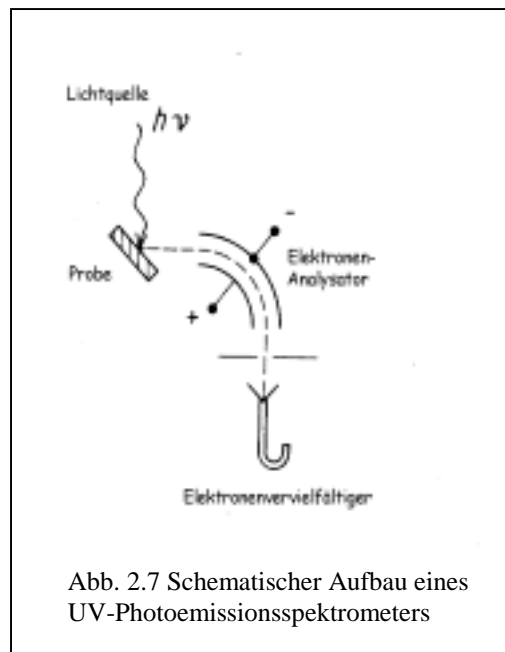


## 2.5. Photoemissionsspektroskopie (UPS)

Die Photoemissionsspektroskopie basiert auf dem von Heinrich Hertz 1887 entdeckten und 1905 von Albert Einstein quantentheoretisch erklärten Photoelektrischen Effekt [dtv87].

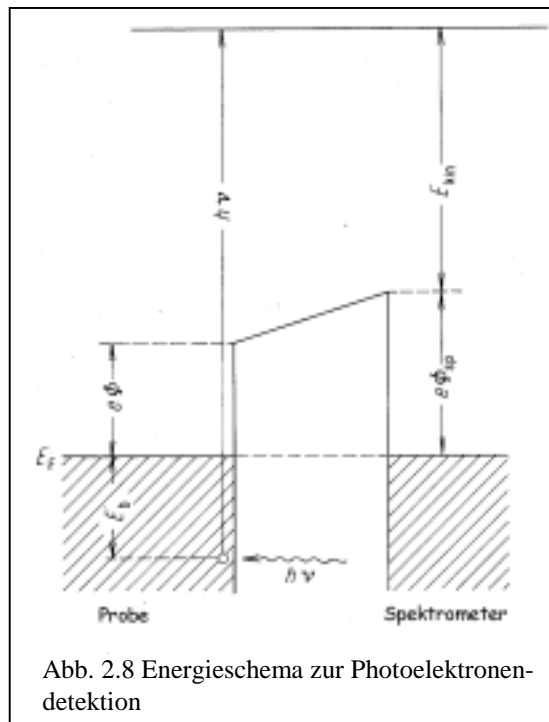
Mit ultraviolettem Licht bestrahltes Metall setzt Elektronen, sogenannte Photoelektronen, frei. Diese Photoemission erfolgt unabhängig von der Lichtintensität erst dann, wenn eine für das Metall charakteristische Schwelle der Lichtfrequenz überschritten wird. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist dabei der Lichtfrequenz proportional. Die Intensität des Lichts beeinflusst die Anzahl der Photoelektronen, nicht aber deren kinetische Energie.



Während Beugungsphänomene mit der Wellennatur des Lichts erklärt werden können, deutet die Beobachtung von Photoelektronen auf eine korpuskulare Natur von Licht hin. Ein Lichtkorpuskel oder Photon enthält danach die Energie  $h\nu$  und bewegt sich im Vakuum mit Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Es besitzt also Masse und Impuls. Das heißt, dem Licht ist ebenso wie den Elektronen sowohl eine Wellen- als auch eine Teilchennatur zuzuschreiben [Ger86]. Albert Einstein erhielt 1921 für die Aufklärung des Photoeffekts den Nobelpreis für Physik.

