen stärker lokalisierten Charakter, als das Volumenband. Insgesamt ist das Verhalten von S_2 dem des Oberflächenzustands der sauberen Oberfläche, S_1 , sehr ähnlich, mit dem Unterschied, daß ersterer zu höheren und letzterer zu niedrigeren Bindungsenergien hin dispergiert. Dieser Unterschied rührt von den unterschiedlichen Energielagen der beiden Zustände innerhalb der Bandlücke in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes her. S_1 liegt näher zum oberen Rand, S_2 zum unteren Rand der Bandlücke, und beide folgen jeweils der Dispersion der oberen bzw. unteren Bandkante. Somit läßt sich S_2 , analog zu S_1 , als Oberflächenzustand des Oberflächenoxids auf Gd(0001) interpretieren.

Um Änderungen der 4f-Struktur, hervorgerufen durch die Adsorption von Sauerstoff, im Detail sehen zu können, ist es im Falle des ${}^7\text{F}$ -Endzustandsmultipletts von Gadolinium besonders wichtig, mit hoher Auflösung zu messen und die benachbarte O-2p-Emission relativ zur 4f-Emission so weit wie möglich zu unterdrücken. Zu diesem Zweck wurde die O_2 -Adsorption auf Gd(0001) mittels resonanter 4f-Photoemission untersucht, dargestellt in Abb. 3.29. Die dort dargestellten Spektren wurden mit einer Photonenenergie von $h\nu = 148,5$ eV aufgenommen, bei der das Maximum der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz liegt. Bei dieser Resonanz ist der Wirkungsquerschnitt der Gd-4f-Photoemission stark erhöht, so daß die O-2p-Emission nahezu vernachlässigt werden kann. Die Intensität der 4f-Emission ist bei einer Gesamtauflösung von ≈ 70 meV (FWHM) hoch genug, um Spektren mit guter Statistik in kurzer Zeit aufnehmen zu können, so daß Restgaskontamination der Oberfläche während der Messung vernachlässigt werden kann. In den Spektren sind genügend Details aufgelöst, so daß eine sinnvolle Beschreibung mit vier Multipletts, analog zum System O/Lu(0001), je eins für Emission aus dem Volumen (b_1), von der zweiten Lage (b_2), von der sauberen Oberfläche (s_1) und von der oxidierten Oberfläche (s_2), möglich ist.

Das Spektrum der sauberen Oberfläche (Abb. 3.29, unten) besteht, wie schon in

Sauerstoff/Gd(0001)

