

1. Versuchsbeschreibung

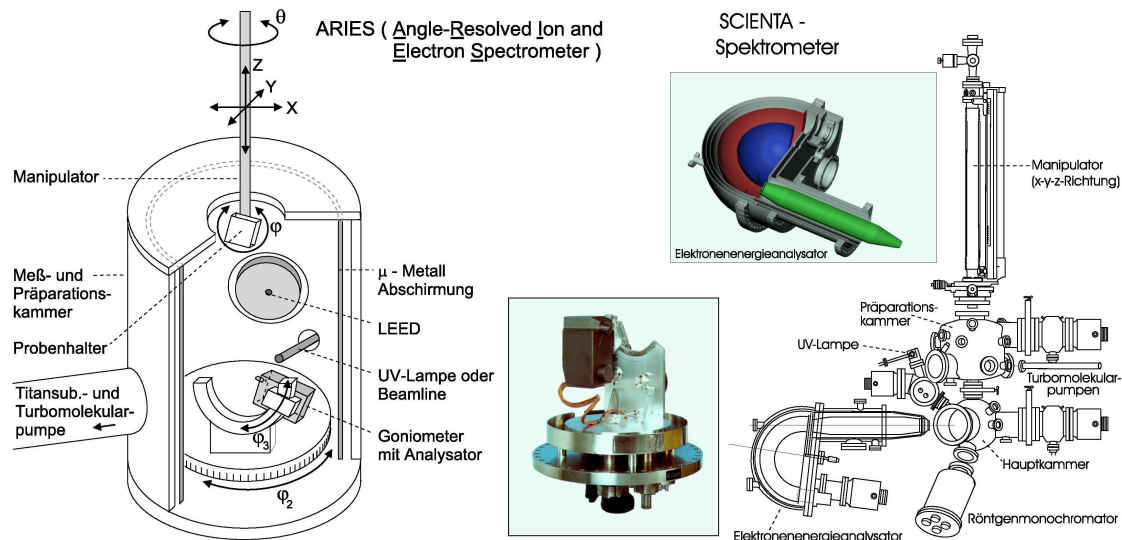
1.1 Ziel des Versuches

Präparation von einkristallinen Festkörperoberflächen und Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften mit Elektronenbeugung und Photoemissionsspektroskopie.

1.2 Aufgaben

- Präparation einer sauberen Oberfläche eines Einkristalls
- Simulationen zu LEED-Bildern von Festkörperoberflächen
- Charakterisierung der Oberfläche durch LEED-Untersuchung
- Bestimmung der Oberflächenorientierung
- Messungen zur Bandstruktur der untersuchten Substanz (mit UPS-Messungen)

1.3 Apparative Einrichtungen



1.4 Hinweise zum Versuch

- **ACHTUNG:** Ein Elektronenspektrometer ist ein mit hohem Grundmitteleinsatz erworbenes Forschungsgerät und daher mit besonders großer Sorgfalt und Umsicht zu behandeln. Es dürfen nur an den für den Versuch erforderlichen Bedienungselementen Eingriffe nach entsprechender Einweisung vorgenommen werden. Nach Abschluß des Versuches sind alle Regler in den zu Beginn vorgefundenen Standardeinstellungen zu hinterlassen.
- Mögliche Gefahren: Arbeiten mit Hochspannung und Vakuum (Implusionsgefahr)

1.5 Fragen zur Vorbereitung

- Wie erzeugt man Vakuum?
- Wie mißt man den Druck in einer Ultrahochvakuumanlage ?
- Was ist LEED?
- Wie funktioniert die LEED-Apparatur?

- Wie funktioniert das Messgerät für LEED genau?
- Was sagt mir das Beugungsbild beim LEED?
- Wie bekomme ich Informationen über die Realstruktur aus dem gemessenen LEED-Bild?
- Wie kann ich mit LEED feststellen, ob die Oberfläche des Kristalls eventuell verschmutzt ist?
- Wie lauten die Beugungsbedingungen bei Elektronenbeugung? Welche Energien werden verwendet?
- Wie erzeugt man Röntgenstrahlung?
- Wie erzeugt man Strahlung im UV-Bereich?
- Wie funktioniert der experimentelle Aufbau bei der winkelaufgelösten Photoemission?
- Wie bekommt man Informationen über die Bandstruktur aus der winkelaufgelösten Photoemission?

1.6 Literatur

Oberflächenphysik und Spektroskopie:

- Bergman/Schäfer : "Lehrbuch der Experimentalphysik" Band 6 , "Festkörper", Kapitel 3, Verlag de Gruyter

Allgemeine Festkörperphysik:

- C. Kittel : "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg-Verlag

Zur Vertiefung:

- H. Lüth : "Surfaces and Interfaces of Solids", Springer-Verlag
- M. Henzler / W. Göpel : "Oberflächenphysik des Festkörpers", Teubner Studienbücher
- A. Zangwill : "Physics at Surfaces", Cambridge University Press

2. Grundlagen

2.1 Vakuum

Voraussetzung für die Untersuchung wohldefinierter Oberflächen ist, daß sich die Oberfläche während der Meßzeit nicht durch Adsorbate verändert. Auf der Grundlage der kinetischen Gastheorie läßt sich abschätzen, daß bei einem Druck von 10^{-6} mbar die Oberfläche innerhalb einer Sekunde vollständig mit einer Monolage von Adsorbaten bedeckt wird. Da Experimente üblicherweise wenigstens eine Stunde dauern, muß der Druck daher auf 10^{-10} mbar abgesenkt werden (Ultrahochvakuum - UHV). Der Enddruck in einem Vakuumrezipienten ist durch das Gleichgewicht von Saugvermögen der Pumpe und Leckrate bestimmt. Liegen keine Undichtigkeiten im Rezipienten vor, wird die Leckrate durch die Desorptionsrate der Behälterwände (überwiegend Wasser) bestimmt, die unmittelbar nach einem Belüften der Apparatur das Endvakuum auf zunächst etwa 10^{-7} mbar beschränkt und mit der Zeit nur sehr langsam fällt. Um eine schnelle Desorption der Behälterwände zu erreichen, wird die gesamte Apparatur mit Heizbändern für mehrere Stunden bei 120-200 °C ausgeheizt. Wichtig ist dabei, daß der Dampfdruck der für die Vakuumkomponenten genutzten Materialien bei dieser Temperatur vernachlässigbar gering bleibt. Messing ist wegen des hohen Dampfdrucks des enthaltenen Zinks ungeeignet, und alle UHV-Apparaturen bestehen daher aus Edelstahl. Als Dichtungen haben sich Ringe aus hochreinem Kupfer bewährt, die zwischen Stahlflanschen eingepreßt werden. Da der Kupferring dabei mechanisch deformiert wird, muß nach einem Öffnen des entsprechenden Flansches jeweils ein neuer Dichtungsring verwendet werden. Das UHV wird im vorliegenden Versuch mit einer Turbomolekularpumpe mit nachgeschalteter Vorpumpe erzeugt. Turbomolekularpumpen sind mechanische Pumpen, bei denen sich ein turbinenartiger Rotor mit einigen 10^4 Umdrehungen pro Minute gegen einen Stator rotiert. Als Vorpumpen werden Drehschieber- oder Membranpumpen eingesetzt. Der Druck wird im Vorvakuumbereich (bis 10^{-3} mbar) mit einer Pirani-, im UHV-Bereich mit einer Bayard-Alpert-Röhre gemessen. Bei der Pirani-Röhre mißt man dabei den Kühleffekt des Restgases auf einen Glühdraht und bestimmt daraus den Druck. Bei der Bayard-Alpert-Röhre mißt man den Ionenstrom, der sich lokal

