4 Valenzbandzustandsdichte im Volumen und an der Oberfläche von Lanthan, Lutetium und Samarium

Bereits in den frühen 80er Jahren führten *Shulakov et al.* [SBZ81] Röntgenemissionsspektroskopie (XES) an Lanthanidmetallen durch. Sie untersuchten durch Elektronenstoß angeregte O_3-Röntgenemissionen, wobei eine Primärenergie der locherzeugenden Elektronen von $E_0 = 3$ keV verwendet wurde. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit XES bei wesentlich kleineren Primärelektronenenergien (nur knapp über der Anregungungsschwelle) eine hohe Oberflächenempfindlichkeit in elektronenangeregter XE zu erzielen. Da 5p-Rumpfelektronen nahe am Kern des Lanthanidatoms im Festkörper lokalisiert sind, entsteht die Röntgenemission lokal, d.h. entweder an Oberflächen- oder Volumenatomen. Unter Ausnutzung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung, die in allen Lanthanidmetallen zu finden ist [WeK95], können in XES die Emissionen von Oberflächen- und Volumenatomen voneinander getrennt werden.

In Kapitel 4.1 werden die Messungen der O_3-Röntgenemission von Lanthan (La) vorgestellt. Daran wird exemplarisch erläutert, wie die Spektren normiert werden und ein Vergleich mit Bandstrukturrechnungen vorgenommen. In Kapitel 4.2 wird die O_3-Röntgenemission an Luthetium (Lu) beschrieben. Der mögliche Einfluß strahlungsloser Rekombinationen der 5p-Löcher auf die O_3-XE-Spektren in Samarium (Sm) wird in Kapitel 4.3 diskutiert und die Sm-O_3-XE-Spektren analysiert. Zum Abschluß werden in Kapitel 4.4 die Ergebnisse für die drei Lanthanidmetalle vergleichend diskutiert.

4.1 Valenzbandzustandsdichte von Lanthanmetall

Lanthan ist ein paramagnetisches Metall mit dhcp (double hexagonal closed-packed) Kristallstruktur und einer leeren 4f-Elektronenschale. Da Lanthan eine große Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (des $5p_{3/2}$-Niveaus) von $\delta_S = 0.51$ eV besitzt (Abb. 4.1), läßt sich daran sehr gut überprüfen, ob eine Trennung von Volumen- und Oberflächenemissionen in Lanthanidmetallen überhaupt möglich ist.

Abbildung 4.1 zeigt ein PE-Spektrum der 5p-Elektronen, das im wesentlichen zwei Spin-Bahn-aufgespaltene Linien beinhaltet ($5p_{1/2,3/2}$) [Bar93]. An der $5p_{3/2}$-Linie erkennt man deutlich die Aufspaltung von Oberflächen(OF)- und Volumen(Vol.)-Emissionen. In der Fitanalyse wurde für alle Linien die Doniac-Sunjic-Linienform [DoS70] verwendet.

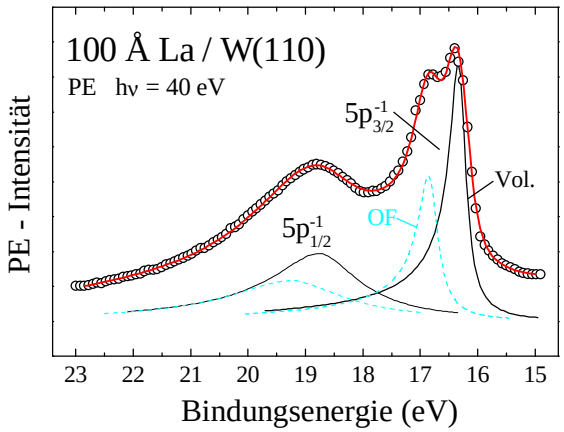

Abb. 4.1: $5p^{-1}$-Zustände in Lanthanmetall an Oberfläche (blau) und Volumen (schwarz) aus [Bar93].

Bei der von uns untersuchten O_3-Röntgenemission befinden sich die Löcher des Anfangszustands im $5p_{3/2}$-Niveau. Da XES optische Dipolübergänge detektiert (siehe Kap. 2.2), untersuchen wir mit O_3-XE die s- und d-artige Zustandsdichte des Valenzbandes von Lanthanmetall.

4.1.1 Analyse der Lanthan-O_3-XE-Spektren

Um die Zustandsdichte von Lanthanmetall zu messen, mußten wir drei Energiefenster im Bereich von 13 .. 20 eV verwenden. Zur Analyse wurden die Spektren jedes Energiefensters, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, so zueinander normiert, daß man ein zusammenhängendes Spektrum erhält. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zur Variation der Oberflächenempfindlichkeit wurde die kinetische Energie der Primärelektronen schrittweise reduziert, von ~ 200 eV bis knapp über die Anregungsschwelle. In den XE-Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien muß, wie in Kapitel 2.2 erläutert, der Volumenanteil auf gleiche Intensität gebracht werden, um den von Oberflächenatomen stammenden Anteil separieren zu können. Dabei ist zu beachten, daß XE-Strahlung und Bremsstrahlungsuntergrund gleichzeitig emittiert werden. Unterschiedliche Energien der Primärelektronen erzeugen dabei auch einen unterschiedlichen Anteil an Bremsstrahlung, der eliminiert werden muß. Im Anhang C werden die einzelnen Schritte erläutert, die zu vergleichbaren O_3-Röntgenemissionsspektren (mit gleicher Intensität des Volumenanteils) für alle Primärelektronenenergien führen.

In Lanthanmetall wurden Mesungen der O_3-Röntgenemission bei Primärelektronenenergien von E_0 = 202, 102, 62, 42, 32 und 26 eV durchgeführt. Abbildung 4.2 zeigt La-Spektren für alle Primärelektronenenergien nach der Normierung; ein linearer Untergrund ist schon abgezogen. Man erkennt, daß das Spektrum für E_0 = 102 eV nahezu exakt auf dem Spektrum für E_0 = 202 eV liegt. Mit weiterer Reduzierung der Primärelektronenenergie erhalten wir in den Spektren eine Verschiebung des Maximums um 0.22 eV zu höheren Energien, sowie eine Verringerung der Breite (FWHM). Wir erklären diese Änderungen als Konsequenz der höheren Oberflächenempfindlichkeit bei kleinerer Energie der Primärelektronen. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, nimmt die relative Anzahl von Rumpfniveaulöchern an der Oberfläche bei kleinerer Primärelektronenenergie gegenüber der Anzahl von Löchern an Volumenatomen zu. Da die Spektren auf gleiche Volumenintensität normiert worden sind, können wir die Differenzen zwischen dem Spektrum für E_0 = 202 eV (kleinste Oberflächenempfindlichkeit) und den Spektren für andere E_0 der Oberflächenemission zuordnen. Das rote Spektrum stellt die Summe (x 0.5) der Differenzspektren dar. Die Spektren bei sehr kleinen Primärelektronenenergien zeigen auch Intensität oberhalb von 18 eV. Dies ist auf inverse Photoemission, d.h. auf Bremsstrahlungsübergänge der Primärelektronen zurückzuführen (Kap. 2.2). (Bei E_0 = 26 eV ist das insofern der Fall, daß die IPE-Intensitäten schon gemessen werden, jedoch noch nicht in das O_3-Röntgenemissionsspektrum unterhalb von ~ 17.5 eV hereinreichen.)

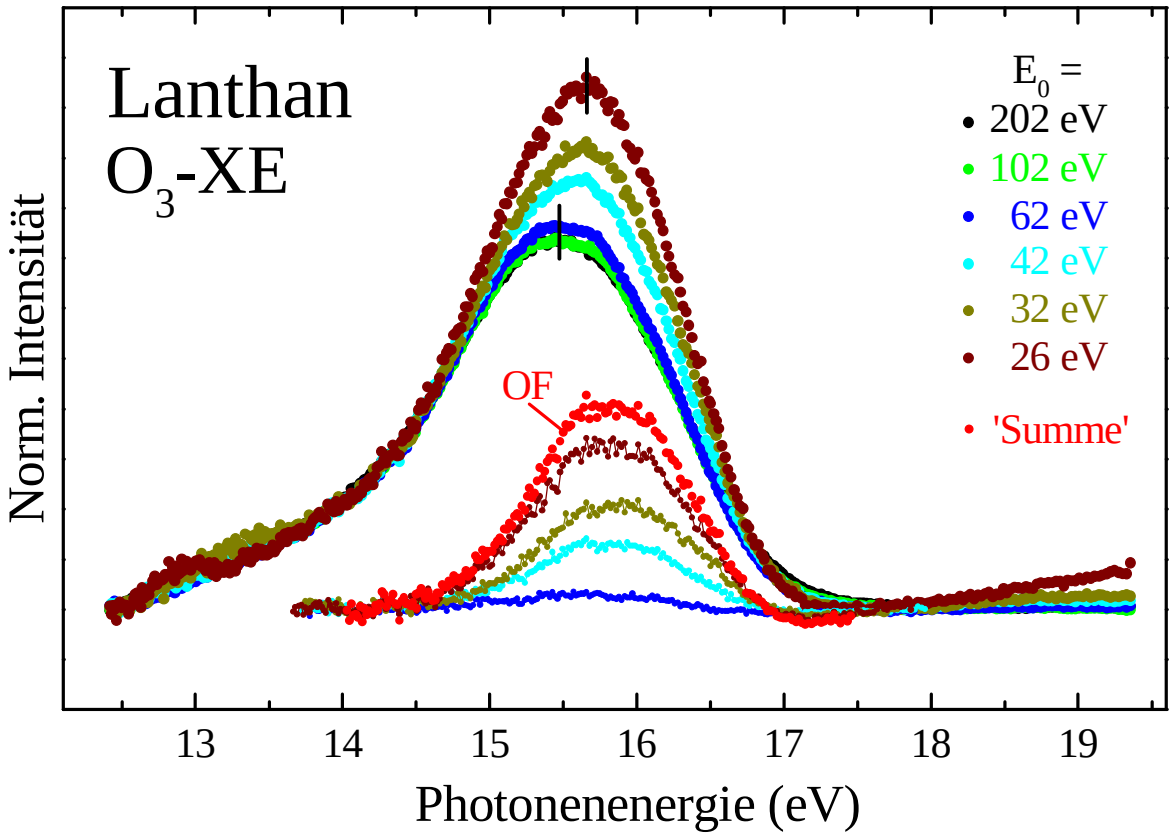

Abb. 4.2: Normierte O_3-XE-Spektren von Lanthanmetall (große Symbole) bei verschiedenen Primärelektronenenergien; Differenzen zwischen dem Spektrum für E_0 = 202 eV und den Spektren mit kleineren E_0 (kleine Symbole); Summe der Differenzspektren (rot, x 0.5); senkrechte Balken bei maximaler Intensität.

Gibt es außer erhöhter Oberflächenintensität noch andere Gründe, die zu der gezeigten E_0-Abhängigkeit der XE-Spektren in Abbildung 4.2 führen können? Generell können spektrale Veränderungen in XE-Spektren aus folgenden Gründen auftreten: Selbstabsorption (I), Satellitenstrukturen (II) und resonante inelastische Röntgenstreuung (III).

(I) Selbstabsorption (Kap. 2.2.3) wird in der Regel erst bei Primärelektronenenergien von mehreren keV beobachtet, wenn die Locherzeugung sehr tief im Festkörper stattfindet. Die Photonen besitzen aufgrund ihrer relativ großen mittleren freien Weglänge erst dann eine hinreichend große Wahrscheinlichkeit, um beim Verlassen des Festkörpers dem Emissionsspektrum durch Selbstabsorption verloren zu gehen. Außerdem werden dabei aus energetischen Gründen eher Photonen vernichtet, die beim Besetzen eines tiefer liegenden Spin-Bahn-Niveaus entstehen (in unserem Fall der $5p_{1/2}$-Lochzustand, der hier nicht beobachtet wird, siehe Kap. 4.4.2). Diese Photonen haben meist nicht die nötige Energie, um das ursprüngliche Loch wieder zu erzeugen, doch hinreichend große Energie, um Elektronen aus dem höher liegenden Spin-Bahn-Niveau über die Fermikante anzuheben. Bei Primärelektronenenergien von maximal 202 eV halten wir Selbstabsorption für vernachlässigbar.

(II) Satellitenstrukturen (Kap. 2.2.3) entstehen in XE-Spektren hauptsächlich durch mehrfach ionisierte Anfangszustände, erzeugt durch strahlungslose Zerfallsprozesse eines tieferliegenden Rumpfniveaulochs; oder sie entstehen während der Erzeugung des Lochs im eigentlichen Rumpfniveau. Mehrfach ionisierte Anfangszustände erzeugen jedoch bei höherer

Photonenenergie Intensität, die mit steigender Primärelektronenenergie zunimmt. In Falle von Lanthan O_3-XE ändert sich jedoch die Form der Emissionen oberhalb von 100 eV Primärelektronenenergie nicht mehr und die spektralen Veränderungen (Abb. 4.2) nehmen mit kleiner werdender Primärelektronenenergie zu. Das entspricht genau der entgegengesetzten Entwicklung. Außerdem zeigen Messungen der $N_{2,3}$- und $O_{2,3}$-Röntgenemission in 4d- und 5d-Übergangsmetallen keinerlei Beiträge von Satellitenemissionen [FZR73]. Daher schließen wir Satellitenemissionsbeiträge in der O_3-Röntgenemission in Lanthanmetall aus.

(III) Auch resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) kann nicht für die beobachteten spektralen Veränderungen verantwortlich sein, denn sie existiert nur, wenn die Primärelektronenenergie sehr nahe (wenige eV) an der Anregungsschwelle ist (Kap. 2.2.3). Die spektralen Änderungen ereignen sich aber über einen großen Energiebereich, so daß auch RIXS nicht für die Veränderungen in unseren XE-Spektren verantwortlich sein kann.

Nach Ausschluß dieser alternativen Deutungen können wir schlußfolgern, daß die spektralen Veränderungen der XE-Spektren in Abbildung 4.2 auf erhöhte Oberflächenintensität zurückzuführen sind. Wir nahmen bei der Analyse an, daß die XE-Spektren aus zwei Beiträgen, für Oberfläche und Volumen, zusammengesetzt sind, und daß sich nur die relative Intensität zwischen den beiden Anteilen mit E_0 ändert. Das Spektrum von Oberflächenatomen wurde durch die Summe aller Differenzspektren in Abbildung 4.2 gebildet. Das Spektrum bei der Primärelektronenenergie von $E_0 = 202$ eV (Abb. 4.2) repräsentiert die O_3-Röntgenemission an Volumenatomen. Der Anteil, der in diesem Spektrum noch von Oberflächenatomen stammen könnte, ist vernachlässigbar (Kap. 2.2).

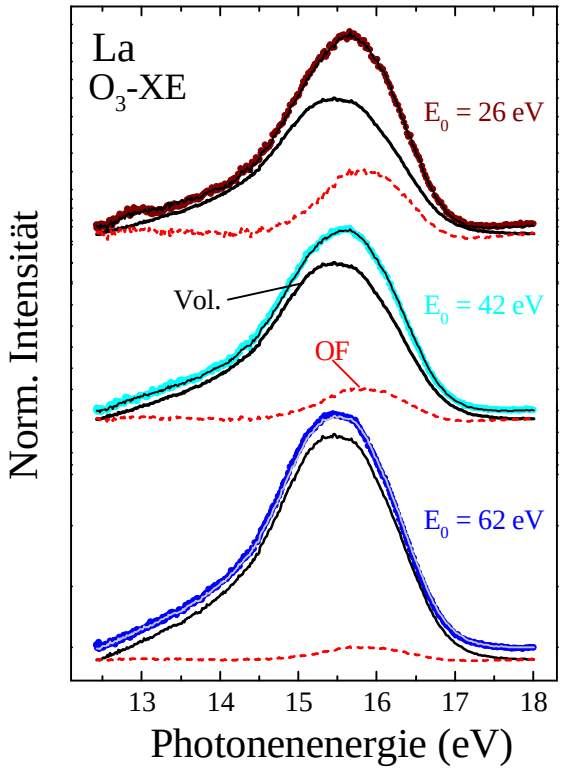

Abb. 4.3: Entwicklung der Oberflächen-Intensität in Abh. von E_0 in der O_3-XE in Lanthanmetall.

Um die Oberflächenempfindlichkeit weiter zu erhöhen, führten wir XE-Messungen bei streifendem Einfallswinkel (~ 10 °) der Primärelektronen durch. Dabei ändert sich auch der Detektionswinkel (60 ° bei senkrechtem Elektroneneinfall) auf 20 ° zur Probennormalen, da die Probe um die z-Achse bei fester Position von Elektronenkanone und Detektorsystem gedreht wird. Die O_3-Spektren zeigten (fast) keine Veränderungen in Form oder Energieposition der Röntgenemissionen. Nur bei kleinen Primärelektronenenergien ($E_0 < 50$ eV) wurde ein kleiner Anstieg der Oberflächenbeiträge von weniger als 5 % relativer Zunahme beobachtet, wobei jedoch die Form der Oberflächen- und Volumenemission unverändert blieb.