T=70 K

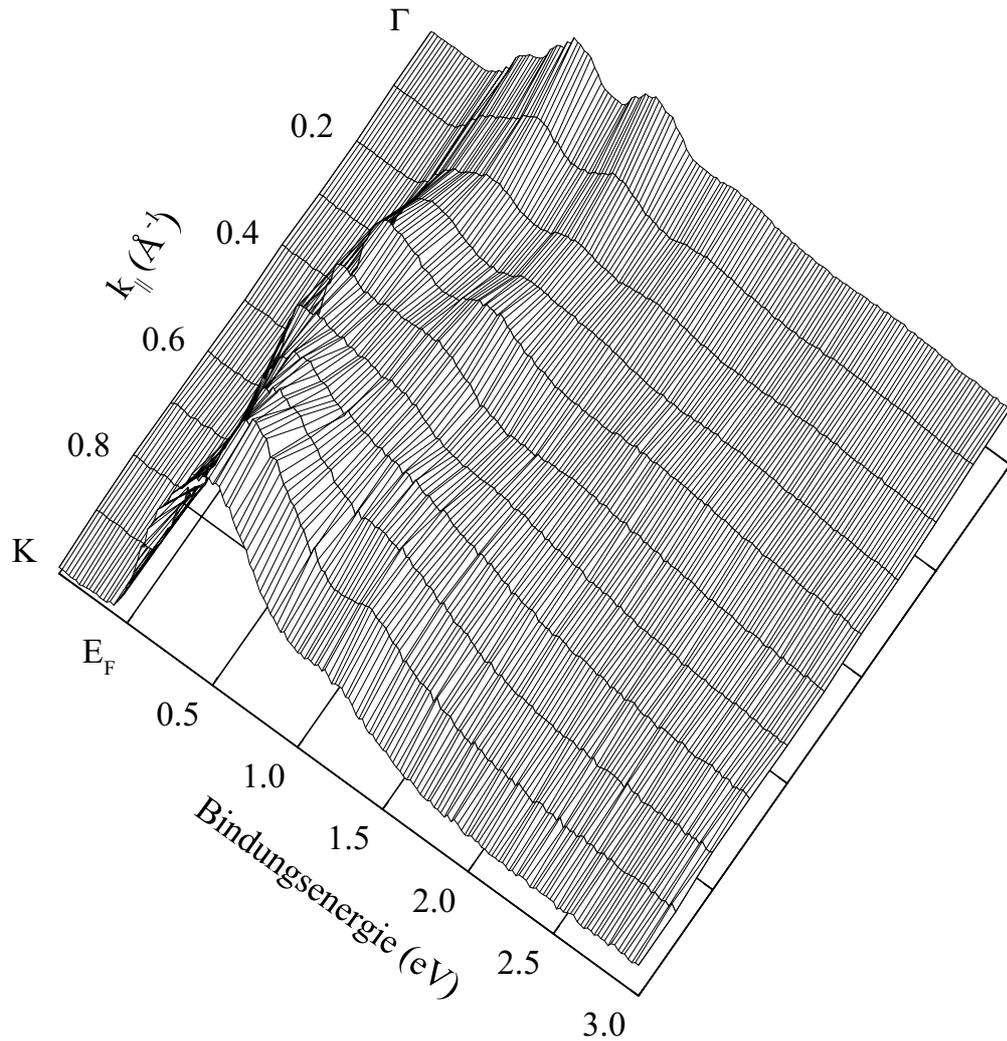


Abb. 3.28: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der Valenzbandemission einer Monolage Sauerstoff auf Gd(0001), aufgenommen bei $T = 50$ K. Die Variation des Winkels θ entlang der Spektrenserie entspricht einer Variation der k_{\parallel} -Komponente entlang Γ -K.

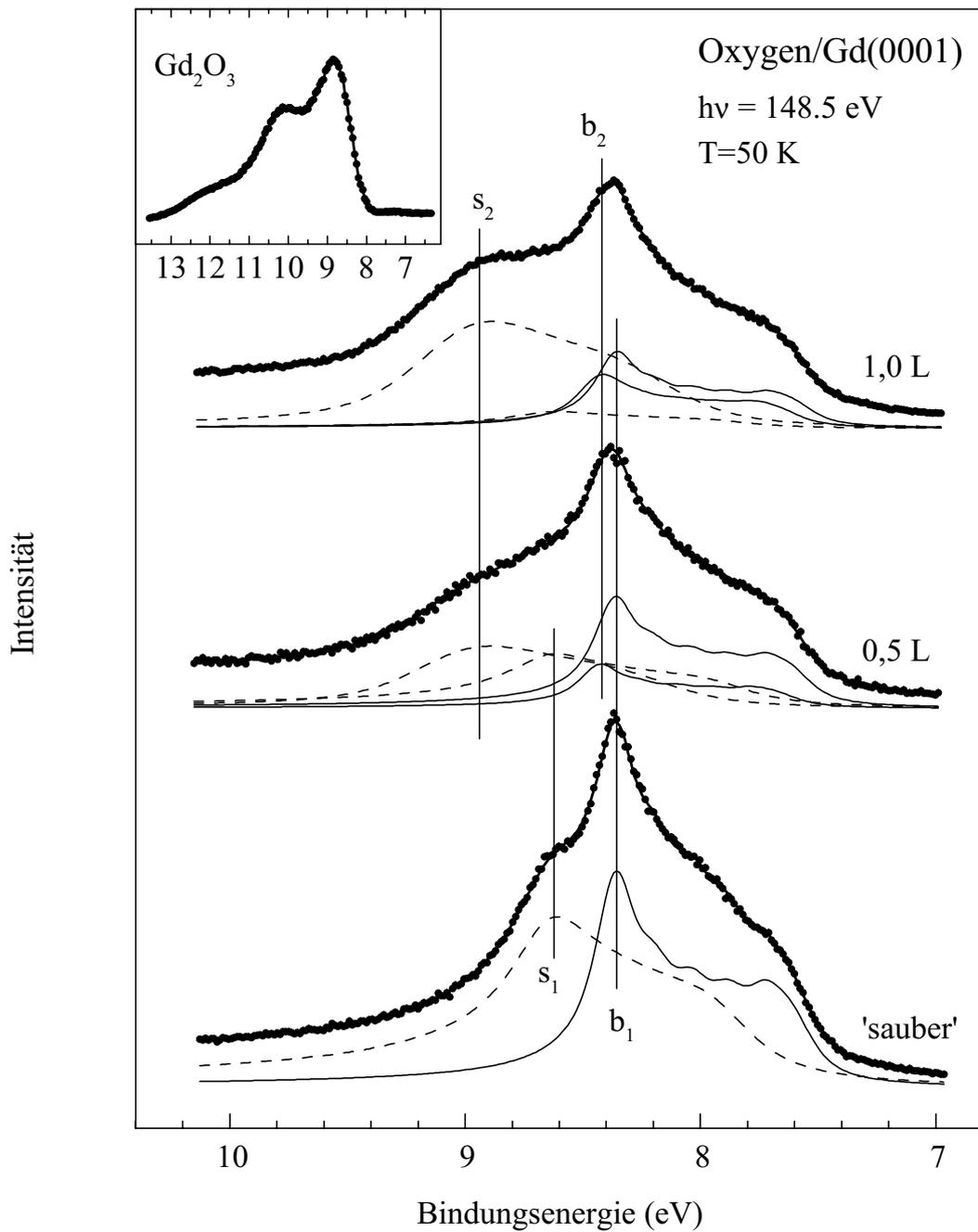


Abb. 3.29: Winkelintegrierte PE-Spektren im Bereich des $4f^6$ -Endzustandsmultipletts von Gd(0001) nach von unten nach oben zunehmender O_2 -Dosierung bei Raumtemperatur. Die Spektren wurden in Resonanz bei $h\nu = 120$ eV und $T = 50$ K aufgenommen. Die durchgezogenen Linien durch die Datenpunkte stellen die Ergebnisse von Fit-Analysen dar, unter Verwendung der ebenfalls dargestellten Subspektren. Im kleinen Teilbild ist das Spektrum eines Gd_2O_3 -Films dargestellt.