durch Ionisation der Restgasatome durch eine Glühkathode ergibt und proportional zum Druck ist.

2.2 Verfahren zur Oberflächenstrukturbestimmung

Bei der Untersuchung von Oberflächen muß das verwendete Untersuchungsverfahren eine möglichst hohe Oberflächenempfindlichkeit und eine hohe Sensitivität bezüglich Atomart und Atomposition aufweisen. Eine hohe Oberflächenempfindlichkeit läßt sich durch den Einsatz niederenergetischer Elektronen ($E_{kin} < 1000 \text{ eV}$) erreichen. Die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen in einem Festkörper wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit Plasmonen begrenzt. In der Abbildung 2.1 ist die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Abhängigkeit von der Energie für eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien dargestellt. Die eingezeichnete Kurve stellt eine über viele Stoffe gemittelte Universalkurve dar. Die niedrige mittlere freie Weglänge führt zu Eindringtiefen von nur wenigen Monolagen in die Oberfläche, wenn Elektronen im Energiebereich von 10 bis 1000 eV eingesetzt werden. Niederenergetische Elektronen sind deshalb bestens für die Untersuchung von Oberflächen geeignet. Bei der Verwendung von Photonen zur Untersuchung würde man weitaus größere Eindringtiefen erhalten. Trotzdem eignen sich Photonen zur Oberflächenuntersuchung, wenn die durch Photonen ausgelösten Elektronen analysiert werden, da die Austrittstiefe der Elektronen ebenfalls durch die mittlere freie Weglänge begrenzt wird.

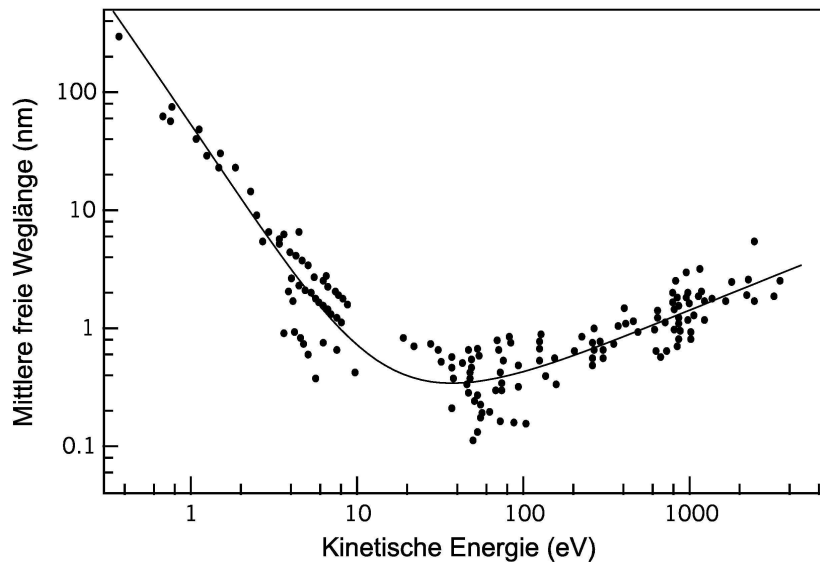


Abbildung 2.1: Mittlere freie Weglänge für Elektronen im Festkörper.

2.3 LEED - Analyse

Eine der ältesten Untersuchungsmethoden für Oberflächen besteht in der Beugung niederenergetischer Elektronen ($E_{kin} < 1000\text{eV}$) an geordneten Festkörperoberflächen. Bei der LEED-Untersuchung (engl.: Low-Energy-Electron-Diffraction, LEED) wird ein externer, paralleler Strahl aus monoenergetischen Elektronen auf die Probe geschossen. Die geringe Eindringtiefe dieser Elektronen führt dazu, daß dieser Strahl hauptsächlich an den Oberflächenatomen gestreut wird. Der für die LEED-Analyse verwendete experimentelle Aufbau soll durch die Abbildung 2.2 verdeutlicht werden. Es wird dabei eine 4-Gitter-LEED-Optik verwendet, da mit dieser Einrichtung auch prinzipiell AES - Untersuchungen möglich sind. Für die LEED-Untersuchungen sind aber nur 2 Gitter notwendig, so daß die Gitter 1 bis 3 auf Massepotential gelegt wurden. Ein von der Kathode ausgehender Elektronenstrahl wird durch den Wehneltzylinder gesteuert und durch das Linsensystem A bis D auf die Probe fokussiert. Die von der Probe gebeugten Elektronen befinden sich bis zum Gitter 3 in einem feldfreien Raum, da sich die Probe auch auf Erdpotential befindet. Dadurch wird eine unverfälschte Abbildung des Interferenzbildes auf dem Leuchtschirm ermöglicht. Das Gitter 4 ermöglicht durch die Gegenspannung eine Reduktion des Untergrundsignals der langsamen Elektronen (Sekundärelektronen und inelastisch gestreute Elektronen). Um ein sichtbares Interferenzbild auf dem Leuchtschirm zu erhalten, werden die Elektronen nach dem Gitter 4 noch durch den auf Hochspannung liegenden Schirm nachbeschleunigt.

