

1 Photoemission

Photoemission (PE) ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern und beruht auf dem Anfang dieses Jahrhunderts von Einstein mit Hilfe der Quantenhypothese gedeuteten Photoeffekt [30,31]. Da PE sich bei der Untersuchung von Festkörpern durch hohe Oberflächenempfindlichkeit auszeichnet und darüber hinaus unter bestimmten Voraussetzungen die Möglichkeit besteht, zwischen verschiedenen Elementen und Atomen in verschiedenen Lagen zu unterscheiden, ist sie für die Untersuchung von chemischen Reaktionen auf Metalloberflächen sehr gut geeignet. Dieses Kapitel soll eine kurze Einführung in die Grundlagen der Photoemission liefern und tiefergehend auf Aspekte eingehen, die für diese Arbeit besonders von Bedeutung sind. Da eine umfassende Behandlung dieses Themas den Rahmen dieser Arbeit bei weitem sprengen würde, sei hier auf das von M. Cardona und L. Ley herausgegebene Buch *Photoemission in Solids* verwiesen [32].

1.1 Grundlagen

Photonen sind in der Lage, Elektronen aus einer Metalloberfläche herauszulösen, wenn ihre Energie $h\nu$ größer ist als die Austrittsarbeit des Metalls, Φ . Dies ist in Abb. 1.1 in einem Energieschema dargestellt. Ein Photon hinreichend großer Energie $h\nu$ wird vom Metall, schematisch mit seiner Zustandsdichte (DOS, density of states) dargestellt, absorbiert und überträgt seine Energie auf ein Elektron der Bindungsenergie E_B . Dieses wird über das Vakuumniveau E_{Vac} hinaus angeregt und verläßt nach Überwindung der Austrittsarbeit Φ den Festkörper, wo es nachgewiesen werden kann. Dieses Photoelektron besitzt eine kinetische Energie E_{kin} gemäß der Energiebilanz

$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_B + \Phi, \quad (1.1)$$

wobei E_B relativ zur Fermi-Energie E_F gemessen wird ($E_B = 0 \hat{=} E_F$) und Φ der Energiedifferenz zwischen E_F und E_{Vac} entspricht ($E_{\text{kin}} = 0 \hat{=} E_{\text{Vac}}$). Ein PE-Spektrum, d. h. die Energieverteilung der emittierten Photoelektronen, liefert ein Abbild der elektronischen Grundzustandsdichte. Die Schwierigkeit bei der Interpretation von E_B liegt in der Tatsache, daß eine Identifizierung mit Grundzustandsenergien nicht immer möglich ist.

E_B entspricht nämlich im allgemeinen nicht der Einteilchenenergie ϵ_i eines Elektrons i im Zustand ψ_i , vielmehr müssen Vielteilchenenergien betrachtet werden. Der Einfachheit halber soll angenommen werden, daß sich der Anfangszustand (vor dem PE-Prozeß) der N Elektronen aus Einteilchenzuständen ψ_i zusammensetzen läßt. Bei nicht zu hohen Temperaturen ist der Anfangszustand gleich dem Grundzustand der N Elektronen,

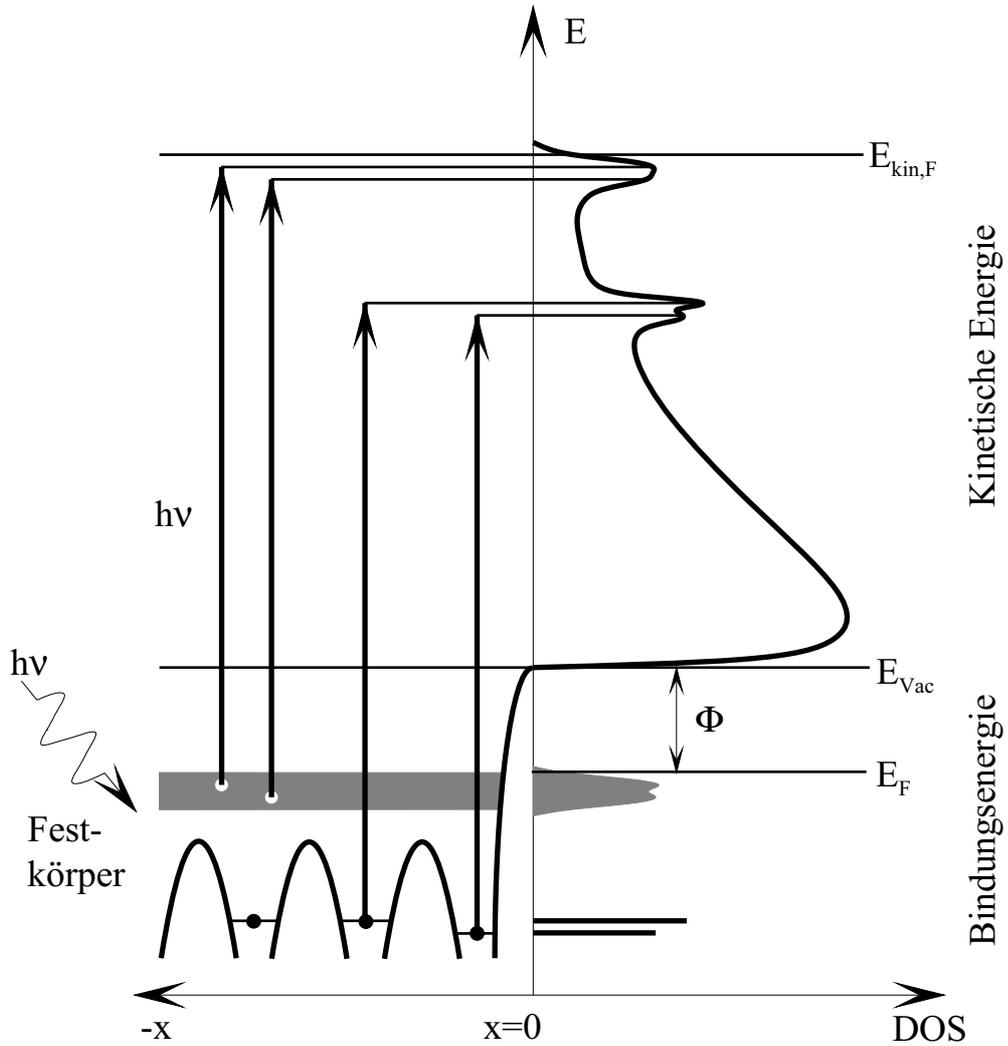


Abb. 1.1: Photoemission als Abbild der elektronischen Zustandsdichte – Energieschema des Photoemissionsprozesses. Im unteren Teil, links ist schematisch ein Festkörper mit periodischem Potential, Rumpfniveaus und Valenzband dargestellt. x ist die Ortskoordinate senkrecht zur Oberfläche, welche sich bei $x = 0$ befindet. Rechts daneben ist die zugehörige Zustandsdichte (DOS, density of states) dargestellt und im oberen Teil das resultierende PE-Spektrum bei Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$.

$\Psi_G(N)$, mit der Grundzustandsenergie $E_G(N)$. Durch den PE-Prozeß wird ein Elektron i aus dem Zustand ψ_i in den Zustand eines freien Elektrons, u_k , mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}} = (\hbar^2 k^2)/(2m_e)$ überführt. Der Endzustand setzt sich zusammen aus u_k und dem Zustand der $N - 1$ verbliebenen Elektronen, $\Psi_i(N - 1)$, mit der Energie $E_i(N - 1)$. Die Bindungsenergie ist die Energiedifferenz zwischen dem Anfangszustand und den $N - 1$ Elektronen im Endzustand:

$$E_B^i = E_i(N - 1) - E_G(N). \quad (1.2)$$

Der Endzustand ist im allgemeinen nicht der Grundzustand der $N - 1$ Elektronen, sondern sie können vom PE-Prozeß auch in einem ihrer möglichen angeregten Zustände zurückgelassen werden. Die Energie, die für eine solche Anregung aufgebracht werden muß, geht dem Photoelektron an kinetischer Energie verloren. Ein PE-Spektrum liefert daher im allgemeinen *nicht* ein Abbild der Zustandsdichte, sondern vielmehr die Summe aller möglichen Anregungen des Systems mit $N - 1$ Elektronen, mit Gewichtsfaktoren, die von den Wechselwirkungen im Vielteilchenzustand abhängen.

Die richtige Interpretation von PE-Spektren ist dann relativ einfach, wenn die Natur der Anregungszustände, die zum Spektrum beitragen, bekannt ist. Bei der Photoemission an den offenen 4f-Schalen von Lanthanidsystemen z. B. ergibt sich eine komplexe Multiplettstruktur auf die in Abschnitt 1.3.2 noch näher eingegangen wird. Desweiteren tragen zum Spektrum unter anderem Anregungen von Plasmonen, Phononen und Elektron-Loch-Paaren bei. Plasmonverluste sind im Spektrum häufig als Satellitenstruktur von Metallrumpfniveaus sichtbar. Die Erzeugung oder Vernichtung von Phononen während der optischen Anregung führt zu einer Veränderung der Linienform, die sich gut durch eine gaußförmige Verbreiterung der PE-Linie beschreiben läßt [33]. Da die Wahrscheinlichkeit solcher Anregungen, und somit die Breite der Linien, mit sinkender Temperatur abnimmt, ist es möglich, dicht beieinanderliegende Linien durch Kühlen der Probe besser aufzulösen [3–5, 33]. Auf Grund der endlichen Lebensdauer des PE-Endzustands sind PE-Linien nicht durch δ -Funktionen gegeben, sondern haben die Form einer Lorentz-Kurve. Die Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Bereich des Leitungsbandes an der Fermi-Kante gleichzeitig mit der optischen Anregung des Photoelektrons führt zu einer asymmetrischen Verbreiterung von PE-Linien auf der Seite höherer Bindungsenergie. Ausmaß und Form dieser Asymmetrie hängt von der Höhe und der Form der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Kante ab. Eine in vielen Fällen ausreichende Beschreibung der Form von Metallrumpfniveaus ist in diesem Zusammenhang die sogenannte Doniach-Šunjić-Linienform [34]:

$$I(\varepsilon) = \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \left(\frac{\varepsilon}{\gamma} \right) \right]}{\sqrt{(\varepsilon^2 + \gamma^2)^{1-\alpha}}}, \quad (1.3)$$

wobei der Singularitätsindex α das Ausmaß der Asymmetrie bestimmt. Für $\alpha \rightarrow 0$, wie bei Halbleitern und Halbmetallen, geht die Linienform in die einer (symmetrischen) Lorentz-Linie der Breite 2γ (FWHM) über. α ist umso größer, je kleiner der mittlere Drehimpuls der beteiligten Leitungselektronen ist. Für reine s-Zustandsdichte ergibt sich theoretisch $\alpha = 0,5$ [32].