Abschnitt 3.1.1 beschrieben, aus den zwei ⁷F-Multipletts für die Emission aus dem Volumen (b_1) und von der Oberfläche (s_1). Die entsprechenden Subspektren wurden an die Meßpunkte unter der Annahme angepaßt, daß beide dieselbe Multiplettaufspaltung und dieselben relativen Intensitäten der sieben Multiplettlinien aufweisen. Unterschiedliche Breiten und Asymmetrien wurden dagegen zugelassen, wobei diese Parameter innerhalb eines Multipletts für jede der sieben Doniach-Sunjić-Linien identisch waren. Aus dieser Analyse ergab sich eine Oberflächenrumpfniveaushiftung von (270 ± 30) meV, in Übereinstimmung mit dem in [6] angegebenen Wert. Nach einer O₂-Dosis von 0,5 L ist die Intensität von s_1 stark reduziert, nach 1,0 L nahezu vollständig unterdrückt. An ihre Stelle tritt mit entsprechend zunehmender Intensität eine neue Komponente s_2 mit einer deutlich größeren Oberflächenrumpfniveaushiftung von (640 ± 50) meV und deutlich breiteren, aber weniger asymmetrischen Multiplettkomponenten. Eine Beschreibung der Spektren dieser Dosierungsreihe mit nur einem Volumenmultiplett ist nicht in konsistenter Weise möglich, ohne drastische Veränderungen der Form von b_1 anzunehmen, für die es jedoch keine physikalische Erklärung gäbe. Wird dagegen analog zu O/Lu(0001) eine weitere Komponente b_2 der Emission aus der zweiten Lage zugeordnet, ist eine konsistente Beschreibung der Spektren in einfacher Weise möglich. Diese Komponente b_2 ist um (60 ± 40) meV gegenüber b_1 verschoben, und die Intensitätszunahme von b_2 kompensiert im Rahmen des Fehlers die Abnahme von b_1 . Die Form des Multipletts b_2 ist identisch mit der von b_1 , bis auf eine leichte Verbreiterung mit zunehmender O-Adsorption, was sich auf eine nicht ganz perfekte Anordnung des Sauerstoffs zurückführen lassen könnte. Auf letzteres deutet auch die Tatsache hin, daß das LEED-Bild der Oberfläche mit zunehmender O-Adsorption leicht an Schärfe verliert.

Die O₂-Adsorption auf Gd(0001) stellt sich in vollständiger Analogie zu dem Fall von Lu(0001) dar, mit einer Reaktion zu einem Oberflächenoxid, repräsentiert durch die PE-Komponente s_2 , bei vernachlässigbarer Diffusion ins Volumen. Diese Phase entspricht nicht dem Sesquioxid, das in der 4f-Photoemission durch drei sehr breite Komponenten repräsentiert wird (siehe kleines Teilbild von Abb. 3.29). Sie kann vielmehr ebenfalls als monoxidartige Phase mit metallischem Charakter interpretiert werden, mit einer elektronischen Struktur, welche der der Monochalkogenide mit dreiwertigem Ln-Ion entspricht. Die Art und Weise, wie sich im Submonolagenbereich die Verlagerung des spektralen Gewichts von der Oberflächenkomponente s_1 zur Oxidkomponente s_2 vollzieht, unterscheidet sich dagegen deutlich von der kontinuierlichen Verschiebung im Fall von Lu(0001). Es zeigt sich vielmehr eine diskrete Verlagerung der Intensität von s_1 nach s_2 , wie im Fall von Yb(111) bei $T = 50$ K. Offensichtlich sind diese beiden verschiedenartigen chemischen Verschiebungen nicht jeweils charakteristisch für zwei- bzw. dreiwertige Metalle.

Ein weiterer Unterschied, der sich in der winkelaufgelösten Photoemission bei tiefen Temperaturen deutlich zwischen den beiden Systemen O/Gd(0001) und O/Lu(0001) zeigt, hat weniger mit den chemischen, als vielmehr mit den magnetischen Eigenschaften beider Systeme zu tun. Im Gegensatz zum nicht magnetischen Lutetium, wo der Oberflächenzustand des Oberflächenoxids, S_2 , eine einzelne Struktur ist, zeigt der Oberflächenzustand S_2 des „GdO“-artigen Oxids auf der Oberfläche des ferromagnetischen Gadolinium eine deutliche Aufspaltung von (460 ± 20) meV bei $T = 50$ K. Wie in Abb. 3.30 anhand winkelaufgelöster Spektren der Valenzbandregion von O/Gd(0001) bei verschiedenen Temperaturen ober- und unterhalb T_C dargestellt, zeigt sich deut-

