

2 Theoretische Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wurden Photoemission (PE), inverse Photoemission (IPE) und Röntgenemission (XE) zur Analyse von Festkörperproben eingesetzt. Alle drei Methoden untersuchen die besetzte bzw. unbesetzte elektronische Struktur, die viele mikroskopische und makroskopische Eigenschaften des Festkörpers bestimmt, wie Magnetismus, Leitfähigkeit, spezifische Wärme, etc.

Die Photoemission beruht auf dem äußeren lichtelektrischen Effekt, der Anfang des Jahrhunderts von *A. Einstein* erklärt werden konnte. Auch der umgekehrte Fall, daß Festkörper Bremsstrahlung aussenden, wenn sie mit Elektronen beschossen werden, war damals schon bekannt. Für den Fall, daß diese Elektronen in gebundene unbesetzte Zustände des Festkörpers unter Emission eines Photons übergehen, nennt man dies inverse Photoemission. Anfang des Jahrhunderts waren auch schon die für alle Elemente charakteristischen Röntgenemissionslinien bekannt. In der Röntgenemissionsspektroskopie (XES) wird zunächst ein Loch in einem Rumpfniveau erzeugt und dann die Relaxationsstrahlung detektiert. Dabei geht ein Elektron von einem höherenergetischen besetzten Zustand in das tiefer liegende Loch unter Emission eines Photons über.

In Kapitel 2.1 werden zunächst PE und IPE besprochen; danach wird in Kapitel 2.2 XE erläutert und zum Abschluß in Kapitel 2.3 ein Vergleich zwischen den experimentellen Methoden unter Verwendung der Endzustandsregel vorgenommen.

2.1 Photoemission und inverse Photoemission

Zwischen PE und IPE besteht eine enge theoretische Verbindung, wobei IPE in erster Näherung der Zeit-umgekehrte Prozeß zur PE ist. Abbildung 2.1 zeigt, welche Bereiche der Bandstruktur mit PE (a) bzw. IPE (b) gemessen werden können, sowie die Energiebilanz der beiden Prozesse.

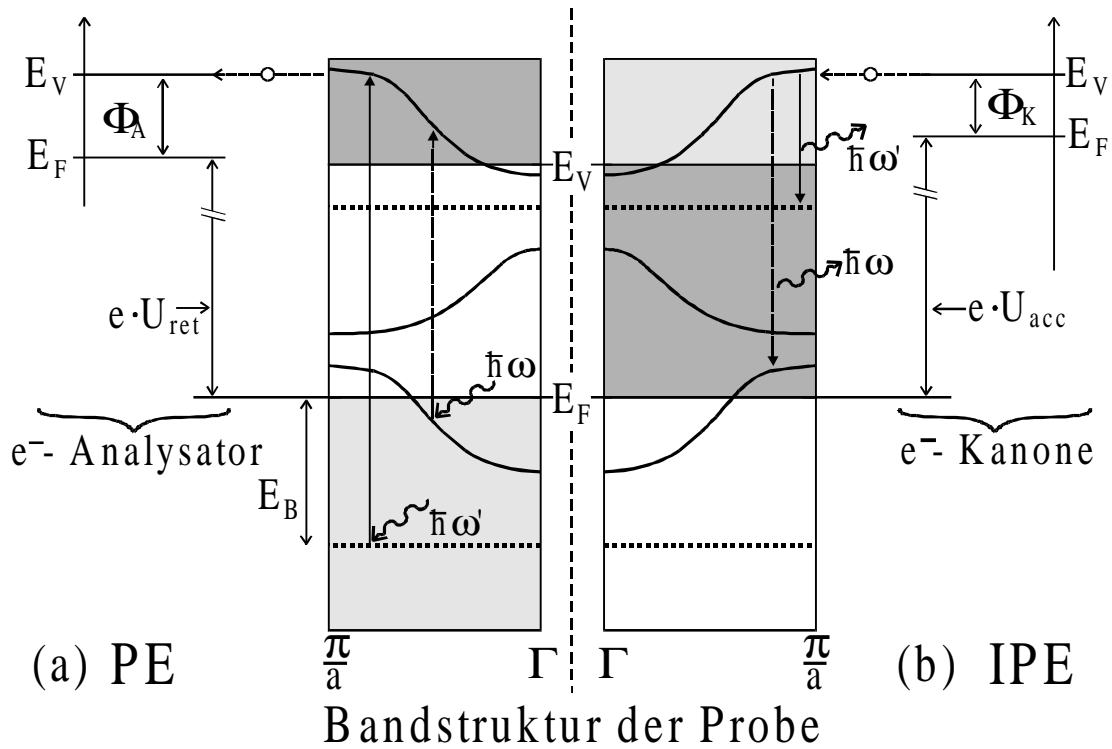
In der *Photoemission* (Abb. 2.1a) wird ein Photon ($\hbar\omega$) von hinreichend großer Energie absorbiert und löst dabei ein Elektron mit der Bindungsenergie E_B heraus; es kann als freies Elektron mit der kinetischen Energie E_{kin} im Elektronen-Detektor nachgewiesen werden. Die Energiebilanz lautet:

$$\hbar\omega = E_B + E_{\text{kin}} + E_V, \quad (2.1)$$

mit der Vakuumenergie E_V . Die emittierten Elektronen werden im elektrischen Feld des Elektronen-Energie-Analysators (Bremsspannung U_{ret}) abgebremst und energieselektiv nachgewiesen. Ist die Austrittsarbeit des Analysators (Φ_A) bekannt, kann die Bindungsenergie ermittelt werden:

$$\hbar\omega = E_B + e \cdot |U_{\text{ret}}| + \Phi_A. \quad (2.2).$$

Es werden also die besetzten Zustände des Festkörpers gemessen. Detektiert man die emittierten Elektronen winkelselektiv, so kann man Rückschlüsse auf den Wellenvektor (\vec{k}) des Elektrons im Festkörper ziehen. Hierbei muß man berücksichtigen, daß beim Durchgang des Photoelektrons durch die Festkörperoberfläche - wegen der erhaltenen Translations-Symmetrie parallel zur Oberfläche - nur die parallele Wellenvektorkomponente (k_p) erhalten bleibt, sich die senkrechte Komponente (k_s) wegen der gebrochenen Symmetrie senkrecht zur Oberfläche jedoch ändert.



□ Region d. Anfangszustände ■ Region d. Endzustände

Abb. 2.1: Schematische Darstellung von PE (a) und IPE (b) mit Energiebilanz

Die Bindungsenergie E_B ist nicht immer gleich der Einteilchenenergie ϵ_i des elektronischen Anfangszustands $|i\rangle$ des Festkörpers, sondern gleich der Differenz zwischen der Energie der N Elektronen im Grundzustand und der $(N-1)$ Elektronen des angeregten Zustands nach dem PE-Prozeß. Um die im Endzustand fehlende Ladung des emittierten Elektrons zu kompensieren, wird zur Herstellung der Ladungsneutralität die Energie Δ_{rel} benötigt:

$$E_B = |\epsilon_i - \epsilon_f| - \Delta_{rel} \tag{2.3}.$$

Für den Betrag von Δ_{rel} ist ausschlaggebend, in welchem Zustand sich das Loch befindet. Ist es in bandartigen Zuständen von Metallen in der Nähe der Fermikante, so kann das Loch durch ein Leitungselektron sofort wieder gefüllt werden und $\Delta_{rel} \approx \epsilon_f$. Für Valenzband-Zustände (durchgezogene Kurven in Abb. 2.1) gilt damit *Koopman's* Näherung [Koo34] und $E_B \cong \epsilon_i$. Wurde das Photoelektron jedoch aus einem lokalisierten Zustand, d.h. einem dispersionslosem

Rumpfniveau emittiert (gepunktete Linien in Abb. 2.1), so ist $(\varepsilon_f - \Delta_{\text{rel}})$ nicht mehr vernachlässigbar. Nach *Johansson* und *Mårtensson* [JoM80] kann die Bindungsenergie dann in einem Born-Haber-Zyklus beschrieben und näherungsweise berechnet werden.

