

Robert Meier

# Adsorption von Sauerstoff auf Lanthanidmetallen



am Fachbereich Physik  
Freie Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

1999

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. G. Kaindl
2. Gutachter: Prof. A. M. Bradshaw, Ph.D.

# Abstract

The present work is concerned with the adsorption of oxygen on single-crystalline lanthanide surfaces. While such adsorption studies have been largely carried out for d-transition metals, this work represents the first systematic investigation of 4f-transition metals.

The adsorption of oxygen on the lanthanide metals Eu, Gd, Yb, and Lu is studied by means of photoelectron spectroscopy. As samples about 70-Å thick, monocrystalline Eu(110), Gd(0001), Yb(111), and Lu(0001) films were used, which can be epitaxially grown in situ on a W(110) substrate by deposition of the materials in ultra-high vacuum. Oxygen adsorption took place at pressures of  $5 \cdot 10^{-9}$  to  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar and sample temperatures of 50 and 300 K.

In all four cases, the formation of an ordered surface oxide was observed, the electronic structure of which differs distinctly from that of the respective sesquioxides. These surface oxides can be characterized as monoxides, which is quite unexpected, since monoxides of the lanthanides are generally not stable as bulk compounds, with the exception of the well known EuO. YbO has been synthesized so far only under high pressures of 40 to 50 kbar. For Eu and Yb, the surface oxides were observed in the present work only for substrate temperatures of 50 K, where diffusion of oxygen into the bulk is strongly reduced, and thus formation of the sesquioxide that is stable in the bulk is prevented. The monoxide phases of the two trivalent metals are stable up to temperatures of  $\approx 345$  K (Gd) and  $\approx 900$  K (Lu), respectively.

The electronic structure of the surface oxides is studied by means of 4f and valence-band photoemission, and it is shown that it resembles that of the monochalcogenides, which are well-known as bulk compounds. In case of Eu and Yb, negative chemical shifts of the 4f levels were observed upon oxygen adsorption, which is quite unusual. These shifts to lower binding energies can be understood, however, in terms of a thermodynamic model. In case of Gd and Lu, a characteristic oxygen-induced surface state was observed close to the Fermi edge. In case of Gd, this surface state shows a temperature-dependent magnetic splitting, similar to the surface state of clean Gd(0001). Since in contrast to the latter it is completely occupied however, it can be examined by means of photoemission. This system is thereby an ideal model system for the investigation of the magnetic properties of localized valence states at surfaces of magnetic systems with local moments.

During the gradual coverage of the surfaces with oxygen, two different cases of adsorbate-surface interaction were identified, which can be seen from the intensity transfer of the 4f surface component from the original binding energy of the clean surface to the chemically shifted binding energy of the surface oxide. In case of Eu, Gd, and Yb the 4f component of the clean surface shows a decrease in intensity, while the chemically-shifted intensity increases simultaneously, in each case proportional to the coverage of the surface. This behavior suggests a very local interaction of oxygen with the surface

atoms. In contrast to this, a continuous shift of the 4f component to the position of the completely covered surface was observed in case of Lu, which suggests an interaction over a longer range. Such a continuous shift was observed to a much smaller extent also in the 4f-emission from the Yb(111) surface. This behavior is discussed in connection with the modification of the valence electronic structure during increasing oxygen coverage.

In case of Yb, the coverage of the surface can be determined from the photoemission intensities, which allows an analysis of the adsorption kinetics, i.e. the sticking coefficient as a function of coverage. At 50 K a decrease of the sticking coefficient is observed in the submonolayer range, which can be described in terms of the Kisliuk model for adsorption via a precursor mechanism with gradual blocking of possible adsorption sites by the adsorbate. In contrast to that, an increase of the sticking coefficient was found at room temperature, which is explained by an increased adsorption probability at the oxidized surface due to diffusion into the bulk. For a quantitative description of the adsorption kinetics, a model was derived that removes the adsorption site blocking in the Kisliuk approach.

Part of the results presented in this dissertation have already been published or have been accepted for publication:

- E. Weschke, C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, G. Kaindl, C. Sutter, D. Abernathy, and G. Grübel:  
*q dependence of the growth-oscillation period of x-ray reflectivity in heteroepitaxy: Ho/W(110)*  
Phys. Rev. Lett. **79**, 3954 (1997).
- R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Schüßler-Langeheine, Z. Hu, and G. Kaindl:  
*On the existence of monoxides on close-packed surfaces of lanthanide metals*  
Chem. Phys. Lett. **292**, 507 (1998).
- C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, H. Ott, Z. Hu, C. Mazumdar, A. Yu. Grigoriev, G. Kaindl, and E. Weschke:  
*Magnetically ordered surface oxide on Gd(0001)*  
Phys. Rev. B, in press (1999).

