

Versuch B1: Photoelektronenspektroskopie (PES)

1. Übersicht zum Thema und Zusammenfassung der Ziele

Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Ursprünglich wurde PES bei Anregung mit monochromatischem ultraviolettem Licht (He I: 21,2 eV; He II: 40,8 eV) für die Spektroskopie von Atomen und Molekülen in der Gasphase und anschließend bei Anregung mit weicher Röntgenstrahlung (Al-K_α: 1486,7 eV; Mg-K_α: 1253,6 eV) für spektroskopische Untersuchungen von Festkörpern angewandt [1]. Die letztere Methode wurde von Kai M. Siegbahn (Nobelpreis f. Physik 1981) mit ESCA bezeichnet (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Bei der PES wird monochromatische Photonenstrahlung (Mg-K_α, Al-K_α, He I, He II, Synchrotronstrahlung oder Laserlicht) eingesetzt, um Elektronen aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern herauszulösen. Impuls und Energie der Photoelektronen geben direkte Informationen über die elektronische Struktur der Materie, aus der sie ausgelöst wurden. Mit PES kann man auf direkte Weise bei Atomen die Schalenstruktur und bei Festkörpern die elektronische Bandstruktur vermessen; Letzteres setzt voraus, dass neben der Energie der Photoelektronen auch die Emissionsrichtung (Impuls) relativ zu einem einkristallinen Festkörper gemessen wird (sog. ARUPS-Methode: Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Bei PES an kondensierter Materie muss man beachten, dass die Methode sehr oberflächenempfindlich ist, weil die Photoelektronen verlustfrei nur aus einer dünnen Oberflächenschicht emittiert werden. Diese sog. Austrittstiefe λ variiert von etwa 2 bis 20 Å, je nach der kinetischen Energie (E_{kin}) der Photoelektronen, von der λ angenähert nach der sog. universellen Kurve (s. Kap. 2.3) abhängt, die bei $E_{\text{kin}} \cong 40$ eV ein Minimum von ca. 2 Å aufweist (größte Oberflächenempfindlichkeit).

Der Praktikumversuch soll dazu dienen, die Technik der PES in der Praxis am Beispiel von Silber, des Seltenerdmetalls Samarium (Sm) und seines Fluorids SmF₃ kennen zu lernen, Proben vorzubereiten und einfache Aufgabenstellungen zu bearbeiten. Die technischen Grundlagen umfassen dabei:

- Erzeugung von Röntgenstrahlung;
- Grundlagen der UHV-Technik;
- Nachweis von Elektronen, Monochromatisierung von Elektronen;
- Probenvorbereitung, z.B. durch Aufdampfen dünner Filme von Samarium (Sm) oder SmF₃;
- Computersteuerung des Messvorgangs.

2. Theoretische Grundlagen

Die Energie eines einfallenden Photons ($h\nu$) wird auf ein gebundenes Elektron übertragen. Ist die Energie des Photons größer als die Bindungsenergie des Elektrons und besitzt das Elektron genügend Energie um die **Austrittsarbeit** (Φ) des Festkörpers zu überwinden, so kann es den Festkörper verlassen (Abb. 1) .