Im Gegensatz zu den eben genannten Beispielen, zeigt sich in vielen Fällen, z. B. bei fast freien Bandelektronen, daß Anregungen des Endzustands nur wenig zum Spektrum beitragen. In diesen Fällen besteht das Spektrum im wesentlichen aus einer Linie (adiabatischer Übergang), und im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung ist der Schwerpunkt des Spektrums gleich der Einteilchenenergie ϵ_i (Koopmans' Theorem, [35]). ϵ_i ist dementsprechend eine gute Näherung für die Bindungsenergie $E_B^i(0)$, die den Grundzustand des photoionisierten Systems repräsentiert. Sie unterscheiden sich nur um eine Relaxationsenergie, E_{rel} , die die Reaktion des Systems auf das Photoloch beschreibt:

$$E_B^i(0) = -\epsilon_i - E_{\text{rel}}. \quad (1.4)$$

Diese Näherung ist auch als „Koopmans-Näherung“ bekannt und man spricht in diesem Zusammenhang auch von Koopmans’scher Einteilchenenergie [36, 37].

Insgesamt läßt sich die gemessene Bindungsenergie, die die Differenz der exakten Gesamtenergien des Systems im Anfangs- bzw. im Endzustand liefert, in drei Terme aufteilen, die verschiedene Näherungen repräsentieren:

$$E_B^i = E_i(N - 1) - E_G(N) = -\epsilon_i - E_{\text{rel}}(N - 1) + E_i^c(N, N - 1), \quad (1.5)$$

$$\text{mit } E_i^c(N, N - 1) = E_i^c(N - 1) - E_G^c(N).$$

Dabei dient die Koopmans’sche Einteilchenenergie ϵ_i als erste Näherung. Ist die Reaktion des Systems auf das Photoloch, Kontraktion der atomaren Orbitale oder Ladungsfluß von der Umgebung, um das Photoloch abzuschirmen, nicht mehr vernachlässigbar, ist eine Korrektur mit dem Relaxationsterm $E_{\text{rel}}(N - 1)$ notwendig. Diese Korrektur beschreibt reine Endzustandseffekte. Bei starker Korrelation der Elektronen wird als weitere Korrektur ein Korrelationsterm $E_i^c(N, N - 1)$ als Differenz der Korrelationsenergien von Anfangs- und Endzustand benötigt. Diese Zerlegung erleichtert es, die gemessene Bindungsenergie mit anderen meßbaren Größen des Systems in Beziehung zu setzen, speziell der erste Term, der ausschließlich mit Eigenschaften des Systems vor der spektroskopischen Anregung verknüpft ist. Dies gewinnt vor allem bei der Betrachtung von Rumpfniveaushiftungen auf Grund einer Änderung der chemischen Umgebung an Bedeutung, worauf im Abschnitt 1.3.1 noch eingegangen wird.

Die Intensität des Spektrums wird unter anderem durch den PE-Wirkungsquerschnitt $\sigma_{nl}(h\nu, E_{\text{kin}})$ bestimmt. Da σ_{nl} für verschiedene Hauptquantenzahlen n und Drehimpulsquantenzahlen l bei unterschiedlichen $h\nu$ maximal ist, hat man die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Photonenenergie gezielt bestimmte Aspekte der elektronischen Struktur im PE-Spektrum verstärkt herauszuarbeiten. Die PE-Wirkungsquerschnitte atomarer Wellenfunktionen für verschiedene n und l und Photonenenergien bis $h\nu = 1500$ eV wurden für das gesamte Periodensystem berechnet [38]. Es besteht daher auch die Möglichkeit, mittels Variation der Photonenenergie Informationen über den Drehimpuls-Charakter von Emissionen zu bekommen.

Der Transport des Photoelektrons nach der optischen Anregung an die Oberfläche wird durch Elektron-Elektron-Stöße, aber auch Stöße mit Quasiteilchen, wie Plasmonen oder Phononen, beeinflußt. Die mittlere freie Weglänge, und damit die Oberflächenempfindlichkeit der Messung, variiert mit der kinetischen Energie und wird durch die Wahrscheinlichkeit der genannten inelastischen Stöße bestimmt. Für viele Metalle zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf der Austrittstiefe in Abhängigkeit von der kinetischen Energie mit einem breiten Minimum von wenigen Å bei ungefähr 50 eV („universelle Kurve“ [39]). Diese geringe Austrittstiefe ist die Ursache für die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission in diesem Energiebereich. Die Photoelektronen, die auf dem Weg zur Oberfläche inelastische Stöße erfahren, gehen der Intensität der zugehörigen Emissionslinie verloren und liefern im Spektrum einen zu höheren Bindungsenergien hin ansteigenden inelastischen Streuuntergrund.

Das im Metall in einen unbesetzten Kristallzustand oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vac} angeregte Photoelektron koppelt beim Austritt ins Vakuum an eine freie Elektronenwelle. Dabei muß ein Potentialwall der Höhe $E_{\text{Vac}} - E_F$, bzw. die Austrittsarbeit Φ , überwunden werden, um dessen Betrag sich die kinetische Energie verringert. Bei

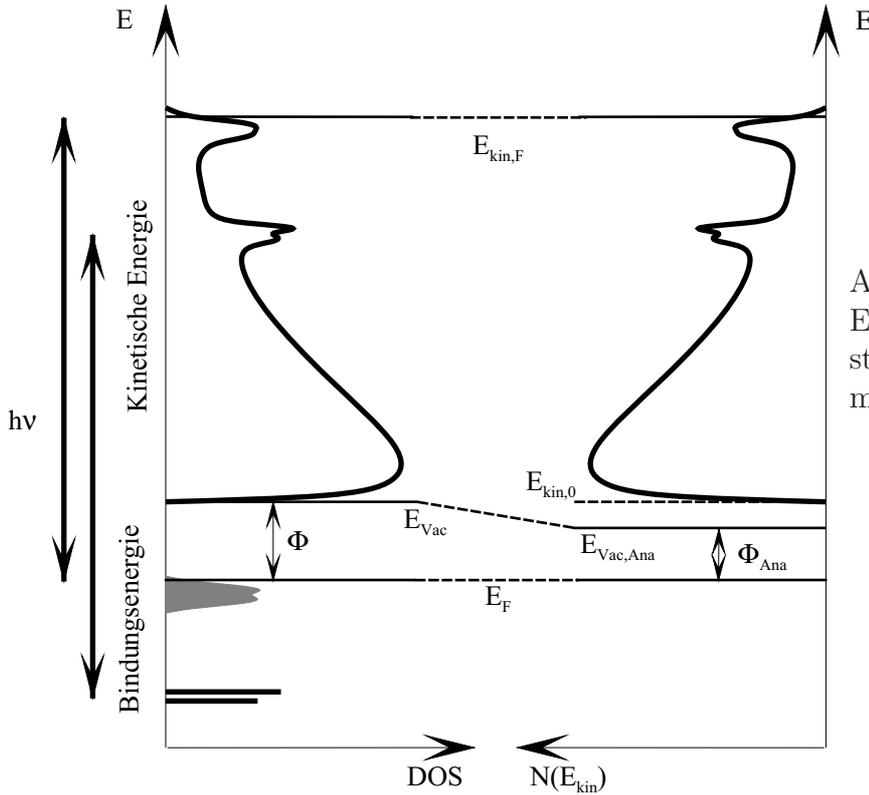


Abb. 1.2:
Energieschema des Systems Probe/Analysator mit $\Phi_{\text{Ana}} < \Phi$.

der Ermittlung der Austrittsarbeit anhand eines PE-Spektrum ist zu beachten, daß der Energieanalysator einen Festkörper im elektrischen Kontakt mit der geerdeten Probe darstellt. Das System Probe/Analysator hat damit ein und dasselbe Fermi-Niveau, es gibt jedoch zwei nicht notwendigerweise identische Vakuumniveaus. Ist die Austrittsarbeit des Analysators, $\Phi_{\text{Ana}} = E_{\text{Vac,Ana}} - E_{\text{F}}$, wie in Abb. 1.2 dargestellt, kleiner als die der Probe, werden Photoelektronen, die den Festkörper mit $E_{\text{kin}} = 0$ verlassen, vor dem Eintritt in den Analysator beschleunigt, und tauchen im gemessenen Spektrum mit einer Energie $E_{\text{kin}} = \Phi - \Phi_{\text{Ana}}$ auf. Das gesamte Spektrum ist um diesen Betrag zu höheren kinetischen Energien hin verschoben, und es gibt eine minimale kinetische Energie, die sogenannte Abschneideenergie,

$$E_{\text{kin},0} = \Phi - \Phi_{\text{Ana}} > 0, \quad (1.6)$$

die dem Vakuumniveau der Probe entspricht. Berücksichtigt man dies, erhält man mit Gleichung (1.1) die Austrittsarbeit der Probe:

$$\Phi = h\nu - (E_{\text{kin},\text{F}} - E_{\text{kin},0}), \quad (1.7)$$

wobei $E_{\text{kin},\text{F}}$ die gemessene kinetische Energie der Emission vom Fermi-Niveau ist. Ist die Austrittsarbeit des Analysators größer als die der Probe, können nur Photoelektronen, die die Probe mit $E_{\text{kin}} > \Phi_{\text{Ana}} - \Phi$ verlassen, in den Analysator eintreten. Das gemessene Spektrum ist um diesen Betrag zu kleineren kinetischen Energien hin verschoben, und die Emission, die mit dem Vakuumniveau der Probe korrespondiert, wird nicht detektiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Probe gegenüber dem Erdpotential auf ein positives Potential anzuheben, so daß das gesamte Spektrum, einschließlich der Abschneideenergie, gemessen wird, und die Austrittsarbeit gemäß Gleichung (1.7) erhältlich ist.