Die Wahrscheinlichkeit P_e , ein Photoelektron bei fester Energie E und festem Wellenvektor \vec{k} zu emittieren, ist nach *Fermi's Goldener Regel* proportional zu:

$$P_e(E, \vec{k}) \propto \sum_{if} \left| M_{if}^{\text{PE}} \right|^2 \cdot \delta(E_i(\vec{k}_i) - E_f(\vec{k}_f) - \hbar\omega) \quad (2.4)$$

mit dem Dipolmatrixelement $M_{if}^{\text{PE}} = \langle i | (\vec{A}\vec{p} + \vec{p}\vec{A}) | f \rangle$; dabei ist \vec{k}_i (\vec{k}_f) der Wellenvektor des Elektrons im Anfangszustand $|i\rangle$ (Endzustand $|f\rangle$), sowie \vec{p} der Impulsoperator und \vec{A} das Vektorpotential.

$$\text{Für die Impulserhaltung} \quad \vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} + \vec{q} \quad , \quad (2.5)$$

mit einem reziproken Gittervektor \vec{G} und dem Impuls des Photons \vec{q} gilt, daß man bei kleinen Photonenenergien (< 100 eV) \vec{q} vernachlässigen kann, da $|\vec{q}| \ll |\vec{G}|$. In der Bandstruktur (Abb. 2.1) läßt sich der PE-Prozeß dann durch einen senkrechten Übergang darstellen.

Beim *IPE-Prozeß* (Abb. 2.1b) wird ein Elektron mit fester Energie E und definiertem Impuls \vec{p} auf den Festkörper geschossen. Es koppelt dort an Zustände $|i\rangle$ oberhalb der Vakuumenergie E_v an und geht unter Emission eines Photons $\hbar\omega$ in einen unbesetzten Zustand $|f\rangle$ oberhalb von E_f über. Für einen zu Gleichung (2.4) analogen Ausdruck für die IPE verwendet man dasselbe Matrixelement, mit $|i\rangle^{\text{IPE}} = |f\rangle^{\text{PE}}$. Dies gilt allerdings nur, wenn man vernachlässigt, daß der Endzustand in der IPE (N+1) Elektronen und in der PE (N-1) Elektronen hat. Die Aussagen (insbesondere Gl. 2.3), die bezüglich *Koopman's* Näherung gemacht wurden, gelten hier analog. In der IPE werden Bindungsenergien mit Hilfe der Relation

$$\hbar\omega + \varepsilon_f = e \cdot U_{\text{acc}} + \Phi_K \quad (2.6)$$

bestimmt, wobei ε_f hier (allg. Konvention folgend) relativ zur Fermienergie E_f der Probe gesetzt wird; U_{acc} ist die Beschleunigungsspannung der Elektronen auf die Probe und Φ_K die Austrittsarbeit der Kathode der Elektronenkanone. Da bei IPE-Übergängen mit kleinen Elektronenenergien ($E_e < 100$ eV) der Photonenimpuls wieder vernachlässigt werden kann (siehe oben), ist der Parallel-Impuls $k_p(f)$ des Endzustands durch die Richtung (Einfallswinkel Θ) und Energie des einfallenden Elektrons experimentell festgelegt:

$$k_p(f) = 1/\hbar \sqrt{2mE_{\text{kin}}} \cdot \sin \Theta \quad , \quad (2.7)$$

$$\text{mit} \quad E_{\text{kin}} = e \cdot U_{\text{acc}} + \Phi_K - \Phi_{\text{Probe}} \quad .$$

Die Quantenausbeute Q (Effektivität) ist nach *Pendry* [Pen81] für IPE und PE proportional zur Endzustandsdichte N_f des emittierten Teilchens. Die Endzustände der ins Vakuum emittierten Photonen bzw. Elektronen liegen im Phasenraum auf einer Kugel mit dem Radius

$|\vec{q}|$ bzw. $|\vec{k}|$. Da für kleinere Energien $|\vec{q}| \ll |\vec{k}|$ gilt, erhalten wir für das Verhältnis der Quantenausbeute zwischen IPE und PE:

$$\frac{Q(\text{IPE})}{Q(\text{PE})} \propto \frac{N_f(\text{IPE})}{N_f(\text{PE})} \propto \frac{\vec{q}^2 (10\text{eV})}{\vec{k}^2} = 10^{-5} \quad . \quad (2.8).$$

Die geringe Effizienz der IPE gegenüber der PE ist der Hauptgrund dafür, daß IPE im VUV-Bereich eine spätere Entwicklung als PE genommen hat und die energetische Auflösung in der IPE (0.15 .. 0.6 eV) erheblich geringer als in der PE (0.005 .. 0.1 eV) ist.

Die Messungen mit PE und IPE wurden in dieser Arbeit im sogenannten 'constant-initial-state-Modus' durchgeführt. In der PE wird dabei die Anregungsenergie ($\hbar\omega$) konstant gehalten und die Elektronen mit ihren verschiedenen kinetischen Energien detektiert. Bei der IPE ist die Beschleunigungsspannung (U_{acc}) der einfallenden Elektronen konstant und die bei verschiedenen Photonenenergien emittierte Strahlung wird nachgewiesen. (Insbesondere in der IPE ist auch der "constante-final-state-Modus" weit verbreitet, wobei bei einer festen Photonenenergie detektiert wird und zur Ausmessung der unbesetzten elektronischen Struktur die Anfangsenergie der Elektronen, das heißt U_{acc} , kontinuierlich verändert wird. Diese IPE nennt man Bremsstrahlungsisochromatspektroskopie (BIS).)

Wie sieht nun ein Photonenspektrum in einer IPE-Messung aus? Für Übergänge in Zustände der Energie ε_f kommt es nach Gleichung (2.6) im Prinzip nur zur Emission von Photonen der Energie $\hbar\omega_0$:

$$\hbar\omega_0 = (e \cdot U_{\text{acc}} + \Phi_K - \varepsilon_f) \quad . \quad (2.9)$$

Der Endzustand des IPE-Vorgangs hat jedoch eine endliche Lebensdauer, da er eine lokale Störung des Festkörper-Systems darstellt. Die damit verbundene Wahrscheinlichkeit, schon nach kurzer Zeit τ in einen energetisch tieferen Zustand zu zerfallen, führt zur Energie-Unschärfe ΔE der Größenordnung \hbar/τ . Als energetische Verteilung der Intensität erhalten wir eine Lorentzkurve (Fouriertransformierte):

$$I(\omega) \propto \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad , \quad (2.10)$$

mit Γ (full width at half maximum-FWHM) als durch die natürliche Lebensdauer bestimmte Breite der Kurve. Dies stellt jedoch nur die einfachste Form dar. Im PE-Prozeß an Rumpfniveaus werden häufig niederenergetische Elektron-Loch-Paare erzeugt. Dies führt zu kontinuierlicher asymmetrischer Verbreiterung der Emissionskurve auf der Seite kleinerer kinetischer Energie des Photoelektrons, was sich mit einer Doniac-Sunjic-Linienform beschreiben läßt [DoS70].