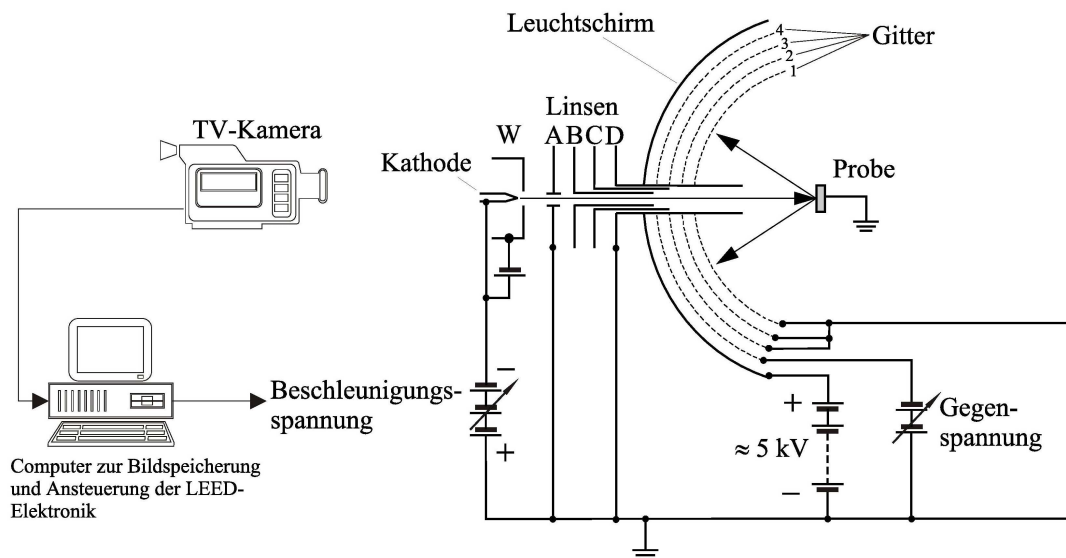


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer 4-Gitter-LEED-Optik mit Ansteuerung und Bilderfassung.

Das auf dem Schirm entstehende Interferenzbild wird bei der gewählten Anordnung ("Rear-view"-Optik) direkt durch die LEED-Optik mit einer Videokamera aufgenommen und einem Computer zur Bildspeicherung zugeführt.

Für die Beschreibung der entstehenden LEED-Bilder (Interferenzbilder) sind zwei Theorien anwendbar, die kinematische und die dynamische LEED-Theorie. Die kinematische Theorie ist dabei die einfachere und soll deshalb im folgenden dargelegt werden. Wegen der verwendeten Näherungen und einfachen Grundannahmen kann diese Theorie jedoch nicht alle auftretenden Effekte erklären. Sie liefert aber sehr gute Ergebnisse, wenn es um die wesentlichen Eigenschaften der Elektronenbeugung geht und kann auch leicht für Simulationszwecke eingesetzt werden.

Als Ausgangspunkt bei der Beschreibung der kinematischen Theorie wird eine einfallende, ebene Welle aus monoenergetischen Elektronen verwendet, die am periodischen Gitter des Einkristalls einfach gestreut wird. Das bedeutet, daß jeder Teil der Welle nur an einer Stelle des Gitters gestreut wird und dann ohne weitere Wechselwirkungen wieder aus dem Kristall austritt. Die dynamische Theorie würde an dieser Stelle auch Mehrfachstreuungen berücksichtigen, die einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf das Interferenzbild besitzen. Weiterhin wird angenommen, daß die einfallende Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}$ nur elastisch gestreut werden soll. Für die gestreute Welle mit dem Wellenvektor $\vec{k}'$ gilt deshalb folgende Beziehung:

$$|\vec{k}'| = |\vec{k}| \quad (2.1)$$

In erster Näherung kann nun die Streuamplitude der gestreuten Partialwelle als proportional zur Elektronendichte $n(\vec{r})$ an der jeweiligen Stelle des Kristalls angesetzt werden. Die auf dem Leuchtschirm gemessene Intensität I ergibt sich nun aus dem Betragsquadrat der als Streuamplitude F bezeichneten Summe aller gestreuten Partialwellen unter Berücksichtigung der auftretenden Phasenunterschiede $\phi(\vec{r})$ dieser Teilwellen:

$$I \propto |F|^2 = \left| \int_{\text{Kristall}} n(\vec{r}) \cdot e^{i\phi(\vec{r})} dV \right|^2 \quad (2.2)$$

Der Phasenunterschied $\phi(\vec{r})$ läßt sich leicht aus dem Wegunterschied der Teilwellen, der in der Abbildung 2.3 dargestellt wird, berechnen und ergibt sich so zu:

$$\phi(\vec{r}) = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} \quad (2.3)$$

Der dabei auftretende Term $(\vec{k} - \vec{k}')$ wird auch als Streuvektor $\Delta\vec{k}$ bezeichnet. Aus den Gleichungen 2.2 und 2.3 läßt sich eine einfache Interpretation der LEED-Bilder ableiten: Die Streuamplitude F stellt die Fouriertransformation des realen Gitters

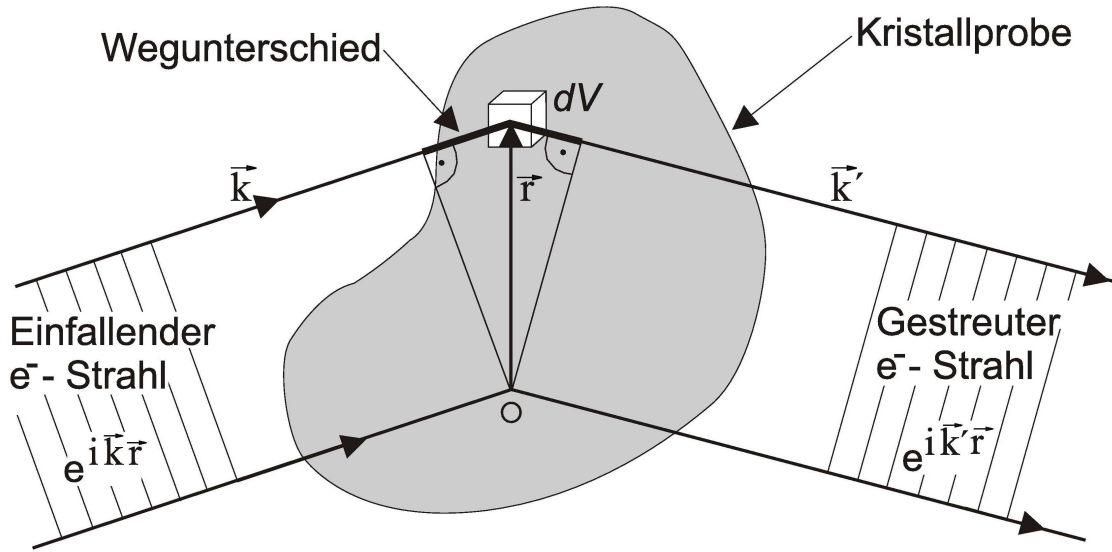


Abbildung 2.3: Wegunterschied zwischen einer am Punkt O und am Volumenelement dV elastisch gestreuten Welle.

dar. Eine solche Interpretation des beobachteten Interferenzbildes als fouriertransformiertes Abbild des Kristallgitters erweist sich bei der Diskussion von LEED-Bildern häufig als sehr sinnvoll, wenn keine genaue Intensitätsanalyse benötigt wird.