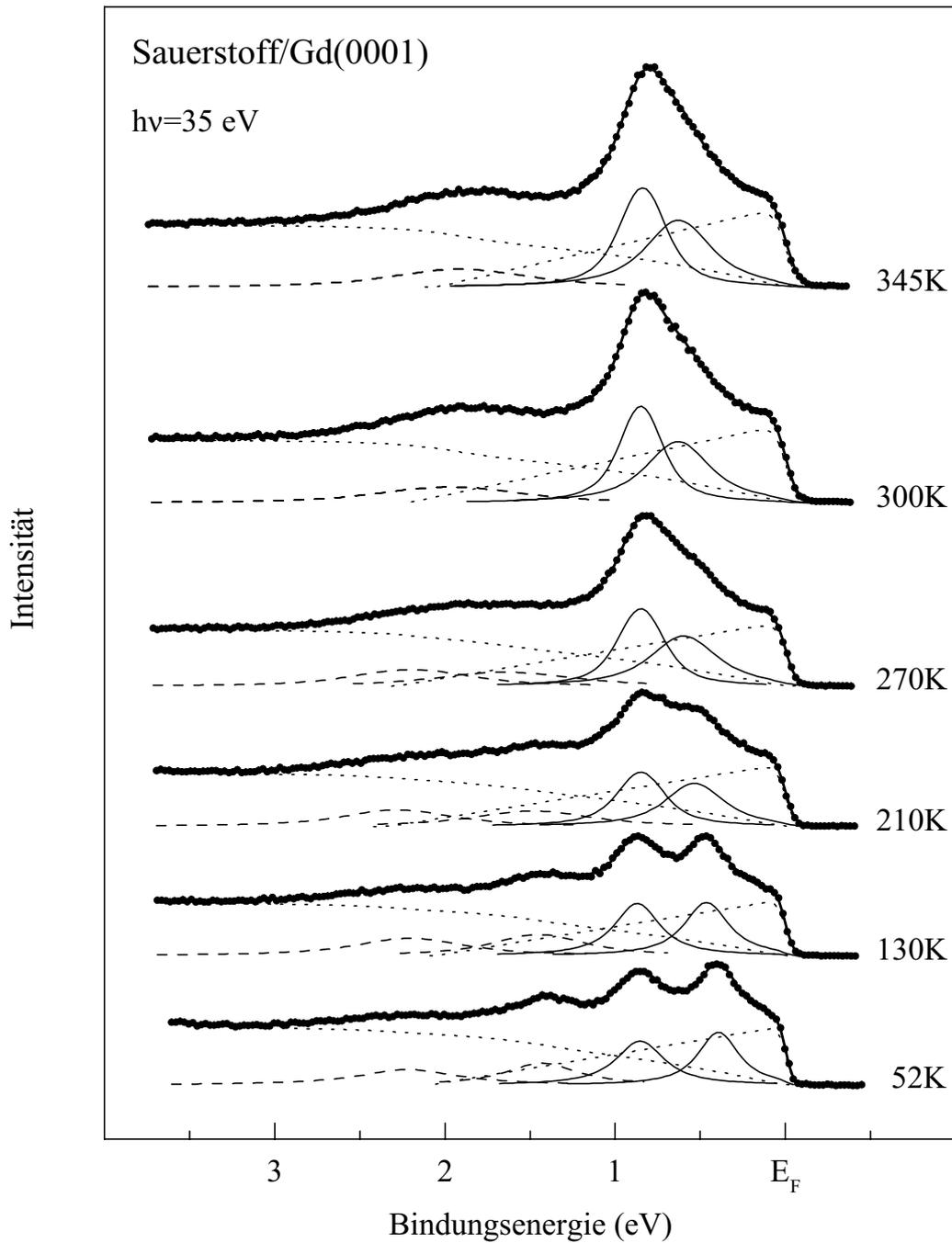


Abb. 3.30: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der Valenzbandemission von Gd(0001) nach einer O_2 -Dosis von 1 L bei Raumtemperatur und anschließendem kurzen Tempern auf $T = 345$ K. Die Spektren wurden bei $h\nu = 35$ eV und verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die durchgezogenen Linien durch die Datenpunkte stellen die Ergebnisse von Fit-Analysen dar, unter Verwendung der ebenfalls dargestellten Subspektren.

lich eine Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung von S_2 . Neben der Emission S_2 bei $\approx 0,8$ eV, ist in den Spektren auch Emission aus den Volumenbändern des unterliegenden Gd-Metalls (D) bei $\approx 1,8$ eV zu sehen, die bekanntermaßen eine temperaturabhängige Austauschspaltung zeigt. Ähnlich wie bei der Komponente D nimmt die Aufspaltung von S_2 von unten nach oben mit zunehmender Temperatur ab, und oberhalb von T_C zeigt sich in beiden Fällen keine Veränderung mehr. Während die Aufspaltung von D im Rahmen des experimentellen Fehlers von ≈ 100 meV bei T_C verschwindet, zeigt sich für S_2 auch oberhalb von T_C eine Aufspaltung von (210 ± 30) meV, im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen für stark lokalisierte Zustände [144, 145]. Diese temperaturabhängige Aufspaltung von S_2 zeigt eindeutig, daß der Oberflächenmagnetismus von Gd(0001) durch Adsorption einer Monolage Sauerstoff nicht unterdrückt wird, im Widerspruch zu den Schlußfolgerungen aus [19].

