

Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Zweck:

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen (Reinheitskontrolle, Schichtwachstum, Tiefenprofile,...)

Prinzip:

Werden Oberflächenatome mit Elektronen beschossen, können Elektronen aus tiefliegenden Elektronenniveaus herausgeschlagen werden. Die beim Abregungsprozess freiwerdenden Energien können dann entweder in Form von Röntgenquanten oder strahlungslos in Form von Augerelektronen abgegeben werden. Da diskrete Energieniveaus beteiligt sind, haben Augerelektronen eine ganz bestimmte, für das Atom charakteristische Energie.

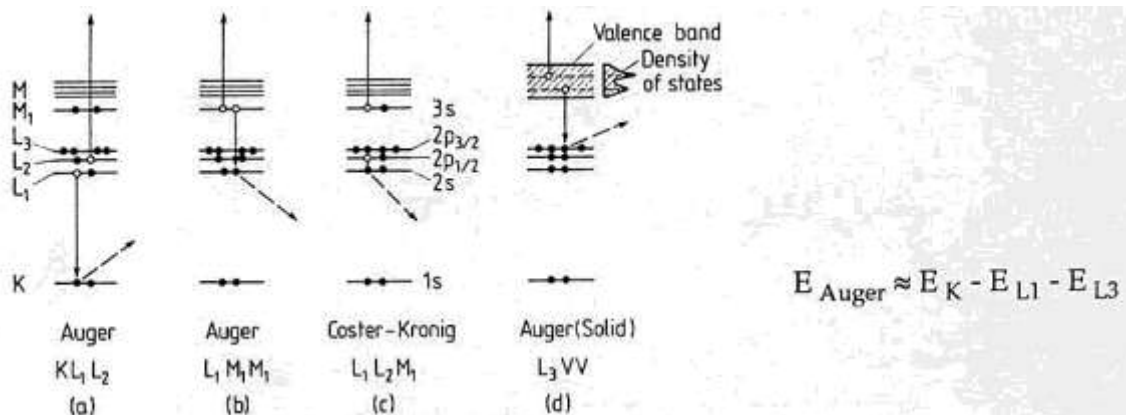


Fig. III.1. Explanation of the Auger process on the basis of atomic-level schemes. A primary electron produces an initial hole in a core level and the escaping electron is indicated by a broken arrow; another electron is deexcited from a higher shell, core levels in (a, b, c) and the valence band of a solid in (d). The deexcitation energy is then transferred to a third electron, which leaves the system as an Auger electron

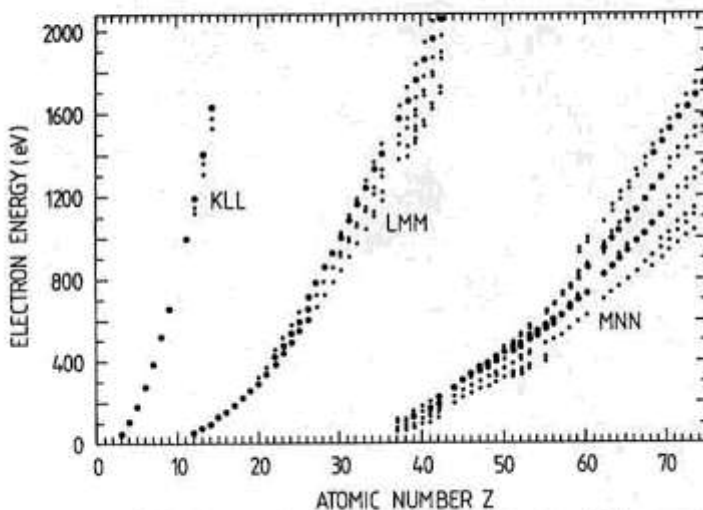
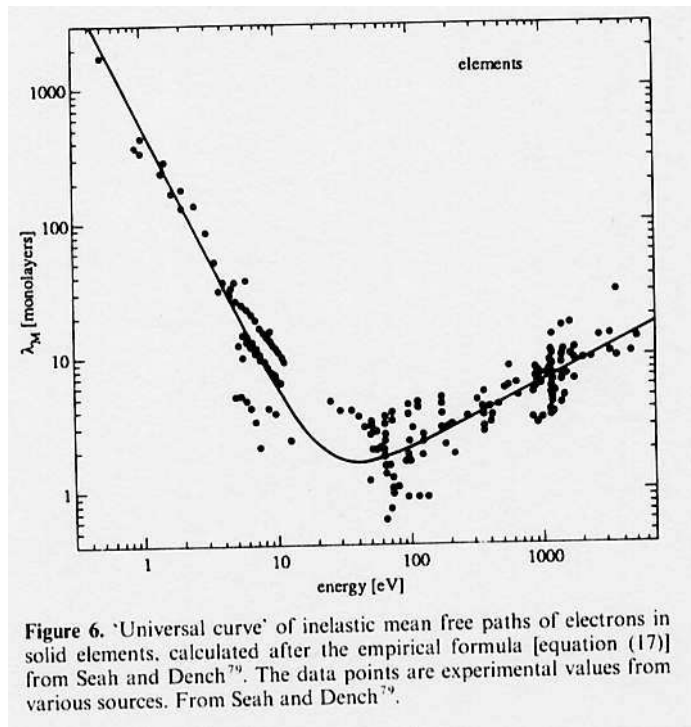