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption von Sauerstoff auf einkristallinen Lanthanidoberflächen. Nachdem Untersuchungen dieser Art sich vorwiegend mit d-Übergangsmetallen beschäftigt haben, stellt diese Arbeit die erste systematische Untersuchung von 4f-Übergangsmetallen dar.

Untersucht wird die Adsorption von Sauerstoff auf den Lanthanidmetallen Eu, Gd, Yb und Lu mittels Photoelektronenspektroskopie. Als Proben wurden etwa 70 Å dicke, einkristalline Eu(110)-, Gd(0001)-, Yb(111) bzw. Lu(0001)-Filme verwendet, die in situ, durch Verdampfen der Materialien im Ultrahochvakuum, auf einem W(110)-Substrat epitaktisch aufwachsen. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgte schrittweise bei Drücken von  $5 \cdot 10^{-9}$  bis  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar und Probertemperaturen von 50 und 300 K.

In allen vier Fällen wird die Bildung geordneter Oberflächenoxide beobachtet, die sich in ihrer elektronischen Struktur deutlich vom jeweiligen Sesquioxid unterscheiden. Diese Oberflächenoxide lassen sich eher als Monoxide charakterisieren, was eine Besonderheit ist, da Monoxide bei Lanthaniden im allgemeinen keine stabile Volumenverbindung darstellen. Einzig EuO ist seit langem bekannt; YbO konnte bislang nur unter hohen Drücken von 40 bis 50 kbar synthetisiert werden. Für Eu und Yb werden diese Oberflächenoxide nur bei  $T = 50$  K beobachtet, weil bei tiefen Temperaturen die Diffusion des Sauerstoffs ins Volumen stark reduziert ist, und somit die Bildung des im Volumen stabilen Sesquioxids verhindert wird. Die Monoxidphasen der beiden dreiwertigen Metalle sind bis zu Temperaturen von  $\approx 345$  K (Gd) bzw.  $\approx 900$  K (Lu) stabil.

Die elektronische Struktur dieser Oberflächenoxide wird mittels 4f- und Valenzband-Photoemission untersucht, und es zeigt sich, daß sie derjenigen der Monochalkogenide sehr ähnlich ist, die als Volumenverbindungen existieren. Im Falle von Eu und Yb werden negative chemische Verschiebungen der 4f-Niveaus beobachtet, was bei der Bildung von Oxiden ungewöhnlich ist. Diese Verschiebungen hin zu niedrigeren Bindungsenergien lassen sich jedoch im Rahmen eines thermodynamischen Modells verstehen. Im Fall von Gd und Lu wird in der Nähe der Fermi-Kante ein charakteristischer sauerstoffinduzierter Oberflächenzustand beobachtet. Im Fall von Gd zeigt dieser Oberflächenzustand eine temperaturabhängige magnetische Aufspaltung, ähnlich dem Oberflächenzustand der (0001)-Oberfläche von Gd-Metall. Da er im Gegensatz zu letzterem jedoch vollständig besetzt ist, kann er mittels Photoemission untersucht werden. Dieses System ist damit ein ideales Modellsystem zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von lokalisierten Valenzzuständen an Oberflächen magnetischer Systeme mit lokalen Momenten.

Während der schrittweisen Bedeckung der Oberflächen mit Sauerstoff werden zwei unterschiedliche Fälle der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung gefunden, wie anhand der Intensitätsverlagerung der 4f-Oberflächenkomponente von der ursprünglichen Bindungsenergie der sauberen Oberfläche zur chemisch verschobenen Bindungsenergie des Ober-

flächenoxids beobachtet wird. Im Falle von Eu, Gd und Yb zeigt sich eine Intensitätsabnahme der 4f-Komponente der sauberen Oberfläche bei gleichzeitiger Zunahme der chemisch verschobenen Intensität, jeweils proportional zur Bedeckung der Oberfläche. Dieses Verhalten läßt auf eine lokale Wechselwirkung des Sauerstoffs mit der Oberfläche schließen. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei Lu eine kontinuierliche Verschiebung der 4f-Komponente hin zur Position bei vollständig bedeckter Oberfläche, was auf eine Wechselwirkung mit größerer Reichweite schließen läßt. Eine ähnliche kontinuierliche Verschiebung wurde in geringerem Maße auch an der 4f-Emission der Yb(111)-Oberfläche beobachtet. Dieses Verhalten wird in Zusammenhang mit Veränderungen der Struktur der Valenzelektronen bei zunehmender Sauerstoffbedeckung diskutiert.