3.6 Sauerstoff/Eu(110)

Europium, das vierte in dieser Arbeit untersuchte Metall, ist genauso wie Ytterbium zweiwertig. Im Gegensatz zu diesem, ebenso wie zu den beiden in dieser Arbeit untersuchten dreiwertigen Metallen, kristallisiert es jedoch nicht in dichtester Packung, sondern kubisch-raumzentriert und wächst mit (110)-Oberfläche auf W(110) auf. Es ist daher nicht unbedingt zu erwarten, daß die ersten Schritte der Oxidation bei Adsorption von Sauerstoff in diesem Fall genauso verlaufen, wie im Falle der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Systeme. Da darüberhinaus das Monoxid EuO eine stabile Volumenverbindung darstellt, besteht die Möglichkeit, daß sich in diesem Fall nicht nur an der Oberfläche das Monoxid ausbildet, sondern daß auch die mittels Photoemission sichtbaren Volumenlagen zu EuO und nicht zum Sesquioxid oxidieren. In ähnlicher Weise lassen sich z. B. auch durch Verdampfen von Eu-Metall im Vakuum bei einem Sauerstoffdruck von $3 \cdot 10^{-5}$ Torr EuO-Filme herstellen [12].

EuO ist neben den anderen Eu-Monochalkogeniden seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [14], da diese ferromagnetischen Halbleiter als Modellsysteme für die Untersuchung magnetischer Phänomene dienen. Für Untersuchungen an wohlgeordneten Systemen werden Volumeneinkristalle verwendet, und auch in jüngerer Vergangenheit wurden die Verfahren zur Präparation von EuO-Einkristallen noch weiterentwickelt [146]. Die Bildung eines geordneten Monoxids, sowohl an der Oberfläche, als auch in den Volumenlagen, bei der Adsorption von Sauerstoff auf epitaktischen Eu(110)-Filmen könnte eine einfache Methode sein, einkristalline Proben für oberflächenempfindliche UHV-Experimente zu präparieren.

In der 4f- und Valenzband-PE zeigt sich jedoch im wesentlichen dasselbe Verhalten wie im Falle des Systems Sauerstoff/Yb(111), dargestellt in den Abb. 3.31–3.33, die PE-Spektren analog zu denen zeigen, die in den Abb. 3.6, 3.7 und 3.10 für Sauerstoff/Yb(111) dargestellt sind.

Anhand der bei 43,6 eV aufgenommenen Spektren (Abb. 3.31) zeigt sich, daß sich bei $T = 50$ K (rechte Spalte) zunächst eine dissoziativ chemisorbierte Lage Sauerstoff ausbildet. Dem entsprechend besteht die O-2p-Emission bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L aus einer relativ scharfen Struktur. Das Verschwinden der 4f-Oberflächenkomponente (s) zeigt an, daß der adsorbierte Sauerstoff im wesentlichen auf der Oberfläche bleibt. Erst