Dies Ergebnis unterstützt auch unser Locherzeugungsmodell bei größeren Primärelektronenenergien (> 100 eV), nachdem sich die Oberflächenempfindlichkeit durch Winkeländerung nicht erhöhen sollte. Wir nahmen an (Kap. 2.2), daß bei höheren Primärelektronenenergien erst mehrere elastische und inelastische Streuprozesse stattfinden, bevor ein Loch im Rumpfniveau erzeugt wird. Dabei verlieren die Primärelektronen ihre ursprüngliche Richtung und folglich sollte das Verhältnis der Rumpfniveaulöcher in Oberflächenatomen zur Anzahl derer in Volumenatomen vom Einfallswinkel unabhängig sein. Wir werten die Beobachtung, daß das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis in den O_3-XE-Spektren nicht nennenswert vom Einfallswinkel abhängt als eine experimentelle Bestätigung unseres in Kapitel 2.2 beschriebenen Locherzeugungsmodells.

Zur Veranschaulichung stellen wir in Abbildung 4.3 das Gesamt-XE-Spektrum noch als Überlagerung von Volumen- und Oberflächenanteil dar. Dort sind Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien mit den gleichen Farben wie in Abb. 4.2 eingezeichnet. Aus dem Fit des Spektrums für die Primärelektronenenergie $E_0 = 26$ eV konnte das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis (OF/Vol.) auf ~ 0.27 bestimmt werden.

4.1.2 Bestimmung der partiellen Zustandsdichten in Lanthanmetall an Oberfläche und im Volumen

Verschieben wir das Oberflächen- und das Volumen-Spektrum um die jeweilige Bindungsenergie ($E_B^{Vol.}(5p_{3/2}) = 16.31$ eV und $E_B^{OF}(5p_{3/2}) = 16.82$ eV), so erhalten wir die s- und d-artige Zustandsdichte für die Oberflächen- und Volumenatome in einem einheitlichen Bindungsenergieschema (vgl. Abb. 2.4). Die s-d-artigen Zustandsdichten von Lanthanmetall überlappen weitgehend, wie man Abbildung 4.4 entnehmen kann. (Die XE-Spektren sind an der Fermikante durch die im XE-Prozeß stattfindenden Verbreiterungsmechanismen 'verschmiert', vgl. Anh. G und Text zu Abb. 4.9.) Die partielle Oberflächenzustandsdichte hat eine kleinere Breite (FWHM) von ~ 1.1 eV, im Vergleich zu ~ 1.8 eV für die partielle Volumenzustandsdichte.

Die partielle Oberflächenzustandsdichte ist, entgegen den Erwartungen, am Ferminiveau signifikant kleiner als die Volumenzustandsdichte. Wir erwarteten den - aus PE und IPE bekannten - sehr intensiven Oberflächenzustand direkt

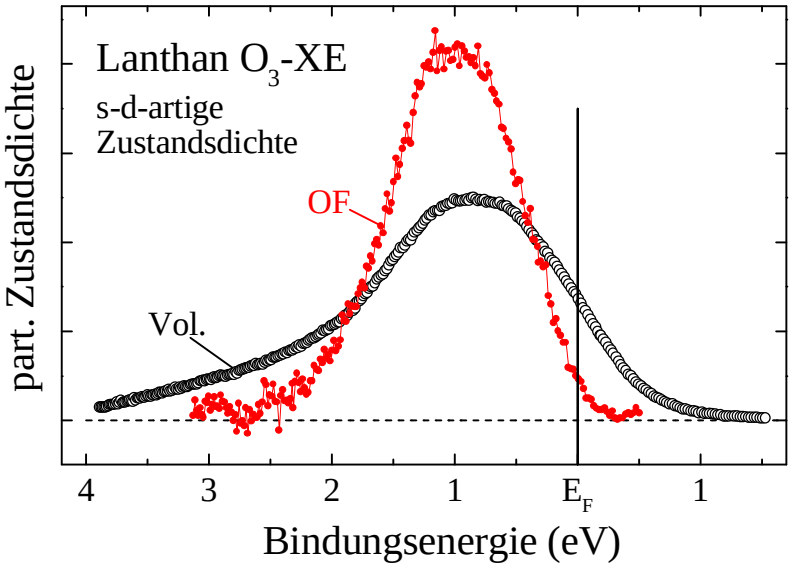

Abb. 4.4: Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Lanthanmetall an Volumen- (schwarz) und Oberflächenatomen (rot).

an der Fermikante vorzufinden; in Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse von Photoemissions- und inversen Photoemissionsmessungen im Energiebereich des Valenzbandes dargestellt [FHW94]. Die starke Intensität nahe der Fermikante stammt vom teilweise besetzten Oberflächenzustand (OFZ), dessen Bindungsenergie etwa der Fermienergie entspricht ($E_B \approx E_F$). Außerdem erkennt man, ~ 1.5 eV unter bzw. oberhalb der Fermienergie, Emissionen aus dem besetzten bzw. unbesetzten Valenzband (VB).

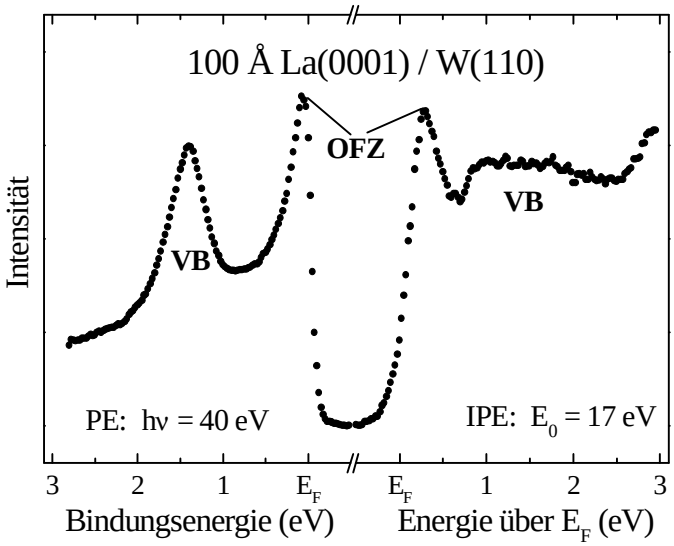

Abb. 4.5: Besetzte und unbesetzte Valenzbandzustände (VB) in Lanthanmetall und 5d-Oberflächenzustand (OFZ) an E_F nach [FHW94].

Da man in der Röntgenemissionsspektroskopie die besetzte Zustandsdichte mißt, liefert Abbildung 4.6 eine ungefähre Vorstellung davon, welche Form die Zustandsdichte in Lanthanmetall haben sollte. Man erkennt in Abbildung 4.6a sehr schön die Dispersion des Valenzbandes (VB) zur Fermikante hin, sowie den fast dispersionslosen Oberflächenzustand (OFZ) nahe der Fermikante. In der Röntgenemissionsspektroskopie messen wir die besetzte Zustandsdichte des Valenzbandes, was der Integration über alle Bereiche der Brillouinzone entspricht. Dies simulieren wir, indem wir die 'Summe' aller winkelaufgelösten PE-Spektren bilden, dargestellt in Abbildung 4.6b. (Dabei müßte natürlich die Integration über alle Richtungen der Brillouinzone durchgeführt werden, und nicht nur entlang einer Symmetrie-Richtung, wie in diesem Beispiel.) Zu beachten ist in der 'Summe' insbesondere die große Intensität nahe der Fermikante, welche vom Oberflächenzustand stammt. Dem Oberflächen-XE-Spektrum aus Abbildung 4.4 fehlt im

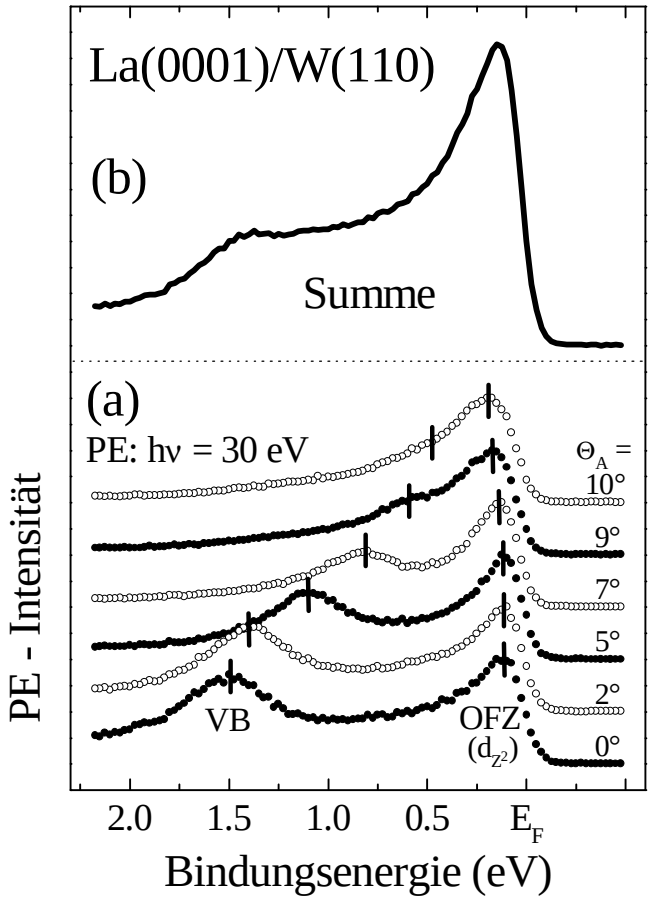

Abb. 4.6: (a) Winkelaufgelöste PE-Spektren von Lanthanmetall mit Oberflächenzustand und Valenzband; (b) Summe der PE-Spektren aus dem unteren Bildabschnitt zur Simulation der Zustandsdichte.

Vergleich dazu die starke Intensität des Oberflächenzustands nahe der Fermikante (E_F).

4.1.3 Abwesenheit des Oberflächenzustands im O_3-XE-Spektrum von Lanthanmetall

Die Lanthanfilme zeigten gute LEED-Bilder, was auf eine hohe Qualität der Oberfläche schließen läßt. Es soll aber unabhängig davon im folgenden die Existenz des Oberflächenzustands an unseren Lanthan-Proben gezeigt werden.

Normalerweise vermeiden wir es, Emissionen aus inverser Photoemission und XE in einem Energiefenster zu messen, und wählen die Primärelektronenenergie hinreichend groß. Bei einer Primärelektronenenergie von E_0 = 19.2 eV können jedoch sowohl $5p_{3/2}$-Löcher erzeugt als auch gleichzeitig der Oberflächenzustand mit hinreichender IPE-Intensität gemessen werden. E_0 ist gerade so ausgewählt, daß sich IPE- und O_3-XE-Strukturen nicht überlagern; das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der schwarze Bereich des Spektrums zeigt die O_3-Röntgenemission und der rot gekennzeichnete Bereich IPE vom unbesetzten Oberflächenzustand (OFZ). Zusätzlich sehen wir noch IPE-Intensität vom $4f^1$-Zustand (grün) bei ~ 5.5 eV Bindungsenergie und vom Valenzband (blau). Als Subspektren wurden die XE-Ergebnisse für die Primärelektronenenergien 202 und 26 eV zum Vergleich dargestellt. Nahe der Fermikante für inverse Photoemission (E_F^{IPE}) erkennt man deutlich den unbesetzten Teil des Oberflächenzustands. Aus Messungen (Abb. 4.5, [FHW94]) der direkten und der inversen Photoemission wissen wir, daß besetzter und unbesetzter Teil des Oberflächenzustands nur bei hoher Oberflächengüte intensiv sind. Der intensive (teilweise unbesetzte) Oberflächenzustand

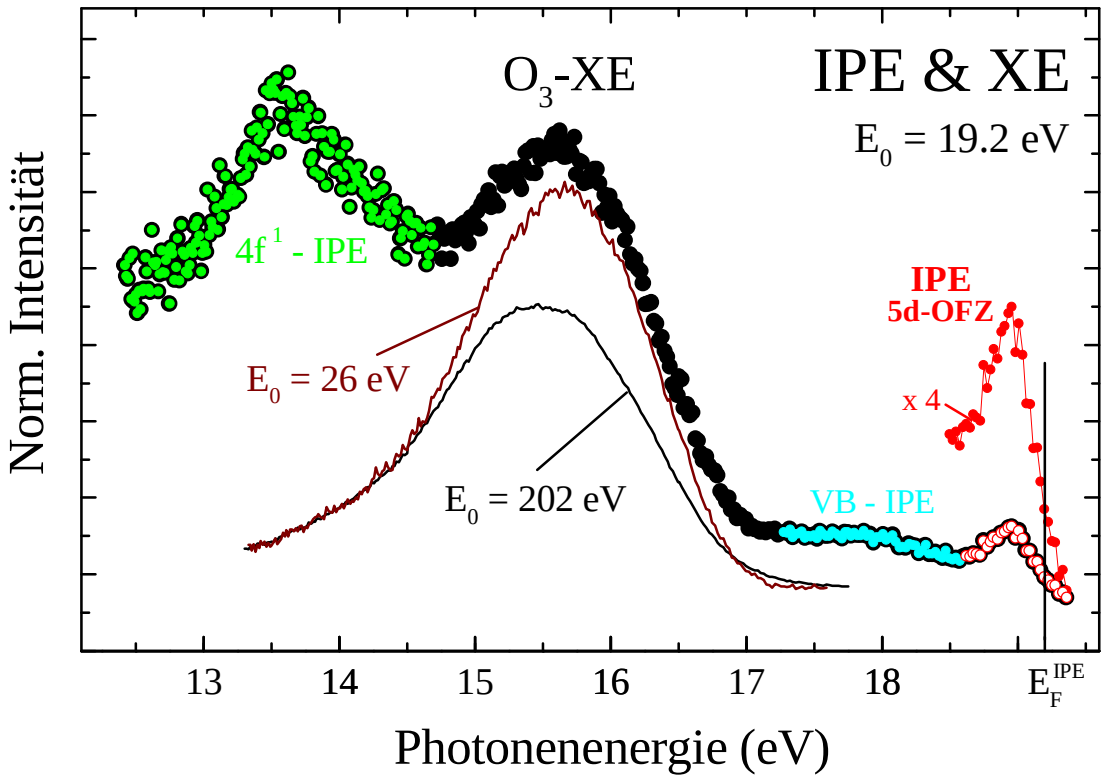

Abb. 4.7: Spektrum einer kombinierten IPE-XE-Messung an Lanthanmetall:
IPE: rot - unbesetzter Oberflächenzustand, blau - Valenzbandzustände, grün - $4f^1$-Zustand
XE: schwarz - O_3-XE mit E_0 = 19.2 eV, braun und schwarz (Linien) O_3-XE bei anderer E_0.

in Abbildung 4.7 läßt erwarten, auch im XE-Spektrum (5d → 5p) Emission aus dem (besetzten) Oberflächenzustand zu beobachten; sie fehlt jedoch gänzlich - siehe Abbildung 4.4. Da wir für unsere Messungen ausreichend Oberflächenempfindlichkeit nachgewiesen haben muß die Abwesenheit des Oberflächenzustands in den XE-Spektren andere Ursachen haben.

Gründe für die Abwesenheit des 5d-Oberflächenzustands im XE-Oberflächenspektrum

Um die Abwesenheit des Oberflächenzustands im XE-Spektrum zu begründen, nutzen wir aus, daß XE (im wesentlichen) auf optische Dipolübergänge beschränkt ist. In unserem Fall bedeutet dies, daß wir bei einem $5p_{3/2}$-Loch nur aus dem s-d-artigen Anteil der Zustandsdichte Fluoreszenzstrahlung und damit eigentlich auch vom d-artigen Oberflächenzustand erwarten. Dazu haben wir die Übergangsmatrixelemente für Lanthan berechnet. Wie in Anhang D gezeigt wird, können wir in atomarer Näherung in der O_3-Röntgenemission s-artige Zustandsdichte 3 mal so intensiv erwarten, wie die d-artige. Außerdem muß noch berücksichtigt werden, daß der Oberflächenzustand in Lanthan eine d_{Z^2}-Symmetrie besitzt [FHW94]; es müssen folglich die Übergangswahrscheinlichkeiten $5d_{Z^2} \rightarrow 5p_{3/2}$ mit $6s \rightarrow 5p_{3/2}$ verglichen werden. Das Ergebnis dieser Berechnung (Anh. E) ergibt, daß das Emissionsverhältnis aus s-artigen und d_{Z^2}-artigen Zuständen etwa 15:1 ist, siehe Abbildung 4.8. Röntgenemission aus dem d_{Z^2}-Oberflächenzustand ist daher noch stärker unterdrückt als Emission aus den d-artigen Valenzbandzuständen insgesamt.

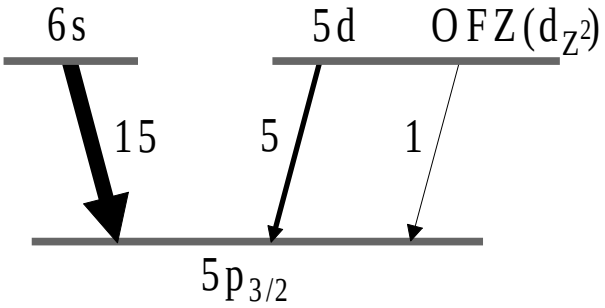

Abb. 4.8: Relative Übergangswahrscheinlichkeit in das Rumpfniveauloch.

Zusätzlich soll in einem Metall die Streuung von Valenzelektronen an einem Rumpfniveauloch - nach einer theoretischen Vorhersage von *P. Noziere*, *G.B. Mahan* und *C.T. de Dominics* [MND69] - bewirken, daß Röntgenemission aus d-artigen Zuständen nahe der Fermikante stark unterdrückt ist. Dies hätte somit eine weitere Unterdrückung des Oberflächenzustands zur Folge. (Das Modell wird in Anh. F näher erläutert.)

Wir fassen zusammen: die Abwesenheit des Oberflächenzustands in der O_3-Röntgenemission von Lanthanmetall kann durch zwei theoretische Betrachtungen erklärt werden.