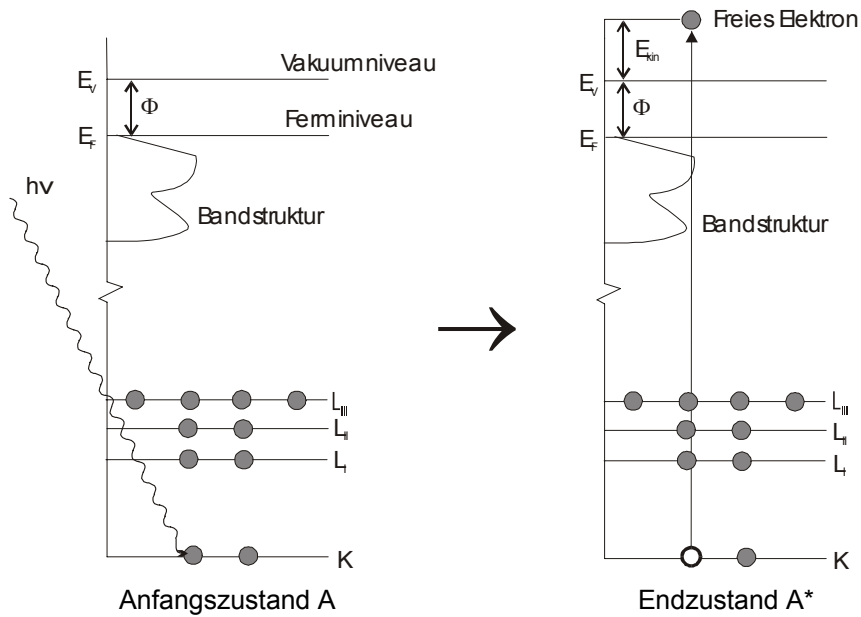


Abb. 1: Schematische Darstellung der Photoemission

Durch die Emission eines Rumpfelektrons wird die innere Schale des Atoms (A) ionisiert. Die Energieerhaltung erfordert:

$$E(A) + h\nu = E(A^*) + E_{kin} + \Phi$$

$$E_{kin} = h\nu - [E(A^*) - E(A)] - \Phi = h\nu - BE - \Phi$$

wobei BE die Bindungsenergie relativ zum **Fermi-Niveau** E_F darstellt und E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons (relativ zum Vakuumniveau E_V) ist. Durch einen **Elektronen-analysator** wird die kinetische Energieverteilung der Elektronen als **Photoelektronen-Spektrum** gemessen. Für eine bekannte Photonenenergie ($h\nu$) kann die Bindungsenergie aller Rumpfelektronen mit $BE < h\nu - \Phi$ im Spektrum abgelesen werden, siehe Gl. (1).

2.1 Charakteristische Anregungsprozesse in Festkörpern

Abb. 2 zeigt anhand eines Übersichtsspektrums die charakteristischen Anregungsprozesse in Festkörpern:

- a) Emission aus Rumpfniveaus
- b) **Augerprozesse**
- c) Emission aus dem **Valenzbandbereich**
- d) Sekundärelektronenanregung und Energieverluste bei inelastischer Streuung der Elektronen vor dem Austritt aus der Oberfläche.

Zudem beobachtet man Elektronenenergieverlustpeaks in definiertem Abstand zu einer Photoemissionslinie, wie beispielsweise Shake-up-Linien, die aus Zweielektronenprozessen resultieren, bei deren Emissionsprozess ein weiteres Elektron angeregt wird. Bei Metallen beobachtet man auch Satellitenpeaks durch Plasmonenanregung, die kollektive Schwingungen der Leitungselektronen darstellen. Zur weiteren Information siehe [2,3,4].

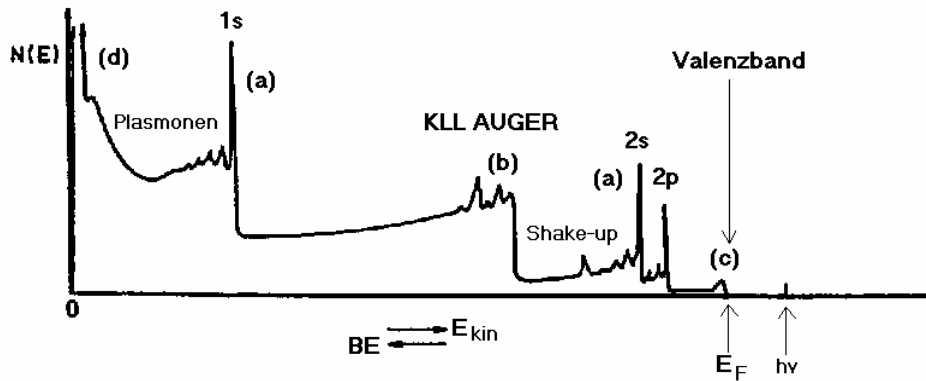


Abb. 2: Typisches Übersichtspektrum eines Festkörpers

2.2 Linienbreite bei Photoemission

Es gibt verschiedene Beiträge zur Linienbreite einer Photoemissionslinie: Die Lebensdauerbreite durch die endliche Lebensdauer des Endzustands, die Breite der anregenden Röntgenlinie, die Energieauflösung des Elektronenanalysators und die thermische Verbreiterung durch Wechselwirkung mit Phononen. Die Breite der Mg- $K\alpha$ -Röntgenlinie in unserem Aufbau ist < 1 eV (siehe Kap. 3.2) und der Elektronenanalysator liefert bei $E_{kin} = 1000$ eV ebenfalls eine Auflösung von ca. 1 eV (siehe Kap. 3.3).