Fig. III.2. Principal Auger electron energies as a function of the atomic number Z. The strongest transitions of each element are indicated by bold points [III.2]

Warum ist Augerelektronenspektroskopie (oder allg. Elektronenspektroskopie) oberflächenempfindlich?

Die kinetische Energie der Augerelektronen liegt im Bereich von 10 eV bis 2 keV. Die mittlere freie Weglänge (Ausdringtiefe) solcher Elektronen ist im Bereich von wenigen Atomlagen.



Meßtechnik:

A) Anregung mittels Elektronenquelle, e-gun):

- | | |
|----------------------------|---|
| a) Thermionischer Emitter: | W-Kathode, ~2800 K
Ir+Th
LaB ₆ (~ 1800 K, weniger Ausgasen) |
| b) Feldemissionsquellen: | Feine W-Spitze mit Radius ~50 nm: hohe lokale Feldstärke → Tunnelstrom, T ~ 300 K, wenig Ausgasen |
| c) Schottky Emitter: | Kombination von a) und b). ZrO überzogene W-Spitze bei 1800 K und Feld |

B) Detektor

a) Zylinderanalysator (CMA)

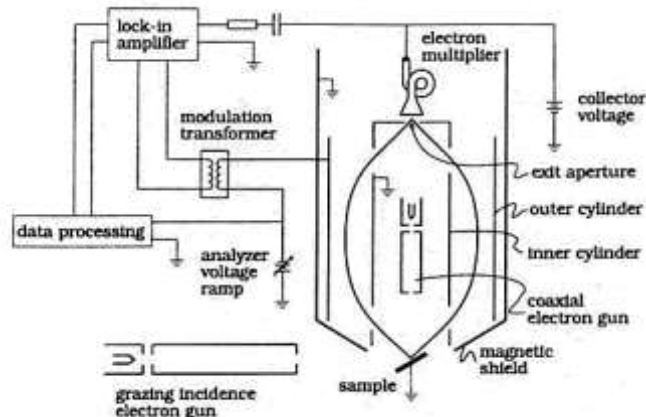


Figure 11. Experimental arrangement of a cylindrical mirror analyser (CMA) system. The analyser consists of two coaxial cylinders and a magnetic shield. The electrons are collected by an electron multiplier. The outer cylinder voltage is modulated with a small amplitude and the signal is phase-sensitively amplified. This leads to a detection of the first derivative of the Auger electron signal.