Die aus einem Festkörper auslaufende Elektronenwelle u_k ist einem zeitumgekehrten LEED-Zustand äquivalent, der gerade eine einlaufende Welle beschreibt. Es besteht die Möglichkeit, daß u_k an Oberflächenatomen elastisch gestreut wird, so daß die Überlagerung von direkt, ohne Streuung, und indirekt, über einen Streuprozess, auslaufenden Wellen zu einer Modulation der PE-Intensität in Abhängigkeit vom Emissionswinkel führt. Dieser Effekt findet häufig als *Photoelektronenbeugung* (PED, Photo Electron Diffraction) genannte Methode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen Anwendung. Unabhängig davon muß er bei der Interpretation von PE-Intensitäten berücksichtigt werden.

1.2 Winkelauflösende Photoemission – Untersuchung von Bandstrukturen

Zur Untersuchung von Bandstrukturen $\epsilon(\vec{k})$ benötigt man nicht nur Information über die Energie eines Zustands, sondern auch über den dazugehörigen Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Bei delokalisierten, fast freien Bandelektronen ist die Änderung des Potentials beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand mit einem Photoloch sehr klein – man spricht von bandartiger Abschirmung des Photolochs –, so daß die Relaxationsenergie praktisch Null und die Bindungsenergie in guter Näherung die Einteilchenenergie ist. Damit ein Photoelektron neben der Energie- auch die Impulsinformation eines Elektrons im Anfangszustand $\epsilon(\vec{k})$ trägt, muß neben der Energieerhaltung auch Impulserhaltung gewährleistet sein. Da der Photonenimpuls bei Photonenenergien um 40 eV relativ zum Durchmesser der 1. Brillouinzone im Impulsraum vernachlässigbar ist, sind in diesem Bereich nur senkrechte Übergänge innerhalb des reduzierten Bandschemas möglich, wenn man von indirekten Anregungen unter Beteiligung von Phononen einmal absieht, die umso unwahrscheinlicher sind, je tiefer die Temperatur ist. Damit ein direkter Übergang überhaupt möglich ist, muß im Energieabstand $h\nu$ ein unbesetzter Kristallzustand mit gleichem reduziertem \vec{k} existieren.

Beim Verlassen des Kristalls bleibt der Elektronenimpuls nicht erhalten: zum einen muß die Austrittsarbeit überwunden werden, zum anderen ist die Dispersion des Photoelektrons im Kristall nur näherungsweise identisch mit der eines freien Elektrons im Vakuum. Die Elektronenwelle wird daher beim Durchtritt durch die Oberfläche gebrochen. Beide Impulsänderungen betreffen jedoch nur die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche. Die Komponente des Photoelektrons parallel zur Oberfläche, k_{\parallel} , und somit auch die k_{\parallel} -Komponente des Elektrons im Anfangszustand $\epsilon(\vec{k})$, ergibt sich aus der kinetischen Energie und dem Emissionswinkel θ relativ zur Oberflächennormalen zu:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \cdot \sin \theta. \quad (1.8)$$

Bandstrukturen der Oberfläche, die nur parallel zur Oberfläche dispergieren, lassen sich mit Hilfe dieser Beziehung ausmessen. Im Gegensatz zu k_{\parallel} ist k_{\perp} nicht trivial bestimmbar [40, 41].

Durch Variation von Photonenenergie und Beobachtungswinkel des Analysators läßt sich jeder \vec{k} -Punkt der Volumenbrillouinzone erreichen, und das PE-Spektrum liefert die

zugehörige Bindungsenergie und somit $\epsilon(\vec{k})$. Dabei ergibt sich die Schwierigkeit, gezielt Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone abzufahren, da \vec{k} außer durch den Emissionswinkel auch durch die kinetische Energie des Photoelektrons gegeben ist, welche ihrerseits von der Dispersion $\epsilon(\vec{k})$ abhängt, die man ja gerade vermessen will.

Für die Aufnahme eines Spektrums, das einen möglichst kleinen \vec{k} -Bereich der Brillouinzone repräsentiert, ist neben einer hohen Energie- auch eine hohe Winkelauflösung des Analysators notwendig. Photoemission mit Analysatoren mit einer Winkelauflösung von $\Delta\theta \approx \pm 1^\circ$ wird als winkelauflösende Photoemission bezeichnet und ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von Bandstrukturen. Dabei werden zunehmend bessere Winkelauflösungen wichtig, beispielsweise für die Untersuchung korrelierter Elektronensysteme.

1.3 Rumpfniveauspektroskopie

Für Photoemission an Rumpfniveaus, die keine Dispersion zeigen, ist hohe Winkelauflösung nicht erforderlich. Hier besteht die Möglichkeit, durch den Einsatz von winkelintegrierenden Analysatoren Rumpfniveauspektren aufzunehmen, bei denen Emissionen von einem großen Bereich der Brillouinzone jeweils mit derselben Bindungsenergie beitragen, und so hohe PE-Intensitäten zu erreichen. Auch dann ist bei der Interpretation von Intensitäten von Rumpfniveaumissionen umso mehr eine Emissionswinkelabhängigkeit (PED) zu berücksichtigen, je höher die Winkelauflösung des verwendeten Analysators ist – Elektronenbeugungseffekte spielen schon bei einer Winkelauflösung von $\approx \pm 10^\circ$ eine Rolle.

Bei der Untersuchung von Gasadsorption und chemischen Reaktionen auf Metalloberflächen stellt die Änderung der Bindungsenergie von Rumpfniveaus auf Grund einer Änderung der chemischen Umgebung der Ionenrümpfe, die sogenannte *chemische Verschiebung* [42], eine der wertvollsten Informationen der Rumpfniveau-PE dar. Der folgende Abschnitt wird sich daher mit Rumpfniveaushiftungen befassen. Da sich die vorliegende Arbeit im wesentlichen auf die 4f-Rumpfniveauspektroskopie von Lanthanidsystemen konzentriert, wird im Anschluß ein Abschnitt auf die besonderen Eigenschaften von 4f-Elektronen eingehen.

1.3.1 Rumpfniveaushiftungen

Lokalisierte Rumpfelektronen nehmen in der Regel nicht an der chemischen Bindung teil, ihre Bindungsenergie hängt jedoch empfindlich von der jeweiligen chemischen Umgebung der zugehörigen Ionenrümpfe ab. Dies bietet zum einen die Möglichkeit, zwischen verschiedenen chemischen Spezies ein und desselben Elements im PE-Spektrum zu unterscheiden. Außerdem kann die chemische Verschiebung mit anderen Eigenschaften des Systems in Beziehung gesetzt werden, z. B. mit den Kohäsionsenergien von Metallen oder den Bildungsenthalpien von metallischen Verbindungen. Wie in Abschnitt 1.1 dargestellt, ist es gerade bei Rumpfelektronen im allgemeinen relativ schwierig, von der Bindungsenergie direkt auf Grundzustandseigenschaften des betrachteten Systems zu schließen, oder andersherum die Bindungsenergie theoretisch exakt vorherzusagen. Relative Bindungsenergieänderungen repräsentieren dagegen in vielen Fällen recht gut ent-

sprechende Änderungen von Systemeigenschaften. Häufig ergibt sich jedoch auch hierbei die Schwierigkeit zwischen Anfangs- und Endzustandseffekten zu unterscheiden.

Für die exakte Behandlung von chemischen Verschiebungen müssen wieder Systemgesamtenergien betrachtet werden. Die Bindungsenergie­differenz von Rumpfelektronen i in Atomen eines bestimmten Elements in verschiedenen chemischen Umgebungen A und B ist dann analog zu Gleichung (1.2):

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{B}}^i(\text{AB}) &= [E_i^{\text{A}}(N-1) - E_{\text{G}}^{\text{A}}(N)] - [E_i^{\text{B}}(N-1) - E_{\text{G}}^{\text{B}}(N)] \\ &= [E_i^{\text{A}}(N-1) - E_i^{\text{B}}(N-1)] - [E_{\text{G}}^{\text{A}}(N) - E_{\text{G}}^{\text{B}}(N)].\end{aligned}\quad (1.9)$$

Die chemische Verschiebung ergibt sich also aus zwei Energiedifferenzen, die, wie in der zweiten Zeile hervorgehoben, Anfangs- bzw. Endzustandseffekten zuzuordnen sind. Eine andere Möglichkeit chemische Verschiebungen getrennt nach Anfangs- bzw. Endzustandseffekten zu betrachten ergibt sich aus der Zerlegung der Bindungsenergie in drei Terme gemäß Gleichung (1.5). Entsprechend ergibt sich für eine chemische Verschiebung:

$$\Delta E_{\text{B}}^i(\text{AB}) = \Delta \epsilon_i(\text{AB}) + \Delta E_{\text{rel}}(\text{AB}) + \Delta E^{\text{c}}(\text{AB}),\quad (1.10)$$

wobei der Korrelationsterm $\Delta E^{\text{c}}(\text{AB})$ oft vernachlässigt werden kann [43], weil sich die Korrelationsenergie in den betrachteten chemischen Umgebungen nicht sehr unterscheidet. Die Koopmans-Rumpfniveaushiftung $\Delta \epsilon_i(\text{AB})$ und der Relaxationsterm $\Delta E_{\text{rel}}(\text{AB})$ stellen dann Anfangs- bzw. Endzustandseffekte dar. Gleichung (1.10) ist besonders dann nützlich, wenn die Relaxationsenergien für A und B sehr ähnlich sind, so daß auch der Relaxationsterm vernachlässigt werden kann. Die chemische Verschiebung ist dann allein durch die Koopmans-Rumpfniveaushiftung gegeben, und es ist nicht notwendig totale Energien zu berechnen.