2.3 Oberflächenempfindlichkeit

Elektronenspektroskopische Methoden ermöglichen oberflächenempfindliche Messungen bis zu einer Monolage. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Oberflächenempfindlichkeit ist die **mittlere Austrittstiefe** (λ), die identisch mit der mittleren freien Weglänge eines Photoelektrons im Festkörper ist. Die sog. universelle Kurve in Abb. 3 zeigt λ als Funktion von E_{kin} . Man erkennt, dass PES bei Elektronenenergien von $20 \text{ eV} < E_{kin} < 100$ eV sehr oberflächenempfindlich ist. In diesem Versuch können wir die kinetische Energie der Photoelektronen durch Wechseln der Anode der Röntgenröhre von Mg zu Al variieren.

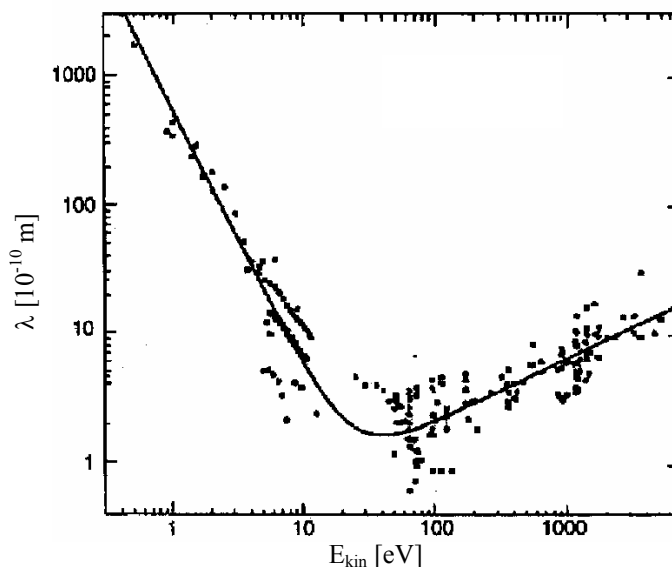


Abb. 3: Universelle Kurve der Austrittstiefe als Funktion von E_{kin} .

2.4 Bindungsenergie

Die Bindungsenergie BE hängt von verschiedenen Termen ab:

$$BE = BE(\text{Atom}) + \Delta E^{\text{chem}}(\text{chem}) + \Delta E^{\text{Mad}} + \Delta E^{\text{rel}},$$

wobei die **chemische Verschiebung** (ΔE^{chem}) den Einfluss der chemischen Bindung mit den Nachbaratomen erfasst. Der **Madelungsterm** (ΔE^{Mad}) beschreibt die elektrostatische Energie des Gitterbausteins im Festkörper. Die **Relaxationseffekte** (ΔE^{rel}) beschreiben Vielteilcheneffekte im 1-Loch-Endzustand des untersuchten Vielteilchenobjekts.

Darüber hinaus können Multiplett-Strukturen durch folgende Effekte auftreten:

- **Spin-Bahn Kopplung:** Hier handelt es sich um eine Kopplung innerhalb desselben Orbitalzustands. Der Spin s eines Elektrons wechselwirkt mit seinem Orbitalmoment l . Dies wird durch den Hamiltonianoperator

$$H_{sl} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$$

beschrieben. Die Emissionslinie einer im Grundzustand vollen Elektronenschale z.B. wird in ein Dublett mit $(l+1/2)$ und $(l-1/2)$ aufgespalten. Natürlich sind Elektronen im s -Zustand wegen ihres Bahndrehimpulses $l = 0$ nicht betroffen.

