

# Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die ersten systematischen Untersuchungen der O<sub>2</sub>-Adsorption auf epitaktischen Lanthanidmetallfilmen durchgeführt. Mittels Photoemissionsspektroskopie konnte gezeigt werden, daß sich durch Adsorption von Sauerstoff auf Eu(110), Gd(0001), Yb(111) und Lu(0001) geordnete Oberflächenphasen ausbilden, deren elektronische Struktur sich stark von der der Sesquioxide (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ln=Eu, Gd, Yb, Lu) unterscheidet, die jeweils sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche stabil sind. Es zeigt sich vielmehr eine Ähnlichkeit mit der elektronischen Struktur der jeweiligen Monochalkogenide, so daß die beobachteten Oberflächensysteme eher als monoxidartig charakterisiert werden können. Monoxide von Gd und Lu konnten bislang nicht synthetisiert werden, für Yb gelang das nur unter hohen Drücken von 40–50 kbar. Während die Oberflächenoxide der beiden dreiwertigen Metalle auch oberhalb von Raumtemperatur stabil sind, konnte es im Fall von Yb nur bei  $T = 50$  K stabilisiert werden, wo die Diffusion des Sauerstoffs ins Volumen stark reduziert ist, und damit die sofortige Oxidation zum Sesquioxid sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche verhindert wird. Dieser Unterschied läßt sich im Zusammenhang mit den unterschiedlich hohen Debye-Temperaturen der drei- bzw. des zweiwertigen Metalls sehen. Es wird hier außerdem deutlich, wie die ersten Schritte der Oxidation dieser Metalle von der Kinetik elementarer Prozesse bestimmt werden.

Das Monoxid von Eu ist seit langem als stabile Volumenverbindung bekannt, und Eu(110) hat als einziges der hier untersuchten Metalle keine dichtgepackte Oberfläche. Dennoch zeigt sich im wesentlichen dasselbe Verhalten wie bei der Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111), mit sofortiger Oxidation zum Sesquioxid bei Raumtemperatur, während sich bei  $T = 50$  K zunächst eine zweiwertige, monoxidartige Oberflächenphase ausbildet. Adsorption von Sauerstoff auf Eu(110) erweist sich damit nicht als geeignete Methode zur Präparation von Volumenmonoxid-Proben. Die Ausbildung eines monoxidartigen Oberflächenoxids scheint dagegen ein allgemeines Verhalten der Lanthanidmetalle zu sein, zumal auch für La, Dy und Ho ähnliche Resultate erzielt wurden (die in dieser Arbeit nicht dargestellt sind).

In allen vier hier untersuchten Fällen lassen sich in der 4f-Photoemission deutliche chemische Verschiebungen der Oberflächenkomponente beim Übergang von der sauberen Oberfläche zum Oberflächenoxid beobachten. Dabei zeigt sich, daß bei der Art und Weise, wie die Verlagerung des spektralen Gewichts von der ursprünglichen zur chemisch verschobenen Bindungsenergie erfolgt, zwei sehr unterschiedliche Fälle möglich sind. Bei Eu, Gd und Yb zeigt sich im wesentlichen eine Abnahme der PE-Intensität bei der ursprünglichen Bindungsenergie und eine entsprechende Zunahme bei der chemisch verschobenen Bindungsenergie jeweils proportional zur Bedeckung der Oberfläche. Die Intensitäten der 4f-Oberflächenkomponenten können in diesen Fällen als Maß für die Be-

deckung der Oberfläche dienen. Aus diesem Verhalten läßt sich zudem folgern, daß nicht nur die 4f-Elektronen sehr lokale Sonden für die chemische Umgebung eines Atoms darstellen, sondern auch, daß die Wechselwirkung der O-Atome mit dem Metall sehr lokal ist und im wesentlichen nächste Nachbarn betrifft. Im Gegensatz dazu zeigt sich im Falle von Lu eine kontinuierliche Verschiebung der gesamten Intensität. Da die 4f-Elektronen auf Grund ihrer starken Lokalisierung auch in diesem Fall als sehr lokale Sonden anzusehen sind, läßt sich dieses Verhalten nur mit einer langreichweitigen Wechselwirkung der O-Atome mit dem Metall erklären, die über eine Wechselwirkung nur mit nächsten Nachbarn hinaus geht.

Im Zusammenhang mit der kontinuierlichen Verschiebung der 4f-Niveaus, die, wenn auch in weitaus geringerem Maße als bei Lu(0001), auch bei Yb(111) beobachtet wird, ist möglicherweise eine mit zunehmender Bedeckung kontinuierliche Änderung der Struktur der gesamten Valenzelektronen zu sehen. Diese zeigt sich z. B. sehr deutlich darin, daß der Oberflächenzustand schon vollständig unterdrückt ist, bevor die Oberfläche vollständig mit Sauerstoff bedeckt ist. Vermittelt über das Valenzband wäre somit ein Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs auch auf Atome der unbedeckten Oberfläche möglich, und es ließe sich dadurch eine Verschiebung ihrer 4f-Niveaus erklären. Im Fall von Lu(0001) zeigt sich darüber hinaus, daß sich die Austrittsarbeit im gleichen Ausmaß verringert, in dem sich die 4f-Oberflächenkomponente verschiebt. Es scheint daher ein enger Zusammenhang zwischen Austrittsänderung und 4f-Verschiebung an der Oberfläche zu bestehen.