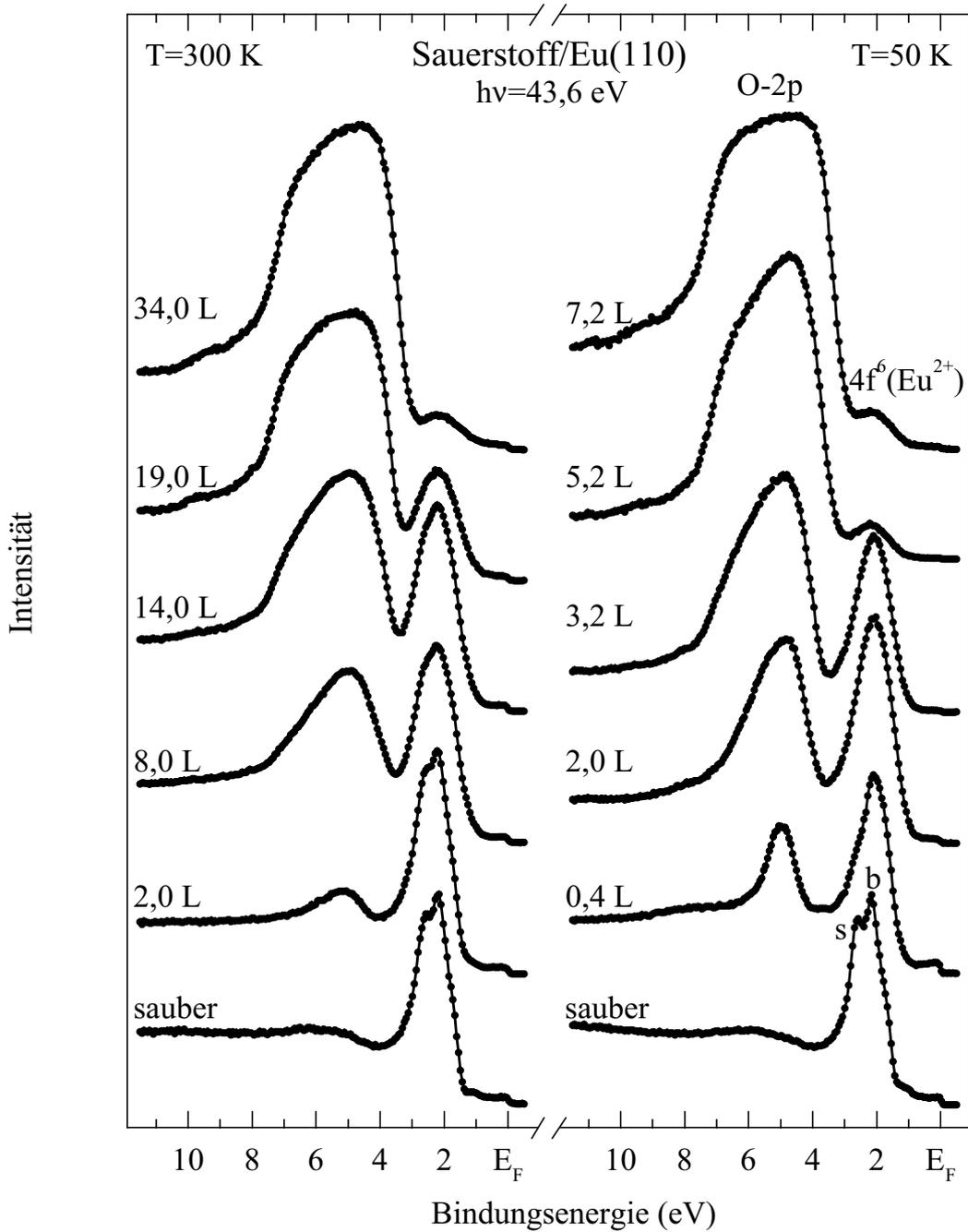


Abb. 3.31: Winkelaufgelöste PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Eu(110) nach von unten nach oben zunehmender O_2 -Dosierung bei Raumtemperatur (linke Spalte) und $T = 50\text{ K}$ (rechte Spalte), aufgenommen bei $h\nu=43,6\text{ eV}$.