- **Magnetische Spin-Spin-Austauschaufspaltung:** Voll besetzte innere s -Schalen sind mit einem spin-up Elektron und einem mit spin-down Elektron besetzt. Normalerweise sind diese beiden Spins gleichberechtigt und haben daher dieselbe Energie und Wellenfunktion. Abragam und Pryce fanden im Jahr 1951, dass die Austauschkopplung zwischen einer vollen s -Schale und dem magnetischen Spinmoment einer teilweise gefüllten Schale eine Energieaufspaltung der s -Schale hervorrufen kann [5]. Zum ersten Mal wurde diese magnetische Austauschaufspaltung von Fadley et al. beobachtet [6]. In diesem Versuch wird sie an den $4s$ -Elektronen von Samarium gemessen [7].

3. Aufbau

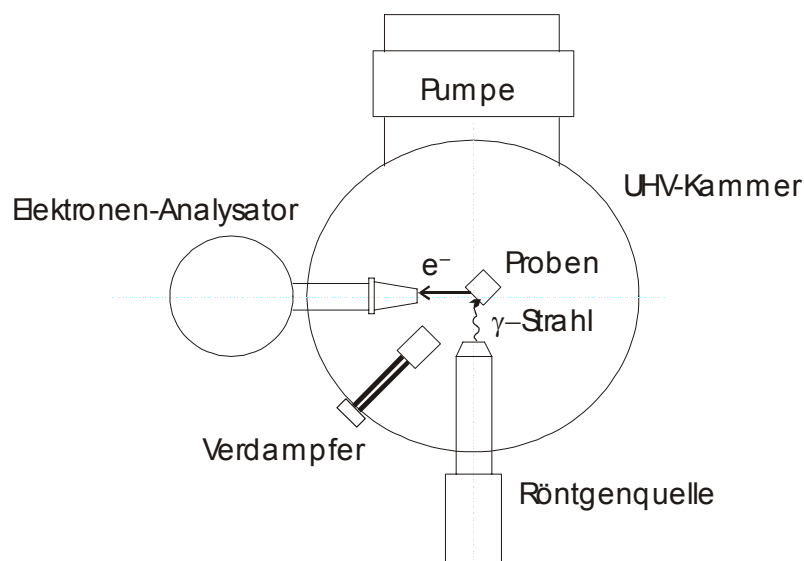


Abb. 4: Schema der UHV-Kammer einer Photoemissionsapparatur.

Der Versuchsaufbau besteht aus einer UHV-Kammer (s. Abb. 4), in der sich u.a. ein Probenhalter mit den zu untersuchenden Materialien befindet:

- Silberblech
- Samarium-Einkristall
- Stahlblech zum Aufdampfen von Sm
- Stahlblech zum Aufdampfen von SmF_3 .

Die Röntgenquanten lösen aus der Probe Photoelektronen aus, die mittels einer elektrostatischen Linse von einem Fokus auf der Probenoberfläche in den Analysator geleitet werden.

3.1 Vakuumsystem

Das UHV-System des Versuches basiert auf einer **Turbomolekularpumpe** mit vorgeschalteter **Drehschieberpumpe**. Die Turbomolekularpumpe arbeitet besonders effizient für schwere Gase. Leichte Gase, vor allem H_2 , pumpt sie wegen der hohen Teilchengeschwindigkeiten nur langsam. Nach einiger Zeit erreicht eine Turbopumpe einen Enddruck von ca. 10^{-9} mbar. Als Restgas bleibt hauptsächlich Wasser im Rezipienten, das wegen ihrer Dipolstruktur an den Stahlwänden haftet. Deshalb wird die Kammer einige Stunden bis Tage unter UHV ausgeheizt, wodurch nach dem Abkühlen ein Enddruck bis zu 10^{-11} mbar erreichbar ist.

3.2 Röntgenquelle

Die Röntgenquelle (Abb. 5) besteht aus einer Kathode (Filament), die beim Erhitzen thermische Elektronen emittiert (üblicher Weise mit Emissionsströmen von ~ 35 mA), und einer Anode, auf die diese Elektronen durch eine angelegte Hochspannung von typischer Weise 9 kV bis 12 kV beschleunigt werden.