Da alle Messungen bei endlicher Temperatur ($T > 0$) durchgeführt werden, schneidet das Emissionsspektrum bei der Fermienergie* (E_F) nicht abrupt ab, entsprechend der Fermi-Verteilung $f(E,T)$ der Elektronen im Festkörper. Da die IPE nur unbesetzte Zustände detektiert, ist das Emissionsspektrum mit der inversen Fermifunktion $\tilde{f} = 1 - f$ gewichtet. Alle

* In Metallen ist die Fermienergie die Energie des höchsten besetzten Zustands bei $T = 0$.

eben getroffenen Aussagen (bzgl. der Gl. 2.9 - 2.11) treffen analog auch auf die PE zu, wobei dort natürlich die Fermifunktion f benutzt wird.

$$f(E, T) = \left(\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} . \quad (2.11).$$

Ein weiterer Punkt verdient Beachtung. Für Endzustände in PE (IPE) die sehr dicht an E_F liegen, finden sich wenige Zerfallskanäle, da das Loch (Elektron) im Endzustand kaum noch besetzte (unbesetzte) Zustände energetisch über (unter) sich hat. Ein solcher Endzustand nahe E_F hat also eine kleinere Zerfallswahrscheinlichkeit und somit eine kleinere Energie-Unschärfe bzw. Linienbreite Γ . Also führen Zustände dicht an der Fermikante in PE und IPE zu schmalen Linien als gleichartige Zustände, die energetisch weiter von E_F entfernt sind.

Bei den hier beschriebenen PE- und IPE-Messungen im Energiebereich von $\sim 10 \dots 80$ eV sind beide Methoden oberflächenempfindlich, d.h. die Informationstiefe ist so klein, daß von Oberflächenatomen stammende Intensität signifikant zu den Spektren beiträgt. Der Grund ist die bei diesen Energien kurze *mittlere freie Weglänge* ($< 10 \text{ \AA}$) der aus dem Festkörper emittierten (PE) bzw. eindringenden (IPE) Elektronen*.

Die Bandstruktur der Oberfläche kann - bedingt durch die geringere Zahl nächster Nachbarn - deutliche Unterschiede zur Volumenbandstruktur aufweisen. Hauptmerkmale der Oberflächenbandstruktur sind schmalere Valenzbänder, Oberflächenzustände und die Veränderung der Bindungsenergie von Rumpfniveaus, die sogenannte Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung. Oberflächenzustände und Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung sind im Anhang A erläutert.

In diesem Kapitel konnte nur ein grober Überblick über die Merkmale von PE und IPE gegeben werden. Eine ausführlichere Darstellung der PE findet man in [CoH84] und der IPE in [Dos83, Hüb95].

2.2 Röntgenemissionsspektroskopie

Man kann die Röntgenemission (XE) als 2-Stufen-Prozeß betrachten. Im ersten Schritt wird ein Loch in einem Rumpfniveau erzeugt, was den Anfangszustand für den zweiten Schritt, die Relaxationsstrahlung darstellt. Die Beschreibung der XE in zwei Schritten ist erlaubt [RLE97], wenn die Primärenergie E_0 im Anregungsprozeß deutlich größer als die Bindungsenergie des Rumpfniveaus ist. Die Rumpfniveaulöcher können mit Hilfe von Photonen oder Elektronen erzeugt werden, wobei in der Regel die Anregung mit Photonen erfolgt. Der von uns verwendete Anregungsprozeß (Elektronenstoß) wird in Kapitel 2.2.1 detailliert erläutert. Im zweiten Schritt wird die Strahlung detektiert, die bei der Relaxation des Rumpfniveauloches entsteht, wobei im Endzustand ein Loch im Valenzband (VB) zurückbleibt, wie auch in der Photoemission. Daraus ergibt sich die Vergleichbarkeit der Bindungsenergien zwischen PE und

* Die mittlere freie Weglänge ist der Weg, den Elektronen ungestreut im Festkörper zurücklegen, also keine Energie- oder Impulsveränderung durch Erzeugung oder Absorption von - in Metallen hauptsächlich - Plasmonen (Elektronengasschwingungen) und Exzitonen (Elektron-Loch-Paare) erfahren.

XE. Als Ergebnis der XE-Messungen erhält man die energetische Verteilung der elektronischen Zustände im besetzten Teil des Valenzbandes (Abb. 2.2b). Die Rumpfniveaulöcher können allerdings auch durch strahlungslose Übergänge unter Emission von Auger-Elektronen relaxieren. Dieser Prozeß soll vorerst nicht weiter betrachtet werden.

Bei dem in Abbildung 2.2a dargestellten XE-Prozeß tragen signifikant nur Dipol-Übergänge bei, weshalb man im Ergebnis nur die partielle Zustandsdichte mißt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten verändern die partielle Zustandsdichte, ähnlich wie auch in der

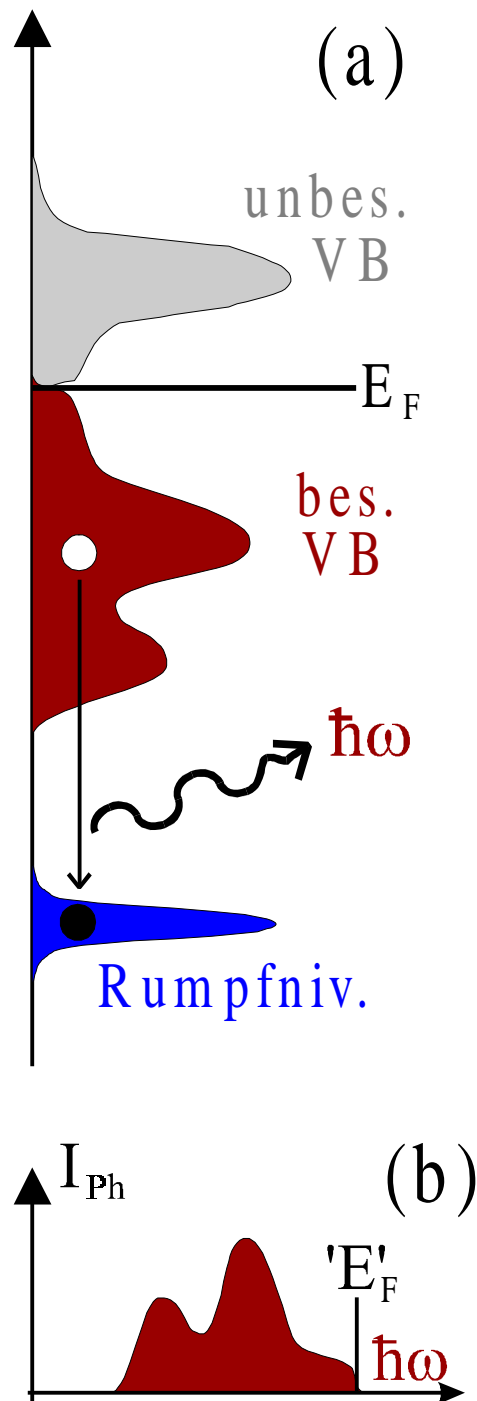


Abb. 2.2: XE-Prozeß (a) und XE-Spektrum (b) schematisch dargestellt

PE oder der IPE. Bei dem XE-Prozeß ist man jedoch durch die Wahl des Anfangszustands in der Lage, nur bestimmte partielle Zustandsdichten zu messen; so erzeugt z.B. ein p-Loch im Anfangszustand nur s-artige und d-artige Relaxationsstrahlung. XE ist somit durch die Einteilchen-Dipolauswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ 'Drehimpuls-selektiv'. Im Anhang C ist die Übergangswahrscheinlichkeit von Valenzbandelektronen in ein 5p-Loch am Beispiel von Lanthan berechnet.