Als Anfangszustandseffekt wird hauptsächlich die Änderung der Ladungsverteilung im untersuchten System beim Übergang von A nach B betrachtet, als Endzustandseffekt die unterschiedliche Fähigkeit des Systems, das entstandene Rumpfloch abzuschirmen. Ein Beispiel, das die Wichtigkeit der Endzustandseffekte verdeutlicht, ist die sukzessive Verkleinerung der C-1s-Bindungsenergie in Alkanen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) mit größer werdendem n [44]. Eine Koopmans-Rumpfniveaushiftung kann in diesem Fall vernachlässigt werden, und die beobachtete Verschiebung resultiert aus einer immer effektiveren Abschirmung des Rumpflochs, da Ladungen aus immer größeren Entfernungen beitragen können.

Bei der theoretischen Behandlung von Endzuständen wird häufig die sogenannte $(Z+1)$ -Näherung verwendet. Da der Valenzorbitalradius viel größer ist als der von Rumpfelektronen, sind letztere nahezu vollständig innerhalb der Valenzorbitale lokalisiert. Der Effekt einer Rumpfonisation auf die Valenzelektronen ist daher näherungsweise derselbe, wie der einer Addition einer Einheitsladung zum Atomkern. Viele Eigenschaften eines Atoms der Kernladungszahl Z nach der Photoemission eines Rumpfelektrons sind daher dieselben wie die eines $(Z+1)^{1+}$ -Ions. Mit Hilfe der $(Z+1)$ -Näherung wurden beispielsweise Spektren molekular physisorbierten Stickstoffs interpretiert [45, 46]. Physisorbiert das N_2 -Molekül mit senkrechter Orientierung zur Oberfläche, gibt es zwei chemisch inäquivalente Stickstoffatome. Der Endzustand entspricht einem physisorbierten NO-Molekül mit dem O- oder dem N-Atom der Oberfläche zugewandt, je nachdem,

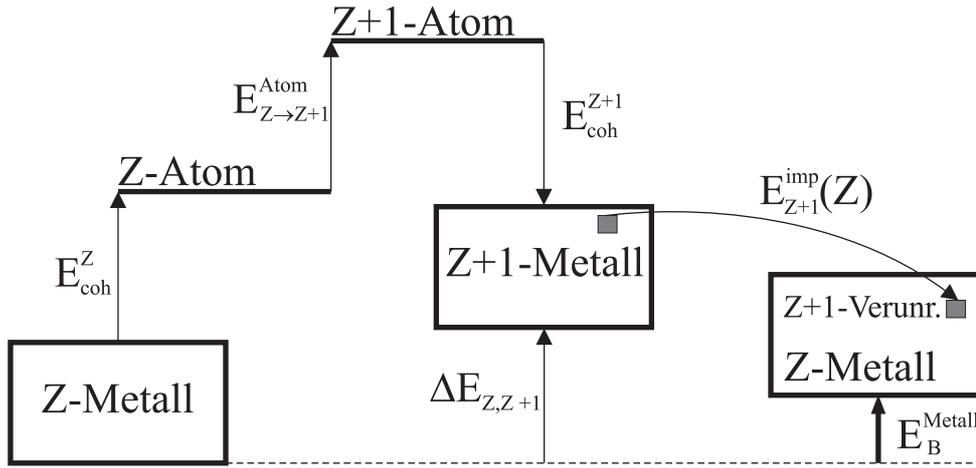


Abb. 1.3: Born-Haber-Zyklus für die Rumpfniveau-PE an einem reinen Metall.

ob das innere oder das äußere N -Atom ionisiert wurde. Da die Gesamtenergie des Systems im Anfangszustand für beide Fälle natürlich dieselbe ist, stellt die chemische Verschiebung in diesem Fall einen reinen Endzustandseffekt dar.

Bei der Beschreibung von Endzuständen *metallischer* Systeme läßt sich die $(Z + 1)$ -Näherung verknüpfen mit einem Modell, in dem der PE-Prozeß durch die Anregung eines Rumpfelektrons ins Valenzorbital angenähert wird [47]. Der auf diese Weise konstruierte neutrale Endzustand, der einer $(Z + 1)$ -Verunreinigung eingebettet in einem Z -Metall entspricht, beschreibt gut den realen PE-Endzustand in einem Metall, bei dem das Rumpfloch durch Ladungsfluß eines Valenzelektrons vollständig abgeschirmt wird. Beide Endzustände unterscheiden sich lediglich dadurch, daß die Gesamtzahl der Valenzelektronen im Modellendzustand um eins höher ist, als im realen Endzustand. Da sich die fehlende Ladung auf sehr viele Ionenrümpfe verteilt, ist dieser Unterschied vernachlässigbar [25]. Dieses Modell eröffnet die Möglichkeit, die PE-Bindungsenergie von Rumpfelektronen mit thermodynamischen Größen des Systems in Beziehung zu setzen. Zu diesem Zweck wird der Endzustand eines Systems, ausgehend vom System im Anfangszustand, in einem sogenannten Born-Haber-Zyklus konstruiert [48].

Der Born-Haber-Zyklus für die Rumpfniveau-PE an einem reinen Metall ist in Abb. 1.3 dargestellt. Im ersten Schritt des Zyklus wird ein freies Atom des Metalls der Ordnungszahl Z erzeugt, wofür die Kohäsionsenergie E_{coh}^Z aufgebracht werden muß. Als nächstes erfolgt die Anregung eines Rumpfelektrons in das Valenzorbital, bzw. in $(Z + 1)$ -Näherung der Übergang zu einem $(Z + 1)$ -Atom, unter Aufbringung der Energie $E_{Z \rightarrow Z+1}^{\text{Atom}}$. Schließlich wird das $(Z + 1)$ -Atom unter einem Gewinn an Kohäsionsenergie E_{coh}^{Z+1} wieder in den Festkörper einkondensiert. Dieser Teil des Born-Haber-Zyklus zeigt die Energiebilanz pro Atom für den Übergang von einem Z -Metall zum $(Z + 1)$ -Metall:

$$\Delta E_{Z,Z+1} = E_{\text{coh}}^Z + E_{Z \rightarrow Z+1}^{\text{Atom}} - E_{\text{coh}}^{Z+1}. \quad (1.11)$$

Der PE-Prozeß setzt sich nun aus folgenden zwei Schritten zusammen. Zuerst wird ein Atom des Z -Metalls gemäß Gleichung 1.11 in ein $(Z + 1)$ -Atom umgewandelt. Anschließend wird das System freigelassen, so daß sich die $(Z + 1)$ -Verunreinigung elek-

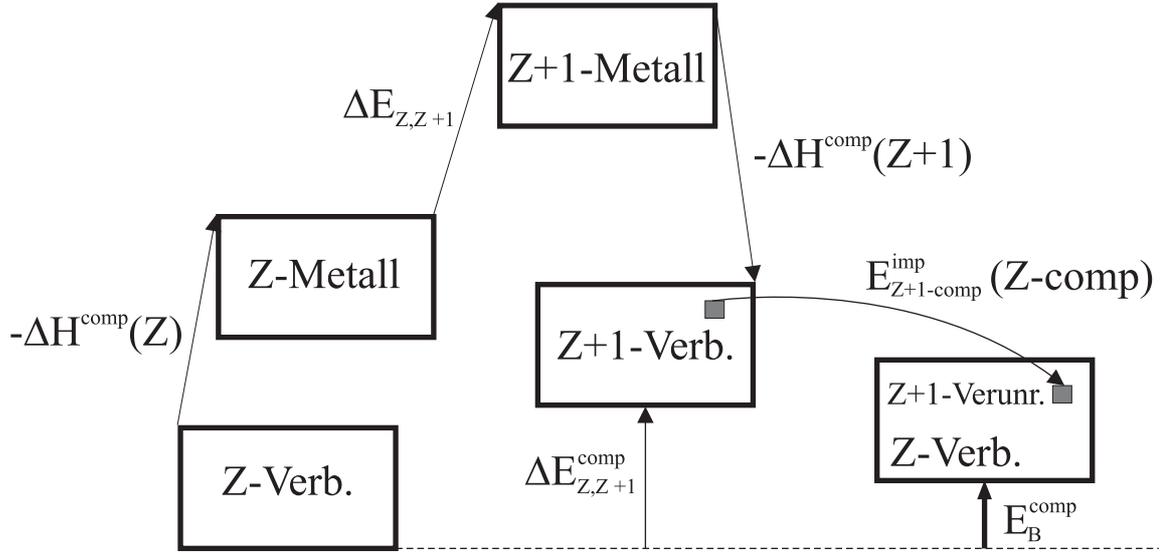


Abb. 1.4: Born-Haber-Zyklus für die Rumpfniveau-PE an einer metallischen Verbindung.

tronisch in die Z -Umgebung einpassen kann, was mit einer Energie $E_{Z+1}^{\text{imp}}(Z)$, dem sogenannten Fremdatom-Term, verbunden ist. Die Energiedifferenz zwischen dem reinen Z -Metall (PE-Anfangszustand) und dem Z -Metall mit einem $(Z + 1)$ -Fremdatom (PE-Endzustand) ist die Bindungsenergie des auf diese Weise beschriebenen PE-Prozesses:

$$E_{\text{B}}^{\text{Metall}} = \Delta E_{Z,Z+1} + E_{Z+1}^{\text{imp}}(Z). \quad (1.12)$$

Gleichung 1.12 liefert die Bindungsenergie, die zum vollständig relaxierten Endzustand des Systems, der den Grundzustand repräsentiert, gehört. Es ist also die niedrigste Bindungsenergie des Spektrums.