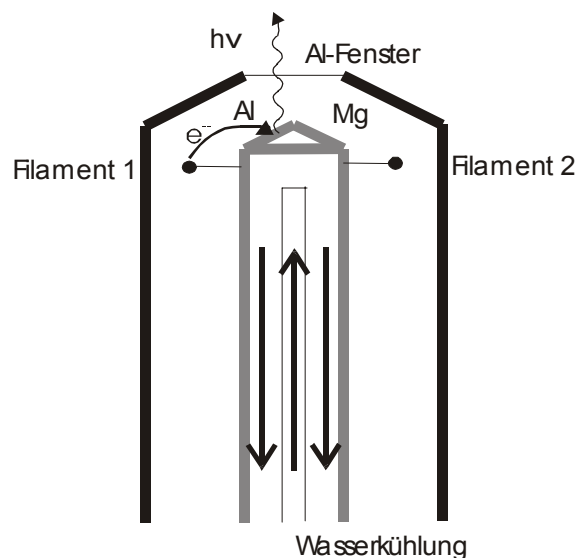


Abb. 5: Schematischer Aufbau der verwendeten Doppelanoden-Röntgenquelle

Die Anode ist so konstruiert, dass wir beim Anodenmaterial entweder Al oder Mg wählen können. Jedes Anodenmaterial hat ein charakteristisches **Emissionsspektrum** (Abb. 6). Das Röntgenemissionsspektrum umfasst sowohl Bremsstrahlung als auch charakteristische Strahlung. Die kurzwellige Bremsstrahlung wird durch ein ca. 1 μm dickes Al-Fenster weitgehend absorbiert.

Röntgenlinie	Energie [keV]	Linienbreit [keV]
Mg $K\alpha$	1253,6	0,7
Al $K\alpha$	1486,6	0,86

Tabelle 1: Charakteristische Röntgenlinien für die Anodenmaterialien Al und Mg

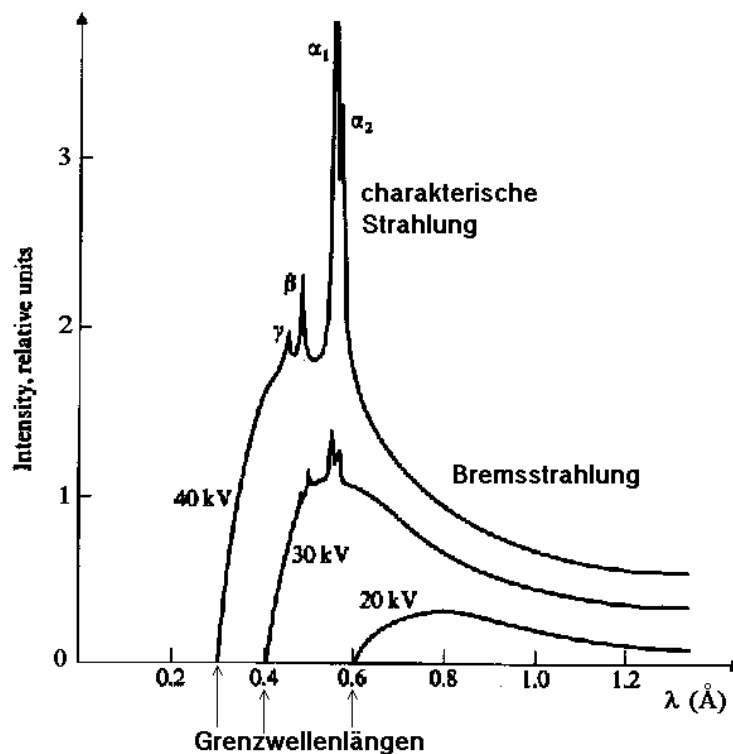


Abb. 6: Röntgenspektren von Cu

3.3 Elektronenenergieanalysator

Der Analysator misst die kinetische Energie der einfallenden Elektronen mittels eines hemisphärischen Kondensators. Nachdem die Elektronen durch ein elektrisches Linsensystem aus dem Fokus auf der Probe in den Analysator eingetreten sind, gelangen sie zwischen die beiden metallischen Hemisphären. Nur Elektronen mit einer bestimmten Energie, der sog. **Pass-Energie** finden eine Trajektorie durch den Analysator. Diese Energie ergibt sich aus dem Spannungsunterschied ($H^+ - H^-$) zwischen den beiden Kugelschalen (Abb. 7) [3].