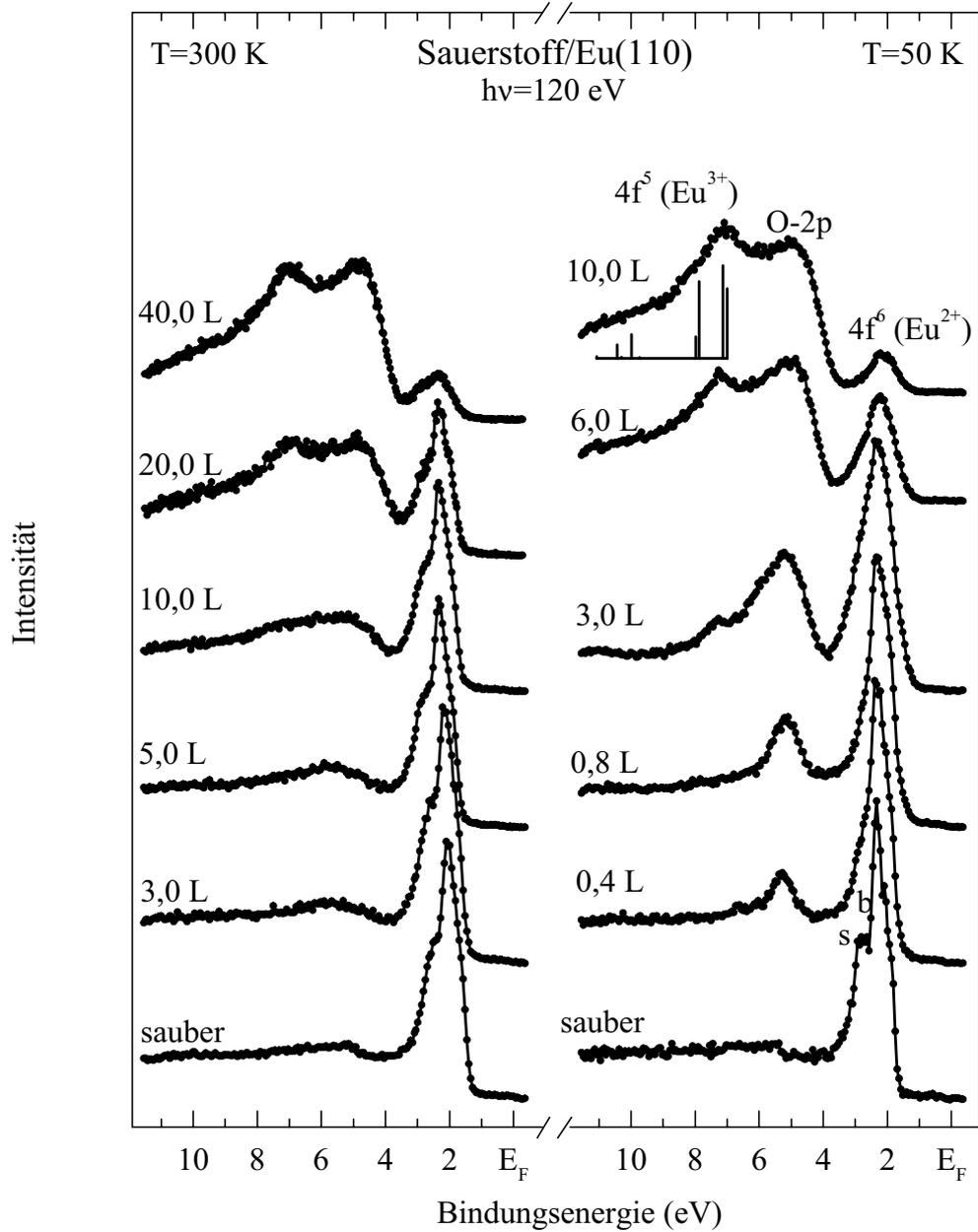


Abb. 3.32: Winkelintegrierte PE-Spektren im Bereich der 4f- und Valenzbandemission von Eu(110) nach von unten nach oben zunehmender O₂-Dosierung bei Raumtemperatur (linke Spalte) und $T=50$ K (rechte Spalte), aufgenommen bei $h\nu=120$ eV.

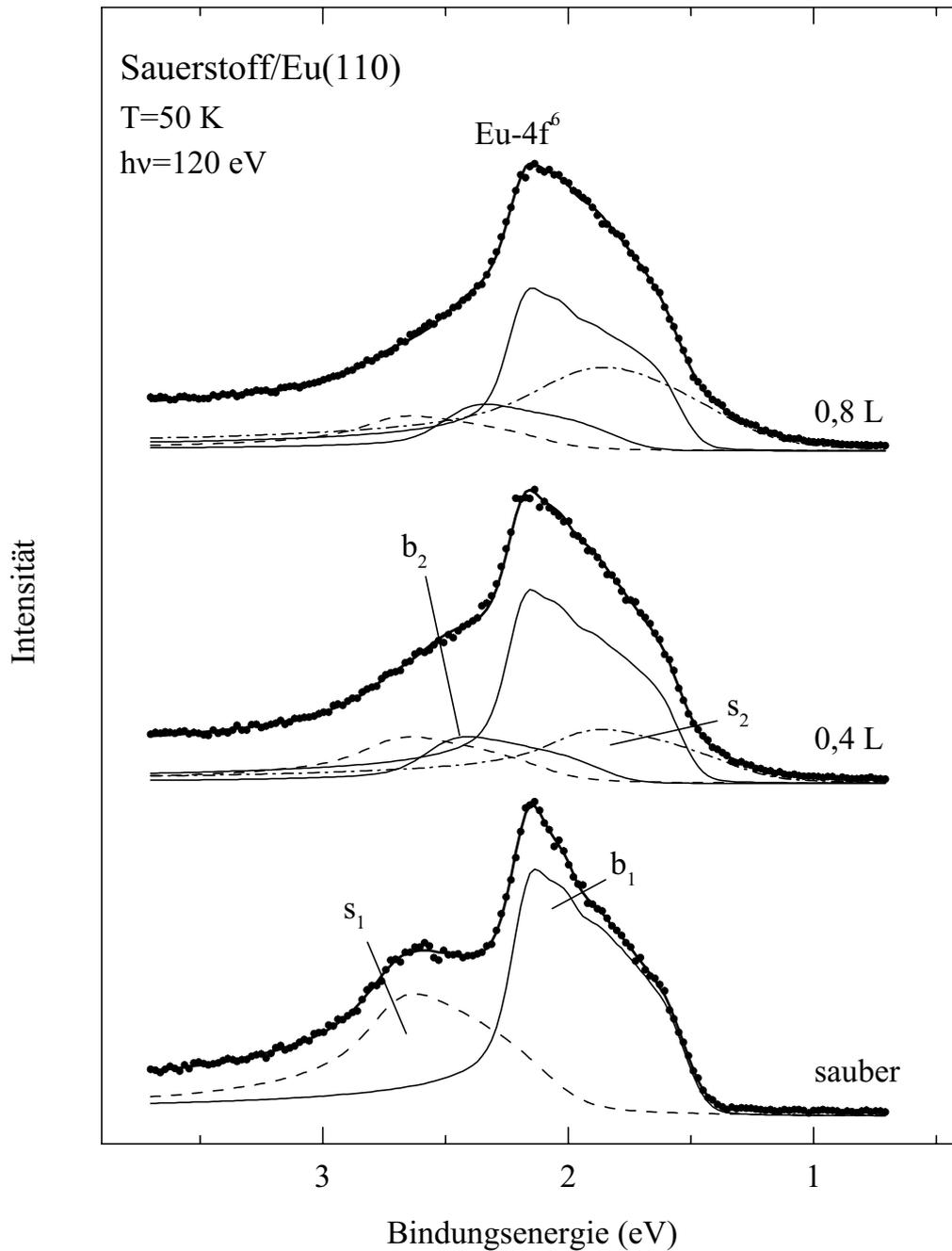


Abb. 3.33: Winkelintegrierte PE-Spektren im Bereich des $4f^6$ -Endzustandsmultipletts von Eu(110) nach von unten nach oben zunehmender O_2 -Dosierung bei $T = 50\text{ K}$, aufgenommen bei $h\nu=120\text{ eV}$. Die durchgezogene Linie durch die Datenpunkte stellt das Ergebnis einer Fit-Analyse dar, unter Verwendung der ebenfalls dargestellten Subspektren.