Ist das betrachtete Metall (Z) Bestandteil einer Verbindung mit wohldefinierter Struktur, die wieder metallisch ist, läßt sich der PE-Prozeß mit dem in Abb. 1.4 dargestellten Born-Haber-Zyklus beschreiben. Mit zwei zusätzlichen Schritten läßt sich für diesen Fall der PE-Endzustand konstruieren, welcher der Z -Verbindung mit einer stöchiometrischen Einheit der entsprechenden $(Z + 1)$ -Verbindung als Fremdatom entspricht. Zunächst wird die Verbindung zerlegt, um das reine Metall zu erhalten, wofür die Bildungsenthalpie $-\Delta H^{\text{comp}}(Z)$ aufgebracht werden muß ($\Delta H^{\text{comp}}(Z) < 0$ für stabile Verbindungen). Gemäß Gleichung (1.11) erfolgt der Übergang zum $(Z + 1)$ -Metall, aus welchem die $(Z + 1)$ -Verbindung mit einem Gewinn an Bildungsenthalpie $\Delta H^{\text{comp}}(Z + 1)$ gebildet wird. Nachdem eine stöchiometrische Einheit der ursprünglichen Z -Verbindung diesem Energieschema entsprechend in die $(Z + 1)$ -Verbindung umgewandelt wurde, erhält man den Endzustand, indem sie sich elektronisch in die Z -Umgebung einpaßt, was mit dem Fremdatom-Term $E_{Z+1\text{-comp}}^{\text{imp}}(Z\text{-comp})$ verbunden ist. Für die Bindungsenergie ergibt sich in diesem Fall schließlich:

$$E_{\text{B}}^{\text{comp}} = -\Delta H^{\text{comp}}(Z) + \Delta E_{Z,Z+1} + \Delta H^{\text{comp}}(Z + 1) + E_{Z+1\text{-comp}}^{\text{imp}}(Z\text{-comp}). \quad (1.13)$$

Die chemische Verschiebung zwischen dem reinen Metall und der Verbindung ist die Differenz von Gleichung (1.13) und (1.12):

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{B}}(\text{comp} \rightarrow \text{Metall}) &= E_{\text{B}}^{\text{comp}} - E_{\text{B}}^{\text{Metall}} = \Delta H^{\text{comp}}(Z+1) - \Delta H^{\text{comp}}(Z) \\ &+ E_{Z+1\text{-comp}}^{\text{imp}}(Z\text{-comp}) - E_{Z+1}^{\text{imp}}(Z). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Mit dem hier vorgestellten thermodynamischen Modell läßt sich die Bindungsenergie mit thermodynamischen Größen wie Kohäsionsenergie oder Bildungsenthalpie, von denen Literaturwerte z. B. aus kalorischen Messungen erhältlich sind, in Beziehung setzen. Schwierigkeiten bereiten dabei die sogenannten Fremdatom-Terme, die in der Regel nicht leicht zu bestimmen sind. Bei der Anwendung auf die 4f-Photoemission von Lanthanidmetallen und -verbindungen zeigt sich jedoch, daß die Fremdatom-Terme in der Regel nur kleine Beiträge liefern [25], so daß die übrigen Terme zumindest die Tendenz chemischer Verschiebungen richtig wiedergeben. Hierauf wird im Abschnitt 1.3.2 noch einmal näher eingegangen.

Eine spezielle chemische Verschiebung, die besonders für die Untersuchung von Oberflächen von Bedeutung ist, stellt die Bindungsenergie-Differenz zwischen Rumpfniveaus von Atomen, die sich in der Oberflächenlage, und solchen, die sich im Volumen befinden, dar, die erstmalig vor zwanzig Jahren beobachtete, sogenannte Oberflächenrumpfniveaushiftung [49]:

$$\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}} = E_{\text{B}}^{\text{Oberfl.}} - E_{\text{B}}^{\text{Vol.}}. \quad (1.15)$$

Ist diese Verschiebung groß genug, so daß Oberflächen- und Volumenemission im Spektrum aufgelöst sind, besteht die Möglichkeit Oberflächen- von Volumeneffekten zu unterscheiden.

Ursache für die Oberflächenrumpfniveaushiftung ist eine reduzierte Zahl nächster Nachbarn (Koordinationszahl, z) an der Oberfläche. In einem einfachen Bild ist die Breite des Valenzbandes, W , proportional zur Quadratwurzel der Koordinationszahl:

$$W \propto \sqrt{z}. \quad (1.16)$$

Das Valenzband an der Oberfläche zieht sich daher um seinen Schwerpunkt zusammen, wie in Abb. 1.5 a) schematisch dargestellt. Da das Fermi-Niveau für das gesamte System identisch ist, würde sich ein weniger/mehr als halbgefülltes Valenzband entleeren/auffüllen. Auf Grund der Ladungsneutralität an der Oberfläche verschiebt sich daher der Schwerpunkt des Bandes, und mit ihm auch die Rumpfniveaus, zu höheren/niedrigeren Bindungsenergien [50] (siehe Abb. 1.5 b)). Dieses einfache Anfangszustandsbild beschreibt gemessene Oberflächenrumpfniveaushiftungen qualitativ richtig. So zeigen z. B. 5d-Übergangsmetalle am Anfang der Reihe, wo das d-Band weniger als halb gefüllt ist, eine positive Oberflächenrumpfniveaushiftung, die zur Mitte der Reihe hin immer kleiner wird, und schließlich das Vorzeichen wechselt [51, 52]. Für eine quantitativ exakte Beschreibung müssen jedoch auch hier Endzustandseffekte berücksichtigt werden.

Prinzipiell ist es möglich, Oberflächenrumpfniveaushiftungen mit ab-initio Rechnungen exakt zu bestimmen [53–55]. Aber auch das in diesem Abschnitt dargestellte thermodynamische Modell für Metalle berücksichtigt Anfangs- und Endzustandseffekte

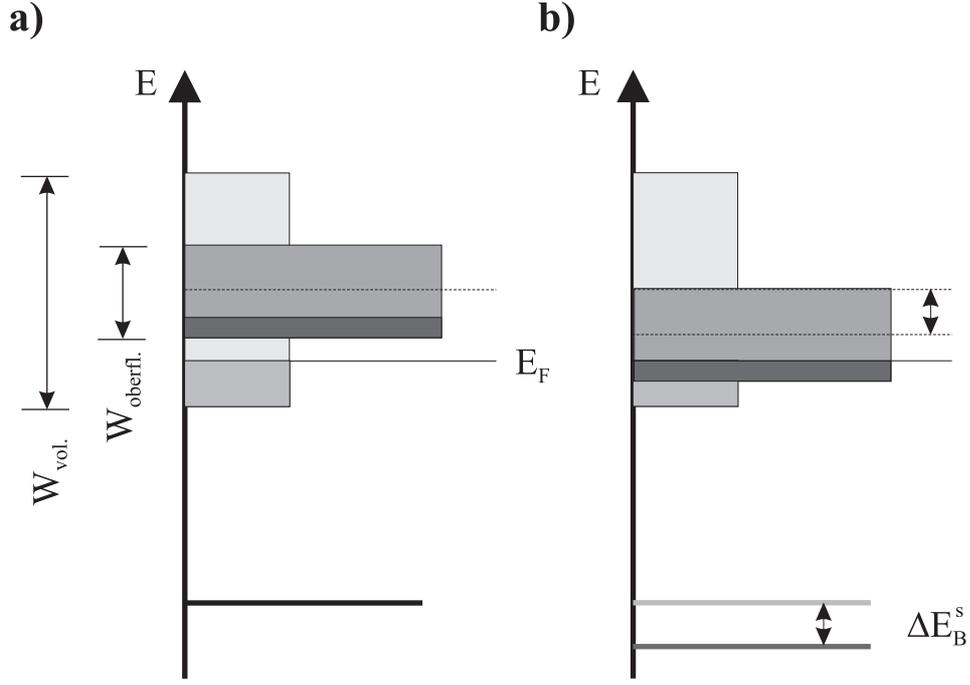


Abb. 1.5: Schematische Darstellung einer einfachen Anfangszustandserklärung für die Oberflächenrumpfniveaushiftung.

und zeigt darüber hinaus sehr anschaulich, welche Systemeigenschaften die Oberflächenrumpfniveaushiftung bestimmen. Im Rahmen dieses Modells wird der PE-Prozeß im Volumen und an der Oberfläche jeweils mit einem Born-Haber-Zyklus (Abb. 1.3) beschrieben, was jeweils einen Gleichung (1.12) entsprechenden Ausdruck für die Bindungsenergie liefert. Zusammen mit Gleichung (1.11) ergibt sich daher für die Oberflächenrumpfniveaushiftung im reinen Metall:

$$\Delta E_B^s = E_{\text{coh, Oberfl.}}^Z - E_{\text{coh}}^Z - (E_{\text{coh, Oberfl.}}^{Z+1} - E_{\text{coh}}^{Z+1}) + E_{Z+1}^{\text{imp, Oberfl.}}(Z) - E_{Z+1}^{\text{imp}}(Z). \quad (1.17)$$

Die Differenz $E_{\text{coh}} - E_{\text{coh, Oberfl.}}$ ist gerade die Oberflächenenergie U_s so daß sich ΔE_B^s unter Vernachlässigung der Fremdatom-Terme ausdrücken läßt als [43, 48, 56]:

$$\Delta E_B^s \approx U_s^{Z+1} - U_s^Z. \quad (1.18)$$

Gleichung (1.18) wurde von verschiedenen Autoren [48, 57, 58] auf die 5d-Übergangsmetalle angewendet, was in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten lieferte [43].