Nur Elektronen mit bestimmter Energie finden den Weg durch die beiden Schlitze des koaxialen Zylindersystems mit Radius r_i und r_o bei bestimmter Gegenspannung U_{out} (Eintrittswinkel: $42^\circ 18'$)

$$E_a / U_{out} = 1.31 / \ln(r_o / r_i)$$

CMA ist doppeltfokussierend (φ und α). Fokusslänge: $6.1 r_i$, Fokusgröße $\sim (\Delta\alpha)^3$.

D.h. Transmission und Energieauflösung gegenläufig.

Transmission hängt auch von E ab:

$$I_{CMA} \approx E N(E)$$

Wegen der hohen Sekundärelektronenemission wird häufig eine Modulationstechnik zur Signalerfassung angewendet (Lock-in Technik)

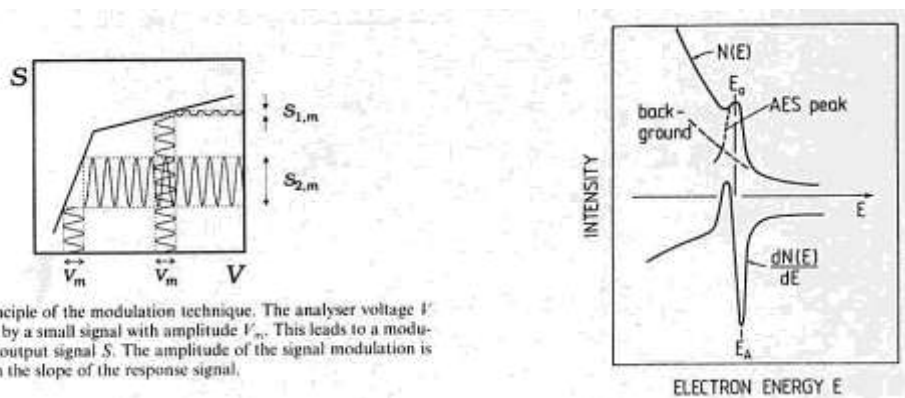


Figure 8. Principle of the modulation technique. The analyser voltage V is modulated by a small signal with amplitude V_m . This leads to a modulation of the output signal S . The amplitude of the signal modulation is dependent on the slope of the response signal.

b) Gegenfeldanalysator (RFA)

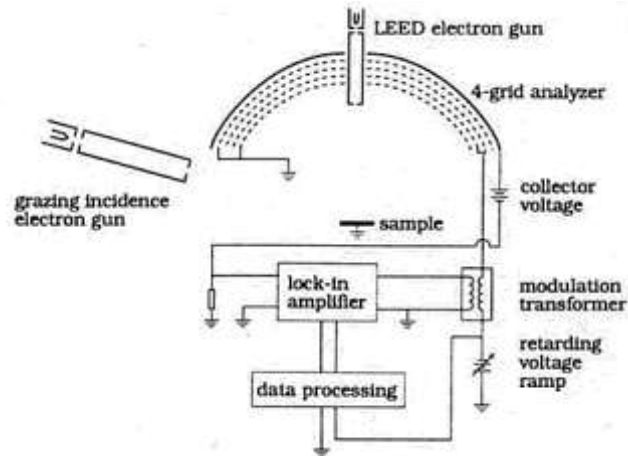


Figure 9. Principal components of a retarding field analyser (RFA) system. The sample is excited either by a normal or a glancing incidence electron gun. The electrons are collected by a spherical analyser with a retarding grid system and a collector. The retarding grid voltage is modulated and the collector signal is phase-sensitively detected. This allows the detection of the derivative of the signal.

Prinzip:

In einer hemisphärischen Gitteranordnung mit Gegenfeld werden nur Elektronen mit größerer kinetischer Energie als der Gegenspannung entsprechend auf den konzentrischen Detektor gelangen (Hochpassfilter).

$$I_{\text{RFA}} \approx \int N(E) dE$$

Einmaliges Differenzieren des Signals gibt $N(E)$, zweimaliges Differenzieren gibt $dN(E)/dE$ ($\sim \sin 2\omega t$).