Die elektronische Struktur des Oberflächenoxids der beiden dreiwertigen Metalle Gd und Lu wird in der Nähe der Fermi-Kante von einem charakteristischen Oberflächenzustand dominiert. Im Falle von Gd zeigt dieser Oberflächenzustand eine temperaturabhängige Austauschspaltung – der Magnetismus der Oberfläche wird durch Adsorption einer Monolage Sauerstoff nicht unterdrückt. Im Gegensatz zum Oberflächenzustand der sauberen Oberfläche, sind im Fall des Oberflächenoxids beide Komponenten des aufgespaltenen Oberflächenzustands besetzt. Es besteht hier daher die Möglichkeit, die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften der Oberfläche alleine mittels Photoemission zu untersuchen. Darüberhinaus sind die beiden Komponenten des O-induzierten Oberflächenzustands wesentlich schärfer und besser getrennt als die beiden Volumenlinien D. Das Oberflächenoxid auf Gd(0001), welches in dieser Arbeit erstmals gefunden wurde, ist somit ein prototypisches System für die Untersuchung des Einflusses lokaler 4f-Momente auf die Valenzelektronenstruktur.

Im Falle der Sauerstoffadsorption auf Yb(111) läßt sich aus PE-Intensitäten die Bedeckung der Oberfläche bestimmen. Damit ist eine detaillierte Analyse der Kinetik der Adsorption unter Verwendung von  $S(\theta)$ -Modellverläufen möglich. Bei  $T = 50$  K und Adsorption, die ausschließlich zur Bildung des Monoxids auf der Oberfläche führt, zeigt sich ein mit zunehmender Bedeckung abnehmender Haftkoeffizient gemäß  $S(\theta) = 1 - \theta$ , was sich auf eine sukzessive Blockierung möglicher Adsorptionsplätze zurückführen läßt. Eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmte Adsorptionsmechanismus ist allerdings nicht möglich, da sich der  $(1 - \theta)$ -Verlauf im Rahmen von mindestens zwei Modellen reproduzieren läßt. Unter der Annahme, daß die Adsorption über einen dissoziierten Vorläufer erfolgt, läßt sich das Kisliuk-Modell 1. Ordnung mit  $K = 1$  an die Meßdaten anpassen. Die Annahme, daß ein molekularer Vorläufer vorliegt, führt zu einem erweiterten Kisliuk-Modell 2. Ordnung, in dem auch direkte Adsorption möglich ist.

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei RT-Adsorption ein ansteigender Haftkoeffizient,

der sich mit den aus der Literatur bekannten Modellen nicht erklären läßt. Durch eine Erweiterung des Kisliuk-Modells 1. Ordnung um die Möglichkeit, daß auch auf der bedeckten Oberfläche Adsorption erfolgen kann, gelang die Herleitung eines Modells, mit dem sich die Meßdaten richtig beschreiben lassen. Durch diese Aufhebung der Platzblockierung wird berücksichtigt, daß auch auf der zu  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  oxidierten Oberfläche Diffusion ins Volumen und eine weitere Oxidation der Probe möglich ist. Die Anpassung des Modellverlaufs an die Meßdaten liefert als Resultat, daß die Zunahme des Haftkoeffizienten darauf zurückzuführen ist, daß die Adsorptionswahrscheinlichkeit auf der oxidierten Oberfläche größer ist, als auf der reinen metallischen. Unter der Annahme, daß die Diffusion ins Volumen der bestimmende Schritt für die Adsorption ist, läßt sich die erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit mit einer verbesserten Diffusion gleichsetzen. Diese könnte wiederum daraus resultieren, daß sich der Yb-Ionenradius beim Übergang vom zweiwertigen Metall zum dreiwertigen Oxid verringert und eine Umstrukturierung hin zu einer offeneren Oberfläche erfolgt.

Mittels Photoemission konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Adsorption von Sauerstoff auf Lanthanidmetallen im wesentlichen hinsichtlich der elektronischen Struktur untersucht werden. Um darüberhinaus Information über die geometrische Struktur der Systeme zu erhalten, wie z. B. darüber wo die Adsorptionsplätze liegen, sind Untersuchungen mit anderen Methoden, wie z. B. STM oder PED, notwendig. Solche weiterführenden Untersuchungen könnten auch weiteren Aufschluß über die Dynamik der ersten Schritte der Oxidation von Lanthanidmetallen geben. Die im Fall von Eu und Yb beobachteten negativen chemischen Verschiebungen lassen sich im Rahmen des in dieser Arbeit diskutierten thermodynamischen Modells verstehen. Für ein Verständnis in einem mikroskopischen Bild sind dagegen weitere Berechnungen der Energieniveaus notwendig. Desgleichen könnten Rechnungen zur Bandstruktur bzw. Zustandsdichte im Fall von Gd und Lu weiteren Aufschluß über den Charakter der sauerstoffinduzierten Oberflächenzustände nahe der Fermi-Kante liefern. Im Fall von Gd bleibt die Frage offen, ob der beobachtete Magnetismus eine intrinsische Eigenschaft des Oberflächenoxids ist, oder ob er durch das unterliegende ferromagnetische Volumenmetall induziert wird. Zur Klärung dieses Punktes könnte die Untersuchung einer Monolage GdO auf Yttrium dienen. Yttrium ist zu Gadolinium nahezu isostrukturell, zeigt dagegen keine magnetische Ordnung. Ähnlich wie auf Gd lassen sich auch auf den anderen magnetischen Lanthanidmetallen monoxidartige Oberflächenphasen präparieren [176]. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Untersuchung des Magnetismus dieser Systeme, wie schon für Gd erwähnt wurde, wobei die Untersuchungen an Gd, Dy und Ho in der Dissertation von C. Schübler-Langeheine [176], die diesbezüglich an der vorliegenden Arbeit anknüpfen, einen Anfang darstellen. Ebenso könnte die Verwendung weniger elektronegativer Adsorbate als Sauerstoff, wie z. B. Schwefel oder Stickstoff, eine interessante Möglichkeit sein, die in dieser Arbeit begonnenen Untersuchungen fortzuführen.