Zur Berechnung der Intensität nach Gleichung 2.2 läßt sich die Periodizität des Kristallgitters ausnutzen. Die verwendete Elektronendichte $n(\vec{r})$ muß deshalb auch periodisch sein. Sind $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ die Basisvektoren des Kristallgitters, dann muß für einen beliebigen Translationsvektor $\vec{T} = x \cdot \vec{a}_1 + y \cdot \vec{a}_2 + z \cdot \vec{a}_3$ mit den ganzen Zahlen x , y und z gelten:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Betrachtet man jetzt die Fourierkomponenten $n(\vec{k})$ der Elektronendichte $n(\vec{r})$, so müssen folgende Beziehungen gelten:

$$n(\vec{k}) = \int n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} dV = \int n(\vec{r} + \vec{T}) \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{T})} dV \quad (2.5)$$

$$n(\vec{k}) = \int n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{T})} dV = n(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{T}} \quad (2.6)$$

daraus folgt:

$$e^{i\vec{k}\vec{T}} = 1 \quad (2.7)$$

Die Fourierkomponenten $n(\vec{k})$ sind somit nur für diskrete $\vec{k}$ -Werte von Null verschieden. Die Menge dieser $\vec{k}$ -Vektoren werden auch als reziproke Gittervektoren $\vec{G}$ bezeichnet, der dazugehörige Raum als reziproker Raum. Zwischen den Basisvektoren $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$ des reziproken Gitters und den Basisvektoren $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ des Kristallgitters besteht folgender Zusammenhang:

$$\vec{a}_i^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{[\vec{a}_i, \vec{a}_j, \vec{a}_k]} \quad i, j, k = 1, 2, 3 \quad \text{zyklisch vertauschen} \quad (2.8)$$

Die Elektronendichte $n(\vec{r})$ läßt sich jetzt aus den diskreten Fourierkomponenten $n_{\vec{G}}$ zusammensetzen:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.9)$$

Die Gleichung 2.9 ergibt zusammen mit Gleichung 2.3 und Gleichung 2.2 :

$$F = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Kristall}} n_{\vec{G}} \cdot e^{i\vec{G}\vec{r}} \cdot e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV = \sum_{\vec{G}} \int_{\text{Kristall}} n_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{G}' - \Delta\vec{k})\vec{r}} dV \quad (2.10)$$

Die Gleichung 2.10 erzeugt nur wesentliche Anteile in der Streuamplitude, wenn die aus Röntgenbeugung bekannte Beziehung erfüllt ist:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (2.11)$$

Diese Beziehung kann nun verwendet werden, um die Position von Reflexen im LEED-Bild vorherzusagen. Da die Eindringtiefe der niederenergetischen Elektronen sehr begrenzt ist, erzeugen nur die obersten Atomlagen das Interferenzbild. Es liegt deshalb nahe, zuerst das Interferenzbild einer streng periodischen Schicht aus einer Atomlage zu betrachten. Aus Gleichung 2.8 ergibt sich dieser Fall, wenn ein Basisvektor des Kristallgitters als sehr groß gegenüber den anderen beiden Basisvektoren angesetzt wird. Der zugehörige reziproke Gittervektor wird so sehr klein. Im Grenzfall werden die Abstände der reziproken Gitterpunkte in dieser Richtung so klein, daß das reziproke Gitter zu Gitterstäben entartet. Für diesen Fall läßt sich die Richtung der Interferenzreflexe leicht durch die sogenannte Ewald-Konstruktion bestimmen. Die Abbildung 2.4 zeigt die 2-dimensionale Projektion dieser Konstruktion. Der Wellenvektor $\vec{k}$ der einfallenden Welle wird dort an einen beliebigen Punkt des reziproken Gitters angeheftet. Um den Anfangspunkt dieses Vektors wird eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}|$ gezeichnet. Für alle Vektoren $\vec{k}'$ mit dem Mittelpunkt dieser Kugel als Anfangspunkt und einem Schnittpunkte dieser Kugel mit dem reziproken Gitter ist jetzt die Gleichung 2.11 erfüllt. Die Vektoren $\vec{k}'$ geben somit die Richtung der möglichen Interferenzmaxima an. Die Abbildung 2.4 enthält aber noch eine

angedeutete Erweiterung. Im realen Fall trägt nicht nur die 1. Atomlage zur Interferenzbildung bei, sondern auch noch einige weitere Atomlagen mit abgeschwächter Intensität. Eine mögliche Abschwächung der Beugungsreflexe ist die Folge. In der Abbildung 2.4 wird diese Tatsache als „Modulation“ auf den Gitterstäben dargestellt. In den möglichen Interferenzrichtungen $\vec{k}'$ kommt es so zu unterschiedlich stark ausgeprägten Reflexen.