Vergleich der Filterfunktion von RFA und CMA:

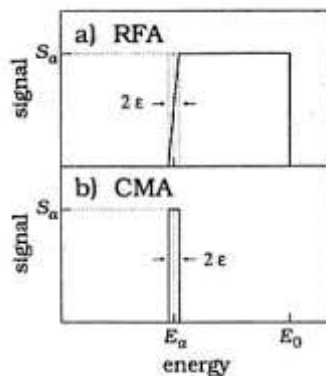
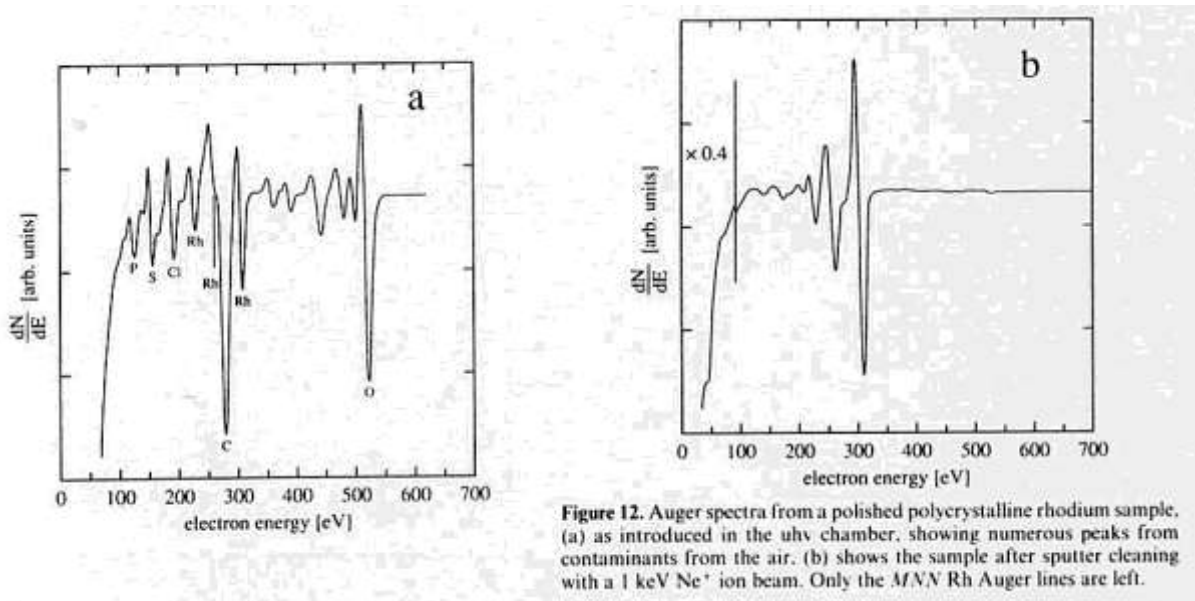


Figure 10. Transmission characteristics of the retarding field (a) and cylindrical mirror analyser (b). The RFA works as a high-pass filter, the CMA as a band-pass filter. The analyser resolution is denoted by ϵ .

Elektronenkanone entweder als *integral gun* oder *grazing incidence gun*. Bei 10 bis 15° Einfallswinkel ist Signal am größten. Anregung der Elektronen mehr im oberflächennahen Bereich. Bei zu flachem Winkel Abschattung der Elektronen durch Oberflächenrauigkeit.

Weiterer Analysator: Kugelanalysator (concentric hemispherical analyser, CHA) Hohe Transmission und gute Auflösung, häufig in XPS+AES Anlagen.