Wir können ebenso feststellen, daß die elektronenangeregte Röntgenemissionsspektroskopie es ermöglicht, Emission von Oberflächen- und Volumenatomen zu trennen. Erstmals konnte die partielle s-d-artige Zustandsdichte getrennt für Oberfläche und Volumen in Lanthanmetall bestimmt werden (Abb. 4.4).

4.1.4 Vergleich mit theoretischer (partieller) Zustandsdichte

Im folgenden vergleichen wir die experimentell bestimmte Zustandsdichte mit einer theoretisch berechneten. *Danzenbächer* [Dan98] berechnete die s- und d-artige Zustandsdichte von Lanthanmetall mittels voll-relativistischer 'first-principle LCAO' Methode. In diesem selbstkonsistenten Verfahren werden Bloch-Wellenfunktionen aus überlappenden, atomaren

Orbitalen gebildet und als 'Start'-Wellenfunktionen verwendet [IbL81]. Eine detailliertere Beschreibung ist bei *Richter et al.* zu finden [RiE89].

Die berechnete Zustandsdichte kann jedoch nicht direkt mit unseren Messungen verglichen werden, sondern es müssen die energetische Verteilung im Anfangszustand, die Lebensdauerbreite des zurückbleibenden Loches im Valenzband und die experimentelle Auflösung durch Faltung berücksichtigt werden. Diese Einflüsse werden in Anhang G ausführlich diskutiert. Abbildung 4.9 zeigt die s- und d-artigen Anteile der Zustandsdichte von Lanthanmetall, zusammen mit deren Faltungen. Die s-artige Zustandsdichte erstreckt sich von 3.5 eV bis 0.5 eV, und ist nicht so intensiv, wie die d-artige Zustandsdichte, die im wesentlichen zwischen 2 eV und der Fermikante liegt.

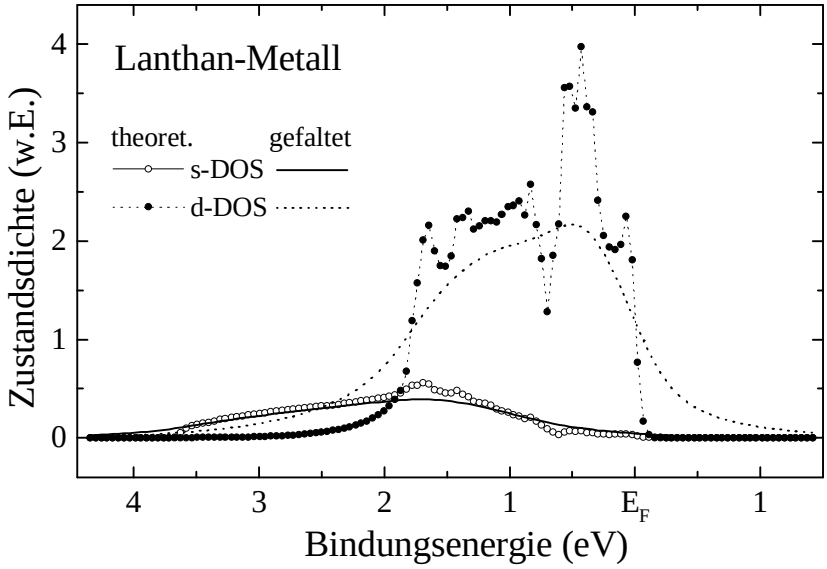

Abb. 4.9: Partielle Zustandsdichten für Lanthanmetall, wie berechnet und für den Vergleich mit dem Experiment gefaltet, nach [Dan98].

Damit kann nun der direkte Vergleich von Theorie und Experiment für die *Volumenzustandsdichte* vorgenommen werden. Die atomaren Übergangsmatrixelemente sagen eine dreifach höhere Wahrscheinlichkeit für s-artige gegenüber d-artigen Emissionen voraus. Unter Beibehaltung dieses Verhältnisses wurde die theoretische s-d-artige Zustandsdichte dem O_3-Röntgenemissionsspektrum für Volumenatome gegenübergestellt. Wie man Abbildung 4.10 entnehmen kann, stimmen Theorie und Experiment qualitativ überein. Sie zeigen beide den schmaleren, sehr intensiven, hauptsächlich d-artigen Anteil zwischen dem Ferminiveau E_F und ~ 2 eV Bindungsenergie sowie den etwas flacheren, langsamer abfallenden, breiteren Bereich unterhalb von 2 eV, der hauptsächlich s-artig ist.

Wir können abschließend feststellen, daß uns die Trennung von Oberflächen- und Volumenemissionen gelungen ist (Abb. 4.4). Im Spektrum mit der kleinsten Primärelektronenenergie (E_0 = 26 eV) beiträgt der Anteil von Oberflächenemissionen ~ 21 % (OF/Vol. ≈ 0.27). Die experimentelle Volumenzustandsdichte zeigt gute Übereinstimmung mit der Theorie (Abb. 4.10). Die Abwesenheit des d-artigen Oberflächenzustands in der O_3-Röntgenemission konnte durch die Berechnung atomarer Übergangswahrscheinlichkeiten erklärt werden. An der Unterdrückung des Oberflächenzustands in der O_3-XE kann auch die Streuung von Valenzelektronen am Rumpfniveauloch (Modell von *Noziere et al.* [MND69]) beteiligt sein. Die experimentelle Oberflächenzustandsdichte ist erheblich schmaler (~ ⅔) als die des Volumens.

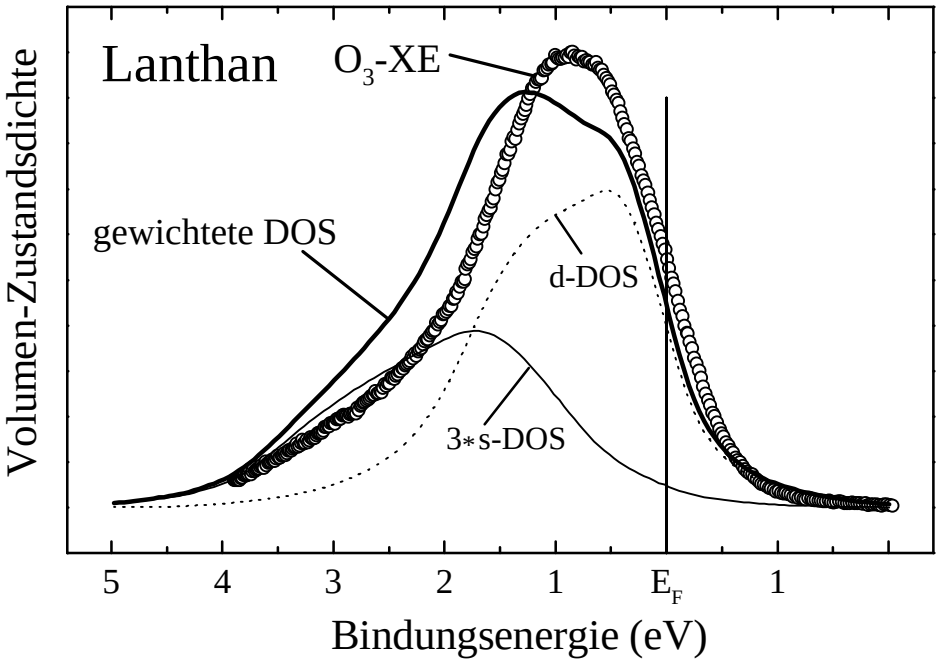

Abb. 4.10: Vergleich von experimenteller (O_3-XE) und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte (gewichtete DOS) für Volumenatome in Lanthanmetall.

4.2 Valenzbandzustandsdichte von Lutetiummetall

Lutetium (Lu) ist ein paramagnetisches Metall mit hcp (hexagonal closed packed) Kristallstruktur. Es ist Lanthan sehr ähnlich, hat jedoch eine komplett gefüllte 4f-Schale. Wie man Abbildung 4.11 entnehmen kann, zeigt es eine große 4f-Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung von δ_S = 0.53 eV und einen intensiven Oberflächenzustand nahe der Fermikante [MWB98]. Aufgrund der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung sollte eine Separation der O_3-Röntgenemission von Oberflächen- und Volumenatomen möglich sein. *Shulakov et al.* [SBZ81] haben elektronenangeregte XE-Messungen auch an Lutetium durchgeführt;

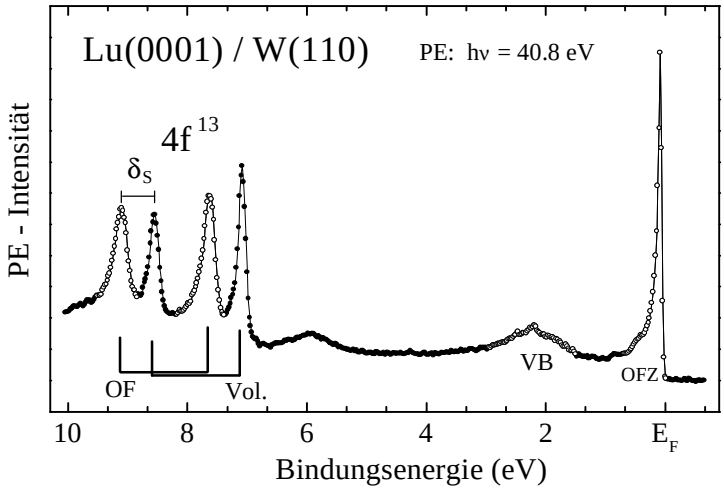

Abb. 4.11: PE-Übersichtsspektrum von Lutetiummetall mit dem Oberflächenzustand (OFZ), Valenzband (VB) und der klar aufgelösten Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung (δ_s) am $4f^{13}$-Zustand [MWB98].

wegen der dort verwendeten Primärelektronenenergie (E_0 = 3 keV) waren sie nicht oberflächenempfindlich.

Für Lutetiummetall gibt es nur ältere Photoemissionsmessungen des $5p_{3/2}$-Niveaus [CaL78]. Sie zeigen eine Bindungsenergie von E_B = 26.7 eV, deren Zuverlässigkeit wohl nicht so hoch einzuschätzen ist, wie diejenige des unter guten UHV-Bedingungen gemessenen Wertes für Lanthan [Bar93]. Da keine Messungen der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung des $5p_{3/2}$-Niveaus vorliegen, wird der für die 4f-Niveaus gemessene Wert verwendet.

Um die Zustandsdichte von Lutetiummetall zu messen, war ein Energie-fenster (hν = 19 .. 29 eV) ausreichend. Ebenso wie bei Lanthan muß auch bei Lutetium ein Bremsstrahlungsuntergrund abgezogen werden. Der gemessene Photonenenergiebereich ist groß genug, daß die Spektren sowohl am oberen, als auch am unteren Ende eine langsame Annäherung an den Untergrund zeigen. Wie bei Lanthan, nehmen wir einen linearen Verlauf des Untergrunds an und subtrahieren ihn von allen Spektren. Auch bei Lutetium ist die Bindungsenergie des $5p^{-1}$-Zustands an der Oberfläche ~ 0.5 eV größer als im Volumen (vgl. Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung an den 4f's in Abb. 4.11). Alle Spektren werden daher im unteren Energiebereich (hν = 20 ... 23.5 eV) auf gleiche Intensität normiert. So erhalten wir O_3-Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien, in denen die Intensität der Volumenemission gleich ist, siehe Abbildung 4.12. Die Differenzspektren sind mit kleineren Symbolen, die Summe der Differenzspektren rot dargestellt. In Analogie zu Lanthan finden wir mit der Abnahme der Primärelektronenenergie eine Verschiebung des Maximums sowie eine Abnahme der Breite des XE-Spektrums. Obwohl wir einen signifikanten Unterschied zwischen den Spektren für 102 und 202 eV messen, setzen wir das Spektrum, welches mit der höchsten Primärelektronenenergie gemessen wurde, gleich der Emission von Volumenatomen. Da die Erzeugung von Rumpflöchern durch Elektronenstoß bei einer Primärelektronenenergie von

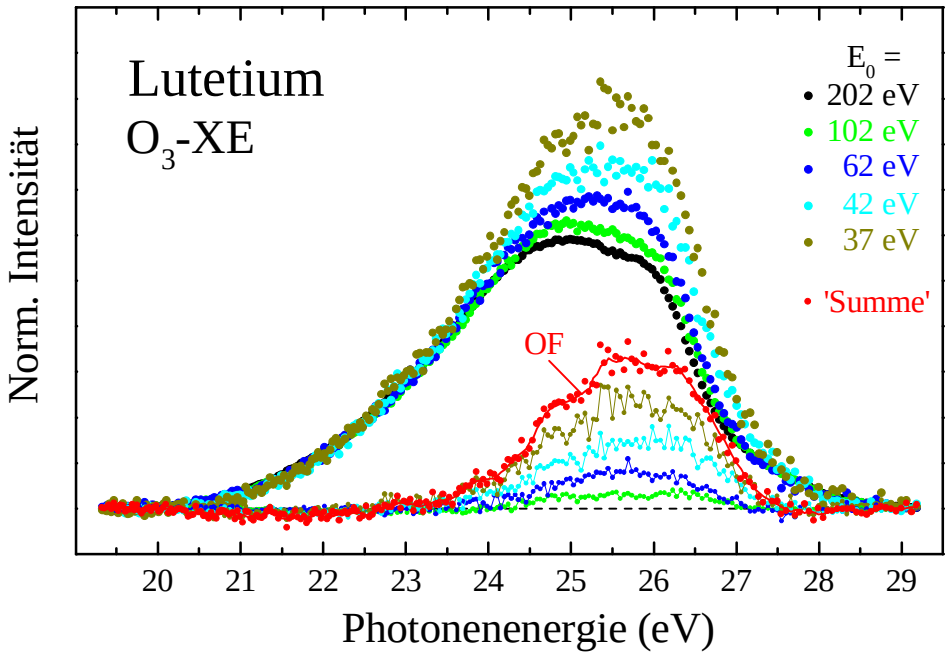

Abb. 4.12: O_3-XE-Spektren von Lutetiummetall (große Symbole) für verschiedene E_0 und die Differenzen (kleine Symbole) zwischen dem Spektrum für E_0 = 202 eV und den anderen E_0, Summe der Differenzspektren (rot).

etwa dem 3 bis 4-fachen der Bindungsenergie des Rumpfniveaus am effektivsten ist ([Gry65], Kap. 2.2, Abb. 2.3), wird bei Lu die maximale Wahrscheinlichkeit ein Loch in der 5p-Schale zu erzeugen, bei einer Primärelektronenenergie von $E_0 \approx 100$ eV erreicht. Das ist deutlich höher als bei Lanthan, wo mit der Bindungsenergie $E_B(5p_{3/2}) \approx 16.5$ eV die Wahrscheinlichkeit schon bei $E_0 \approx 60$ eV am größten ist. Aus diesem Grunde erhalten wir bei Lutetium, im Vergleich zum Spektrum für $E_0 = 202$ eV, schon bei 102 eV einen signifikanten Unterschied, während dies bei Lanthan erst bei einer Primärelektronenenergie von 62 eV der Fall ist (vgl. Abb. 4.2). Der Unterschied zwischen den 102 und 202 eV-Spektren ist demzufolge *nicht* im Widerspruch zu der Annahme, daß das Letztere in guter Näherung nur Emissionen von Volumenatomen enthält. Selbst wenn das 202 eV-Spektrum noch geringe Anteile an Oberflächenemission enthalten sollte, geben Differenzen zwischen den Spektren (siehe Abb. 4.12 kleine Symbole) den Oberflächenanteil wieder.

In Analogie zu Lanthan bilden wir die Summe über alle Differenzspektren aus Abbildung 4.12 und ordnen sie der Oberflächenemission zu. Oberflächen- und Volumenspektrum werden nun um die jeweilige Bindungsenergie (des Rumpfniveaus) verschoben, so daß wir die s-d-artigen Zustandsdichten von Lutetium erhalten, siehe Abbildung 4.13. Natürlich sind diese Ergebnisse keine exakten Abbildungen der partiellen Zustandsdichte, sondern sind prinzipiell durch die Dipol-Übergangswahrscheinlichkeiten, aber auch den Meßprozeß (z.B. experimentelle Auflösung) modifiziert. Der intensive Oberflächenzustand, der aus Lu-Photoemissionsmessungen (Abb. 4.11) bekannt ist, kann - wie bei Lanthan - nicht im Oberflächen-XE-Spektrum gefunden werden.

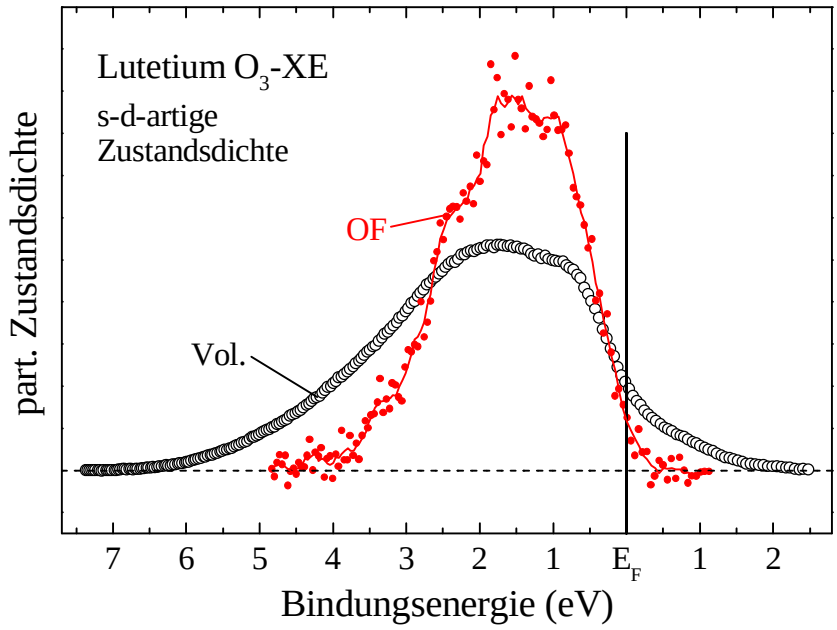

Abb. 4.13: Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Lutetiummetall an Volumenatomen (schwarz) und Oberflächenatomen (rot).