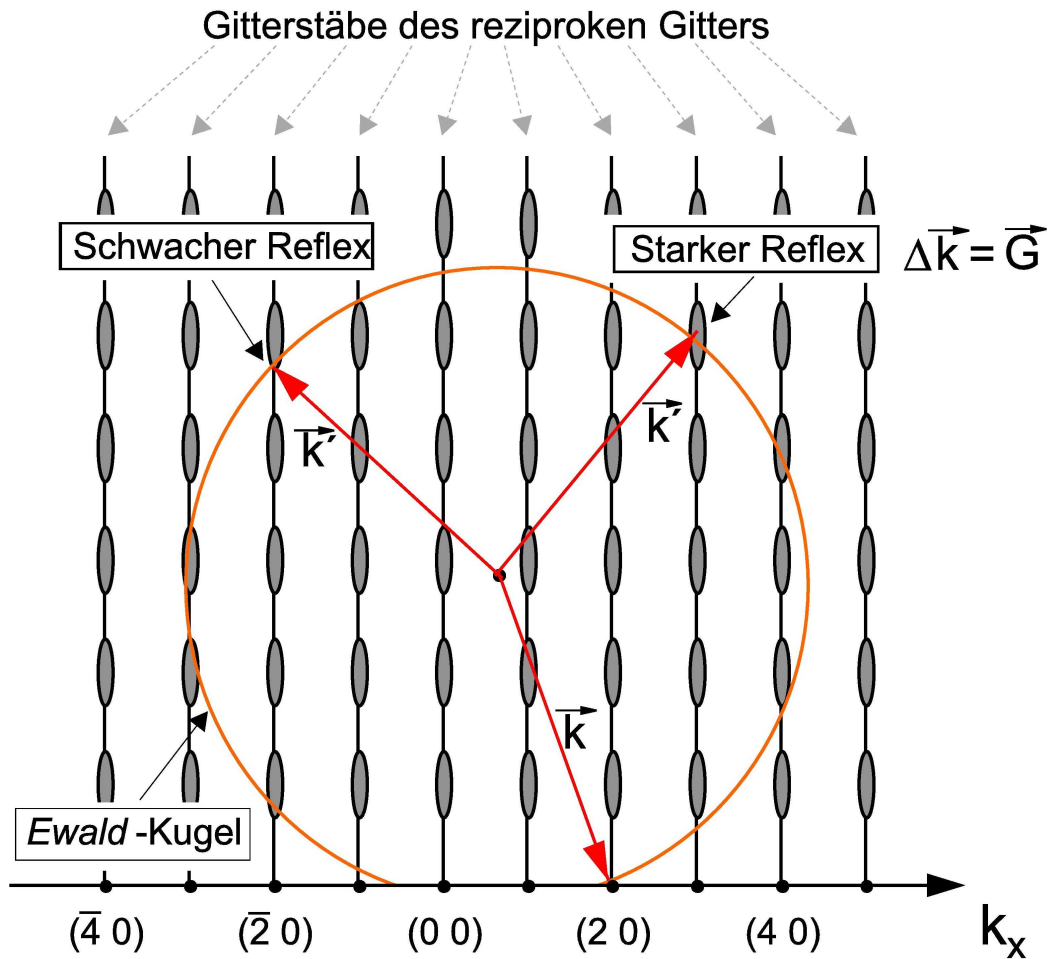


Abbildung 2.4: Ewald-Konstruktion.

Aus der Ewald-Konstruktion lässt sich auch leicht ableiten, wie sich das LEED-Bild bei einer Veränderung der kinetischen Energie der Elektronen ändern muß. Der Radius $|\vec{k}|$ der Ewald-Kugel lässt sich aus der Energie E_{kin} der Elektronen berechnen:

$$|\vec{k}| = \frac{\sqrt{2E_{kin}m_e}}{\hbar} \quad (2.12)$$

Mit steigender kinetischer Energie wird dieser Radius größer und die Zahl der Schnittpunkte der Ewaldkugel mit dem reziproken Gitter steigt an. Die Folge ist, daß in einem bestimmten Raumwinkelbereich mehr Reflexe auftauchen und die Reflexe auch dichter zusammenrücken. Für den Fall eines hexagonalen Kristalls zeigt die Abbildung 2.5 eine Darstellung des zugehörigen reziproken Gitters mit den Bezeichnungen der einzelnen Richtungen. Das reziproke Gitter besitzt in diesem Fall auch eine hexagonale Struktur, die zugehörigen Gitterstäbe verlaufen hier in k_z -Richtung. Das sich aus der Ewald-Konstruktion ergebende LEED-Bild muß demnach auch eine hexagonale Struktur aufweisen. Die Bezeichnung der LEED-Reflexe ist deshalb mit der Bezeichnung der Gitterpunkte des reziproken Gitters identisch.

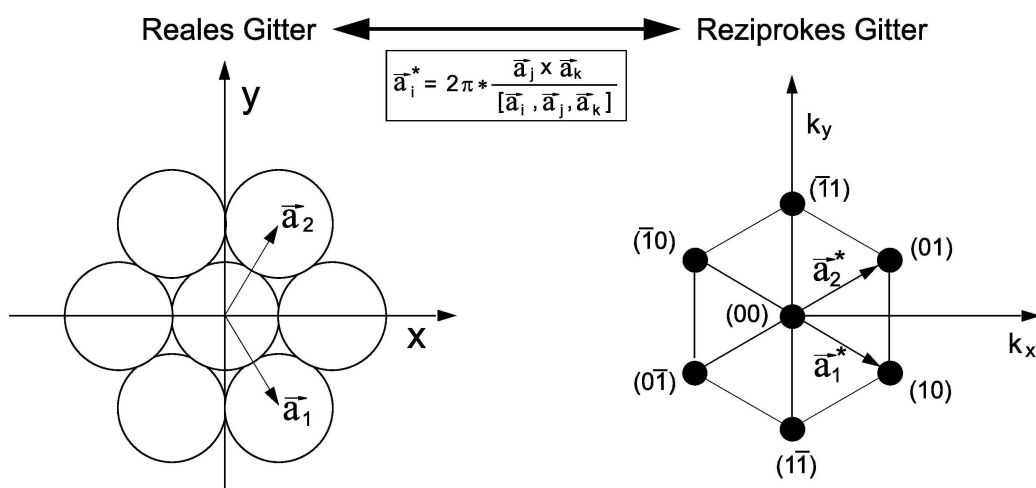


Abbildung 2.5: Zusammenhang zwischen realem Gitter und reziprokem Gitter bei einer hexagonalen Oberflächenstruktur.

Die meisten LEED-Untersuchungen werden bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Oberfläche durchgeführt. In diesem Fall entsteht im LEED-Bild immer der (00) - Hauptreflex des direkt reflektierten Strahls, der seine Position im LEED-Bild nicht verändert. Dieser Strahl wird aber meist durch die LEED-Kanone verdeckt und ist deshalb in den LEED-Bildern nicht sichtbar. Die geschilderten Sachverhalte lassen sich im Experiment gut zur Probenpositionierung verwenden. Bei einer Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen müssen sich alle Reflexe gleichmäßig auf die konstante Position des (00) - Reflexes hinbewegen, wenn die Probennormale genau mit der Einfallrichtung des Elektronenstrahls übereinstimmt. Die dadurch erreichbaren Abweichungen zur genauen Position liegt unter 1° in der Winkelpositionierung.

Nach den dargelegten theoretischen Grundlagen der LEED-Analyse läßt sich jetzt die große Bedeutung dieser Untersuchungsmethode begründen:

- 1) Aus dem LEED-Bild läßt sich leicht erkennen, ob und wie gut eine Schicht geordnet ist. Je schärfer die Reflexe im LEED-Bild sind, um so besser muß die Ordnung der Atome sein. Bei wenig geordneten Schichten entsteht nur ein diffuses LEED-Bild, da die Breite der Reflexe umgekehrt proportional zur Größe der einkristallinen Bereiche ist.
- 2) Adsorbate auf einer geordneten Oberfläche sind im LEED-Bild erkennbar, wenn die Adsorbatatome andere Gitterpositionen als die Substratatome einnehmen. Die andere Gitterstruktur des Adsorbats erzeugt dann im LEED-Bild zusätzliche Reflexe, die als Überstrukturen bezeichnet werden. Bei den Untersuchungen im Rahmen des Praktikums wird diese Methode beispielsweise verwendet, um die Qualität des Substrates zu analysieren. Verunreinigungen durch Kohlenstoff sind dort leicht als Überstrukturen zu erkennen.
- 3) Bei höherer kinetischer Energie der Elektronen steigt die Eindringtiefe. Wenn die einkristalline Ordnung in tieferen Atomschichten gestört ist, wird das LEED-Bild bei höheren Energien schnell diffus, da dann viele Elektronen unelastisch gestreut werden. Die Energie, bei der die LEED-Reflexe gerade noch sichtbar sind, kann deshalb zur Charakterisierung der Schichtqualität verwendet werden.
- 4) Das Vermessen der Reflexabstände in den LEED-Bildern ermöglicht Rückschlüsse auf die Gitterkonstanten in lateralen Richtungen auf der Oberfläche.
- 5) Unter Verwendung der Einfachstreuungstheorie lassen sich LEED-Bilder von unterschiedlichen Kristallstrukturen leicht berechnen und mit experimentell aufgenommenen Bildern vergleichen. Im Rahmen des Praktikumsversuches wird mit Hilfe eines einfachen Computersimulationsprogramms ein schneller Einstieg in die Interpretation von LEED-Bildern ermöglicht. Mit diesem Programm können beliebige Kristallstrukturen mit beliebiger Oberflächenorientierung berechnet werden. Es reicht die Eingabe der Basis des Kristalls und der gewünschten Oberflächenorientierung, um die LEED-Bilder für alle Energien im Modell der Einfachstreuung berechnen zu lassen.

Einer der wesentlichsten Vorteile der LEED-Untersuchung besteht nicht zuletzt auch in der Tatsache, daß die für ein LEED-Bild notwendigen Vorbereitungen und Einstellungen sich sehr schnell durchführen lassen, so daß diese Untersuchungsmethode zu fast jedem Zeitpunkt in der UHV-Kammer durchgeführt werden kann. Die LEED-Analyse stellt somit eine schnelle und effektive Methode zur Untersuchung der Oberflächenstruktur dar.

2.4 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (engl.: photo-electron-spectroscopy, PES) benutzt zur Analyse von Festkörperoberflächen die hohe Oberflächensensitivität der durch den Photoeffekt ausgelösten Elektronen. Die Abbildung 2.6 zeigt den prinzipiellen experimentellen Aufbau für PES Untersuchungen. Mit monoenergetischem Licht werden aus der Probe Elektronen ausgelöst, deren Energieverteilung mit einem elektrostatischen Elektronenenergieanalysator gemessen wird. Durch Drehen von Probe bzw. Analysator kann zusätzlich die Richtungscharakteristik der Emission und damit die Impulsverteilung gemessen werden. Als Lichtquellen kommen im Praktikum Gasentladungslampen oder Röntgenröhren zum Einsatz. Bei der Gasentladungslampe brennt bei niedrigem Druck eine He-Resonanzentladung, bei der die angeregten Atome bzw. Ionen elektromagnetische Strahlung im VUV-Bereich emittieren: He I, Übergang $2p \rightarrow 1s$ im neutralen Atom, $h\nu = 21.2$ eV; He II, gleicher Übergang im He^+ -Ion, $h\nu = 40.8$ eV. Mit der Röntgenröhre wird von Al- bzw. Mg-beschichteten Cu-Anoden charakteristische weiche Röntgenstrahlung mit 1486.6 eV (Al- $K\alpha$ -Strahlung, Übergang $2p \rightarrow 1s$ in Al^+) bzw. 1253.6 eV (Mg- $K\alpha$ -Strahlung, Übergang $2p \rightarrow 1s$ in Mg^+) Photonenenergie emittiert.

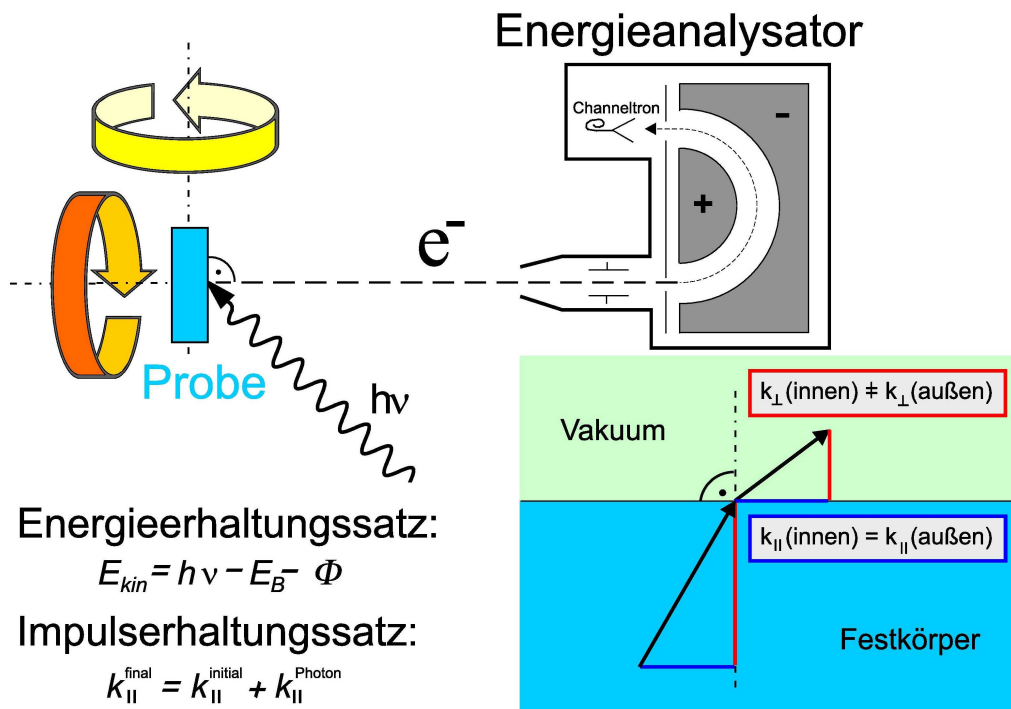


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie.

Die mit der Energieverteilung $N(E)$ aus der Probe austretenden Elektronen werden mittels eines hemisphärischen Energieanalysators entsprechend ihrer Energie ausgefiltert. Nur Elektronen auf bestimmten Bahnen können dabei das Channeltron treffen und gezählt werden, während Elektronen mit zu hoher oder zu niedriger Energie auf die Randflächen des Analysators treffen. Durch Veränderung des Ein- und Austrittsspalt und der Potentiale auf den inneren Hemisphären kann dabei der Energiebereich der nachzuweisenden Elektronen verändert und damit die Auflösung und die Zählrate beeinflusst werden.