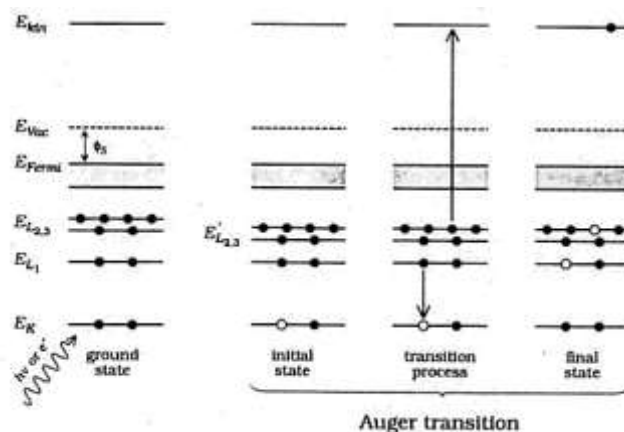
Typische Augerspektren:



Physikalischer Background, Vertiefende Betrachtungen

Augerelektronenprozeß ist ein strahlungsloser Prozeß. Wird oft falsch als *innerer Photoeffekt* bezeichnet. D.h. zuerst Erzeugung eines Röntgenquants und dann erst Photoelektronenprozeß. Für Röntgenstrahlen gelten die Dipolauswahlregeln, d.h. nur Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ führt zur Abstrahlung (Photon nimmt Drehimpuls $S=1$ mit). Übergänge $L_1 \rightarrow K$ wären verboten; stimmt aber nicht!

Augerprozeß:



Beachte: Verschiebung der Elektronenniveaus durch Ionisierung. Endzustand ist doppelionisiertes Atom. Der Endzustand bestimmt die Energie des Augerelektrons. Wenn K und L-Schalen involviert sind, gibt es 6 mögliche Endzustände. Es wird meist die Nomenklatur aus der Röntgenspektroskopie angewendet: K,L,M Schalen. Gilt genaugenommen nur für Atome mit hohem Z, dann j-j Kopplung der Quantenzahlen, d.h. $j = l+s$, $J = \sum j$, $\rightarrow KL_1L_1, KL_1L_2, \dots, KL_3L_3$

Für Atome mit kleinem Z ($Z < 20$) muß die L-S Kopplung oder Russel-Saunders Kopplung angewendet werden: $L = \sum l$, $S = \sum s$, $J = L \pm S$, Es gibt wieder prinzipiell 6 (tatsächlich 5) mögliche Endzustände für die drei möglichen Elektronenkonfigurationen:

$$2s^0 2p^6 \rightarrow {}^1S$$

$$2s^1 2p^5 \rightarrow {}^1P, {}^3P$$

$$2s^2 2p^4 \rightarrow {}^1S, {}^1D, ({}^3P) \text{ (letzteres aus Paritätsgründen verboten)}$$

Dazwischen liegt Übergangsbereich mit bis zu 9 verschiedenen Endzuständen (9 Linien)

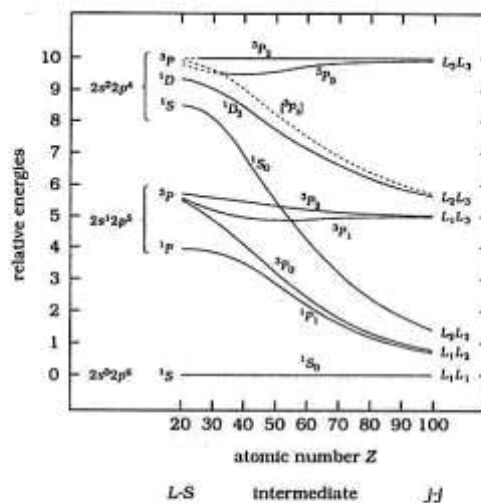
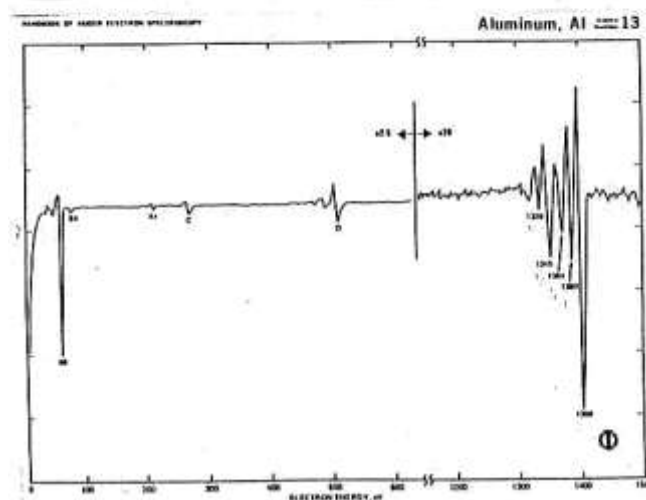