Die mit der kleinsten Primärelektronenenergie (37 eV) angeregten Spektren erreichen einen Oberflächenbeitrag von etwa 25 % (OF/Vol. ≈ 0.32). Das ist etwas mehr als im XE-Spektrum von Lanthan. Dies kann man jedoch auch erwarten, da die Primärelektronenenergie von $E_0 = 37$ eV zwar wie in Lanthan (26 eV) etwa 10 eV über der Bindungsenergie des $5p_{3/2}$-

Zustands liegt, relativ gesehen (E_0/E_B) jedoch kleiner ist (~ 1.4 zu ~ 1.6 für Lu bzw. La). Da die Oberflächenempfindlichkeit mit der Abnahme der reduzierten Energie (E_0/E_B) stark zunimmt (Kap. 2.2), ist damit auch der größere Oberflächenanteil an der Gesamtemission zu erklären.

Unter Benutzung der von *Danzenbächer* [Dan98] berechneten theoretischen s- und d-artigen Zustandsdichte - die analog zu Lanthan gefaltet wurde (siehe Anh. G u. Abb. 4.14) - kann man das experimentelle Lu-O_3-Spektrum für die Volumenemission mit der Theorie vergleichen. In Abbildung 4.15 ist das Resultat dieses Vergleiches gezeigt - auch hier unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit für s-artige Emission dreimal so groß ist wie für d-artige. Wie bei Lanthan zeigt die theoretische Zustandsdichte etwas mehr Intensität am unteren Ende des Valenzbandes; die energetische Position des Maximums stimmt jedoch gut überein. Die volumenabgeleitete s-d-artige Zustandsdichte von Lutetium ist erheblich breiter als in Lanthan und die s-artige Zustandsdichte trägt deutlich mehr zum Spektrum bei (vgl. Abb. 4.10 und Abb. 4.15). Die tiefere Valenzband-Unterkante in Lu ist eine Folge der Lanthaniden-Kontraktion [DaT72]; auf diesen Zusammenhang gehen wir im Übersichtskapitel (Kap. 4.4) etwas genauer ein.

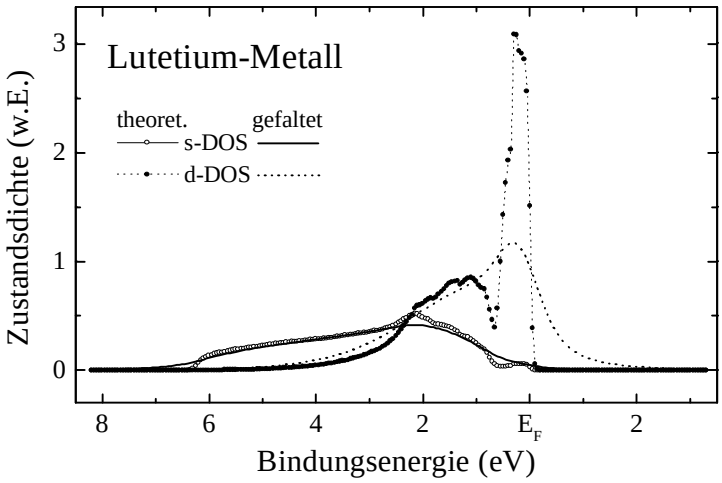

Abb. 4.14: Partielle Zustandsdichten für Lanthanmetall, wie berechnet nach [Dan98] und zum Vergleich mit dem Experiment gefaltet (Anh. G).

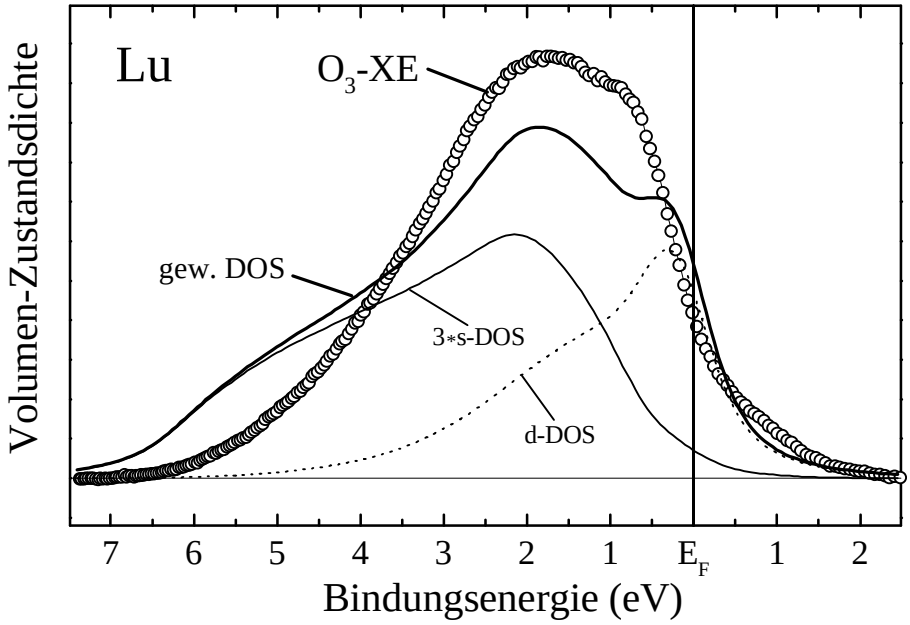

Abb. 4.15: Vergleich von experimenteller (O_3-XE) und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte für Volumenatome in Lutetiummetall.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Oberflächen- und Volumenanteile der partiellen Zustandsdichte von Lutetium voneinander getrennt werden konnten (Abb. 4.13). Das Spektrum für die Volumenemission stimmt mit den theoretischen Vorhersagen in wesentlichen Details überein (Abb. 4.15). Die Abwesenheit des d-artigen Oberflächenzustands in der O_3-Röntgenemission wird durch die extrem kleine atomare Übergangswahrscheinlichkeit $5d_{Z^2} \rightarrow 5p$ hervorgerufen (siehe Abb. 4.8), mit eventuellen Beiträgen durch Valenzelektron-Loch-Streuung [MND69]. Die Oberflächenzustandsdichte ist erheblich schmaler ($\sim \frac{2}{3}$) als die des Volumens. Eine theoretische Berechnung der Zustandsdichte für Oberflächenatome wäre für einen Vergleich mit dem Experiment wünschenswert.

4.3 Valenzbandzustandsdichte von Samariummetall

Samarium (Sm) ist ein Metall mit völlig anderen Eigenschaften als La und Lu. Dies beginnt mit der Kristallstruktur, die rhomboedrisch, d.h. nur hcp-*ähnlich* ist. Die Reihenfolge der hexagonalen Lagen ist ABABCBCAC... . Bei sehr tiefen Temperaturen (unterhalb 14 K) besitzt Sm eine komplizierte antiferromagnetische Struktur, oberhalb ist es paramagnetisch [HRE78]. Die (0001)-Oberfläche von Samariummetall zeigt bei tiefen Temperaturen eine 5x5 Rekonstruktion; die Oberflächen-Kohäsionsenergie ist so gering, daß die Oberfläche bei Raumtemperatur bereits geschmolzen ist [SAB89]. Diese Überstruktur, d.h. die dadurch veränderte Bindung, geht mit einem Valenzübergang an der Oberfläche einher [WeC79]. Im Volumen ist Samariummetall dreiwertig und besitzt demzufolge fünf 4f-Elektronen; an der Oberfläche ist es zweiwertig und die 4f-Schale mit sechs Elektronen besetzt. Das Valenzband wird im Volumen aus zwei 6s- und einem 5d-Elektron gebildet $(6s5d)^3$, während es an der Oberfläche hauptsächlich aus den beiden 6s-Elektronen besteht $(6s5d)^2$.

Der Unterschied in der Bindungsenergie der 5p-Niveaus an Oberflächen- und Volumenatomen ist größer als bei La und Lu; er wird *Replica*-Verschiebung genannt, da er durch einen Valenzübergang und der damit verbundenen 'Neuordnung' der elektronischen Struktur zustande kommt. Diese Verschiebung wurde schon für die 4f-Zustände gemessen [Höh95], für die 5p-Zustände jedoch nur berechnet [Her84]. Deswegen haben wir zunächst Photoemissionsmessungen an den 5p-Zuständen durchgeführt. Aufgrund der viel größeren Differenz der Bindungsenergien für die $5p_{3/2}$-Zustände an Oberflächen- und Volumenatomen wird auch eine große Verschiebung zwischen den O_3-Röntgenemissionen, für das Volumen bzw. die Oberfläche, zu finden sein.

Zur Messung der im Vergleich zu La und Lu sehr breiten Sm XE-Spektren wurden vier Energiefenster (siehe Kap. 3.1.3) benötigt. Eine zu La und Lu analoge Normierung der Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien (E_0) war nicht möglich, weil weder das obere noch das untere Ende der Spektren bei Variation von E_0 unverändert blieb. Ein wichtiger Anhaltspunkt für die Analyse der XE-Spektren ist die $5p^{-1}$-Bindungsenergie an Oberfläche und Volumen, damit wir wissen, in welchem Spektralbereich Veränderungen mit

der Oberflächenempfindlichkeit zu erwarten sind. Wir erhalten damit die 'Ferminiveaus'* für Oberflächen- und Volumenemissionen. Im folgenden Unterkapitel werden daher zunächst Photoemissionsmessungen zur Bestimmung der 5p-Bindungsenergien besprochen, bevor wir zur Auswertung der Sm O_3-Röntgenemission übergehen.

4.3.1 Photoemission an den 5p-Niveaus von Samariummetall

Samariummetall wurde auf unterschiedlichste Weise untersucht. Absorptionsspektren wurden im Bereich von 6 bis 40 eV aufgenommen, lösten jedoch die 5p-Niveaus nicht deutlich auf [MIH82]. LEED-Messungen bei tiefen Temperaturen [SAB89] an einkristallinen Samarium-Filmen zeigten die Oberflächen-Rekonstruktion als Ergebnis des Valenzübergangs von Sm^{3+} (Volumen) zu Sm^{2+} (Oberfläche). Photoemissionsmessungen an den 4f-Zuständen mit guter Auflösung [Höh95] bestätigten dies: Abbildung 4.16 zeigt das $4f^5$-Multiplett im Bindungsenergiebereich von ~ 0.5 .. 5 eV als Endzustand des Photoemissionsprozesses an einem Oberflächenatom, sowie bei 5 .. 10 eV das $4f^4$-Endzustandsmultiplett am Volumenatom. Es sind jedoch keine Messungen der Replica-Verschiebung der 5p-Niveaus verfügbar. Aus einer früheren (relativistischen) Berechnung der 5p-Anregungsenergie in Lanthanidmetallen von *Herbst* [Her84] läßt sich eine Replica-Verschiebung für die $5p_{3/2}$-Niveaus von ~ 3 eV entnehmen, siehe Tabelle 4.1. Jedoch sind in der Berechnung Korrelationseffekte und 5p-4f-Multiplett-Aufspaltung nicht berücksichtigt. Außerdem wurden sie jeweils nur für das vollständig dreiwertige oder vollständig zweiwertige Samariummetall - d.h. mit nur einer Valenz im gesamten Kristall - ausgeführt. Wie wir jedoch

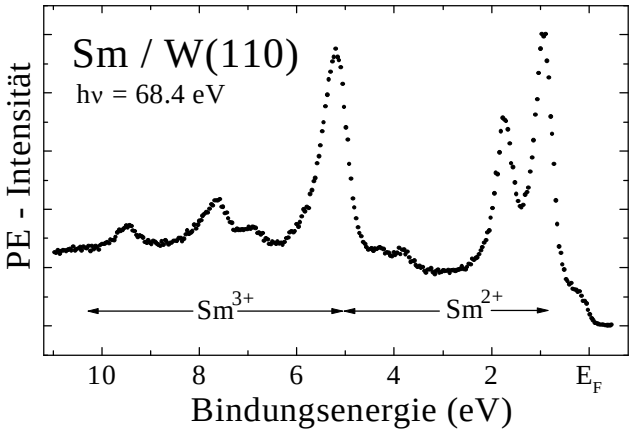

Abb. 4.16: 4f-Zustände in PE an Samariummetall für Volumen (3+) und Oberfläche (2+) nach [Höh95].

		$E_B^{th.}$ (eV)	$E_B^{exp.}$ (eV)	$\Gamma^{exp.}$ (eV)	$\Delta_{SB}^{th.}$ (eV)	$\Delta_{SB}^{exp.}$ (eV)
Sm^{3+} (Vol.)*	$5p_{1/2}$	26.2	24.26 ± 0.25	1.6±0.2	6.0	5.3±0.3
	$5p_{3/2}$	20.2	19.00 ± 0.07	0.5±0.1		
Sm^{2+} (OF)*	$5p_{1/2}$	22.7	23.10 ± 0.25	1.5±0.2	5.2	5.55±0.3
	$5p_{3/2}$	17.5	17.55 ± 0.07	0.3±0.1		

Tab. 4.1: PE-Bindungsenergien (E_B), Linienbreiten (Γ) und Spin-Bahn-Aufspaltung (Δ_{SB}), (*Zuordnung zu Volumen und Oberfläche gilt nur für experimentelle Werte).

* Mit 'Ferminiveau' bezeichnen wir die höchste Photonenenergie des XE-Spektrums, die der Bindungsenergie des Rumpfniveaus und damit der Fermienergie der Valenzbandzustandsdic hte entspricht (vgl. Abb. 2.2).

wissen, hat Samarium dreiwertige Atome im Volumen und zweiwertige an der Oberfläche. Dies sollte zu einer Veränderung der Bindungsenergien aller Rumpfelektronen aufgrund der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung führen. Deswegen ist für die Analyse der O_3-Röntgenemission von Samariummetall eine direkte Bestimmung der 5p-Bindungsenergien durch Photoemission (PE) unumgänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden PE-Messungen an den 5p-Niveaus von einkristallinen Sm-Filmen durchgeführt; das Resultat ist in Abbildung 4.17 gezeigt und die experimentelle Auflösung betrug ≈ 250 meV. Bei der Analyse wurde folgende Annahme gemacht: zwei Doniac-Sunjic-Linien (Kap. 2.1) für jedes Spin-Bahn-aufgespaltene 5p-Niveau, d.h. je ein Dublett für die Oberflächen- und Volumenemissionen. Die $5p_{3/2}^{-1}$-Zustände sind - sehr gut aufgelöst - bei den Bindungsenergien 17.55 eV und 19.0 eV zu sehen; für die Replica-Verschiebung können wir damit $\delta_R = (1.45 \pm 0.08)$ eV angeben. Hierbei repräsentiert die durchgezogene schwarze Kurve die Volumenemissionen und die gestrichelte blaue die Oberflächenemissionen. Ein langsam zu größeren Bindungsenergien ansteigender integraler Untergrund (gepunktet) ist ebenfalls eingetragen. Die Ergebnisse der Fit-Analyse (auch der $5p_{1/2}$-Niveaus) sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Es gibt einen weiteren Peak bei ~ 20.5 eV, der nicht genau zugeordnet werden kann. Er ist um ~ 1.5 eV von der Volumen-$5p_{3/2}$-Linie verschoben, also etwa genau so weit wie die Replica-Verschiebung - nur in die andere Richtung. Wir vermuten, daß er seinen Ursprung in ungeordneten Oberflächenbereichen hat.

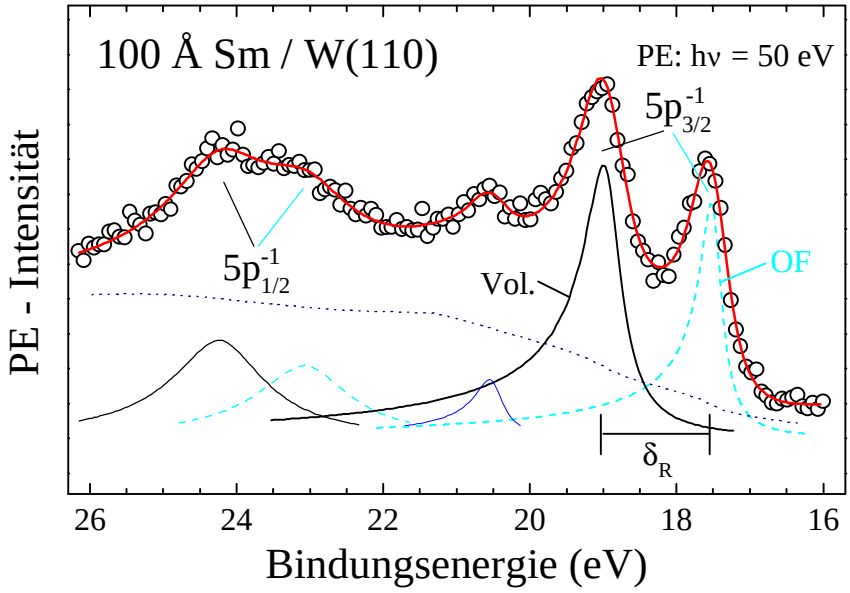

Abb. 4.17: PE-Spektrum im Bereich der $5p^{-1}$-Zustände, Fitanalyse aufgeteilt nach Oberflächen- (blau gestrichelt) und Volumenemissionen (schwarz), Untergrund (gepunktet).