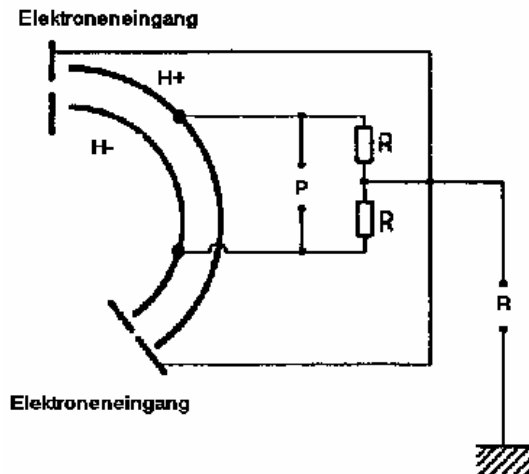


Abb. 7: Schematischer Aufbau eines hemisphärische Analysators mit elektrischem Schaltplan

Als Detektor wird ein Channeltron eingesetzt, d.h. ein Sekundärelektronenvervielfacher, der aus einer Glassröhre besteht, die innen durch ein Material mit einem hohen elektrischen Widerstand bedeckt ist. Der Vervielfachungsgrad ist typischerweise 10^6 bis 10^8 . Mit der entsprechenden Elektronik werden die Detektorimpulse verstärkt und aufgezeichnet (Abb. 8).

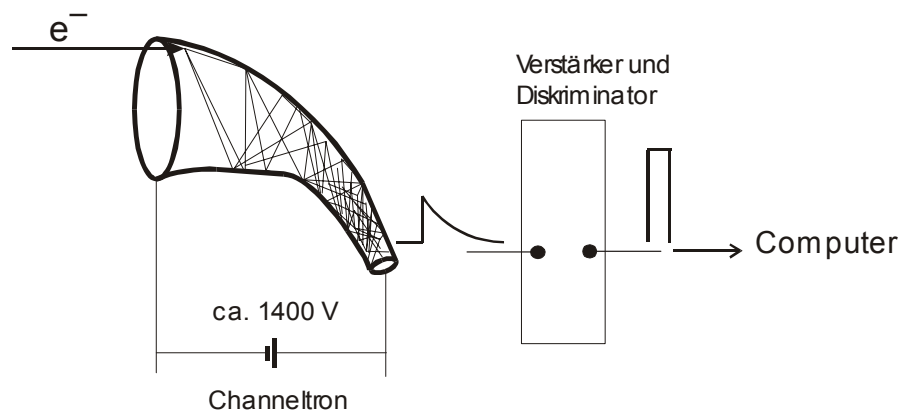


Abb. 8: Schema des Channeltrons mit entsprechender Elektronik

3.4 Verdampfer

Beide Verdampfer (Sm und SmF_3) sind fest auf einer elektrischen Durchföhrung in der Kammer installiert. Sie bestehen aus einem Tantal-Tiegel (hoher Schmelzpunkt), in dem das Dampfput eingelagert ist und um den ein Filament gewickelt ist (Abb. 9). Wird dieses Filament durch einen Strom aufgeheizt, so erwärmt sich der Tiegel. Falls die dadurch erzielte Temperatur nicht ausreicht, um das Material zu verdampfen, kann zusätzlich zwischen Filament und Tiegel eine Hochspannung (typischerweise 100 V bis 1000 V) angelegt werden (Elektronenstrahlheizung). Damit das Material nicht unkontrolliert in alle Richtungen verdampft, befindet sich der Tiegel in einer Abschirmung aus Ta-Blech mit einem Austrittsloch.