**Experimentelles**

Das zur Durchführung der UV-Photoelektronenspektroskopie verwendete Licht besitzt eine Primärenergie von 10 bis 100 eV und induziert somit bei den meisten Elementen eine Elektronenemission aus dem Valenzband. Trotz einer Eindringtiefe der Photonen von bis zu 1000 Å [Iba81] ist UPS eine oberflächensensitive Methode, da die Photoelektronen aufgrund starker Wechselwirkungen mit den Elektronen im Festkörper (z.B. Plasmonenanregung) eine geringe Austrittstiefe von nur bis zu 8 Å besitzen [Ert85].



Als Photonenquellen kann Fluoreszenzlicht aus Gasentladungslampen oder die Synchrotronstrahlung aus einem Elektronenspeicherring dienen. In einem solchen Speicherring werden die Elektronen auf 800 MeV beschleunigt, eingespeist und durch ein Magnetfeld auf die Ringebene abgelenkt. Die energiereichen Elektronen strahlen dabei das Synchrotronlicht, polarisiertes Licht hoher Intensität, ab. Eine solche Lichtquelle bietet einen Frequenzbereich von Infrarot- bis zur Röntgenstrahlung.

Die Detektion erfolgt energiedispersiv mit Hilfe eines zylindrischen Spiegelfeld-Analysators (CMA: cylindrical mirror analyzer) und einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV).

### Photoemissionsprozeß

Die emittierten Photoelektronen besitzen eine charakteristische kinetische Energie  $E_{kin}$  nach

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi,$$

wobei  $E_B$  die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper, bezogen auf das Fermi-Niveau, und  $e\Phi$  die zum Elektronentransport in das Vakuum notwendige Austrittsarbeit bezeichnet (siehe Abb.2.8).