Die erheblich größere Linienbreite der beiden $5p_{1/2}$-Niveaus ist einfach zu verstehen. Diese p-Lochzustände haben eine viel kürzere Lebensdauer, da ein Loch im $5p_{1/2}$-Niveau durch zwei intensive Auger-Prozesse zerfallen kann, die bei $5p_{3/2}$-Löchern nicht möglich sind: es sind dies die 5p5pV-Auger-Kanäle, die auch als Super-Coster-Kronig- und Coster-Kronig-Prozesse bezeichnet werden (siehe Anh. J und Kap. 4.4.2). Die Wahrscheinlichkeit für

Röntgenemissionsprozesse ist viel kleiner (vgl. Kap. 4.3.4.1) und hat somit kaum Einfluß auf die Linienbreite.

Mit der genauen Kenntnis der Bindungsenergien für die $5p_{3/2}^{-1}$-Zustände von Samarium ist nun eine Analyse der O_3-XE-Spektren möglich.

4.3.2 Probleme bei der Normierung der O_3-XE-Spektren von Samariummetall

Wie schon erwähnt, ist der Prozeß der Normierung der Sm O_3-Röntgenemissionsspektren auf gleiche Volumenintensität für verschiedene Primärelektronenenergien nicht so einfach wie bei La und Lu. Aufgrund der *kleineren* Bindungsenergie des $5p^{-1}$-Zustands in Oberflächenatomen, erwarten wir bei veränderter Oberflächenempfindlichkeit eine Variation der O3-XE-Intensität bei kleineren Photonenenergien.

Ein weiteres Problem der Normierung ist in Abbildung 4.18 sichtbar; dort sind normierte Spektren für die Primärelektronenenergien E_0 = 202 und 152 eV gezeigt. Zusätzlich sind die Bindungsenergien, d.h. die 'Ferminiveaus' (vgl. Abb. 2.2) für Oberflächen- und Volumenatome eingezeichnet. Im Prinzip sollten die Spektren oberhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus' - also im Bereich der Volumenemission - unverändert bleiben, wenn sich die Oberflächenempfindlichkeit erhöht. Es war daher überraschend, daß deutliche Unterschiede zwischen beiden Spektren in einem Energiebereich auftreten, der sogar oberhalb des 'Volumen-Ferminiveaus' liegt. Weil wir die Bindungsenergie des $5p_{3/2}$-Niveaus für Volumenatome exakt kennen, müssen wir aus den Spektren schließen, daß die Emissionen oberhalb dieser Photonenenergie nicht zur *direkten* O_3-Röntgenemission gehören, sondern andere Ursachen haben (siehe unten).

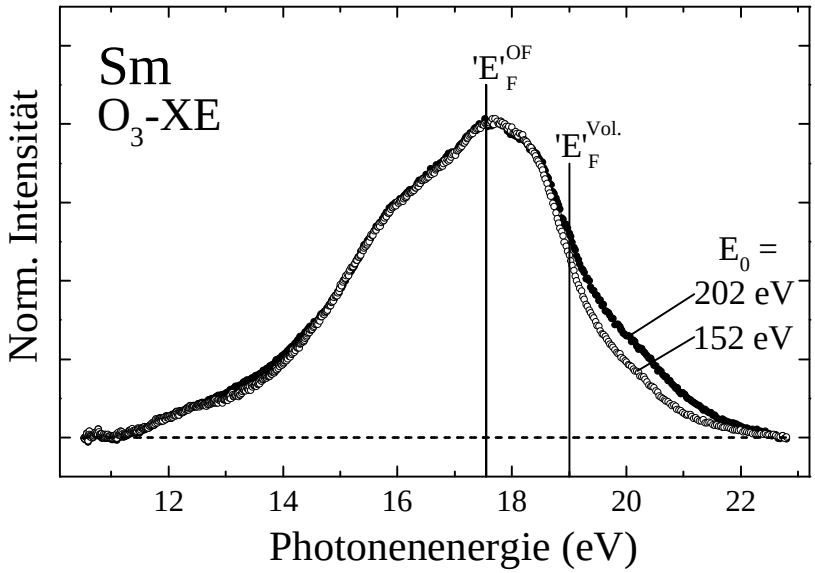

Abb. 4.18: O_3-XE-Spektren von Samariummetall zur Veranschaulichung der Satellitenemissionen. 'E_F' bezeichnen die 'Ferminiveaus' für Volumen(Vol.)- und Oberflächen(OF)-Emission.

Betrachten wir in Abbildung 4.19 die ganze Serie von Spektren für die Primärelektronenenergien E_0 = 28, 35, 42, 62, 102, 152 und 202 eV, die gemäß Anhang C normiert wurde, so erkennt man sofort die großen Veränderungen unterhalb der Photonenenergie hν = 17.6 eV.

Wie wir aus den vorangegangenen Kapiteln wissen, ist dies eine Folge der erhöhten Oberflächenempfindlichkeit. Es paßt auch hervorragend zu unseren Erwartungen, die wir nach unseren 5p-Photoemissionsmessungen haben, da die Veränderungen unterhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus' liegen. Der Anstieg an Intensität oberhalb der Photonenenergie $h\nu \approx 21.5$ eV bei den kleinsten Primärelektronenenergien ist wieder auf Übergänge durch inverse Photoemission zurückzuführen (vgl. Abb. 4.2).

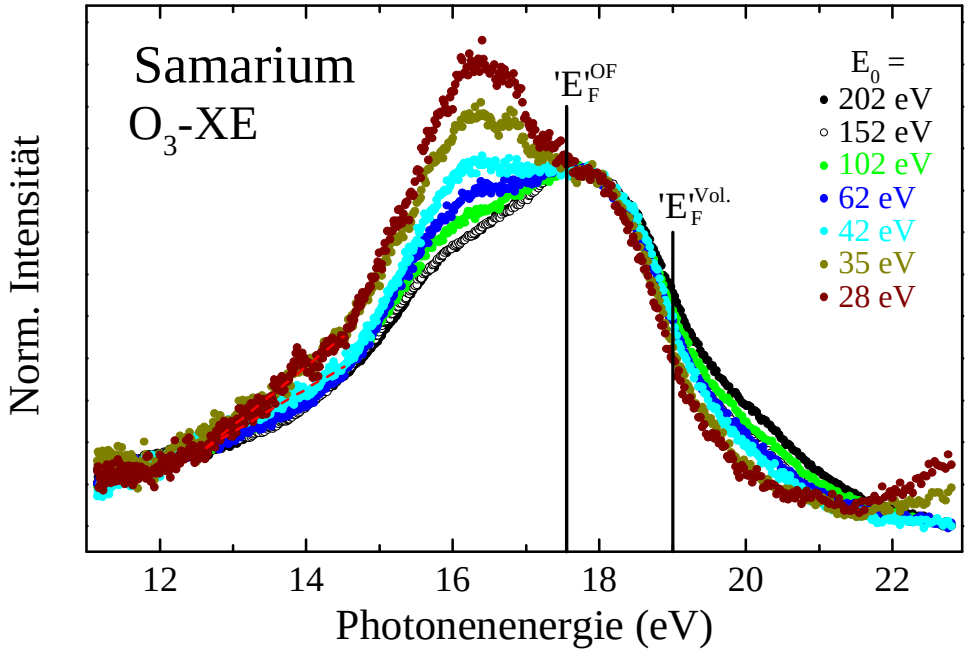

Abb. 4.19: Normierte Sm-XE-Spektren (nach Anh. C) für verschiedene Primärelektronenenergien; (rote gestrichelte Linien kennzeichnen Veränderung des Untergrundes - siehe Text S. 64).

4.3.3 Satellitenstrukturen in O_3-XE

Lassen Sie uns die Änderungen oberhalb des 'Volumen-Ferminiveaus' genauer betrachten. In Abb. 4.19 erkennen wir eine Abnahme der Röngtenintensität mit der Primärelektronenenergie (E_0). Das paßt sehr gut zu unserer Annahme, daß diese Emissionen von *Satelliten* stammen, also durch mehrfach ionisierte Anfangszustände entstehen. Ein Primärelektron kann, z.B. nicht nur ein Loch in der 5p-Schale erzeugen, sondern zusätzlich auch noch eins in der 4f-Schale. Als Folge der kleinen Bindungsenergien der 4f-Zustände in Samarium (siehe Abb. 4.16) kann schon ein Elektron mit einer Energie von nur wenigen eV mehr als der Bindungsenergie des $5p_{3/2}$-Niveaus, einen solchen zweifach ionisierten Zustand erzeugen. Nehmen wir einen solchen Anfangszustand mit einem zweiten Loch in der 4f-Schale an. Wo erwarten wir die zugehörige Relaxationsstrahlung, die Satellitenemission? Dazu unternehmen wir folgende Überlegung: der Valenzübergang an Oberflächenatomen hatte die Replica-Verschiebung der Bindungsenergien der 5p-Zustände zur Folge. Da die 4f-Elektronen stärker am Kernort lokalisiert sind als die 5p-Elektronen [Fre72] (siehe Abb. 5.18), spüren die 5p-Elektronen an der Oberfläche ein abgeschwächtes Kern-Potential; die zusätzliche Ladung in der 4f-Schale schirmt den Kern

besser ab. Die 5p-Elektronen sind demzufolge schwächer gebunden und die Bindungsenergie reduziert sich um $\delta_R = 1.45$ eV, die Replica-Verschiebung. Für den zweifach ionisierten Anfangszustand (mit 5p- und 4f-Loch) können wir also erwarten, daß der $5p^{-1}$-Zustand nun um den Betrag δ_R zu größerer Bindungsenergie hin verschiebt, daß demnach die Satelliten der O_3-Röntgenemission von Volumenatomen bei ~ 1.5 eV höherer Photonenenergie erscheinen.

Bei der Annahme, daß die Satellitenemission gegenüber der Volumenemission um etwa 1.5 eV zu größerer Photonenenergie verschoben sind, gehen wir implizit von folgendem aus: **(I)** wir nehmen an, daß die Veränderung der Abschirmung durch ein zusätzliches 4f-Elektron oder durch ein 4f-Loch vom Betrag gleich groß sind; **(II)** wir ignorieren, daß in der gemessenen Differenz der Bindungsenergie des $5p_{3/2}$-Niveaus von Oberflächen- und Volumenatomen die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung enthalten ist (vgl. Kap. 4.3.1), die der eigentlichen Replica-Verschiebung entgegenwirken sollte. Aus diesen beiden Gründen unterschätzen wir den Einfluß eines zusätzlichen 4f-Lochs; 1.5 eV bildet also eher eine untere Grenze. Tatsächlich erwarten wir, daß die Satellitenemission um ~ 1.8 .. 2.0 eV zu größerer Photonenenergie verschoben ist.

Im O_3-XE-Spektrum bei der Primärelektronenenergie von $E_0 = 28$ eV, knapp oberhalb der 5p-Ionisisationsschwelle, ist die Wahrscheinlichkeit zur Erzeugung eines solchen mehrfach ionisierten Anfangszustands verschwindend gering. Mit größerer Primärelektronenenergie sollte dagegen die Wahrscheinlichkeit zur Mehrfach-Ionisierung und damit die Intensität von Satellitenemissionen ansteigen; dies findet man in den Spektren von Abbildung 4.19 bestätigt.

Diese Interpretation der Intensitätsentwicklung oberhalb des 'Volumen-Ferminiveaus' (Abb. 4.19) wird zusätzlich dadurch unterstützt, daß die Satellitenintensität von $E_0 = 202$ auf 152 eV so stark abnimmt (Abb. 4.18). Bei $E_0 = 202$ eV öffnet sich nämlich ein neuer Kanal, um einen mehrfach ionisierten Anfangszustand entstehen zu lassen: die Primärelektronen haben dann genug Energie, um zusätzlich zu dem 5p-Loch ein Loch in der 4d-Schale ($E_B(4d) \approx 130$ eV) zu erzeugen, oder - als Endzustand der Auger-Relaxation eines 4d-Lochs - einen mehrfach ionisierten XE-Anfangszustand zu hinterlassen. (4d-Löcher werden hauptsächlich durch Elektronen aus der 4f-Schale gefüllt, da dies über einen sehr wahrscheinlichen Coster-Kronig-Prozeß möglich ist.)

Mehrfach ionisierte Anfangszustände (für XE) können jedoch auch noch bei relativ kleinen Primärelektronenenergien, nämlich durch Relaxation von 5s-Rumpfniveaulöchern entstehen; ein solches Loch kann dann via Auger zu je einem Loch im 5p- und im 4f-Niveau zerfallen. Die 5s-Ionisationsschwelle liegt in Samarium bei ~ 37 eV; wie man Abbildung 4.19 entnehmen kann, nimmt die Intensität der Satellitenemission beim Unterschreiten der zur 5s-Locherzeugung notwendigen Primärelektronenenergie (von 42 auf 35 eV) deutlich ab.

Im Prinzip erwarten wir auch Satellitenemissionen von Oberflächenatomen, die oberhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus' Beiträge zum Spektrum liefern sollten (vgl. Abb. 4.19). Für eine korrekte Beschreibung der Intensität dieser Oberflächen-Satellitenemissionen stehen jedoch zwei Prozesse in Konkurrenz: eine geringere Primärelektronenenergie führt zu höherer Oberflächenempfindlichkeit, gleichzeitig jedoch auch zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit, einen mehrfach ionisierten Anfangszustand zu erzeugen. Sm 5p-XE ist ein Fall, bei dem sich die beiden Effekte gerade kompensieren (Erläuterung in Anh. H). Wir können demnach die

Auswertung der Spektren unter der Annahme vornehmen, daß keine Satellitenemissionen von Oberflächenatomen vorkommen.

Das wirft natürlich die Frage auf, warum keine Satellitenemissionen in den O_3-XE-Spektren von Lanthan und Lutetium gemessen wurden. In Lanthan gibt es keine besetzten 4f-Zustände, so daß die Möglichkeit, einen mehrfach ionisierten Anfangszustand mit zwei Löchern in Rumpfniveaus zu erzeugen, sehr klein ist. In Lutetium wurde ebenfalls keine Satellitenemission beobachtet.

4.3.4 Strukturierter Untergrund in O_3-XE in Samariummetall

Kehren wir noch einmal zu Abbildung 4.19 zurück. Das XE-Spektrum für die höchste Primärelektronenenergie (202 eV) sollte, wie bei La und Lu die partielle Zustandsdichte von Volumenatomen repräsentieren. Das untere Ende des Valenzbandes läge dann bei ~ 7 eV Bindungsenergie (entspricht $h\nu$ = 12 eV). Dies ist überraschend tief. Aufgrund der bekannten Kontraktion der 4f-Schale in den Lanthaniden [DaT72] sollte - als Folge der Verschlechterung der Abschirmung des Kernpotentials mit zunehmender 4f-Besetzung - das Valenzband in Sm schmaler als in Lu sein. Als ersten Anhaltspunkt für die Valenzband-Unterkante in Sm kann man den Wert aus Bandstruktur-Rechnungen für Gadolinium nehmen; sie liegt in Gd bei ~ 5.5 eV [WFL91].

Ein weiteres Problem ist in Abbildung 4.19 zu erkennen. Differenzen zwischen XE-Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien sollten im Bereich der Oberflächenemissionen einander ähnlich sein. Dies ist auch immer der Fall, bis auf den Schritt zwischen 42 und 35 eV (rot gestrichelte Linien in Abb. 4.19); das XE-Spektrum mit E_0 = 35 eV hat im Bereich von 12.5 .. 14.5 eV deutlich mehr Intensität als jenes mit E_0 = 42 eV. Beim Übergang zur nächst kleineren Primärelektronenenergie (E_0 = 28 eV) tritt dann keine Änderung mehr auf. Wir nehmen an, daß sich bei der Reduzierung der Primärelektronenenergie von E_0 = 42 eV auf E_0 = 35 eV der Untergrund in diesem Energiebereich ändert.

Im folgenden Unterkapitel wollen wir dazu den Einfluß von Auger-Prozessen bei der Relaxation der Rumpfniveaulöcher (des Anfangszustands in XE) auf Röntgenemissionsspektren untersuchen.

4.3.4.1 Einfluß von Auger-Prozessen auf Röntgenemissionsspektren

Wie können Auger-Elektronen Einfluß auf das Sm O_3-Röntgenemissionsspektrum nehmen? Wenn sehr viele Auger-Elektronen emittiert werden, so können sie im Festkörper Bremsstrahlung erzeugen. Diese Auger-Elektronen haben zum Teil hohe kinetische Energie und können optische Übergänge in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermikante ausführen, d.h. den inversen Photoemissionsprozeß. Die dabei emittierten Photonen werden dann auch im XE-Spektrum erscheinen.