Die größte emittierte Photonenenergie ist gleich der Bindungsenergie des Rumpfniveaus, was dann dem 'Fermi-Niveau' (E_F) des Valenzbandes im Emissionsspektrum entspricht (Abb. 2.2b).

Durch die geringe radiale Ausdehnung eines Rumpfniveaulochs werden nur die lokalen Eigenschaften am Ort des Atoms detektiert. In Verbindungen kann XES, durch die Auswahl von geeigneten Rumpfniveaus 'elementselektiv' sein.

Da der Wellenvektor \vec{k} der Photonen emittierenden Elektrons nicht bestimmt wird, liefert XES im allgemeinen eine - mit Dipol-Übergangswahrscheinlichkeiten gewichtete optische Zustandsdichte. In einigen Fällen können allerdings Informationen aus der Emissionscharakteristik gezogen werden; Ein Beispiel bilden adsorbierte Moleküle [NBW95], bei denen durch die Emissionsabhängigkeit der gerichteten Bindungen (z.B. π - bzw. σ -Orbitale), die Emissionen senkrecht und parallel zur Molekülachse separiert wurden.

Wegen der großen Austrittslänge der Photonen (Größenordnung $\sim 100 \text{ \AA}$) mißt XE im allgemeinen Volumeneigenschaften. Anders sieht dies bei elektronenangeregter Röntgenemission aus: verändert man die Primärelektronenenergie (E_0), so verändert sich die Weglänge der Elektronen im

Festkörper, womit man auch das Verhältnis der Anzahl der erzeugten Löcher an Oberflächen- bzw. Volumenatomen ändert. Zunächst soll nun der Prozeß der Erzeugung der Rumpfniveaulöcher durch Elektronenstoß besprochen werden.

2.2.1 Locherzeugung durch Elektronenstoß

Die Wahrscheinlichkeit zur Photonen-Anregung ist direkt an der Absorptionsschwelle am größten. Bei Elektronenstoß-Anregung ist dies nicht der Fall. In unseren Messungen werden die Löcher mit Primärelektronenenergien von 20 .. 200 eV erzeugt; E_0 reicht also von knapp über der Bindungsenergie (E_B) des Rumpfniveaus bis zum 10 .. 12-fachen. Für die Locherzeugungswahrscheinlichkeit verwenden wir die Ergebnisse von *Gryzinski* [Gry65]; er hat die klassische Ionisierungswahrscheinlichkeit P_{Ion} bei der Streuung von Elektronen mit Atomen berechnet. Dabei wurde die Annahme verwendet, daß die mittlere Geschwindigkeit (\bar{v}) der am Atom gebundenen Elektronen mit der Bindungsenergie über $E_B = (m/2)\bar{v}^2$ verbunden ist. In erster Ordnung ergibt sich

$$P_{\text{Ion}}(E_0) \approx \frac{E_B}{E_0} \left(\frac{E_0 - E_B}{E_0 + E_B} \right)^{3/2}. \quad (2.12)$$

Angepaßt auf metallische Festkörper steigt die Anregungswahrscheinlichkeit also zunächst etwa linear oberhalb der Anregungsschwelle E_B an (Abb. 2.3). Sie erreicht ihr Maximum bei der 3 bis 4-fachen Anregungsenergie und fällt danach langsam ab; bei $E_0 \approx 10E_B$ beträgt sie noch etwa die Hälfte des Maximalwertes.

Ziel unserer XE-Untersuchungen ist es, die Röntgenemission von Oberflächen- und Volumenatomen zu trennen. Dazu wird die Oberflächenempfindlichkeit variiert, d.h. wir wollen die relative Anzahl von Rumpfniveaulöchern an der Oberfläche zur Anzahl der Löcher an Volumenatomen ändern. Dieses Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis hängt

auf recht komplizierte Weise von der Primärelektronenenergie (E_0) ab. Die einfachste Annahme, daß mit einer E_0 -Absenkung von ~ 200 eV zu ~ 20 eV die mittlere freie Weglänge (λ_e) der Elektronen im Festkörper abnimmt, führt nicht zum Ziel: *erstens* verändert sich λ_e im angegebenen Energiebereich nur wenig und liegt bei einigen Å; *zweitens* ist λ_e nicht gleich der mittleren Tiefe bei der die Locherzeugung stattfindet, denn λ_e ist nur der Weg bis zum ersten Streuprozeß. Nach einer Strecke von λ_e findet in der Regel noch gar keine Erzeugung des Rumpfniveauloches statt, sondern vor allem die Anregung von Plasmaschwingungen und Elektron-Loch-Paaren, die in Metallen viel wahrscheinlicher ist. Ein Elektron mit $E_0 \approx 200$ eV

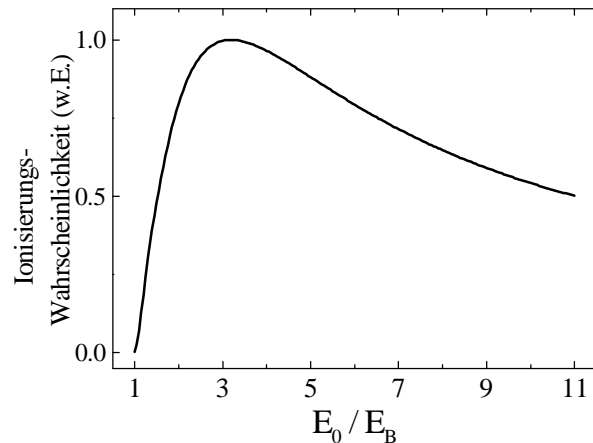


Abb. 2.3: Klassische Ionisierungswahrscheinlichkeit von freien Atomen durch Elektronenstoß nach [Gry65]

kann daher mehrere Streuprozesse durchlaufen, bevor es ein Rumpfloch erzeugt. Das heißt anschaulich, ein Elektron mit großer Primärelektronenenergie ($E_0 \gg E_B$) wird im Mittel mehrere λ_e tief in den Festkörper eindringen und hauptsächlich Löcher an Volumenatomen erzeugen. Somit sollte die dann entstehende Relaxationsstrahlung durch Emission von Volumenatomen dominiert sein. Wird E_0 reduziert, so kann das Elektron weniger Streuprozesse bis zur Erzeugung des Rumpfniveauloches durchlaufen und dabei weniger tief in den Festkörper eindringen; es muß ja wenigstens die zur Locherzeugung notwendige Energie behalten. Reduziert man E_0 bis knapp über die Anregungsschwelle, so kann das Elektron schon im ersten inelastischen Streuprozeß soviel Energie verlieren, daß kein Rumpfniveauloch mehr erzeugt werden kann. In diesem Falle erzeugt das Elektron - wenn überhaupt - das Rumpfniveauloch bereits im ersten Stoß; und dies natürlich bei sehr kleiner Eindringtiefe oder es fällt aus der Bilanz für die Rumpfniveaulocherzeugung heraus. Bei der Reduzierung von E_0 nimmt also die mittlere Tiefe der Locherzeugung kontinuierlich ab und hat nahe E_B den größten relativen Anteil von Löchern an Oberflächenatomen. Wir halten also fest: mit der Abnahme von E_0 nimmt auch die Anzahl der im Volumen erzeugten Rumpfniveaulöcher ab.