Die gemessenen Energieverteilungen sind dabei von der Bindungsenergie E_B , den Emissionsrichtungen (θ (Polarwinkel) und φ (Azimutalwinkel)) und der gewählten Photonenenergie $h\nu$ abhängig. Als Bindungsenergie wird dabei der energetische Abstand zwischen der Fermienergie (höchster besetzter Zustand bei $T=0$ K) und der Energie des gebundenen Elektrons bezeichnet. Die Photonenenergie bestimmt die Energiebilanz des Anregungsprozesses und beeinflusst durch unterschiedliche Übergangsmatrixelemente die Anregungswahrscheinlichkeit und damit die Intensität im Spektrum. Die Photonenenergie muß dabei größer als die Austrittsarbeit Φ der Elektronen gewählt werden, um Elektronen mindestens vom Fermi-niveau über das Vakuumniveau zu heben. Zur Austrittsarbeit trägt hauptsächlich der Energieaufwand bei, der für das Ablösen des Photoelektrons von seiner eigenen Bildladung benötigt wird.

Für die Interpretation der Photoemissionsspektren ist eine genauere Betrachtung des Emissionsprozesses nötig. Obwohl es sich dabei eigentlich um einen einstufigen quantenmechanischen Prozeß handelt, hat sich bei der Beschreibung eine Annäherung durch einen **3-Stufen-Prozeß** als sinnvoll erwiesen.

Als ersten Schritt betrachtet man eine optische **Interbandanregung** eines einzelnen Elektrons in einem unendlich ausgedehnten Festkörper. Durch die Anwendung von Fermis „Goldener Regel“ erhält man die **Übergangswahrscheinlichkeit** w_{fi} für diesen Vorgang aus dem Anfangszustand $|i(\vec{k}_i)\rangle$ und dem Endzustand $\langle f(\vec{k}_f)|$ durch:

$$w_{fi} \sim \left| \langle f(\vec{k}_f) | \widehat{H} | i(\vec{k}_i) \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \cdot \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{k}_{photon} - \vec{G}) \quad (2.13)$$

mit dem Störoperator:

$$\widehat{H} = \frac{e}{2m} (\vec{A}\hat{p} + \hat{p}\vec{A}) \quad (2.14)$$

wobei $\vec{A}$ das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes des einfallenden Photons darstellt und der Term $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ dem **Energieerhaltungssatz** und der Faktor $\delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{k}_{photon} - \vec{G})$ dem **Impulserhaltungssatz** unter Berücksichtigung eines reziproken Gittervektors $\vec{G}$ entspricht.

Für die im Rahmen des Praktikums durchgeführten Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemission mit maximalen Photonenenergien von 40.8 eV kann der Photonenimpuls $|\vec{k}_{\text{photon}}|$ gegenüber dem Impuls des Elektrons vernachlässigt werden, so daß der Impuls des Elektrons bei dieser Anregung bei einem reziproken Gittervektor von $\vec{G} = 0$ konstant bleibt. Bei Verwendung von weicher Röntgenstrahlung (XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy) gilt diese Näherung nicht mehr, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt und durch den Anregungsprozeß Phononen (Gitterschwingungen) erzeugt werden, die zu einer weitgehenden Integration über den k-Raum und damit zu einem Verlust der Information über den ursprünglichen Impuls des Elektrons führen.

Bei der Interpretation des Energieerhaltungssatzes führt eine Fallunterscheidung zu einem besseren Verständnis der Spektren. Abbildung 2.7 soll diese beiden Grenzfälle verdeutlichen.

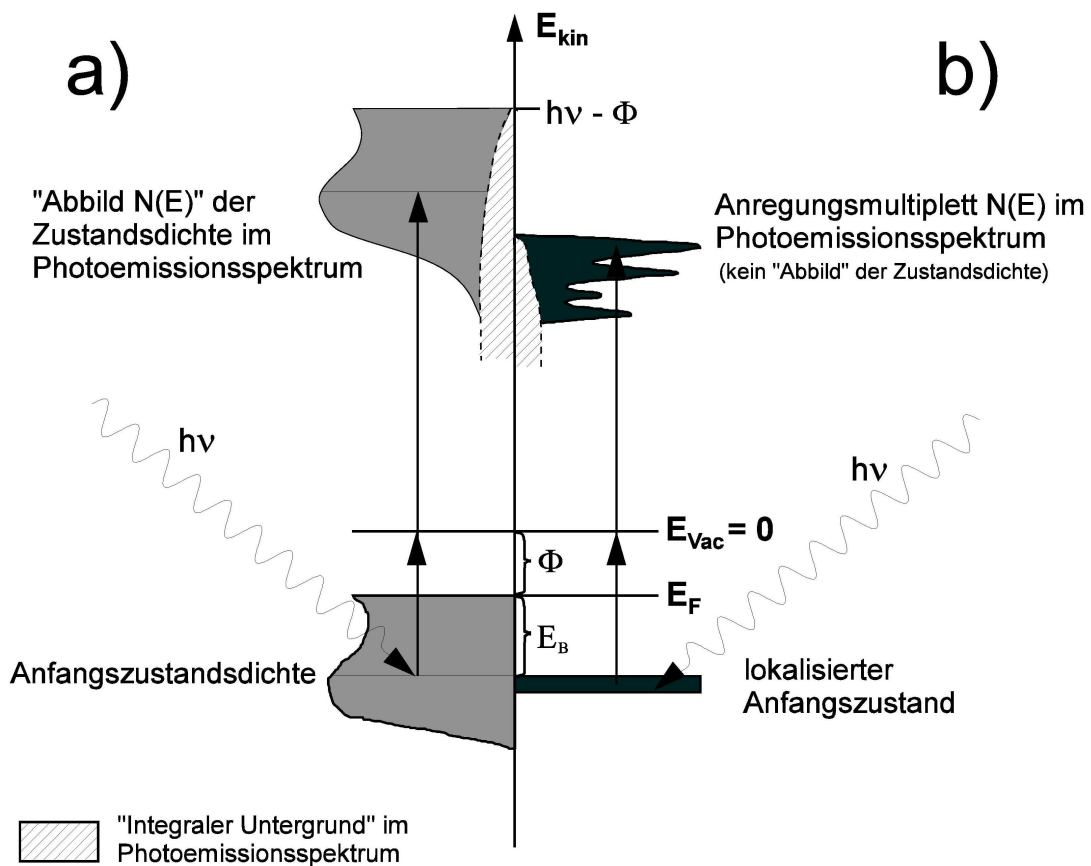


Abbildung 2.7: Energiebilanz für Anregung von Elektronen, a) aus einem Bandzustand, b) aus einem lokalisierten f -Zustand.