Auch in diesem Modell läßt sich der Vorzeichenwechsel der Oberflächenrumpfniveaushiftung in der Mitte der 5d-Reihe sehr anschaulich verstehen. In einer einfachen Näherung [59, 60], die sich empirisch jedoch als praktikabel herausgestellt hat [25], ist die Oberflächenenergie ein bestimmter Bruchteil der Kohäsionsenergie:

$$U_s \approx \alpha E_{\text{coh}}. \quad (1.19)$$

Der Faktor α ist für Elemente mit derselben Oberflächenstruktur näherungsweise identisch, und für dichtgepackte Oberflächen hat sich $\alpha = 0,2$ als bester Wert für die bekannten experimentellen Daten herausgestellt [25, 61, 62]. Die Oberflächenrumpfniveaushiftung läßt sich somit auch schreiben als:

$$\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}} \approx 0,2 \cdot (E_{\text{coh}}^{Z+1} - E_{\text{coh}}^Z). \quad (1.20)$$

Beim sukzessiven Auffüllen der 5d-Schale in der Reihe der 5d-Übergangsmetalle werden bis zur Mitte der Reihe nur bindende Zustände besetzt. Die Kohäsionsenergie ist daher umso größer, je größer Z ist, und somit ist auch die Differenz in Gleichung (1.20) positiv. Beim weiteren Auffüllen der 5d-Schale werden antibindende Zustände besetzt, die Kohäsionsenergie wird kleiner mit Z , und $\Delta E_{\text{B}}^{\text{s}}$ wird negativ [43].

Ebenso wie beim reinen Metall muß auch bei metallischen Verbindungen die Bindungsenergie an der Oberfläche gesondert betrachtet werden, was einen zu Gleichung (1.13) analogen Ausdruck liefert:

$$\begin{aligned} E_{\text{B}}^{\text{comp, Oberfl.}} &= \Delta E_{Z, Z+1}^{\text{Oberfl.}} + \Delta H^{\text{comp, Oberfl.}}(Z+1) - \Delta H^{\text{comp, Oberfl.}}(Z) \\ &+ E_{Z+1\text{-comp}}^{\text{imp, Oberfl.}}(Z\text{-comp}). \end{aligned} \quad (1.21)$$

$\Delta E_{Z, Z+1}^{\text{Oberfl.}}$ läßt sich unter Verwendung des zu Gleichung (1.19) äquivalenten Ausdrucks $E_{\text{coh, Oberfl.}} = (1 - \alpha)E_{\text{coh}}$ schreiben als [25]:

$$\Delta E_{Z, Z+1}^{\text{Oberfl.}} = \Delta E_{Z, Z+1} + \alpha(E_{\text{coh}}^{Z+1} - E_{\text{coh}}^Z). \quad (1.22)$$

Die reduzierte Koordinationszahl führt, ebenso wie bei der Kohäsionsenergie, auch zu einer Reduzierung der übrigen thermodynamischen Größen an der Oberfläche. Der Hauptbeitrag zur Bindungsenergie (Gleichung (1.21)) läßt sich daher schreiben als [25]:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Z, Z+1}^{\text{comp, Oberfl.}} &= \Delta E_{Z, Z+1}^{\text{Oberfl.}} + \Delta H^{\text{comp, Oberfl.}}(Z+1) - \Delta H^{\text{comp, Oberfl.}}(Z) \\ &= \Delta E_{Z, Z+1}^{\text{Oberfl.}} + \beta(\Delta H^{\text{comp}}(Z+1) - \Delta H^{\text{comp}}(Z)). \end{aligned} \quad (1.23)$$

Dabei wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß der empirisch zu bestimmende Faktor $\beta < 1$ für das Z - und das $(Z+1)$ -Metall identisch ist. Der Faktor β wird nicht nur durch die Struktur der Verbindung bestimmt, sondern auch durch Segregationseffekte, die zu einer veränderten Konzentration der beteiligten Komponenten an der Oberfläche führen können. Das Extrem, das zu dem kleinsten Wert von β führt, ist das Ausbilden einer kompletten Monolage des betrachteten Metalls an der Oberfläche der Verbindung. Das andere Extrem, die Oberfläche besteht nur aus dem Verbindungspartner, führt dazu, daß sich die chemische Umgebung des betrachteten Metalls an der Oberfläche nicht von der im Volumen unterscheidet. In diesem Fall ist keine verschobene Oberflächenkomponente im PE-Spektrum zu beobachten.

1.3.2 4f-Photoemission an Lanthanidmetallen

In der Reihe der Lanthaniden wird sukzessive die 4f-Schale aufgefüllt. Auf Grund ihres hohen Bahndrehimpulses sind 4f-Elektronen weitestgehend im Innern des Atoms lokalisiert, was auch im Festkörper beibehalten wird. Die radiale Ausdehnung ist so gering, daß es fast keinen Überlapp zwischen 4f-Wellenfunktionen benachbarter Atome gibt, so daß sich keine 4f-Bänder ausbilden [63, 64]. Der Lokalisierungsgrad nimmt in der Lanthanidenreihe zu höheren Ordnungszahlen hin zu und ist der höchste innerhalb des Periodensystems. 4f-Elektronen haben daher trotz ihrer niedrigen Bindungsenergie weitestgehend Rumpfniveaucharakter und liefern in der Photoemission extrem scharfe, dispersionsfreie Emissionslinien mit wohldefinierten Bindungsenergien, was Lanthanidsysteme für die Photoemission besonders interessant macht.

Die geringe radiale Ausdehnung der 4f-Wellenfunktion impliziert eine starke Coulombwechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen [63]. Eine Behandlung der 4f-Elektronen in einem Einteilchenbild ist daher nicht möglich. Auf Grund ihres atomaren Charakters auch im Festkörper reicht es jedoch aus, die n 4f-Elektronen eines Atoms zu betrachten. Die Energieniveaus des n -Teilchensystems im Grund- bzw. in angeregten Zuständen, charakterisiert durch die Quantenzahlen für den Gesamtbahndrehimpuls, L , den Gesamtspin, S , und den Gesamtdrehimpuls, $J = L + S$, stellen eine im allgemeinen komplexe Multiplettstruktur, $^{2S+1}L_J$, dar. 4f-Photoemission, die im Rahmen einer atomaren Theorie auf der Basis von Dipolübergängen aus dem $4f^n$ -Grundzustand in die $^{2S'+1}L'_J$ -Komponenten des PE-Endzustands beschrieben werden kann, liefert die Struktur des $4f^{n-1}$ -Endzustandsmultipletts. Da es für jedes n eine charakteristische Multiplettstruktur gibt, ist es möglich, mittels Photoemission die Besetzungszahl n der 4f-Schale in einem Lanthanidsystem zu bestimmen. Beispiele für diesen Zusammenhang sind in den Abb. 3.1 und 3.4 anhand von PE-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Systeme dargestellt. Eine Berechnung der PE-Spektren der gesamten Lanthanidreihe, bei der neben der Coulomb- auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt wird (intermediäre Kopplung), wurde von F. Gerken durchgeführt [65,66], und wird in der vorliegenden Arbeit für die Beschreibung der Spektren verwendet. Eine systematische PE-Studie zur elektronischen Struktur der reinen Lanthanidmetalle in Form von dünnen, einkristallinen Filmen ist von A. Höhr vorgenommen worden [1].

Die atomare Elektronenkonfiguration der meisten Lanthaniden lautet $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$; sie sind zweiwertig. Ausnahmen bilden hierin Lanthan, Cer, Gadolinium und Lutetium mit den dreiwertigen Konfigurationen $[\text{Xe}] 4f^n 5d 6s^2$ mit $n = 0, 1, 7$ und 14 . Bei der Kondensation zum Metall vollziehen die meisten zweiwertigen Lanthaniden einen Valenzübergang zum dreiwertigen Zustand, $[\text{Xe}] 4f^n (5d 6s)^2 \longrightarrow [\text{Xe}] 4f^{n-1} (5d 6s)^3$. Die einzigen zweiwertigen Lanthanidmetalle sind Europium und Ytterbium mit $n = 7$ und 14 . Ursache für diesen Valenzübergang ist ein Gewinn an Kohäsionsenergie durch das zusätzliche, bindende Valenzelektron, der größer ist, als die Energie, die für die Anregung eines 4f-Elektrons in das 5d-Orbital aufgebracht werden muß. Die Energiebilanz für diesen Valenzübergang lautet analog zu Gleichung (1.11):

$$\Delta E_{\text{II,III}} = E_{\text{coh}}^{\text{II}} + E_{f \rightarrow d}^{\text{Atom}} - E_{\text{coh}}^{\text{III}}. \quad (1.24)$$

Die Energiedifferenz zwischen dem zwei- und dem dreiwertigen Valenzzustand eines Lanthanidmetalls, $\Delta E_{\text{II,III}}$, stellt ein Maß für die Stabilität der jeweiligen Elektronenkonfi-

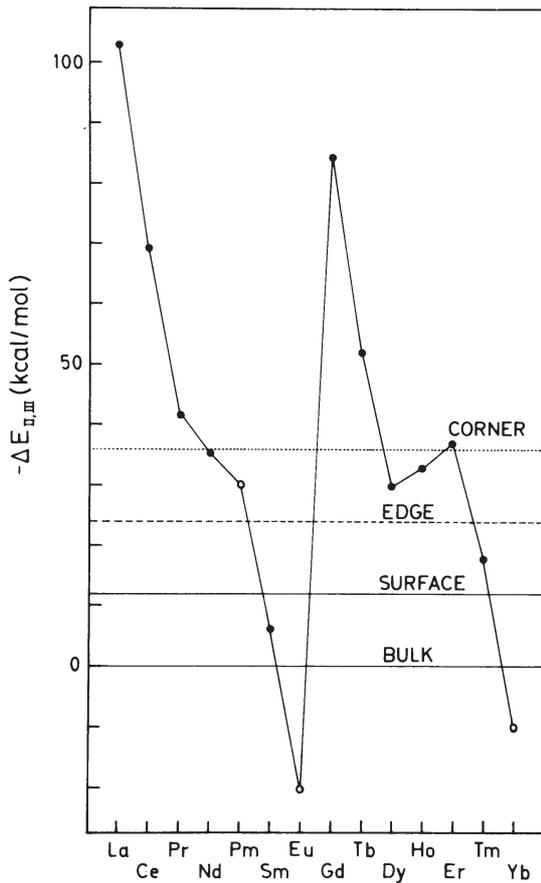


Abb. 1.6:
Stabilitätsdiagramm für den Valenzzustand
von Lanthanidmetallen [25].

guration im Metall dar. Dargestellt ist das in einem Stabilitätsdiagramm in Abb. 1.6 für die gesamte Reihe der Lanthaniden [25]. Eine stabile zweiwertige Konfiguration ist für positive Werte von $\Delta E_{II,III}$ gegeben, was nur für Europium und Ytterbium zutrifft.