Aber was gilt für die Löcher an Oberflächenatomen? Betrachten wir nochmal Abbildung 2.3; darin sieht man, daß die direkte Rumpfniveaulocherzeugung bei 3 bis 4-facher E_B am wahrscheinlichsten ist. Mit der Annahme, daß ein Oberflächenloch mit großer Wahrscheinlichkeit schon beim ersten Streuprozeß erzeugt wird - das Projektil ist dann noch nahe der Oberfläche - sollte die *absolute* Anzahl an Oberflächenlöchern beim Maximum von Abbildung 2.3 am größten sein. Dort ist jedoch auch die *absolute* Anzahl an Löchern im Volumen noch groß. Mit einer Primärelektronenenergie unterhalb des Wahrscheinlichkeits-Maximums sollte die *relative* Anzahl an Oberflächenlöchern jedoch zunehmen: einerseits nimmt die mittlere Tiefe der Locherzeugung und deshalb die Anzahl der Volumenlöcher ab. Andererseits fällt die Locherzeugungswahrscheinlichkeit unterhalb des Maximums schnell ab und jeder andere Verlustprozeß verringert sie weiter. Dadurch ist die absolute Abnahme an Volumenlöchern unterhalb von $E_0 \approx 3 E_B$ deutlich größer, als die absolute Abnahme von Oberflächenlöchern, da E_0 beim Passieren der Oberfläche noch am größten ist. Die Oberflächenempfindlichkeit wächst also mit kleinerer Primärelektronenenergie stark an.

Das gegenteilige Verhalten zeigt sich für Primärelektronenenergien oberhalb des Maximums der Locherzeugung: da die Wahrscheinlichkeit abnimmt, im ersten Streuprozeß ein Rumpfniveauloch zu erzeugen und dadurch die mittlere Tiefe der Locherzeugung zunimmt, sollte in elektronenangeregter XE mit steigendem E_0 nahezu nur noch Emission von Volumenatomen beobachtet werden. Wir erwarten, daß dabei die Oberflächenanteile im gesamten Spektrum so klein werden, daß sie experimentell nicht mehr nachzuweisen sind. Dies wurde mit elektronenangeregter XE an dünnen SiO_2 -Schichten auf Si beobachtet, wobei mit großer Primärelektronenenergie ($E_0 \gg E_B$) keine Si- $L_{2,3}$ -Röntgenemission der dünnen SiO_2 -Schicht mehr zu sehen ist [ShB98].

Diese Aussagen für die relativen Oberflächen- und Volumenanteile eines elektronenangeregten XE-Spektrums gelten nur, wenn λ_e hinreichend klein ist, so daß die Elektronen mit $E_0 \approx E_B$ nicht schon zu tief (ungestreut) eindringen; dann würde bereits bei kleinem E_0 der Volumenanteil dominieren. Mit ihren *kleinen* Bindungsenergien von $E_B \approx 16 \dots 27$ eV erfüllen die 5p-Zustände in den Lanthanidmetallen diese Bedingung für die Messung von XE an der

Oberfläche.

Die Änderung des Primärelektronen-Einfallswinkels zu streifendem Einfall sollte aus rein geometrischen Gründen zu mehr Oberflächenlöchern führen. Bei hoher E_0 sollte dies allerdings kaum noch Auswirkungen auf die relative Anzahl an Rumpfniveaulöchern zwischen Oberflächen- und Volumenatomen haben, da in der Regel mehrere Streuprozesse der Locherzeugung vorangehen und die ursprüngliche Richtung des Elektrons damit verloren gegangen ist. Nur bei Primärelektronenenergien $E_0 \approx E_B$ kann eine erhöhte Oberflächenempfindlichkeit durch streifenden Einfall der Primärelektronen erwartet werden.

2.2.2 Spektroskopische Trennung von Oberflächen- und Volumenemission

Wir wollen nun erläutern, wie wir methodisch-experimentell die Oberflächen- von den Volumenemissionen trennen.

Normalerweise werden in XE-Messungen energetisch gut separierte (mehrere 10 eV Differenz) Rumpfniveaus verwendet, um zwischen den Spektren von Atomen unterschiedlicher Elemente zu unterscheiden (z.B. [NBW95]). Dagegen ist es erheblich schwieriger, in XE-Messungen die Emission von der Oberfläche und dem Volumen eines *reinen* Metalls zu trennen, weil dasselbe Rumpfniveau des gleichen Elements benutzt wird. Die Bindungsenergien zwischen Oberfläche und Volumen unterscheiden sich ja nur um die kleine Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCS), die in den Lanthanidmetallen nur wenige 0.1 eV beträgt; sie in Abbildung 2.4a schematisch dargestellt. Da die Breite des Valenzbandes erheblich größer als die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung ist, überlappen sich die Emissionen von Oberflächen- und Volumenatomen weitgehend (Abb. 2.4b). Trotzdem lassen sie sich wie folgt voneinander trennen.

Ändert sich die relative Anzahl von Oberflächen- und Volumenlöchern, so ändert sich auch der relative Anteil der beiden Spektren, siehe Abbildung 2.4b. Zunächst benötigen wir ein XE-Spektrum, in dem die Volumenemission stark überwiegt (große E_0). Dies wird mit einem Spektrum verglichen, in dem wir einen großen Anteil an Oberflächenemission erwarten (kleine E_0). Da die Richtung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung aus PE-Messungen bekannt ist, wissen wir auch, wo Änderungen bei erhöhter Oberflächenempfindlichkeit im Spektrum zu erwarten sind. In unserem Beispiel 2.4b bei größerer Photonenenergie, da die Bindungsenergie (E_B) an Oberflächenatomen tiefer liegt. Insbesondere läßt sich in der Regel ein Energiebereich finden, in dem *nur* Volumenemissionen liegen ('VE' in Abb. 2.4b). Normiert man jetzt eine Serie von XE-Spektren für verschiedene E_0 auf gleiche Intensität im Energiebereich der Volumenemission, so wird die Differenz zwischen den einzelnen Spektren den Anteil ergeben, der von Oberflächenatomen stammt. Am einfachsten ist es natürlich, wenn man ein Spektrum mit reiner Volumenemission zur Verfügung hat. Selbst wenn dies nicht der Fall ist, beschreibt die Differenz zwischen zwei (auf gleiche 'VE' normierte) Spektren genau die Oberflächenemissionen. Aus

$$S_i = I_i^{\text{Vol.}} \cdot S^{\text{Vol.}} + I_i^{\text{OF}} \cdot S^{\text{OF}} \quad \text{und} \quad S_j = I_j^{\text{Vol.}} \cdot S^{\text{Vol.}} + I_j^{\text{OF}} \cdot S^{\text{OF}}$$

$$\text{folgt mit } I_i^{\text{Vol.}} = I_j^{\text{Vol.}} \quad \text{dann} \quad S_j - S_i = \alpha \cdot S^{\text{OF}} \quad . \quad (2.13)$$

Die Differenzen ($S_j - S_i$) werden für verschiedene E_0 gebildet und dann zur Verbesserung der Statistik aufsummiert. Diese einfache Methode liefert uns das Oberflächenspektrum.