Im Falle von Yb läßt sich die Bedeckung der Oberfläche aus den Photoemissionsintensitäten bestimmen, wodurch eine Analyse des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung möglich ist, d. h. Information über die Adsorptionskinetik gewonnen werden kann. Bei 50 K zeigt sich im Submonolagenbereich eine Abnahme des Haftkoeffizienten, die im Rahmen des Kisliuk-Modells für Adsorption über einen Vorläufermechanismus bei sukzessiver Blockierung von möglichen Adsorptionsplätzen durch das Adsorbat beschrieben werden kann. Bei Raumtemperatur zeigt sich dagegen eine Zunahme des Haftkoeffizienten, die daraus resultiert, daß Adsorption durch Diffusion ins Volumen auch auf der oxidierten Oberfläche möglich ist. Zur Beschreibung der Adsorptionskinetik gelingt die Herleitung eines Modells, unter der Annahme, daß im Kisliuk-Ansatz die Platzblockierung aufgehoben wird.

Ein Teil der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse ist bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung angenommen worden:

- E. Weschke, C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, G. Kaindl, C. Sutter, D. Abernathy und G. Grübel:  
*q dependence of the growth-oscillation period of x-ray reflectivity in heteroepitaxy: Ho/W(110)*  
Phys. Rev. Lett. **79**, 3954 (1997).
- R. Meier, E. Weschke, A. Bievetski, C. Schüßler-Langeheine, Z. Hu und G. Kaindl:  
*On the existence of monoxides on close-packed surfaces of lanthanide metals*  
Chem. Phys. Lett. **292**, 507 (1998).
- C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, H. Ott, Z. Hu, C. Mazumdar, A. Yu. Grigoriev, G. Kaindl und E. Weschke:  
*Magnetically ordered surface oxide on Gd(0001)*  
Phys. Rev. B, im Druck (1999).

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Photoemission</b>	<b>13</b>
1.1 Grundlagen . . . . .	13
1.2 Winkelauflösende Photoemission – Untersuchung von Bandstrukturen . .	18
1.3 Rumpfniveauspektroskopie . . . . .	19
1.3.1 Rumpfniveaushiftungen . . . . .	19
1.3.2 4f-Photoemission an Lanthanidmetallen . . . . .	26
1.4 Resonante Photoemission . . . . .	29
<b>2 Experimentelles</b>	<b>33</b>
2.1 Probenpräparation . . . . .	34
2.1.1 Probenhalter . . . . .	34
2.1.2 Verdampfer . . . . .	36
2.1.3 Filmcharakterisierung mit Röntgenbeugung in situ . . . . .	38
2.1.4 Sauberkeit der Oberflächen . . . . .	41
2.1.5 Sauerstoffdosierung . . . . .	44
2.2 Lichtquellen . . . . .	44
2.2.1 Heliumlampe . . . . .	44
2.2.2 Synchrotronstrahlung . . . . .	45
2.3 Elektronenenergieanalysatoren . . . . .	46
2.3.1 WESPE – Hohe Energieauflösung . . . . .	47
2.3.2 ARIES – Winkelauflösende Photoemission . . . . .	49
<b>3 O<sub>2</sub>-Adsorption auf Lanthanidmetallen – elektronische Struktur</b>	<b>51</b>
3.1 Elektronische Struktur der sauberen Filme . . . . .	51
3.1.1 4f-Emission . . . . .	53
3.1.2 Valenzbänder . . . . .	54
3.1.3 Oberflächenzustände . . . . .	55
3.2 Elektronische Struktur der Oxide . . . . .	56
3.2.1 Sesquioxide . . . . .	56
3.2.2 Monoxide . . . . .	62
3.3 Sauerstoff/Yb(111) . . . . .	63
3.3.1 O <sub>2</sub> -Adsorption bei Raumtemperatur und bei 50 K . . . . .	63
3.3.2 Stabilisierung eines zweiwertigen Oberflächenoxids . . . . .	69
3.3.3 Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung und Oxidationsverlauf . .	75

3.4	Sauerstoff/Lu(0001) . . . . .	81
3.4.1	O(1×1)/Lu(0001) . . . . .	81
3.4.2	O <sub>2</sub> -Adsorption bei Raumtemperatur und 200 K . . . . .	88
3.5	Sauerstoff/Gd(0001) . . . . .	97
3.6	Sauerstoff/Eu(110) . . . . .	108
<b>4</b>	<b>O<sub>2</sub>-Adsorption auf Lanthanidmetallen – Adsorptionskinetik</b>	<b>115</b>
4.1	Der Haftkoeffizient . . . . .	116
4.2	Adsorptionsmechanismen . . . . .	118
4.3	Kinetik der Adsorption . . . . .	121
4.4	Kinetik der Adsorption von Sauerstoff auf Yb(111) . . . . .	126
4.4.1	Yb(111) bei 50 K und reiner Oberflächenadsorption . . . . .	127
4.4.2	Yb(111) bei Raumtemperatur . . . . .	130
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>153</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>155</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>157</b>