An der Oberfläche verringert sich auf Grund der reduzierten Koordinationszahl der Gewinn an Kohäsionsenergie beim Übergang von der zwei- zur dreiwertigen Konfiguration. Die Stabilität verschiebt sich daher in Richtung zweiwertige Konfiguration, was analog zu Gleichung (1.22) ausgedrückt werden kann als:

$$\Delta E_{II,III}^{\text{Oberfl.}} = \Delta E_{II,III} + \alpha(E_{\text{coh}}^{\text{III}} - E_{\text{coh}}^{\text{II}}). \quad (1.25)$$

Wie im vorangegangenen Abschnitt schon erwähnt, werden im Rahmen dieses thermodynamischen Modells experimentelle Daten von dichtgepackten Systemen mit $\alpha = 0,2$ am besten beschrieben. Die Kohäsionsenergie von zwei- bzw. dreiwertigen Metallen relativ zur gleichen atomaren Konfiguration beträgt im gesamten Periodensystem ungefähr $E_{\text{coh}}^{\text{II}} \approx 40$ kcal/mol bzw. $E_{\text{coh}}^{\text{III}} \approx 100$ kcal/mol [67]. Damit verschiebt sich der Wert von $\Delta E_{II,III}$ an der Oberfläche von Lanthanidmetallen um ≈ 12 kcal/mol. Ebenso verschiebt sich an Stufen und Ecken für Atome mit noch niedrigerer Koordinationszahl die Stabilität um 24 bzw. 36 kcal/mol. Dies wird im Stabilitätsdiagramm (Abb. 1.6) durch entsprechende Verschiebungen der Null-Linie berücksichtigt. Dem Diagramm läßt sich jetzt sofort entnehmen, daß für das ansonsten dreiwertige Samarium an der gesamten Oberfläche die zweiwertige Konfiguration stabil sein könnte. Das gleiche gilt für niedrig koordinierte Plätze der Thuliumoberfläche. Die Stabilitätsgrenzen für die Oberfläche

und niedriger koordinierte Plätze dürfen jedoch nicht zu wörtlich genommen werden, da sie zum Teil auf vereinfachende Annahmen beruhen. Sie geben vielmehr eine Tendenz wieder, die sich zumindest im Fall von Samarium und Thulium in PE-Experimenten bestätigt [1, 29].

Analog zu Gleichung (1.12) läßt sich die PE-Bindungsenergie der 4f-Multiplettkomponente eines zweiwertigen Lanthanidmetalls, die der Fermi-Kante am nächsten liegt, mit $\Delta E_{\text{II,III}}$ in Beziehung setzen:

$$E_{\text{B}} = \Delta E_{\text{II,III}} + E_{\text{III}}^{\text{imp}}(\text{II}). \quad (1.26)$$

Die gemessene Bindungsenergie spiegelt damit die Stabilität der zwei- gegenüber der dreiwertigen Konfiguration wider. Die Stabilität ist umso größer, je größer die Bindungsenergie ist. Die Oberflächenrumpfniveaushiftung, die bei Lanthanidmetallen auf Grund des weniger als halb gefüllten Valenzbandes immer in Richtung höherer Bindungsenergie geht, spiegelt somit die erhöhte Stabilität der zweiwertigen Konfiguration an der Oberfläche wider.

Entsprechend repräsentiert die 4f-Bindungsenergie eines dreiwertigen Lanthanidmetalls die Stabilität der drei- gegenüber der vierwertigen Konfiguration:

$$E_{\text{B}} = \Delta E_{\text{III,IV}} + E_{\text{IV}}^{\text{imp}}(\text{III}). \quad (1.27)$$

Der dreiwertige Valenzzustand ist für die reinen Metalle gegenüber der vierwertigen Konfiguration energetisch immer sehr günstig, so daß die dreiwertigen Metalle eine deutlich höhere 4f-Bindungsenergie haben als die zweiwertigen.

Die Stabilität von Valenzzuständen in Lanthanidverbindungen war Gegenstand vieler PE-Untersuchungen [25–29, 68, 69]. Analog zu Gleichung (1.13) läßt sich die 4f-Bindungsenergie in einer zweiwertigen Lanthanidverbindung schreiben als:

$$E_{\text{B}}^{\text{comp}} = \Delta E_{\text{II,III}}^{\text{comp}} + E_{\text{III-comp}}^{\text{imp}}(\text{II-comp}), \quad (1.28)$$

mit

$$\Delta E_{\text{II,III}}^{\text{comp}} = \Delta E_{\text{II,III}} + \Delta H^{\text{comp}}(\text{III}) - \Delta H^{\text{comp}}(\text{II}).$$

als Stabilität der zwei- gegenüber der dreiwertigen Konfiguration. Da der Fremdatom-Term bei Lanthanidverbindungen, $E_{\text{III-comp}}^{\text{imp}}(\text{II-comp})$, in der Regel vernachlässigbar ist [25], liefert die Bindungsenergie direkt die Stabilität. Ein Valenzübergang ist dann äquivalent mit einer chemischen Verschiebung der 4f-Niveaus über die Fermi-Energie hinaus.

Für die Bindungsenergie an der Oberfläche von Lanthanidverbindungen ergibt sich analog zu den Gleichungen (1.21) und (1.23):

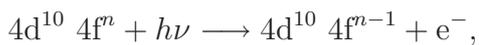
$$E_{\text{B}}^{\text{comp,Oberfl.}} = \Delta E_{\text{II,III}}^{\text{Oberfl.}} + \beta(\Delta H^{\text{comp}}(\text{III}) - \Delta H^{\text{comp}}(\text{II})) + E_{\text{III-comp}}^{\text{imp,Oberfl.}}(\text{II-comp}). \quad (1.29)$$

Die Reduzierung thermodynamischer Größen an der Oberfläche wird beim ersten Term gemäß Gleichung (1.25) berücksichtigt. Eine systematische Untersuchung von intermetallischen Lanthanidverbindungen [25, 28] hat einen Reduzierungsfaktor von $\beta \approx 0,7$ für die Bildungsenthalpie an der Oberfläche etabliert. Der Fremdatom-Term ist, wie auch im Volumen, vernachlässigbar.

1.4 Resonante Photoemission

Wie in Abschnitt 1.1 bereits erwähnt, lassen sich bestimmte Strukturen eines PE-Spektrums gezielt gegenüber anderen Strukturen verstärkt herausarbeiten, indem durch geeignete Wahl der Photonenenergie der Wirkungsquerschnitt der betrachteten Emission gegenüber dem anderer Emissionen maximiert wird. Auf diese Weise läßt sich z. B. die 4f-Emission in einer Lanthanidverbindung von der Valenzemission der Bindungspartner trennen. Ein besonders ausgeprägter Verstärkungseffekt tritt auf, wenn man in sogenannter *resonanter Photoemission* mißt. Diese Methode beruht darauf, daß man eine Photonenenergie verwendet, die nahe einer sogenannten Absorptionskante liegt, mit der es also möglich ist, ein Rumpfelektron in unbesetzte Zustände direkt oberhalb der Fermi-Kante anzuregen. Dabei treten Resonanzeffekte auf, die zu einer Verstärkung, aber auch zu einer Dämpfung der Photoemission führen können, und die bei der 4f-Photoemission besonders ausgeprägt sind.