Metall	$E_B(b_1)$ (eV)	$E_B(s_1)$ (eV)	$E_B(b_2)$ (eV)	$E_B(s_2)$ (eV)	$E_B(s_3)$ (eV)
Eu(110)	$1,50 \pm 0,03$	$2,03 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,07$	$1,24 \pm 0,08$	-
Gd(0001)	$7,77 \pm 0,03$	$8,04 \pm 0,04$	$7,83 \pm 0,05$	$8,41 \pm 0,06$	-
Yb(111)	$1,20 \pm 0,02$	$1,62 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,03$	$0,65 \pm 0,03$
Lu(0001)	$7,00 \pm 0,02$	$7,53 \pm 0,02$	$7,23 \pm 0,03$	$8,00 \pm 0,03$	-

Tab. 3.1: Bindungsenergien der 4f-Komponenten der in dieser Arbeit untersuchten Lanthanidmetalle und ihrer monoxidartigen Oberflächenoxide. b_1 und s_1 sind die Volumen- bzw. die Oberflächenkomponenten der sauberen Filme. Nach Ausbildung des Oberflächenoxids ist b_2 Emission aus der zweiten Lage und s_2 und s_3 (nur bei Yb beobachtet) sind Emissionen des Oberflächenoxids.

oberhalb von 1 L wird die O-2p-Emission sehr breit und die gesamte $4f^6$ -Emission wird unterdrückt, was wieder darauf hinweist, daß die Probe hier sowohl an der Oberfläche, als auch im Volumen oxidiert. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei Raumtemperatur (linke Spalte) von Anfang an die sehr breite O-2p-Emission, und die Intensitäten der $4f^6$ -Oberflächen- und -Volumen-Komponente nehmen ungefähr im gleichen Maße ab – von Anfang an setzt Oxidation sowohl an der Oberfläche, als auch im Volumen ein.

In entsprechender Weise stellt sich die Adsorption in der Photoemission bei 120 eV mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt für die 4f-Emission dar (Abb. 3.32), ebenfalls analog zu Sauerstoff/Yb(111). Bei $T = 50$ K (rechte Spalte), bis zu einer O₂-Dosis von ≈ 1 L, bei der das Verschwinden der 4f-Oberflächenkomponente (s) im wesentlichen einen Effekt auf die Oberfläche anzeigt, gibt es im Spektrum kein Anzeichen einer Emission des $4f^5$ -Endzustandsmultipletts – die Probe bleibt zweiwertig. Erst oberhalb von 1 L taucht $4f^5$ -Emission bei einer Bindungsenergie von ≈ 7 eV auf, deren Intensität in gleichem Maße zunimmt, wie die Intensität der gesamten $4f^6$ -Emission abnimmt. Die gesamte Probe wird dreiwertig und oxidiert zum Sesquioxid Eu₂O₃. Demgegenüber zeigt sich bei Raumtemperatur (linke Spalte) von Anfang an eine Intensitätszunahme der $4f^5$ -Emission bei gleichzeitiger Abnahme der gesamten $4f^6$ -Intensität – die Probe oxidiert von Anfang an zum Sesquioxid.

Für die Adsorption bei $T = 50$ K in dem Bereich, wo sich im wesentlichen ein Effekt auf die Oberfläche zeigt und die Probe zweiwertig bleibt, sind in Abb. 3.33 Detailspektren der $4f^6$ -Emission dargestellt, zusammen mit den aus einer Fitanalyse resultierenden Subspektren. Auch hier zeigt sich wieder ein dem System Sauerstoff/Yb(111) sehr ähnliches Bild. Mit zunehmender O₂-Dosierung nimmt die Intensität der 4f-Komponente der sauberen Oberfläche (s_1) ab, bei entsprechender Zunahme einer neuen Komponente s_2 , die der chemisch verschobenen Komponente eines zweiwertigen Oberflächenoxids entspricht. Auch hier zeigt sich eine leichte Änderung der Asymmetrie der Volumenemission b_1 , die mit einer neuen Komponente b_2 beschrieben werden kann, die Emission aus der zweiten Lage zu zuordnen ist.

Insgesamt zeigt sich dasselbe Verhalten wie bei Sauerstoff/Yb(111). Sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei $T = 50$ K oxidieren Eu(110)-Filme letztendlich zum Sesquioxid. Lediglich zu Beginn der O₂-Adsorption bei $T = 50$ K bildet sich eine zweiwertige, monoxidartige Oberflächenverbindung auf Eu(110). Eine Präparation von EuO-Volumenproben ist auf diese Weise nicht möglich. Vielmehr deutet sich an, daß die

Ausbildung eines monoxidartigen Oxids auf der Oberfläche und anschließende Oxidation der gesamten Probe zum Sesquioxid, im allgemeinen den Verlauf der Oxidation auf schweren Lanthanidmetallen bei Adsorption von Sauerstoff darstellt.

Zusammenfassend sind in Tab. 3.1 nocheinmal in einem Überblick die in dieser Arbeit gemessenen Bindungsenergien der 4f-Komponenten der vier untersuchten Lanthanidmetalle und ihrer Oberflächenoxide zusammengestellt.