Im Fall a) wird im Anfangszustand ein Elektron aus einem Bandzustand herausgelöst. Der verbleibende Photolochzustand kann fast vollständig durch die restlichen Elektronen im Band abgeschirmt werden. Die entstehende Abschirmladung verhindert eine Relaxation des Atoms und die gemessene Bindungsenergie entspricht deshalb der Einteilchenenergie aus der Bandstrukturberechnung. Jedem Anfangszustand ist so auch nur ein Endzustand zugeordnet, der vom Energieanalysator gemessen wird. Die gemessene Energieverteilung kann in diesem Fall als ein **Abbild der Zustandsdichte der Anfangszustände** interpretiert werden.

Der Fall b) tritt bei der Rumpfniveauspektroskopie sowie bei der Photoemission an lokalisierten f -Elektronen auf. Dort kommt es wegen des lokalisierten Charakters der f -Orbitale zu keiner vollständigen Abschirmung des Photolochzustandes. Das Atom muß relaxieren und die Bindungsenergie entspricht der zwischen dem f^n -Anfangs- und dem f^{n-1} -Endzustand auftretenden Energiedifferenz. Daneben können meist verschiedene angeregte Endzustände mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten eingenommen werden. Die gemessene Energieverteilung muß deshalb als **Anregungsmultiplett** eines relaxierten Atoms interpretiert werden. Bei abgeschlossenen Schalen (Rumpfniveauspektroskopie) besteht das Endzustandsmultiplett aus einem einfachen Spin-Bahn-Dublett, da sich der Spin des Photolochs parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls einstellen kann.

Im zweiten Schritt erfolgt der **Transport des Elektrons zur Oberfläche**, wobei es einen Teil seiner Energie durch Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Streuungen an Gitterdefekten abgeben kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Elektron ohne Energieverlust ungestört bis zur Oberfläche bewegt, läßt sich mittels phänomenologischer Betrachtungen mit einem exponentiellen Abfall:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad x \equiv \text{Wegstrecke des Elektrons im Festkörper} \quad (2.15)$$

beschreiben. Die mittlere freie Weglänge λ besitzt dabei eine Energieabhängigkeit, wie sie in der Abbildung 2.1 dargestellt wurde.

Bei einer quantitativen Analyse von PES-Spektren müssen aber auch die abgebremsten Elektronen, die vom Energieanalysator immer mitgemessen werden (siehe Abbildung 2.7), in der theoretischen Beschreibung berücksichtigt werden, was bei Annahme einer näherungsweise konstant verlaufenden Energieverlustfunktion durch einen Untergrund proportional zum Integral des primären Anregungsspektrums erfolgen kann (**Integraler Untergrund**).

Der dritte Schritt besteht nun im **Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche des Festkörpers** und kann als Streuung der Blochwelle am Oberflächenpo-

tential genähert werden. Dabei sorgt die Translationssymmetrie an der Oberfläche für den Erhalt der lateralen Impulskomponente des Elektrons, während sich die senkrechte Komponente verkleinert. Für die Parallelkomponenten des Impulses im Festkörper ($\vec{k}_{||,int}$) und im Vakuum ($\vec{k}_{||,ext}$) gilt dann folgende Beziehung :

$$|\vec{k}_{||,ext}| = |\vec{k}_{||,int}| + \vec{G}_{||} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin\Theta \quad (2.16)$$

$\vec{G}_{||}$ stellt darin einen reziproken Gittervektor der Oberfläche dar und E_{kin} ist die kinetische Energie relativ zur Vakuumkante E_{vac} des mit dem Winkel Θ relativ zur Oberflächennormalen aus dem Festkörper austretenden Elektrons.

Alle drei Teilschritte sind in der Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

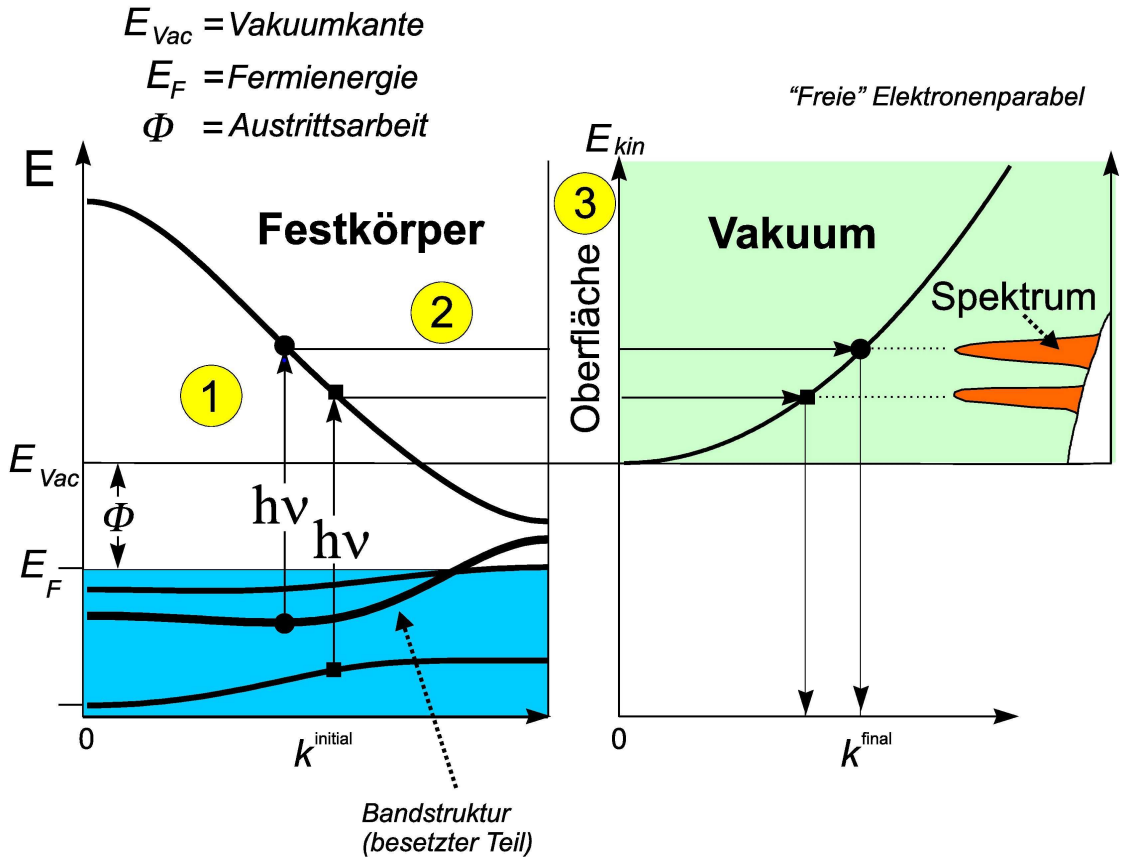


Abbildung 2.8: 3-Stufenmodell für den Photoemissionsprozess.