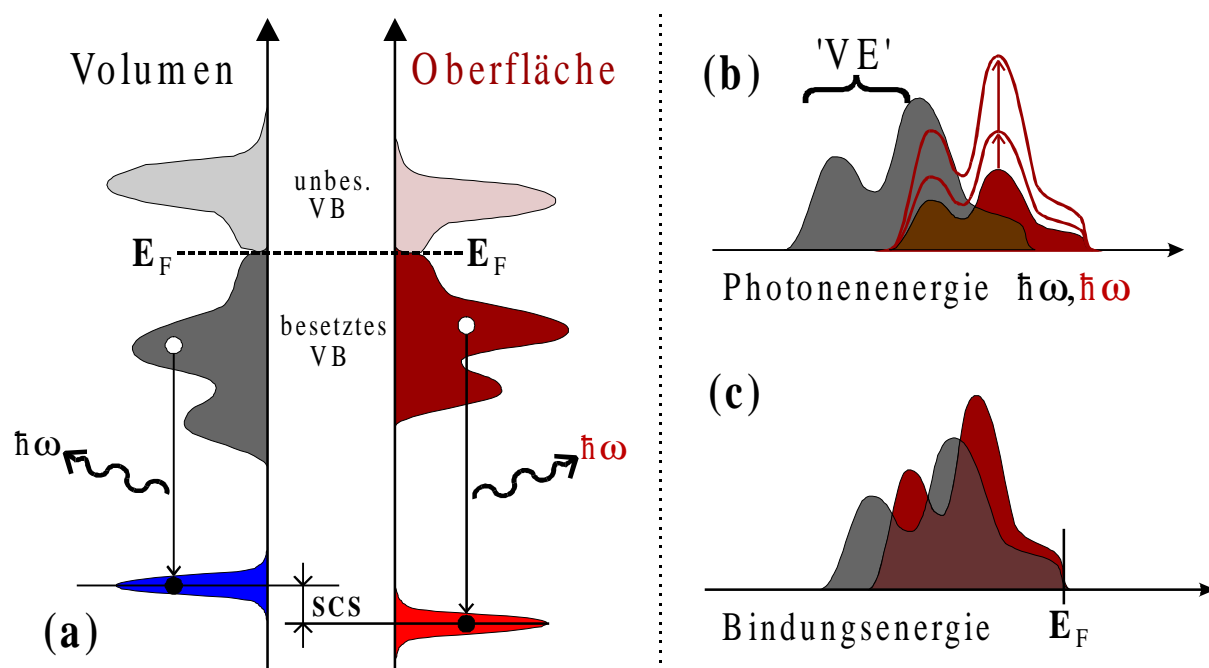


Abb. 2.4: Veranschaulichung der Trennung von Oberflächen- und Volumenemission unter Verwendung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (SCS) (a und b).

Nachdem das reine Volumen- und das reine Oberflächenspektrum ermittelt ist, werden die Spektren um die jeweilige Bindungsenergie des Rumpfniveaus verschoben und können in einem einheitlichen Bindungsenergieschema (c) dargestellt werden.

Nun noch eine Überlegung zur Bestimmung des Volumenspektrums. Wir erwarten zwar, daß der Oberflächenanteil bei steigender Primärelektronenenergie abnimmt, können jedoch einen kleinen Anteil an Oberflächenemissionen in elektronenangeregten XE-Spektren auch bei sehr großen E_0 nicht völlig ausschließen. Selbst wenn sich das Spektrum bei sehr großen Primärelektronenenergien nicht mehr ändert, kann noch ein (konstanter) Oberflächenanteil vorhanden sein. Dies ist durchaus plausibel: wenn E_0 so groß wird, daß die maximale Austrittstiefe der Photonen ($\lambda_{h\nu}$) mit der mittleren Tiefe der Locherzeugung übereinstimmt, dann ändert sich das XE-Spektrum kaum noch, wenn E_0 weiter erhöht wird. Noch tiefer im Volumen liegende Rumpfniveaulöcher erzeugen zwar auch Photonen; sie können die Probe aber nicht mehr verlassen. Falls bei diesen hohen E_0 noch Oberflächenanteile im Spektrum vorhanden sind, dann sind sie mit weiter steigender Primärelektronenenergie nur noch sehr schwer reduzierbar, da die Locherzeugungswahrscheinlichkeit zu größeren Energien hin nur langsam abnimmt (siehe Abb. 2.3). elektronenangeregte XE-Messungen an SiO_2/Si [ShB98] lassen jedoch einen nennenswerten Oberflächenanteil bei hohen E_0 als unwahrscheinlich erscheinen (siehe oben).

Nach diesen prinzipiellen Überlegungen sollen noch einige Besonderheiten und Unterschiede von photonen- und elektronenangeregter XES besprochen werden.

2.2.3 Nebeneffekte bei Röntgenemissionsspektroskopie

Satellitenemissionen entstehen durch sogenannte *Shake-up/-down-Prozesse*. Shake-up-Satelliten kommen durch eine Doppel(oder mehrfach)-Ionisierung des Anfangszustands zustande. Dabei sind zwei Rumpfniveaulöcher (in Lanthanidmetallen z.B. ein 5p-Loch und ein 4f-Loch) vorhanden und durch die reduzierte Abschirmung des Kernpotentials verschieben sich diese Rumpfniveaus zu tieferer Bindungsenergie; das führt zu einer Relaxationsstrahlung mit größerer Photonenenergie ($h\nu$). In photonenangeregter XES kann man die Doppel-Ionisation vermeiden, indem man $h\nu$ nur knapp oberhalb der Einfach-Ionisationsschwelle wählt (unterhalb der Doppel-Ionisationsschwelle). Bei elektronenangeregter XES geht das nicht, da E_0 deutlich größer als E_B gesetzt werden muß, um eine nennenswerte Locherzeugungswahrscheinlichkeit zu erzielen (siehe Abb. 2.3). Shake-up-Prozesse sind also gerade bei elektronenangeregter XES nicht sehr unwahrscheinlich, sollten jedoch nur bei größeren $E_0 \gg E_B$ auftreten, da mit einem Primärelektron zwei Elektronen herausgelöst werden müssen. Die eben diskutierten Zwei-Loch-Anfangszustände können alternativ auch durch den Auger-Zerfall eines tiefer liegenden Rumpfniveaus erzeugt werden. Infolge der hohen Primärelektronenenergie bei elektronenangeregter XE können Löcher in tieferen Rumpfniveaus - wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit - fast immer erzeugt werden. Mit abnehmender Primärelektronenenergie nehmen dann aber auch die erzeugten Satellitenemissionen ab. Shake-down-Satelliten entstehen, wenn im Relaxationsprozeß nicht die gesamte freiwerdende Energie ans Photon, sondern ein Teil an ein anderes Elektron abgegeben wird, z.B. zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares. Die Emission findet dann mit einer kleineren Photonenenergie statt. Shake-down-Prozesse sind relativ unwahrscheinlich, da die Energie 'simultan' an ein Elektron und ein Photon abgegeben werden muß.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß bei der Relaxation der Rumpfniveaulöcher im diskutierten Energiebereich (< 30 eV) der strahlungslose Auger-Zerfall gegenüber der Röntgenemission (XE) dominiert. So kann man davon ausgehen, daß bei $E_B \sim 1000$ eV die Auger-Rate* um etwa drei Größenordnungen größer als die XE-Rate* ist [Kra78]. Für noch niedrigere Energien sollte sich dies weiter zugunsten der Auger-Rate verschieben. Dies kann soweit führen, daß die XE-Intensität unter die experimentelle Nachweisbarkeit sinkt; hierauf wird in Kapitel 4.4.2 am Beispiel von O_2 -XE an Lanthanidmetallen eingegangen.