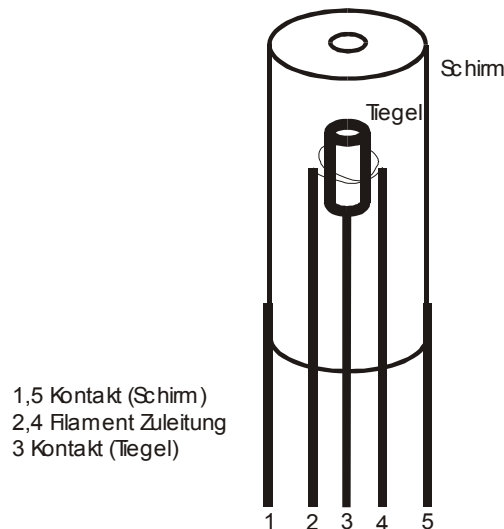


Abb. 9: Verdampfer

4. Aufgaben

Es sollen elektrische Zustände (Rumpfniveaus und Bandzustände) im Volumen und an der Oberfläche von metallischem Samarium und SmF_3 untersucht werden.

4.1. Inbetriebnahme der Apparatur, Übersichtsspektrum einer Silberprobe:

Schalten Sie gleich nachdem Sie den Raum betreten haben die Elektroniken des Analysators ein, da diese mindestens eine halbe Stunde brauchen, bis sie aufgewärmt sind und stabil laufen.

Schalten Sie die Röntgenquelle mit der Ag-Anode ein.

Achten Sie darauf, dass eine Hochspannung von 12 kV nicht überschritten wird, da es sonst zu Überschlägen in der Röntgenröhre kommt. Genauere Hinweise befinden sich am Platz.

Machen Sie sich mit Unterstützung des Betreuers mit dem Messprogramm vertraut.

Drehen Sie jetzt den Probenhalter so, dass das Ag-Blech in den Fokus des Analysators gelangt. Die optimale Einstellung ist ein Erfahrungswert und wird Ihnen der Betreuer verraten. Nehmen Sie bei einer Pass-Energie von $E_{\text{pass}}=50$ eV ein Übersichtsspektrum von Silber auf ($E_{\text{kin}} = 100$ eV - 1300 eV), machen Sie die Fermikante grob auffindig und identifizieren Sie die Emissionspeaks. Welche Energie können Sie hier ungefähr für die Röntgenstrahlung ablesen, was verhindert die genaue Angabe der Photonenenergie? Für die Identifizierung liegen am Versuchplatz "X-Ray Data Booklets" [8] aus. Achten Sie darauf, dass diese Bindungsenergien immer nur als Differenzen zur Fermikante angegeben werden.

4.2. Übersichtsspektrum von Sm-Metall:

Bringen Sie den Sm-Einkristall in den Fokus und nehmen Sie auch hier ein Übersichtsspektrum auf. Versuchen Sie die Peaks zu identifizieren (Hinweis: Der Einkristall wurde nicht gesäubert, weshalb Linien von Sauerstoff im Spektrum vorhanden sind).

4.3. Aufdampfen eines Sm-Films:

Nehmen Sie nun den Sm-Verdampfer in Betrieb. Für das Sm-Metall reicht eine Niederspannung am Filament. Die jeweilige Stromstärke finden Sie am Platz. Warum finden die genaueren Untersuchungen an einem aufgedampften Film und nicht am gefeilten Einkristall statt?

KONTROLLIEREN SIE VOR DEM VERDAMPFEN JEDESIMAL, DASS DER PROBENHALTER RICHTIG EINGESTELLT IST, DAMIT SIE AUCH WIRKLICH NUR AUF DAS RICHTIGE MATERIAL AUFDAMPFEN UND DIE ANDEREN PROBEN NICHT ZERSTÖREN.

Achten Sie zudem darauf, dass während des Verdampfens die HV am Channeltron abgeschaltet ist.

4.4. Fermikante und Sm-4f-Spektrum:

Es soll nun ein Spektrum deutlich besserer Auflösung der Fermikante und der 4f-Zustände aufgenommen werden. Stellen Sie hierfür die Pass-Energie auf 25 eV ein und suchen Sie sich ein passendes Energieintervall. Das erwartete Spektrum finden Sie in [9, (11, 12)]. Vermessen Sie die genaue Lage des Multipletts und der Fermienergie und berechnen Sie die entsprechenden Bindungsenergien und vergleichen Sie diese mit der Theorie und der Literatur [8]. Was müssen Sie tun, damit die Auflösung besser werden und die statistischen Schwankungen abnehmen?