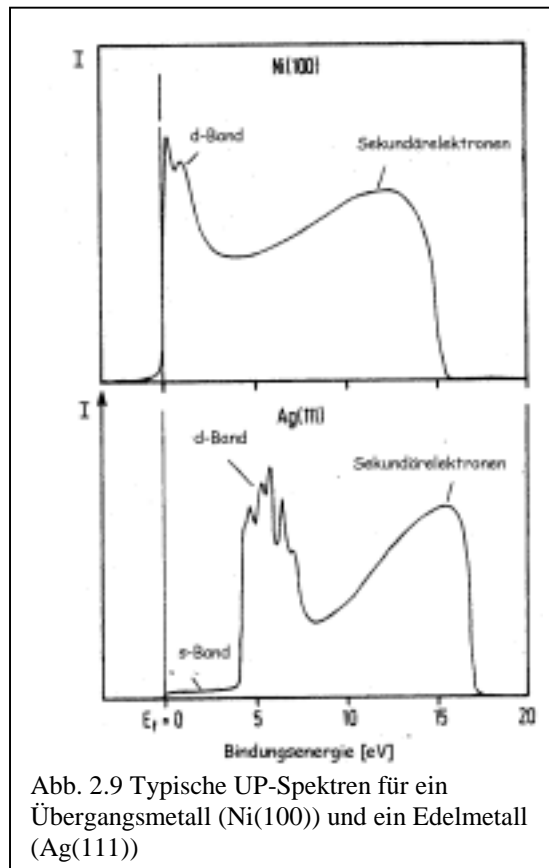


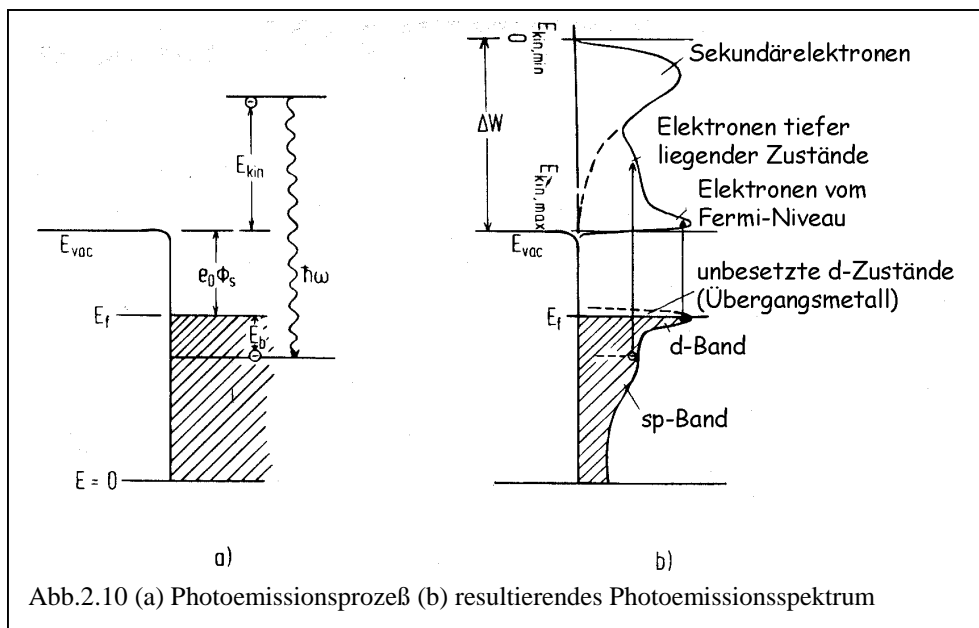
Abb. 2.9 Typische UP-Spektren für ein Übergangsmetall (Ni(100)) und ein Edelmetall (Ag(111))

Für die sich aus den Spektren ergebende Bindungsenergie  $E_B$  wird die Gültigkeit des *Koopmans Theorem* angenommen [Koo34]. Danach ist die Ionisationsenergie  $I_g$  gleich der negativen Orbitalenergie. Das heißt, es wird angenommen, dass die Relaxationen von Lochzuständen seien ohne Einfluß auf das emittierte Elektron sind. Tatsächlich bestimmt nicht nur der elektronische Ausgangszustand (*initial-state*) die Photoelektronenenergie. Auch Relaxationsprozesse des Elektronenendzustandes ( $\Delta\epsilon_B$ : *final-state-effect*) und Bildladungseffekte ( $\Delta\epsilon_{relax}$ : *extra-atomic-relaxation*) nehmen Einfluß auf die kinetische Energie des Photoelektrons:

$$E_B = I_g - \Phi_s + \Delta\epsilon_{relax} + \Delta\epsilon_B$$

### Photoelektronenspektren

Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Elektronenzahl in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie aufgezeichnet. So ergibt sich eine Darstellung der Elektronenenergiedichte im Festkörper-Valenzband (EDC: *Energy Distribution Curve*). Dies ist leicht mit Hilfe von UP-Spektren eines Übergangsmetalls und Edelmetalls zu verdeutlichen (siehe Abb. 2.9). Die Spektren zeigen die zu erwartenden charakteristischen Unterschiede. Im Falle des Übergangsmetalls ist eine d-Bandemission am Fermi-Niveau zu beobachten. Für Edelmetalle hingegen ergibt sich



am Fermi-Niveau nur eine schwache Intensität einer Photoemission aus dem sp-Band. Das d-Band-Signal wird hier deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus detektiert. Adsorbieren Atome oder Moleküle auf der Metalloberfläche, so werden neben deren elementspezifischen Signale auch weniger leicht zu interpretierende Veränderungen der d-Banddichte beobachtet. Dies kann für Moleküle wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) auf eine Beteiligung des d-Bandes an der Bindungsbildung und damit auf eine tatsächliche Veränderung der d-Banddichte zurückzuführen sein. Aber auch eine Adsorption von Teilchen wie z.B. Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Xenon (Xe) beeinflusst die d-Bandstruktur im UP-Spektrum. Dies wird hingegen mit einer Streuung der Photoelektronen an den Adsorbatteilchen gedeutet. Zur besseren Verdeutlichung der adsorbatinduzierten Effekte werden oft sogenannte Differenzspektren gewählt. Hier wird das Spektrum der reinen Oberfläche von dem der bedeckten subtrahiert.