Im folgenden wird die resonante Photoemission am Beispiel der 4d→4f-Resonanz dargestellt, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewandt wird. Verwendet man für die 4f-Photoemission eine Photonenenergie im Bereich der 4d→4f-Absorptionskante, gibt es zwei mögliche Kanäle, den PE-Endzustand zu erreichen, dargestellt in Abb. 1.7. Neben dem direkten Kanal, der dem PE-Prozeß wie bei nichtresonanten Photonenenergien entspricht,



gibt es einen indirekten, bei dem in einem ersten Schritt ein 4d-Elektron durch Absorp-

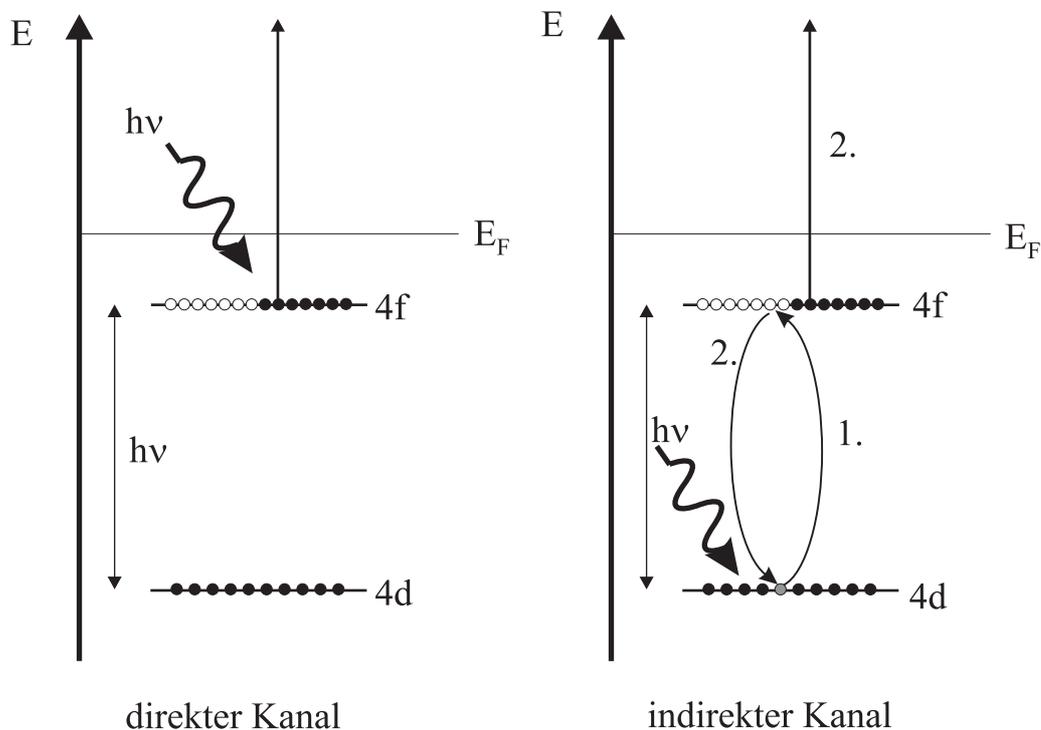
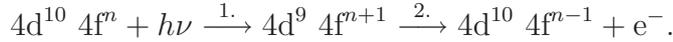


Abb. 1.7: Resonante Photoemission am Beispiel der 4d→4f-Resonanz.

tion eines Photons in die 4f-Schale angeregt wird. Dieser Zwischenzustand zerfällt nach einer gewissen Lebensdauer über einen sogenannten Super-Coster-Kronig-Prozeß in den PE-Endzustand (2. Schritt):



Diese beiden kohärenten Kanäle interferieren je nach Photonenenergie konstruktiv oder destruktiv miteinander. Variiert man die Photonenenergie über die 4d→4f-Resonanz hinweg, durchläuft die 4f-Intensität daher zunächst ein flaches Minimum (Antiresonanz), um dann das hohe Maximum der Resonanz zu durchlaufen. Ein solches Spektrum, also die Intensität einer PE-Struktur in Abhängigkeit von der Photonenenergie, nennt man CIS-Spektrum (CIS = constant initial state).

Der beschriebene Verlauf eines CIS-Spektrums beim Durchlaufen der Resonanz läßt sich durch ein sogenanntes Fano-Profil (siehe kleines Teilbild in Abb. 1.8) beschreiben, das sich aus einer Theorie von U. Fano [71, 72] ergibt. Demnach ist der PE-Wirkungsquerschnitt durch folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma(\eta) = \sigma_a \frac{(\eta + q)^2}{1 + \eta^2} + \sigma_b, \quad \text{mit} \quad \eta = \frac{h\nu - E_R}{\Gamma}. \quad (1.30)$$

Dabei sind σ_a und σ_b Wirkungsquerschnitte für Kontinuumszustände (PE-Endzustand mit freiem Photoelektron), die an den diskreten Zwischenzustand koppeln bzw. nicht koppeln. Die Parameter Γ und q beschreiben die Lebensdauerbreite bzw. die Asymmetrie der Fano-Linie. Sie sind gegeben durch die Kopplungsstärke zwischen diskretem und Kontinuumszustand, q noch zusätzlich durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten vom Anfangszustand in den ungestörten diskreten bzw. Kontinuumszustand. Die Lage der Linie, die Resonanzenergie E_R , ist gegenüber der Anregungsenergie in den diskreten Zustand, E_0 , verschoben.

Im Detail ist resonante Photoemission ein komplexer Prozeß, einhergehend mit Änderungen der Spektralform, relativen Intensitäten eines Multipletts etc. In der vorliegenden Arbeit wird der Effekt der resonanten Verstärkung als Hilfsmittel zur Maximierung der 4f-Intensität verwendet. In Abb. 1.8 ist das anhand der Gd-4f-Photoemission an $Gd_2O_3/W(110)$ dargestellt, wo sich ein sehr deutlicher Resonanzeffekt zeigt. Die Gd-4f-Intensität relativ zur O-2p-Emission im resonanten Spektrum bei $h\nu = 148,5$ eV ist sehr viel höher als im nicht resonanten Fall bei $h\nu = 120$ eV. Zur Bestimmung der Photonenenergie, die zu einer maximalen Verstärkung führt, wurden Photoabsorptionsspektren im Bereich der 4d→4f-Resonanz ($N_{4,5}$ -Absorptionskante) aufgenommen, die einen ähnlichen Verlauf wie die beschriebenen CIS-Spektren zeigen. Unter der Voraussetzung, daß die Eindringtiefe der Photonen groß gegenüber der Austrittstiefe der Elektronen ist, ist die totale Elektronenausbeute ein Maß für den Photoabsorptionswirkungsquerschnitt. Mit der Photonenenergie, die dem Maximum im Photoabsorptionswirkungsquerschnitt entspricht, wurden die resonanten PE-Spektren aufgenommen.

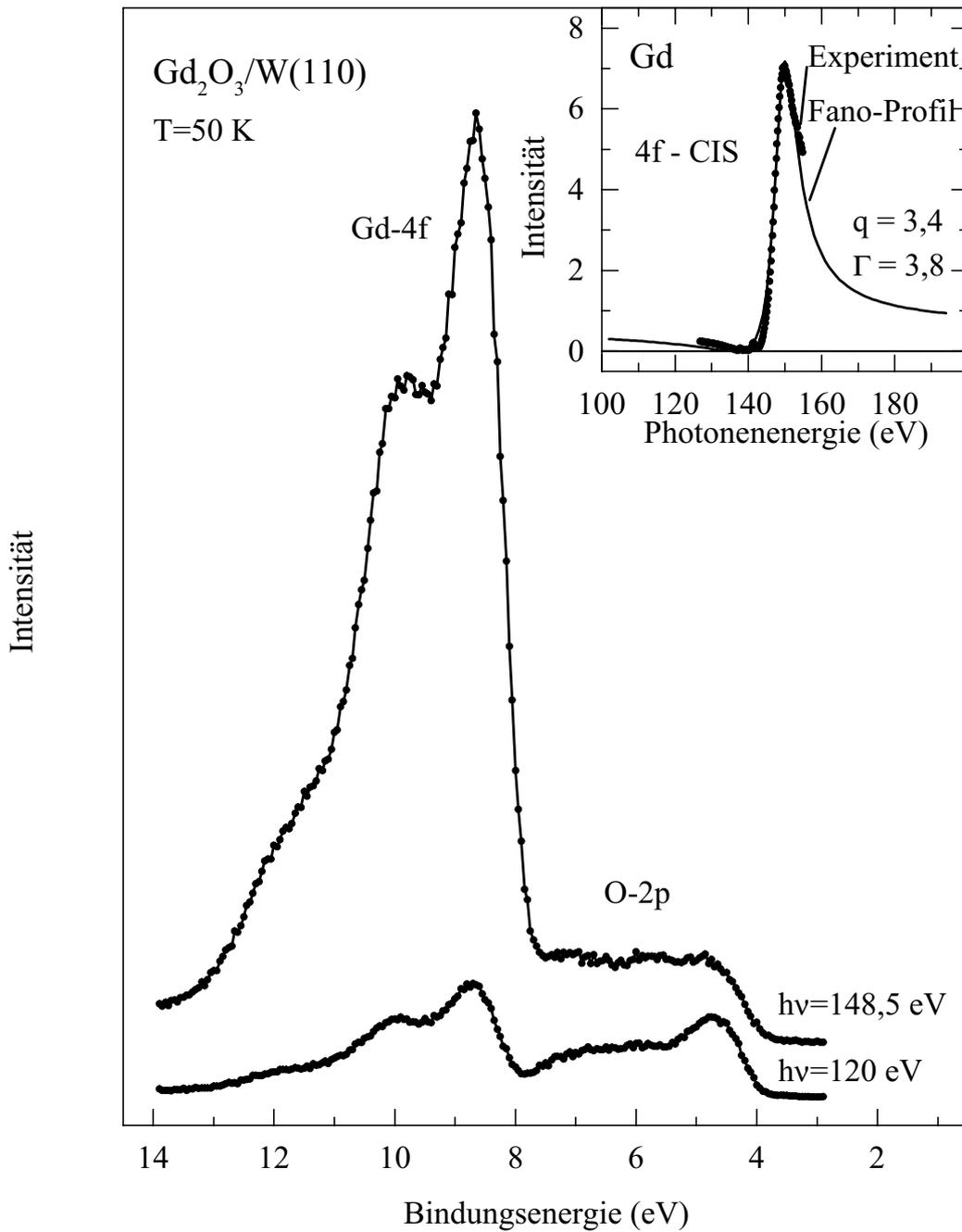


Abb. 1.8: Resonantes ($h\nu = 148,5\text{ eV}$) und nicht resonantes ($h\nu = 120\text{ eV}$) PE-Spektrum im Bereich der Gd-4f- und O-2p-Emission eines Gd_2O_3 -Films auf W(110). Im kleinen Teilbild ist ein 4f-CIS-Spektrum von Gadolinium dargestellt (\bullet), an welches ein Fano-Profil (durchgezogene Kurve) angepaßt wurde [70].