Zunächst wollen wir klären, ob solch ein Prozeß überhaupt wahrscheinlich genug ist, um merkbar zum Röntgenemissionsspektrum beizutragen. Generell erwartet man einerseits [Kra79], daß mit steigender Hauptquantenzahl des Rumpfloches im Anfangszustand der Anteil an Röntgenemissionen (XE) abnimmt; andererseits nimmt mit steigender Kernladungszahl der

Anteil an Röntgenemissionen für ein bestimmtes Rumpfniveauloch zu. Der Anteil der Röntgenemission an der Relaxation von Rumpfniveaulöchern, die sogenannte *Fluoreszenzausbeute*, ist in der Literatur [Kra79] nur für K- und L-Schalen angegeben. Eine Interpolation für Atome mit den Kernladungszahlen der Lanthanidmetalle ergibt eine Ausbeute der $O_{2,3}$-Röntgenemission von nur 10^{-4} .. 10^{-5} XE-Prozessen je Auger-Prozeß. Dies stimmt mit der Erwartung anderer Gruppen [Bec99] gut überein.

Nahezu alle erzeugten 5p-Löcher relaxieren also durch Auger-Prozesse, wodurch sehr viele Auger-Elektronen in den Festkörper emittiert werden; sie können wiederum strahlende Übergänge (IPE) ausführen. Genau genommen, haben wir praktisch so viele Auger-Elektronen für die IPE zur Verfügung (theoret. $1-(10^{-4}\ ..\ 10^{-5})$) wie Löcher im Anfangszustand des XE-Prozesses. Wir finden also die gleiche Dichte an Anfangszuständen für XE und IPE vor (Anzahl der Löcher bzw. Auger-Elektronen). Die Dichte an Anfangszuständen bestimmt die *Übergangsintensität* - siehe Kap. 2.3. Da XE und IPE auch nahezu die gleiche Übergangsenergie und sehr ähnliche Übergangsmatrixelemente haben, kann man Übergangswahrscheinlichkeiten in der gleichen Größenordnung erwarten. Diese Erwartung wird dadurch gestützt, daß im Falle von Lanthan IPE- und XE-Intensität vergleichbar groß sind (siehe Abb. 4.7).

Wir erwarten also, daß in der O_3-XES in Lanthanidmetallen der Anteil an IPE-Prozessen durch Auger-Elektronen nicht vernachlässigt werden kann. Daher wollen wir im folgenden eine qualitative Analyse durchführen, um zu sehen, bei welchen Energien Auger-Elektronen erzeugt werden und Photonen via IPE daraus entstehen können.

4.3.4.2 Auger-IPE in Lanthan, Lutetium und Samarium

Wir können den Auger-Prozeß als einen strahlungslosen elektronischen Übergang beschreiben, in dem ein Atom mit einem energetisch tief liegenden Loch unter Emission eines Auger-Elektrons in einen Zustand mit zwei energetisch weniger tief liegenden Löchern übergeht. Dabei bleibt der Gesamtdrehimpulses und die Parität erhalten. (Der Auger-Prozeß wird in Anh. J detaillierter beschrieben.)

Betrachten wir die Elemente Lanthan, Lutetium und Samarium mit einem Loch im $5p_{3/2}$-Niveau als Anfangszustand. ($5p_{1/2}$-Löcher im Anfangszustand liefern über Auger-IPE keine Beiträge im Bereich der O_3-XE-Spektren, vgl. Kap. 4.4.2.) Die energetisch möglichen Auger-Übergänge sind: O_3VV für Lanthan sowie O_3VV, $O_3N_{6,7}V$, $O_3N_{6,7}N_{6,7}$ für Lutetium und Samarium. Hierbei werden Valenzzustände durch V bezeichnet, unabhängig davon, welchen Drehimpuls sie besitzen bzw. welcher Elektronenschale sie zugeordnet sind. Rumpfniveaus sind mit $H_{(2J+1)}$ bezeichnet, mit H = K, L, M, N, O,.. für n = 1, 2, 3, 4, 5,.. (n Hauptquantenzahl) und dem entsprechenden Gesamtdrehimpuls J indiziert. Eine exakte Kenntnis der Wellenfunktionen der beteiligten Orbitale sowie ein Programm zur Berechnung der Coulomb-Integrale wäre notwendig, um die gewünschten Auger-Übergangsraten zu berechnen (vgl. Anh. J); das sprengt jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Dagegen läßt sich der Energiebereich der emittierten Auger-Elektronen recht gut abschätzen.

Da wir hauptsächlich an Auger-IPE-Beiträgen in Samariummetall interessiert sind, beginnen wir mit der Betrachtung der Auger-Emissionen in Samarium. Beim O_3VV Auger-Übergang gibt es drei Varianten: OV_sV_s, OV_sV_d und OV_dV_s (die Indizes bezeichnen, welchen

Drehimpulscharakter die beteiligten Valenzelektronen besitzen). Da die Drehimpulserhaltung durch zahlreiche Kopplungsmöglichkeiten in der Auger-Spektroskopie selten Übergänge verbietet, betrachten wir bei der Bestimmung des Drehimpulscharakters der emittierten Auger-Elektronen nur die Paritätserhaltung. Für den Samarium OVV-Übergang ergibt sich für alle drei Varianten, daß das emittierte Auger-Elektron p-, f-, ... Drehimpulscharakter haben wird. Um das Profil des Auger-Spektrums zu erhalten, haben wir die drei beteiligten Zustandsdichten miteinander gefaltet (vgl. Anh. K). Diese emittierten Auger-Elektronen müssen nun an Bänder ihres Drehimpulscharakters anknüpfen, können dann durch den Festkörper 'wandern' und unter Emission von Bremsstrahlung in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermikante übergehen.

Um ein Abbild der dadurch möglichen IPE-Emissionen zu erhalten, führen wir eine Faltung der Auger-Emissionen mit dem s-d-artigen unbesetzten Valenzband durch, da es von (p- bzw. f-)-Elektronen durch einen optischen Dipolübergang erreicht werden kann (vgl. Anh. K). Aus inverser Photoemission in delokalisierte Valenzbandzustände wissen wir, daß diese Übergänge (ohne Winkel-Auflösung) im allgemeinen nicht zu schmalen intensiven Linien führen. Ein Dipolübergang der p- bzw. f-artigen Auger-Elektronen zu den unbesetzten (lokalisierten) 4f-Zuständen ist jedoch verboten. (Nun kann man natürlich darüber spekulieren, wie lange der Drehimpulscharakter des emittierten Auger-Elektrons bei seinem Weg durch den Festkörper erhalten bleibt. Bei diesen Energien (~ 20 eV) kann man jedoch davon ausgehen, daß s-p-artige freie-Elektronen-Bänder vorhanden sind, die dazu führen, daß zumindest der Charakter der p-Elektronen erhalten bleibt. Andererseits ist der Bahndrehimpuls der Elektronen in Bändern eines Festkörpers keine gute Quantenzahl mehr, so daß die Bänder keinen exakt festgelegten Drehimpulscharakter haben, sondern Projektionen mit unterschiedlicher Intensität in fast alle Bahndrehimpulscharaktäre besitzen.)

Analog gehen wir bei den übrigen Samarium Auger-IPE-Kanälen vor. Im $O_3N_{6,7}V$-Auger-Prozeß werden (s, d, ...)-artige Auger-Elektronen emittiert (Paritätserhaltung). Diese Elektronen können IPE-Übergänge in die unbesetzten 4f-Zustände vollführen. Da die 4f-Zustände stark lokalisiert sind, ergeben sie intensive schmale Linien in der IPE. Die emittierten Auger-Elektronen des $O_3N_{6,7}N_{6,7}$-Auger-Prozesses haben (p, f, ...)-Drehimpulscharakter (Paritätserhaltung) und können daher Dipolübergange in das s-d-artige Valenzband ausführen. Sie können ein ähnliches IPE-Spektrum (bei der gleichen Photonenenergie) erzeugen, wie der O_3VV-Kanal und werden daher nicht getrennt vom O_3VV-IPE-Spektrum behandelt.

Analog wurden die IPE-Intensitäten für Lanthan und Lutetium bestimmt (siehe Anh. K) und zusammen mit denen von Samarium in Abbildung 4.20 eingetragen. Man findet die IPE-Übergänge ins Valenzband (Linien mit kleinerer Intensität) und IPE-Übergänge in die unbesetzten 4f-Niveaus (graue Flächen). Dabei wurden die 4f-Emissionen in Samariummetall für Volumen- (grüner Rand) bzw. Oberflächenatome (brauner Rand) getrennt betrachtet. Wir möchten darauf hinweisen, daß bei den 4f-Auger-IPE-Intensitäten (in Sm) die 4f-Niveaus sowohl am Auger- als auch am IPE-Prozeß beteiligt sind. Im Vergleich zu Lanthan und Lutetium erhalten wir in Samarium erheblich mehr Auger-IPE-Emissionen (d.h. IPE-Emissionen durch Auger-Elektronen). Vor allem, da hier Prozesse möglich sind, bei denen sowohl im Auger-Prozeß als auch im IPE-Prozeß 4f-Niveaus beteiligt sind. Nach Anhang J sollten die Auger-Prozesse, an denen 4f-Niveaus beteiligt sind, höhere Übergangsraten zeigen, da sie stärker lokalisiert sind und damit einen größeren Überlapp mit den 5p-Rumpfniveaus

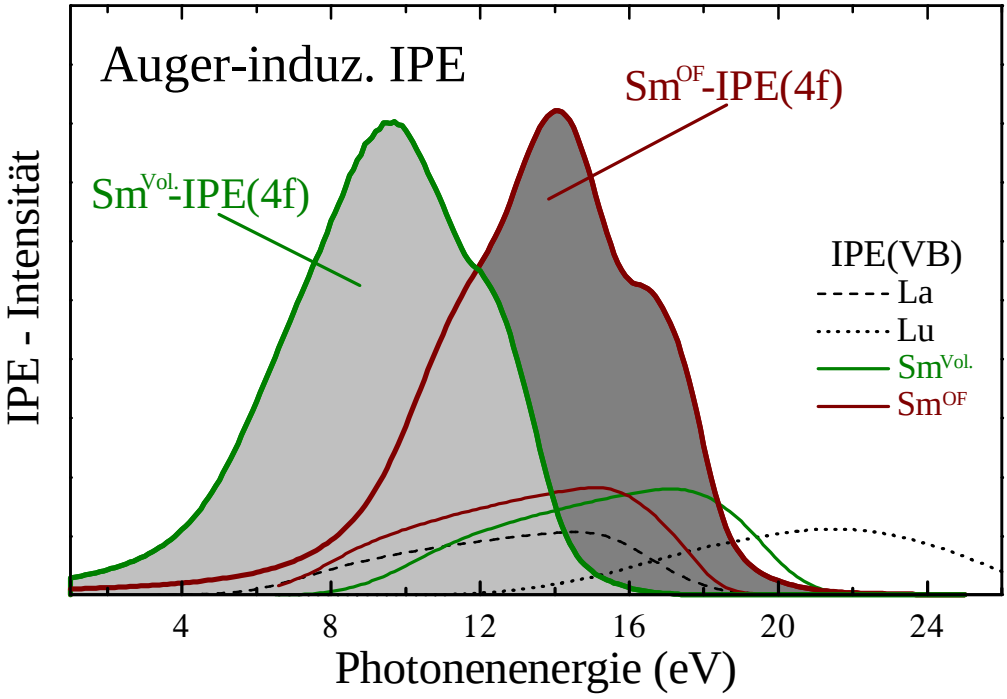

Abb. 4.20: IPE-Intensitäten, die über den Auger-IPE-Effekt bei der Relaxation von $5p_{3/2}$-Löchern in Samarium, Lanthan und Lutetium entstehen (nach Anh. K).

haben. Außerdem ist aus IPE-Messungen bekannt, daß stärker lokalisierte Zustände intensiver und klarer im Spektrum erscheinen (vgl. Abb. 4.7, $4f^1$- und Valenzbandemissionen). Daher überwiegen die 4f-IPE-Intensitäten gegenüber den Valenzband-Intensitäten (siehe Abb. 4.20).

Die Auger-IPE-Emissionen liegen im Bereich der O_3-Röntgenemissionen und sind in Samarium intensiver und stärker strukturiert als in Lanthan und Lutetium. Daher gehen wir davon aus, daß dieser Auger-IPE-Prozeß *nur* in den O_3-XE-Spektren von *Samarium*metall *merklichen* Einfluß hat.

Daten aus der Literatur stehen für die O_3-Auger-Linien der Lanthanidmetalle nicht zur Verfügung. Daher wären für die hier präsentierten Überlegungen künftige Messungen der relevanten Auger-Spektren hilfreich.

4.3.4.3 Spezieller Untergrund in der O_3-XE an Samariummetall

Ein durch Auger-IPE-Intensitäten modifizierter Untergrund ist in erster Näherung unabhängig von den Primärelektronenenergien (E_0), da als Voraussetzung nur ein $5p_{3/2}$-Loch angenommen wurde. Nur in Samarium erwarten wir Veränderungen in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie, da zweiwertiges Samarium an der Oberfläche und dreiwertiges im Volumen zu deutlich unterschiedlichen IPE-Emissionen der Auger-Elektronen führen (siehe Abb. 4.20). Bei einer Änderung der Oberflächenempfindlichkeit mit der Primärelektronenenergie sollten sich auch die IPE-Anteile und damit der Untergrund ändern. Genau dies finden wir in den XE-Spektren von Samariummetall in Abbildung 4.19 (gestrichelte Linien) bestätigt. Der steilere Anstieg im Bereich von 12.5 .. 14.5 eV bei den Primärelektronenenergien $E_0 = 28,35$ eV ist wahrscheinlich größtenteils auf die Abnahme der Volumen-IPE(4f)-

Intensität (vgl. Abb. 4.20) zurückzuführen. Für Lanthan und Lutetium erwarten wir keine solche Veränderung des Untergrundes, da die Veränderung von Auger-IPE-Emissionen zwischen Volumen- und Oberflächenatomen bei gleicher Valenz nur klein ist. Außerdem wäre ein hypothetischer Auger-IPE-Untergrund in La und Lu nur sehr schwach und strukturlos (siehe Abb. 4.20).

Nachdem wir erwarten können, daß der Untergrund in den O_3-Spektren von Samariummetall nicht strukturlos ist, stellt sich folgendes Problem: wir müssen einen Normierungsprozeß für die XE-Spektren finden, der den Untergrund aus den Spektren für verschiedene Primärelektronenenergien entfernt und die Volumenemission in allen Spektren auf gleiche Intensität bringt. Dazu betrachten wir noch einmal Abbildung 4.19:

Wir können davon ausgehen, daß die Oberflächenemission auf den Photonenenergiebereich von 14.5 .. 17.6 eV beschränk ist, da sich die O_3-Spektren in diesem Intervall monoton mit der Primärelektronenenergie ändern (vgl. Kap. 2.2.2 Abb. 2.4). Zwischen $h\nu$ =12.5 und 14.5 eV 'springt' die Steigung *nur* beim Schritt von E_0 =42 eV auf 35 eV, weswegen dieser Spektralbereich nicht zur Oberflächenemission gehören kann.

Da die Volumenemission für alle E_0 im Bereich um $h\nu \sim 18$ eV die gleiche Intensität* besitzt, muß dies auch für den Rest (insbes. für $h\nu < 14.5$ eV) des Volumenspektrums gelten; der 'Sprung' (gestrichelte Linien in Abb. 4.19) kann also nur durch eine Änderung des Untergrunds verursacht sein. Da sich das XE-Spektrum in diesem Photonenenergieintervall (gestrichelte Linien) bei der Reduzierung von E_0 um nur 7 eV so stark ändert, können wir sogar davon ausgehen, daß sich dort fast *ausschließlich* Untergrundemissionen befinden. Denn bestünde dieser Photonenenergiebereich des XE-Spektrums zum Großteil aus Volumenemissionen, käme dieser 'Sprung' einer gewaltigen Zunahme an Untergrundstrahlung im XE-Spektrum für E_0 = 35 eV gleich.

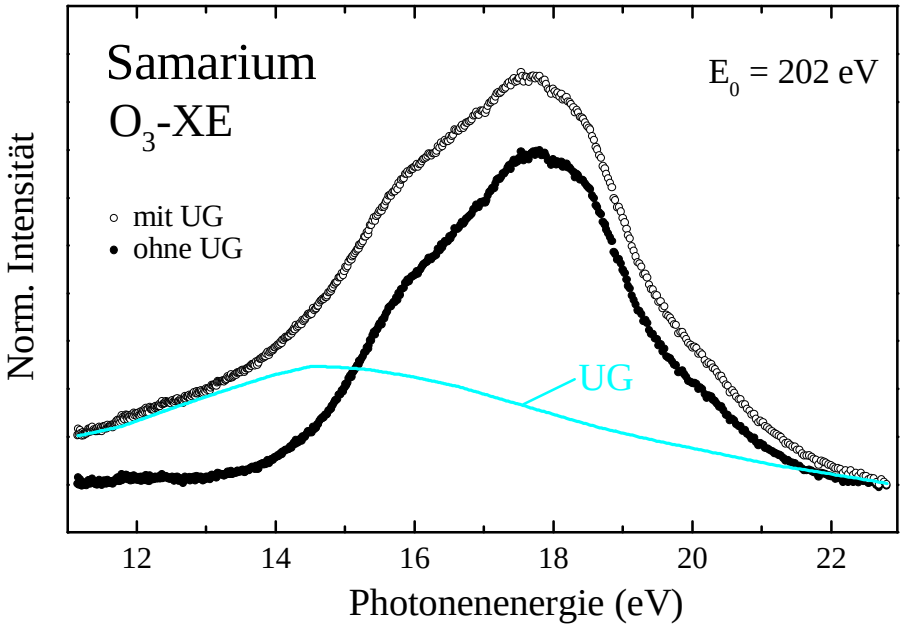

Abb. 4.21: O_3-XE-Spektrum vor und nach dem Abzug des durch Auger-IPE verursachten, strukturierten Untergrunds (UG) für E_0 = 202 eV.