4.5. Sm-4s-Spektrum:

Machen Sie sich klar, wo Sie das 4s-Band erwarten und nehmen Sie hier ein genaues Spektrum auf. Ist seit dem letzten Aufdampfen mehr als eine halbe Stunde vergangen, sollte ein neuer Film hergestellt werden. Welche Art der Aufspaltung erwarten Sie? Versuchen Sie das entsprechende Multiplett zu vermessen. Stützen Sie sich bei der Identifizierung auf [7]. Vergleichen Sie die gemessene Aufspaltung mit der Vorhersage von Wertheim [7]. Überlegen Sie sich die Elektronenkonfiguration und folgern Sie daraus das beobachtete Intensitätsverhältnis.

4.6. Sm-3d-Spektrum

Nehmen Sie ein Spektrum des 3d-Spin-Bahn-Multipletts des Samariums auf und vermessen Sie die Abstände. Welche Aufspaltung erwarten Sie anhand der gegebenen Elektronenkonfiguration? Berechnen Sie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante a aus der gemessenen Aufspaltung. Finden Sie in diesem Spektrum eine Auskunft über die Oberflächenvalenz von Samariummetall? Begründen Sie die Richtung und die Höhe der oberflächenbedingten Satellitenpeaks. Wie erklären Sie diesen Oberflächen-Valenzübergang bei Sm-Metall [9,10].

4.7. Sm-3d-Spektrum von SmF₃ und chemische Verschiebung

Dampfen Sie SmF₃ auf das zweite Blech auf dem Probenhalter auf. Um das Fluorid verdampfen zu können, ist eine Hochspannung erforderlich. Überlegen Sie sich die elektrische Schaltung und achten Sie unbedingt darauf, dass die entsprechende Abschirmung geerdet ist, da es sonst zu gefährlichen kapazitiven Aufladungen kommen kann.

Finden Sie in einem Übersichtsspektrum alle interessanten Peaks und lokalisieren Sie das 3d-Multiplett. Zeichnen Sie hiervon ein genaues Spektrum auf. Untersuchen Sie dieses Spektrum und machen Sie Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Fluorids.

Vergleichen Sie die Peakaufspaltungen insbesondere mit dem Spektrum von frisch aufgedampftem Sm-Metall.

Vermessen Sie nun die chemische Verschiebung zwischen dem Fluorid und dem Metall.

5. Literatur

[2] Stefan Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer Verlag (1996).

[3] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1995).

[4] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* Kap. 4, 2. Auflage, B.G. Teubner Stuttgart (1994).

[7] G.K. Wertheim, R.L. Cohen, A. Rosencwaig, H.J. Guggenheim, *Multiplet Splitting and Two-Electron Excitation in the Trivalent Rare Earths*, *Electron Spectroscopy*, S. 813, Ed. D.A. Shirley, North-Holland (1972).

[8] Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, *X-Ray Data Booklet*, Technical and Electrical Information Department - Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (2001). – wird am Praktikumsplatz ausgegeben

[9] G.K. Wertheim, G. Creelius, *Divalent Surface State on Metallic Samarium*, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 813 (1978).

[10] Börje Johansson, *Valence state at the surface of rare-earth metals*, *Phys. Rev. B* **19** 6615 (1979).

Ergänzend:

[1] Kai Siegbahn et al., *ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of Electron Spectroscopy*, Uppsåla (1967). – historisch interessant

[5] A. Abragam und M.H.L. Pryce, *Proc. R. Soc. London A* **205**, 135 (1951).

[6] C.S. Fadley, D.A. Shirley, A.J. Freeman, P.S. Bagus and V.J. Mallow, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1397 (1969).

[11] J.K. Lang, Y. Bear and P.A. Cox, *Study of the 4f and valence band density of states in rare-earth metals: II. Experiment and results*, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **11** (1981) 121-38

[12] F. Gerken, *Calculated photoemission of the 4f states in the rare-earth metals*, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** (1983) 703-713