In XES können außerdem Prozesse stattfinden, in denen das bereits emittierte Photon dem XE-Spektrum verloren geht. Dies kann insbesondere bei *Spin-Bahn-aufgespaltenen* Zuständen auftreten, wobei einer der Zustände stark an Intensität verliert, was am $5p^{-1}$ -Zustand erläutert werden soll. Er spaltet in die Spin-Bahn-Komponenten $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ auf, wobei das $p_{1/2}$ -Niveau bei etwas größerer Bindungsenergie liegt. Relaxiert nun ein $5p_{1/2}$ -Loch unter Emission eines Photons, so ist aufgrund der hohen Absorptionswahrscheinlichkeit für Photonen nahe der Anregungsschwelle die Wahrscheinlichkeit groß, daß dieses Photon ein $5p_{3/2}$ -Loch erzeugt. Umgekehrt reicht die Energie eines O_3 -Photons natürlich nicht aus, um ein $5p_{1/2}$ -Loch zu

* Das Verhältnis aus XE-Rate und Auger-Rate bezeichnet man als Fluoreszenzausbeute.

erzeugen. Auf diese Weise kann die O_2 -XE-Linie an Intensität abnehmen bzw. die O_3 -Linie an Intensität gewinnen. Die Absorption eines XE-Photons vom gleichen Niveau ist energetisch nur dann möglich, wenn es gerade genug Energie besitzt, um ein Elektron bis ans Fermi-niveau anzuheben. Dazu muß das Photon aber auch durch ein vom Fermi-niveau 'herunterfallendes' Elektron erzeugt worden sein, was nur bei einem sehr kleinen Prozentsatz der Valenzbandelektronen möglich ist. Diese Prozesse werden als *Selbstabsorption* bezeichnet.

Natürlich haben die XE-Photonen die Möglichkeit, weniger stark gebundene Elektronen anzuregen. Dieser Verlustprozeß wird erst dann wahrscheinlich, wenn sich sehr viele höher-energetische Zustände zwischen dem entsprechenden Rumpfniveau und der Fermikante befinden. An den Elektronen des Valenzbandes können solche Verluste jedoch immer stattfinden.

Zwei weitere Effekte, die speziell bei elektronenangeregter XES auftreten, verdienen noch Beachtung. (i) Bei der Reduzierung von E_0 muß darauf geachtet werden, daß Primärelektronen auch direkte IPE-Übergänge verursachen können. So ist zum Beispiel in Lanthan der $4f^1$ -Endzustand bei ~ 5.5 eV oberhalb von E_F zu finden. Wählt man nun eine Primärelektronenenergie die der Summe aus 5p- und 4f-Bindungsenergie entspricht ($E_0 = E_B(5p^{-1}) + E_B(4f^1)$), so liegen 5p-XE- und 4f-IPE-Emissionen energetisch genau beieinander. Ein solcher Überlapp sollte also bei der Reduzierung von E_0 vermieden werden. Man kann jedoch die IPE- von den XE-Intensitäten recht einfach voneinander unterscheiden, da XE-Linien energetisch nur von E_B und nicht von E_0 abhängen, während IPE-Linien mit E_0 'verschoben'. (ii) Es kommt zu zusätzlicher Untergrund-Bremsstrahlung durch Primärelektronen, die vor und nach der Erzeugung von Rumpfniveaulöchern bei allen möglichen Streuprozessen im Festkörper Strahlung emittieren. (Im Extremfall kleinster E_0 sind das genau die IPE-Spektren (i).) Bei höheren Primärelektronenenergien entsteht meist sehr diffuse, im wesentlichen lineare Untergrundstrahlung, die zu kleineren Energien hin an Intensität zunimmt [Shu99].

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt: photonenangeregte XE hat unter bestimmten Umständen doch Zugriff auf den Wellenvektor des emittierenden Elektrons. Dies ist möglich, wenn die Photonenenergie so eingestellt ist, daß die Elektronen des Rumpfniveaus nur auf ein bestimmtes unbesetztes Niveau bei einem wohldefiniertem \vec{k} -Wert angehoben werden können. Dazu muß das anfangs unbesetzte Niveau stark dispergieren, damit durch genaue Einstellung der Photonenenergie der gewünschte \vec{k} -Wert erreicht werden kann. Findet dieser Prozeß bei relativ kleiner Photonenenergie statt, so daß man von einem senkrechten Übergang sprechen kann (siehe Kap. 2.1), dann hatte das Rumpfniveauelektron anfangs auch genau diesen \vec{k} -Wert. Das relaxierende Elektron aus dem (besetzten) Valenzband muß dann wegen der Impulserhaltung auch diesen \vec{k} -Wert besitzen, um das Rumpfniveau wieder zu füllen. Damit ist ein indirekter Zugriff auf den Wellenvektor des emittierenden Elektrons gegeben und XE wird dadurch Impuls-auflösend. Dies ist allerdings nur unter ganz speziellen Voraussetzungen möglich: (i) es muß ein stark dispergierender gebundener Zustand ($E_B < E_V$) oberhalb von E_F existieren und die Dispersion bekannt sein. (ii) Zusätzlich muß durch exaktes Einstellen der Photonenenergie das Rumpfniveauelektron bei einem frei zu wählenden aber wohldefiniertem

\vec{k} -Wert ins unbesetzte Valenzband angehoben werden. Ein solches Experiment wurde an SiC [RLE97] durchgeführt, funktioniert jedoch *nur* bei photonenangeregter XES und einer Anregungsenergie, die nahezu gleich der Bindungsenergie des Rumpfelektrons ist. Diese XE wird dann RIXS (resonant inelastic x-ray scattering) genannt.

2.3 Endzustandsregel und Vergleich experimenteller Methoden

In diesem Abschnitt soll zuerst die Endzustandsregel beschrieben und danach die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Meßmethoden verglichen werden.

2.3.1 Endzustandsregel

Grebennikov et al. [GSB77] und *von Barth und Grossmann* [BaG82] fanden mit unterschiedlichen Ansätzen heraus, was heute als *Endzustandsregel* in der Rumpfniveauspektroskopie bekannt ist. Sie wird am Beispiel der Röntgenemission erläutert:

Die spektrale Verteilung eines XE-Spektrums ist durch die elektronische Struktur des Endzustands $|f\rangle$ bestimmt. Es wurde folgender Zusammenhang abgeleitet [BaG82]:

$$J(\omega) = C \cdot J_{|f\rangle}(\omega) \cdot \left(\frac{E_F}{E_F - \hbar\omega} \right)^{\alpha_\ell} . \quad (2.14)$$

Demnach ist die spektrale Verteilung $J(\omega)$ also proportional zum emittierten Spektrum $J_{|f\rangle}(\omega)$, was entstände, wenn der elektronische Übergang schon stattgefunden hat, d.h. sie ist ein Abbild des erreichten Endzustands. Der Endzustand hat in der XE kein Rumpfniveauloch mehr, sondern ein Loch im Valenzband. Dagegen ist die Gesamtintensität C durch den Anfangszustand $|i\rangle$ bestimmt [BaG82]:

$$\int_{-\infty}^{E_F} J(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{E_F} J_{|i\rangle}(\omega) d\omega = C . \quad (2.15).$$

Der Potenz-Term (Gl. 2.14) beschreibt ein singuläres Verhalten in der XE von Valenzelektronen nahe der Fermienergie E_F . Das theoretische Modell geht auf Überlegungen von *Noziere et al.* [MND69] zurück und wurde von *Grebennikov et al.* und *von Barth et al.* (theoretisch) bestätigt. Auswirkungen dieser Singularität werden in Kapitel 4.1.3 am Beispiel der Lanthan O_3 -XE beschrieben; das Modell ist in Anhang F ausführlicher dargestellt.