* Die spektrale Intensität oberhalb des 'Oberflächen-Ferminiveaus' ($h\nu \approx 17.6$ eV) würde ohne den Einfluß von Satellitenemissionen für alle E_0 gleich groß sein.

Aufgrund dieser Schlußfolgerungen sind wir nun in der Lage, einen vernünftigen (nicht-linearen) Untergrund für die Samarium XE-Spektren anzusetzen. In Abbildung 4.21 ist mit den offenen Symbolen das Samarium O_3-XE-Spektrum für eine Primärelektronenenergie von E_0 = 202 eV dargestellt. Dabei setzen wir den Untergrund so an, daß er sich beiden Enden des Spektrums langsam annähert. Dies ist dann in guter Übereinstimmung mit der eben aufgestellten Vermutung, daß im Photonenenergiebereich von 12 .. 14.5 eV fast nur Untergrundemission vorliegt. Bei einem 'Volumen-Ferminiveau' von 19.0 eV liegt die Valenzband-Unterkante dann bei ~ 13.5 eV Photonenenergie und damit bei ~ 5.5 eV Bindungsenergie, im Einklang mit Vorhersagen aus Bandstrukturrechnungen [WFL91]. Der Untergrund wird dann subtrahiert und wir erhalten als normiertes 202 eV-Spektrum das in Abbildung 4.21 mit gefüllten Symbolen dargestellte. Analog verfahren wir mit den Spektren für die anderen Primärelektronenenergien und erhalten eine Serie normierter XE-Spektren für Samariummetall (Abb. 4.22), in denen der Untergrund eliminiert ist.

4.3.5 Analyse der O_3-Röntgenemission in Samariummetall

Die Differenzen der vom strukturierten Untergrund befreiten Sm O_3-XE-Spektren in Abbildung 4.22 werden nun - analog wie bei La und - der Oberflächenemission aus der obersten Sm-Atomlage zugeordnet. Das rote Spektrum gibt die Summe (x 0.5) der Differenzspektren wieder; dabei haben wir den Bereich der Satellitenemission (negativer Bereich der Differenzen) nicht mit einbezogen.

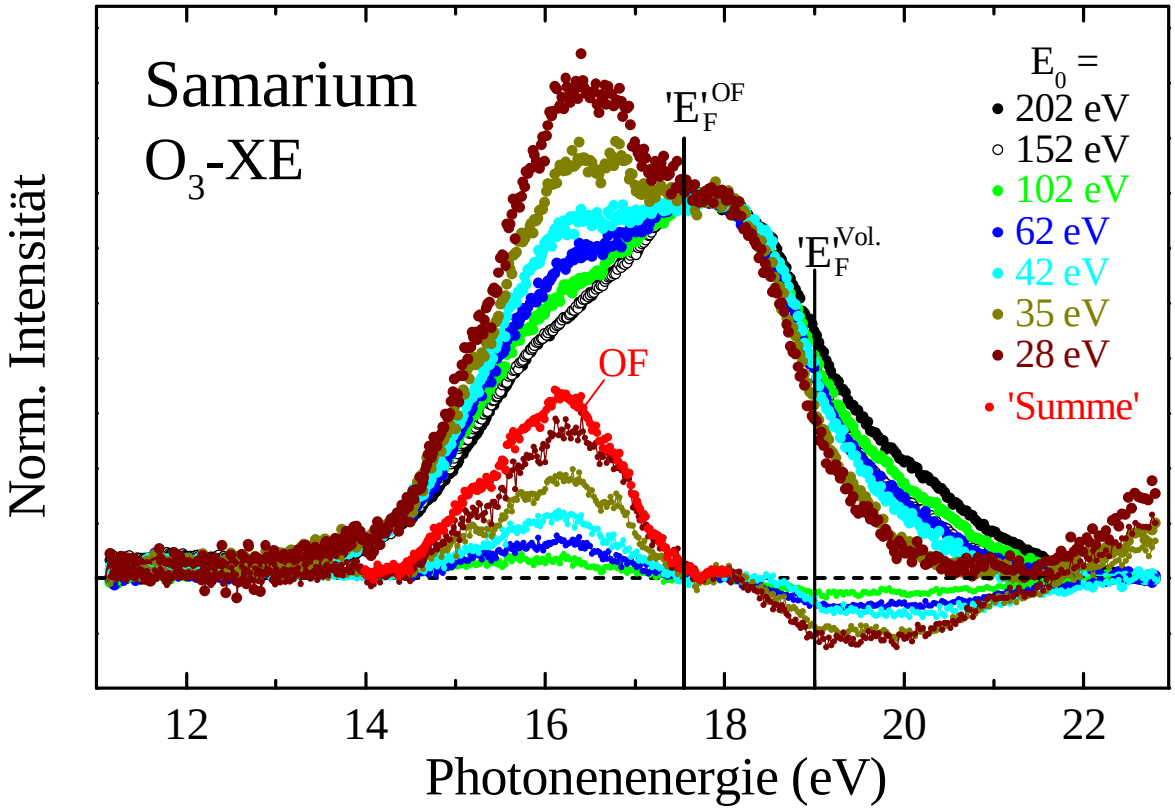

Abb. 4.22: Große Symbole: Normierte O_3-XE-Spektren von Samariummetall nach Eliminierung des Untergrunds. kleine Symbole: Differenzspektren. rote Symbole: Summe der Differenzspektren (x 0.5).

Um die O_3-Röntgenemission für Volumenatome zu erhalten, müssen wir noch die Satellitenemission aus dem Spektrum für die Primärelektronenenergie E_0 = 202 eV entfernen. Dazu verwenden wir für den unteren Teil (Photonenenergie von 11.5 eV bis 18 eV) das 202 eV-Spektrum und für den oberen Teil das 28 eV-Spektrum, da bei der kleinsten Primärelektronenenergie keine Satellitenemission und oberhalb von $h\nu$ = 18 eV auch keine Oberflächenemission mehr liegt ('Oberflächen-Ferminiveau' bei 17.55 eV).

Wir verschieben die so erhaltenen O_3-Spektren für Oberflächen- und Volumenemission um die Bindungsenergien der $5p_{3/2}$-Rumpfniveaus (Tab. 4.1) und bringen damit die gemessenen s-d-artigen Zustandsdichten in ein gemeinsames Bindungsenergie-Schema (Abb. 4.23). (Für die Darstellung wurde die Fläche unter der Oberflächenemission auf 2/3 der Fläche für das Volumen normiert, entsprechend der Anzahl der besetzten Valenzniveaus.) Die Breite der Volumenzustandsdichte (FWHM) beträgt ~ 3.3 eV; die Oberflächenzustandsdichte ist mit ~ 1.7 eV nur etwa halb so breit. Der Anteil an Oberflächenemission beträgt bei E_0 = 28 eV etwa 23 % (OF/Vol. ≈ 0.30).

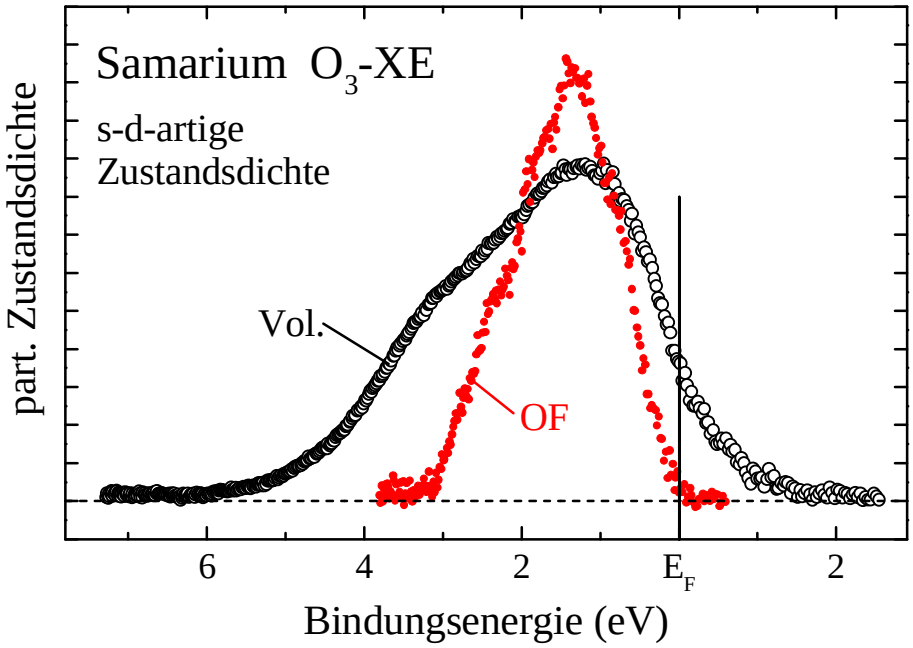

Abb. 4.23: Experimentelle s-d-artige Zustandsdichte von Samariummetall an Volumenatomen (schwarz) und Oberflächenatomen (rot).

Zum Abschluß wollen wir noch den Vergleich mit der theoretischen s-d-artigen Zustandsdichte (für Volumenatome) durchführen [Dan98]. Abbildung 4.24 zeigt die ursprüngliche zusammen mit der gefalteten (vgl. Anh. G) partiellen Zustandsdichte von Samariummetall; die d-artige Zustandsdichte ist erheblich größer als die s-artige.

Im Prinzip müßten die Übergangswahrscheinlichkeiten für die s-artige bzw. d-artige Röntgenemission (für Sm O_3-XE) neu berechnet werden. Eine Hartree-Fock-Berechnung der Samarium-Coulomb-Integrale durch *Yarzhemski* [Yar98] ergab jedoch nahezu die gleichen Werte wie für Lanthan (vgl. Anh. D). Daher nehmen wir an, daß die relative Übergangswahrscheinlichkeit für s-artige oder d-artige Valenzbandelektronen zum $5p_{3/2}$-Loch, näherungsweise das gleiche Verhältnis von 3:1 wie in Lanthan hat. Unter Beibehaltung dieses Verhältnisses vergleichen wir die s-d-artige theoretische Zustandsdichte mit dem O_3-Volumen-

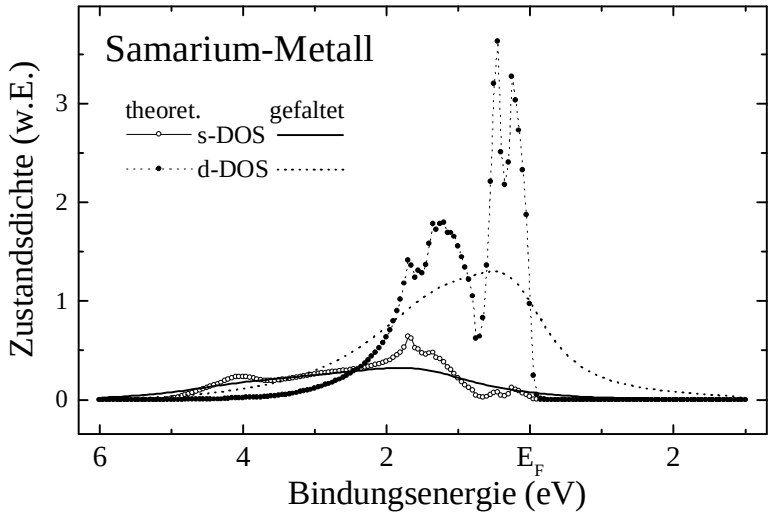

Abb. 4.24: Partielle Zustandsdichten für Samariummetall, wie berechnet und für den Vergleich mit dem Experiment gefaltet [Dan98].

XE-Spektrum in Abbildung 4.25. Wie man sofort erkennt, stimmt das Volumenspektrum recht gut mit der Theorie überein; insbesondere paßt das aus den experimentellen Spektren gewonnene untere Ende des Valenzbandes gut zur theoretischen Vorhersage. Als Subspektren sind wieder die s-artigen bzw. d-artigen Anteile eingezeichnet. Wenn man jetzt noch berücksichtigt, daß d-Emission an der Fermikante, nach *Noziere et al.* [MND69], unterdrückt wird, so ist die Übereinstimmung mit der Theorie sogar sehr gut. Der Verdacht, daß die Schulter bei $E_B \approx 3.3$ eV, evtl. durch noch vorhandene Beiträge von Oberflächenatomen stammt, erhärtet sich nicht, da Emissionen von Oberflächenatomen ihr Maximum ungefähr bei $E_B \approx 2.8$ eV haben müßten.

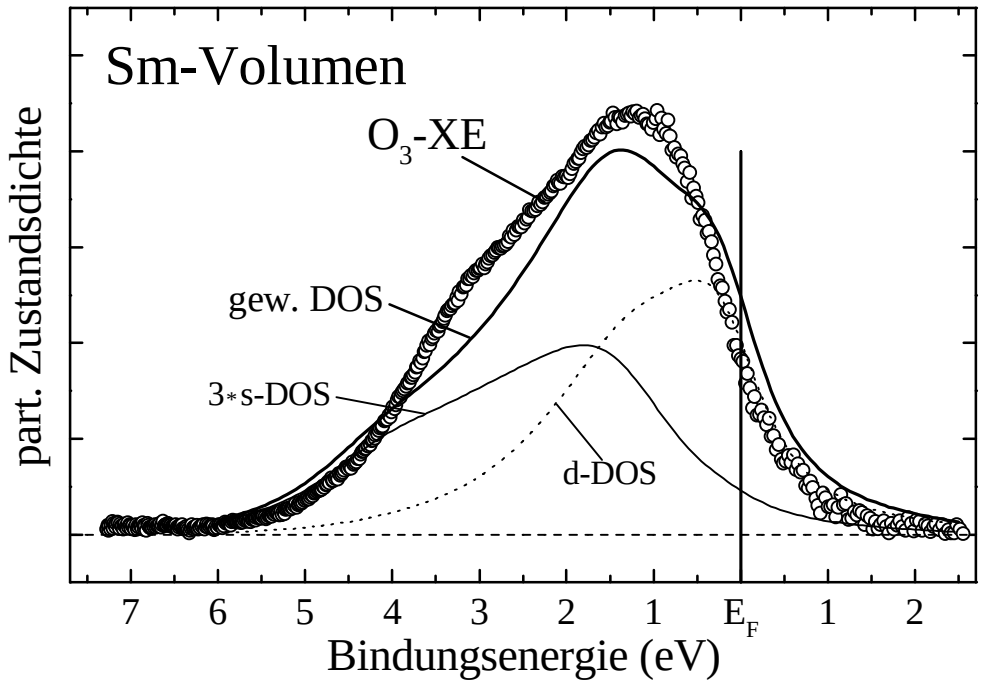

Abb. 4.25: Vergleich von experimenteller (O_3-XE) und theoretischer s-d-artiger Zustandsdichte für Volumenatome in Samariummetall.

Wir können feststellen, daß Emissionen durch Auger-IPE sehr wahrscheinlich Einfluß auf den Untergrund der O_3-XE-Spektren von Samarium nehmen. Mit einem plausiblen, leicht strukturierten Untergrund zeigen die experimentellen Ergebnisse eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Trotz aller Schwierigkeiten sind hiermit erstmals die partiellen Zustandsdichten für Oberflächen- und Volumenatome von Samariummetall separiert worden (Abb. 4.23). Die experimentelle Volumenzustandsdichte zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie (Abb. 4.25). Leider gibt es keine Berechnungen der theoretischen Oberflächenzustandsdichte für Samariummetall.

4.4 Überblick über Valenzbandzustandsdichten an Lanthanidmetallen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der O_3-Röntgenemissionen an Lanthan, Lutetium und Samarium zusammengefaßt. Im zweiten Teil wird erklärt, warum keine O_2-Röntgenemission beobachtet wird.

4.4.1 Überblick über Valenzbandzustandsdichten an Lanthanidmetallen

In Abbildung 4.26 sind die O_3-XE-Spektren der Metalle Lanthan, Samarium und Lutetium gegenübergestellt. Mit schwarzen Symbolen ist die Röntgenemission von Volumenatomen, mit roten die von Oberflächenatomen gekennzeichnet. Die Werte für die Energie der größten Intensität (E_{max}), die Breite (W) sowie für die Valenzband-Unterkante (E_{VB}) sind in Tabelle 4.2 für alle drei Metalle zusammengestellt.

		E_{max} (eV)	W (eV)	E_{VB} (eV)
La	Vol.	0.9±0.1	1.9±0.1	4.3±0.5*
	OF	1.0±0.1	1.3±0.1	2.2±0.2
Sm	Vol.	1.0±0.1	3.3±0.1	5.5±0.2
	OF	1.4±0.1	1.7±0.1	3.1±0.2
Lu	Vol.	1.7±0.1	3.5±0.1	6.4±0.2
	OF	1.6±0.1	2.3±0.1	4.4±0.2

Tab. 4.2: Energie-Positionen des Maximums der experimentellen Zustandsdichte (E_{max}) und der Valenzband-Unterkante (E_{VB}), sowie die Breite (FWHM) der Zustandsdichten; * interpoliert, daher mit größerem Fehler.