Die Elektronen im Festkörper sind durch ihre Bindungsenergie, aber auch durch ihren Impuls ausgezeichnet. Da der parallele Anteil des Elektronenwellenvektors  $k_{\parallel}$  bei einem Durchtritt durch die Oberfläche erhalten bleibt, kann mit Hilfe der Photoelektronenemission die Bandstruktur experimentell ermittelt werden. Dazu sind winkelabhängige Messungen  $E(\theta)$  notwendig.

$$k_{\parallel} = 0,512 \left( E_{kin} \right)^{1/2} \sin \theta$$

Desweiteren können mit Hilfe der Photoelektronenspektren Austrittsenergieänderungen  $\Delta\Phi$  gemessen werden. So emittieren Elektronen am Fermi-Niveau mit maximaler kinetischer Energie

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \Phi_{Analysator}$$

Die am stärksten gebundenen Elektronen emittieren mit kinetischer Energie nach

$$E_{kin}^{min} = \Phi_{Substrat} - \Phi_{Analysator}$$

Damit ergibt sich

$$\Delta E = E_{kin}^{max} - E_{kin}^{min} = h\nu - \Phi_{Substrat}$$

Somit kann aus der Breite des Spektrums die Austrittsenergieänderung bestimmt werden.

### **Die Strahlungsquelle**

Zur Messung der in dieser Arbeit enthaltenen UP-Spektren wurde der Elektronenspeicherring I der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY I) mit dem Toroid-Gitter-Monochromator TGM 2 genutzt. Der TGM 2 besitzt drei austauschbare Gitter, die zusammen einen Energiebereich von 6 bis 200eV umfassen. Die am Messrohr bereitgestellte UHV-Kammer besteht aus drei voneinander abtrennbarer Kammern. Zwei der Teilkammern dienen der Probenpräparation (mit Sputterkanone bzw- der Probencharakterisierung (mit LEED und AES). In der dritten Kammer ist der ARUPS-Analysator enthalten (ARUPS: *angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy*). Es handelt sich dabei um ein kommerzielles Gerät vom Typ ADES 400 der Firma *Vacuum Generators*.

### ***Wasserstoffadsorption in UP-Spektren***

Bei einer dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf einer Übergangsmetalloberfläche wird eine schwache H-1s-Resonanz zwischen 5eV und 10eV unter  $E_F$  (Fermi-Energie) beobachtet. Eine H-1s-Resonanz ist, im Gegensatz zu den Resonanzen von Molekülen wie CO oder NO, aufgrund seiner geringen Elektronendichte und ihrer Entartung in Substrat-Elektronenzustände sehr schwach und kann oft nur mittels Differenzspektren sichtbar gemacht werden [Kev92].

Wasserstoff besetzt aufgrund seiner kleinen Größe im allgemeinen hochkoordinierte Adsorptionsplätze mit geringem Adsorbat-Substrat-Bindungsabstand. Der adsorbierte Wasserstoff nimmt somit einen starken Einfluß auf die Elektronenstruktur des Metalls. In den Photoemissionsspektren resultieren Änderungen sowohl im d-Band als auch im sp-Band des Metalls [Him79]. Daneben können extrinsische Oberflächenzustände initiiert oder die Elektronendichte intrinsischer Oberflächenzustände reduziert oder auch energetisch verschoben werden.

Oftmals können die H-induzierten Zustände nur bei Temperaturen unterhalb von 100K detektiert werden. Das gilt auch dann, wenn sich bereits bei Raumtemperatur in den TD-Spektren oder  $\Delta\Phi$ -Messungen stabile H-Adsorptionszustände nachweisen lassen [Feib80].

Daneben kann der H-1s-Zustand auch für Bedeckungen kleiner einer Monolage nicht beobachtbar werden. So ist für das H/Ni(111) und H/Pd(111)-System bei Verminderung der H-Bedeckung eine Verschiebung des H-Zustandes zu niedrigeren Energien, d.h. in Richtung des Fermi-Niveaus, verbunden. Diese Beobachtung entspricht ganz der energetischen Änderung des elektronischen Zustandes einer  $\beta$ -Pd-H-Phase mit der H-Konzentration [Zba76]. Ab einer Bedeckung von 0,5 ML (Nickel) bzw. 0,3 ML (Palladium) „verschwindet“ der Zustand in der Elektronendichte des Substratvolumens [Gre86].