Die Gültigkeit der Endzustandsregel wurde in diversen Experimenten nachgewiesen, unter anderem explizit in [NiM95].

2.3.2 Vergleich der Methoden

In Abbildung 2.5 sind die drei verwendeten experimentellen Methoden zur spektroskopischen Untersuchung der elektronischen Struktur des Valenzbandes nebeneinander dargestellt. Röntgenabsorption (XA) wurde in den Vergleich einbezogen, da es die zu XE komplementäre Methode ist.

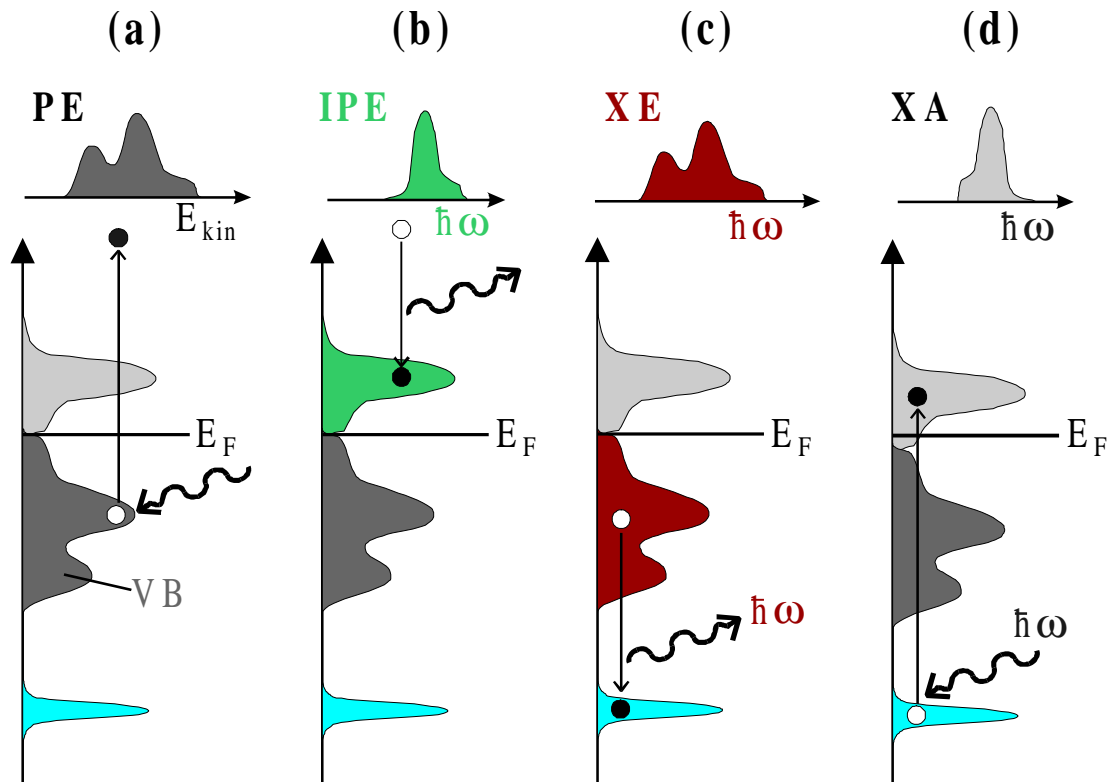


Abb. 2.5: Vergleich experimenteller Methoden zur Untersuchung der Valenzbandstruktur (VB) (Rumpfniveaus (blau))

In PE (a) werden Elektronen durch Photonen herausgelöst und ihre kinetische Energie analysiert, während in IPE (b) Elektronen unter Emission von Photonen in einen Zustand oberhalb von E_F übergehen und die emittierten Photonen energetisch analysiert werden. Hierbei gewinnt man Informationen über die besetzten (PE) und unbesetzten (IPE) Zustände (vgl. Kap. 2.1). Beide Methoden sind bei kleinen Energien (10 .. 50 eV) sowohl auf Oberflächen- als auch auf Volumenzustände empfindlich, aber nicht elementspezifisch. Mit beiden Methoden ist auch die Bestimmung des Spins der beteiligten Elektronen möglich. Für PE und IPE gilt bei Untersuchung des Valenzbandes in Metallen *Koopman's* Näherung (siehe Kap. 2.1), d.h. es werden annähernd die Grundzustandseigenschaften gemessen.

In XE (c) wird nach der Erzeugung eines Rumpfniveauloches im Anfangszustand $|i\rangle$ die Relaxationsstrahlung gemessen, die emittiert wird, wenn ein Elektron aus dem Valenzband das Rumpfniveau wieder füllt. Das emittierte Photonenspektrum liefert - nach der

Endzustandsregel - ein Abbild der Valenzbandzustandsdichte bei gefülltem Rumpfniveau, d.h., die Zustandsdichte des Grundzustands (in Koopman's Näherung, da Endzustandsloch im VB). Allerdings ist die Licht-Emission auf bestimmte Drehimpulsanteile beschränkt, da die Dipol-Auswahlregel nur $\Delta\ell = \pm 1$ Übergänge erlaubt. Man mißt also eine partielle besetzte ('optische') Zustandsdichte; für ein p-Loch ist dies z.B. die s- und d-artige Zustandsdichte. Durch die Wahl des Rumpfniveaus ist dabei im Prinzip eine gezielte Auswahl des ℓ -Anteils möglich.

Die Röntgenabsorption (XA) (Abb. 2.5d) wurde hinzugenommen, weil hier der Effekt der Endzustandsregel deutlich sichtbar wird. In XA wird ein Photon absorbiert und das Elektron geht aus dem Rumpfniveau in einen unbesetzten Valenzbandzustand oberhalb von E_F über. Auch hier sind nur dipolerlaubte Übergänge möglich, d.h. die partielle unbesetzte Zustandsdichte wird bestimmt. Dies geschieht meist indirekt, indem die Anzahl der Sekundärelektronen gemessen wird, die im Relaxationsprozeß des Rumpfniveauloches entstehen. Bei XA haben wir ein Rumpfniveauloch im Endzustand, wodurch das Kernpotential für die Elektronen des Valenzbandes stärker spürbar wird und die Bänder nach unten 'rutschen'. Man mißt also - nach der Endzustandsregel - die unbesetzte Valenzbandzustandsdichte im *angeregten* Zustand!

Mit XE und XA kann nur die Zustandsdichte gemessen werden, da eine experimentelle Bestimmung des Impulses (\vec{k}) der am Übergang beteiligten Elektronen in der Regel (siehe S. 25) nicht möglich ist. Beide Methoden haben jedoch den Vorteil elementspezifisch zu sein, da ein stark am Atomort lokalisiertes Rumpfniveau am Prozeß beteiligt ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels sei noch eine Bemerkung zur Bezeichnung XE erlaubt. Die $5p^{-1}$ -Zustände in den Lanthanidmetallen haben Bindungsenergien von $\sim 16 \dots 27$ eV; die Relaxationsstrahlung kann damit nicht als Röntgenstrahlung (x-rays, mit $h\nu > 1\text{keV}$) und auch nicht als weiche Röntgenstrahlung (soft x-rays, $50 \dots 1000$ eV), sondern eher als Vakuum-UV-Licht ($h\nu > 10$ eV) bezeichnet werden. Da die 5p-Niveaus jedoch lokalisiert sind und die gleichen Eigenschaften des Relaxationsprozesses wie bei tiefer liegenden Rumpfniveaus gegeben sind, benutzen wir weiterhin die Begriffe Röntgenemission (XE) und Röntgenemissionsspektroskopie (XES).