Im allgemeinen läßt sich feststellen, daß die Breite des Valenzbandes mit steigender 4f-Besetzung zunimmt. Dies gilt sowohl für das Volumen- als auch für das Oberflächenvalenzband. Da zumindest für die Volumenvalenzbänder die Besetzungszahl für alle drei Metalle gleich ist, wird die Verbreiterung mit der bekannten Kontraktion der Lanthanidmetalle mit zunehmender Kernladungszahl erklärt [DaT72]. Der metallische Atomradius der Lanthanidmetalle nimmt von La zu Lu um fast 8 % ab und das Valenzband wird zu größeren Bindungsenergien 'herabgezogen'. (Dies ist eine Folge davon, daß mit steigender Kernladungszahl die zusätzlichen 4f-Elektronen die zusätzliche Ladung des Kerns aus der Sicht der Valenzelektronen nicht vollständig abschirmen.) Die Valenzband-Unterkante verschiebt folgerichtig von La über Sm zu Lu zu tieferen Bindungsenergien, experimentell jeweils um

~ 1 eV. Bei den Volumenemissionen ist am unteren Ende des Valenzbandes ein sehr langsamer Abfall der Zustandsdichte zu beobachten, anders als bei den Oberflächenemissionen, wo dieser Effekt nicht so ausgeprägt ist. Bei ihnen finden wir von beiden Seiten nahezu den gleichen (steileren) Anstieg. Das Oberflächenvalenzband ist auch erheblich schmaler. Für Lanthan und Lutetium ergibt sich eine Reduzierung auf ~ 65 % der Breite des Volumen-Valenzbandes (FWHM) und für Samarium von ~ 51 %. Der Unterschied zwischen Samarium und den anderen beiden Metallen ist durch den Oberflächen-Valenzübergang in Sm, und dem damit einhergehenden großen Abstand zwischen den zweiwertigen Oberflächenatomen [SAB89] zu erklären.

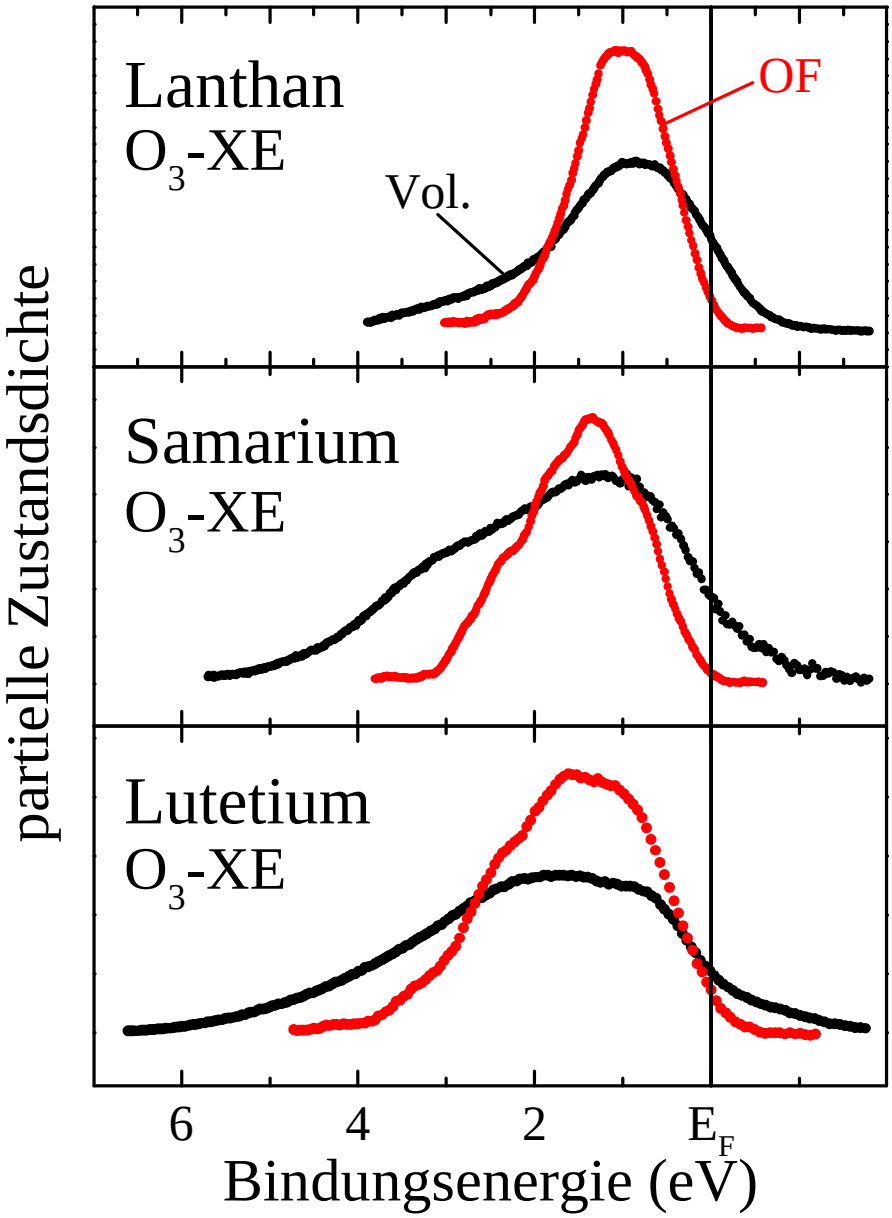

Abb. 4.26: Experimentelle s-d-artige Zustandsdichten von Lanthan, Lutetium und Samarium, getrennt für Volumen- (schwarz) und Oberflächenatome (rot); (Alle Oberflächenspektren sind etwas geglättet worden, um die Übersicht zu verbessern.).

Berechnungen der Übergangsmatrixelemente (in atomarer Näherung, siehe Anh. D,E) haben ergeben, daß Dipolemission aus s-artigen Zuständen des Valenzbands dreimal so stark ist wie aus d-artigen. Dies beschreibt zumindest die experimentellen Volumenemissionen, da eine 3:1 Gewichtung der s- bzw. d-artigen theoretischen Zustandsdichte gut zu den experimentellen XE-Spektren paßt.

Ein wichtiger Aspekt ist die Entwicklung des Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenemissionen in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie (E_0). Da die Locherzeugung nach dem in Kapitel 2.2 diskutierten Modell von der Bindungsenergie des Lochzustands abhängt, haben wir das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis über der reduzierten Energie (E_0/E_B) in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Entwicklung ist für alle drei Metalle nahezu identisch, womit das Locherzeugungsmodell ein weiteres mal bestätigt wird.

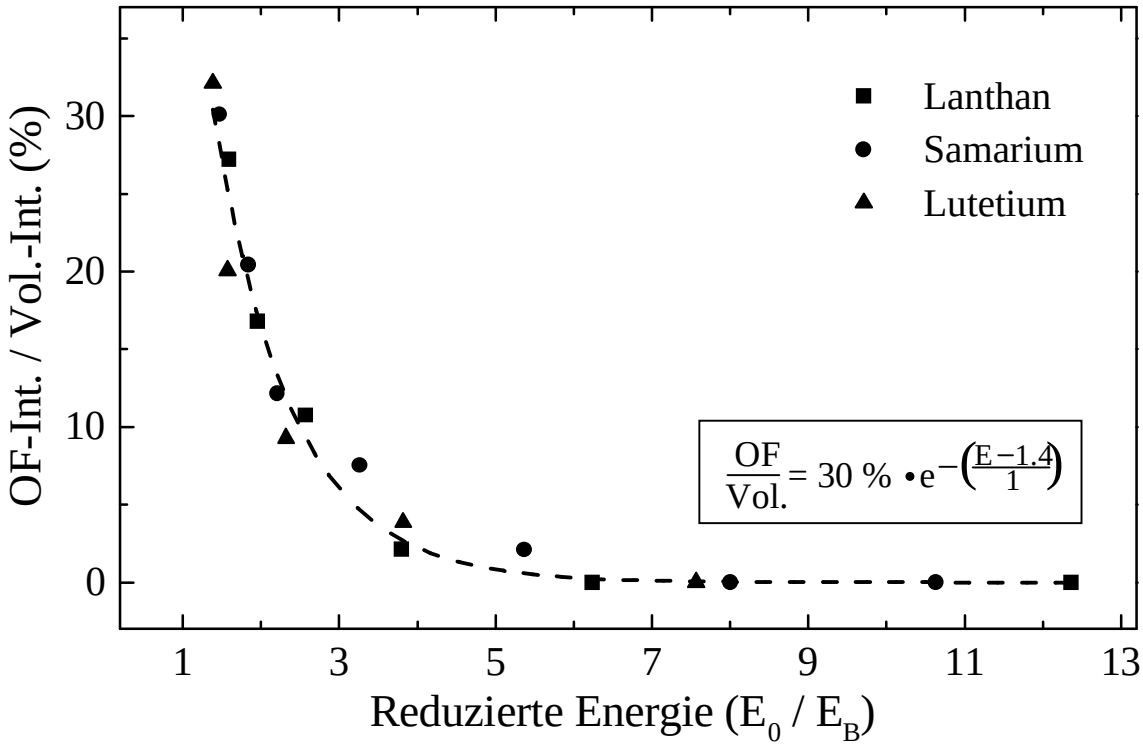

Abb. 4.27: Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis bei O_3-XES in Abhängigkeit von der reduzierten Energie.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für alle drei Metalle erstmalig eine separate Bestimmung der s-d-artigen Zustandsdichte des Valenzbandes an Oberflächen- und Volumenatome erreicht werden konnte.

4.4.2 Verschwinden der O_2-Röntgenemission

In den XE-Spektren der drei Lanthanidmetalle wurde keinerlei Intensität von O_2-Röntgenemission beobachtet, obwohl die Wahrscheinlichkeit für O_2-XE ähnlich groß sein sollte wie für O_3-XE. Unter der Annahme daß die Locherzeugung isotrop ist, und wir auf Grund der

Besetzung halb soviele Löcher im $5p_{1/2}$- wie im $5p_{3/2}$-Niveau erzeugen, ergaben Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten (analog zu Anh. D) für O_2- und O_3-XE ein zu erwartendes Intensitäts-Verhältnis von 1 : 4.*

Wir nehmen jedoch an, daß die Löcher im $5p_{1/2}$-Niveau hauptsächlich durch zwei sehr intensive Auger-Zerfälle relaxieren, die beim energetisch höher liegenden $5p_{3/2}$-Loch nicht möglich sind. Dies verringert die Lebensdauer der $5p_{1/2}$-Löcher im Vergleich zu den $5p_{3/2}$-Löchern deutlich. Die Intensität der O_2-Röntgenemission sinkt offenbar unter die experimentelle Nachweisbarkeit.

Auger-Übergänge sind dann sehr wahrscheinlich (siehe Anh. J), wenn ein großer Überlapp zwischen den beteiligten Elektronenschalen gegeben ist [McG75]. Genau dies ist für die - beim $5p_{1/2}$-Loch möglichen - Übergänge $O_2O_3V_s$ (Coster-Kronig) und $O_2O_3V_d$ (Super-Coster-Kronig) der Fall.**

Im folgenden möchten wir die relative Intensität der O_2-Röntgenemission gegenüber der O_3-Röntgenemission quantitativ abschätzen. Dazu gehen wir davon aus, daß die Übergangsrate der O_2-XE $\frac{1}{4}$ der O_3-XE-Rate beträgt (siehe oben), d.h. O_2-XE trägt $\frac{1}{5}$ und O_3-XE $\frac{4}{5}$ zur gesamten Intensität der $O_{2,3}$-Röntgenemission bei. Außerdem wissen wir, daß die Lebensdauer eines $5p_{1/2}$-Loches nur ~ $\frac{1}{3}$ der Lebensdauer des $5p_{3/2}$-Loches beträgt, da die Linien der $5p_{1/2}$-Niveaus in den PE-Messungen etwa 3 mal so breit sind (vgl. Abb 4.1 für La und Abb. 4.17 bzw. Tab. 4.1 für Sm). Dies bedeuted, daß die Rumpfniveaulöcher für den O_3-Röntgenemissionsprozeß dreimal länger zur Verfügung stehen, als die $5p_{1/2}$-Löcher für O_2-XE. Dadurch ist die Zahl der O_2-XE-Prozesse pro Zeiteinheit nochmal um $\frac{1}{3}$ reduziert und der Anteil der O_2-XE reduziert sich auf $\frac{1}{15}$ der gesamten Intensität der $O_{2,3}$-Röntgenemission. Die XE-Übergangsraten betragen höchstens 10^{-4} der Auger-Raten und die Lebensdauer der 5p-Rumpfniveaulöcher wird nahezu ausschließlich durch die Auger-Übergangsraten bestimmt. Da bei den $5p_{1/2}$-Löchern gegenüber den $5p_{3/2}$-Löchern *ausschließlich* die beiden Coster-Kronig- bzw. Super-Coster-Kronig-Prozesse als Zerfallskanäle hinzukommen, müssen durch diese beiden Prozesse $\frac{2}{3}$ aller Zerfälle des $5p_{1/2}$-Loches stattfinden. Dies folgt aus dem Lebensdauerbreite-Verhältnis von 3:1 und daraus, daß *nur diese beiden* Zerfälle - im Vergleich zum $5p_{3/2}$-Loch - zusätzlich möglich sind. Da diese beiden Auger-Übergänge jedoch ein $5p_{3/2}$-Loch im Endzustand erzeugen, tragen sie zu den O_3-Röntgenemissionen bei, d.h. $\frac{2}{3}$ mal die O_2-Intensität bzw. $\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{5} = \frac{2}{15}$ mehr O_3-Intensität. Die Gesamtbilanz der Intensität der Röntgenemissionen ergibt also für O_2-XE eine Intensität von $\frac{1}{15}$ und für O_3-XE eine Intensität von $\frac{4}{5} + \frac{2}{15} = \frac{14}{15}$, d.h. ein Verhältnis von 1 : 14. Da während des Meßprozesses energetisch eine Faltung mit den Linienbreiten des Rumpfloches stattfindet, wird die Spitzenintensität der O_2-Röntgenemission nochmal um etwa $\frac{1}{3}$ gegenüber der Spitzenintensität der O_3-Röntgenemission reduziert, da die Linienbreite 3 mal so groß ist. Im Endeffekt messen wir für die Spitzenintensitäten der O_2- bzw. O_3-Röntgenemission ein Verhältnis von 1 : 42, oder umgekehrt, die Spitzenintensität der O_2-Emissionen beträgt nur etwa 2.4 % der O_3-Emissionen. Dies ist in den Messungen schwer nachzuweisen.

* d.h. 20 % der XE-Intensität durch den O_2-Anteil

** Für diese (Super-)Coster-Kronig- muß ein Loch im $5p_{1/2}$-Niveau vorhanden und das $5p_{3/2}$-Niveau besetzt sein. Bei unseren kleinen Primärelektronenenergien (E_0 < 200 eV) ist jedoch die Erzeugung von Löchern in beiden 5p-Spin-Bahn-Niveaus am selben Atom, was die beiden Zerfalls-Kanäle verhindern würde, recht unwahrscheinlich.

Shulakov et al. [SBZ81] konnten bei elektronenangeregten XE-Messungen sowohl O_3- als auch O_2-Emission messen (im Verhältnis von 1 : 4 - wie wir berechneten, siehe oben). Die dabei verwendeten Elektronen mit einer Energie von 3 keV erzeugen nach *Gryzinski* [Gry65] (vgl. Kap. 2.2.1) im wesentlichen Löcher in tieferen Rumpfniveaus (als den 5p). Dadurch werden Auger-Kanäle möglich, bei deren Zerfall sowohl ein $5p_{1/2}$-Loch als auch ein $5p_{3/2}$-Loch am gleichen Atom erzeugt wird. Dieses 5p-Doppelloch würde dann die beiden sehr intensiven Super-Coster-Kronig- und Coster-Kronig-Zerfälle des $5p_{1/2}$-Loches verhindern und O_2-XE gegenüber der O_3-XE wieder wahrscheinlicher machen. Wir vermuten also, daß bei *Shulakov et al.* nur deswegen O_2-Röntgenemissionen beobachtet wurde, weil Doppellöcher in der 5p-Schale vorhanden waren, und somit die Intensität der O_2O_3V-Auger-Kanäle stark reduziert war.

Gibt es Hinweise die diese Vermutung unterstützen? Wir fanden Unterschiede zwischen unseren und deren O_3-XE-Messungen bei den Maxima der O_3-Röntgenemission. Unsere Maxima liegen für die Volumenemissionen in Lanthan bei E_{Max} = 15.4 eV, in Samarium bei E_{Max} = 17.7 eV und in Lutetium bei E_{Max} = 25.0 eV, während *Shulakov et al.* [SBZ81] sie bei höheren Photonenenergien messen (15.6 eV in La, 18.2 eV in Sm und 25.5 eV in Lu). Bei einer hypothetischen Doppelionisierung des Anfangszustands ($5p^{-2}$) befinden sich die Löcher näher am Kern und die Röntgenstrahlung würde bei größerer Photonenenergie emittiert. Dies wird von den Messungen bestätigt und unterstützt daher die Vermutung, daß eine Doppelionisierung der 5p-Schale bei den Messungen von *Shulakov et al.* [SBZ81] vorlag - und deswegen die O_2-Röntgenemission gemessen werden konnte.

Zum Schluß noch ein Hinweis zu Kapitel 4.3.4.2: die beim Zerfall eines $5p_{1/2}$-Lochs über Coster-Kronig- bzw. Super-Coster-Kronig entstehenden Auger-Elektronen besitzen nur wenige eV an kinetischer Energie (~ Δ_{SB} Spin-Bahn-Aufspaltung). Sie können daher über Auger-IPE nur bei Photonenenergien beitragen, die weit unterhalb der XE-Spektren liegen. Deshalb wurden in Kapitel 4.3.4.2 $5p_{1/2}$-Löcher bei der Erzeugung der Auger-IPE-Untergrundstrahlung vernachlässigt.