Figure 3. Relative energies of the final states as a function of the atomic number Z for the different coupling schemes. Redrawn from Sevier²¹.



Die genaue kinetische Energie des AE verändert sich durch die Ionisation des Atoms. Eine gute Näherung für Atome mit $KZ = Z$ ist:

$$E_{KL1L2}^Z = E_K^Z - E_{L1}^Z - E_{L2}^Z - \Delta E(L1L2)$$

$$\Delta E(L1L2) = \frac{1}{2} [E^{(Z+1)}(L2) - E^Z(L2) + E^{(Z+1)}(L1) - E^Z(L1)]$$

Beispiel:

Fe (Z=26):	$E_K = 7114 \text{ eV}$	Z = 27 (Co):	$E_{L1} = 926 \text{ eV}$
	$E_{L1} = 846 \text{ eV}$		$E_{L2} = 794 \text{ eV}$
	$E_{L2} = 723 \text{ eV}$		

a) Einfache Formel: $E_{KL1L2} = 5545 \text{ eV}$

b) Korrektur: $\Delta E(L1L2) = 75.5 \text{ eV} \rightarrow E_{KL1L2} = 5470 \text{ eV}$

c) Experimenteller Wert: $E_{KL1L2} = 5480 \text{ eV}$

Bei der Messung der Elektronenenergie muß noch die Austrittsarbeit des Spektrometers berücksichtigt werden: Nach dem Auslösen des Elektrons gewinnt oder verliert es kinetische Energie gemäß $\Phi_S - \Phi_A$.

Daher:

$$E_{kin} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \Phi_A$$

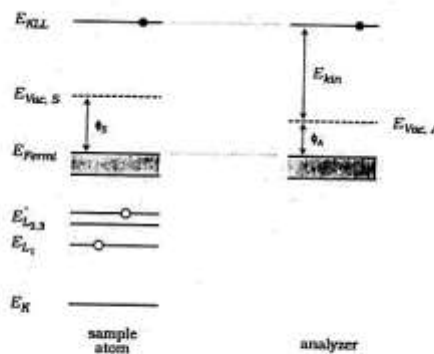


Figure 4. Energy levels for an Auger experiment with a conducting sample. The sample atom has undergone a $KL_1L_{2,3}$ transition. To the measured energy contributes not only the work function of the sample, but that of the spectrometer.

Breite des Augerpeaks hängt von Spektrometerauflösung und von der natürlichen Linienbreite (Lebensdauer der angeregten Zustände, $\Delta E \approx h/\tau$) ab.

Besonders für Coster-Kronig Übergänge ist die Lebensdauer sehr kurz. Beim C-K Prozess wird das Elektronenloch mit einem Elektron aus der gleichen Schale aufgefüllt.

AE-Peakintensität (für isoliertes Einzelatom)

$$I_{AES} = I_o \sigma_K(E_o) P_{KLL} T(E_A) D(E_A)$$

I_o : Intensität des anregenden Elektronenstrahls

σ_K : Ionisierungsquerschnitt für z.B. K-Schale

P_{KLL} : Wahrscheinlichkeit für den Augerabregungsprozeß

$T(E_A)$: Transmission des Analysators für Elektronen mit E_A

$D(E_A)$: Empfindlichkeit des Detektors für Elektronen mit E_A (SEV)

Für Atome im Festkörper gibt es weitere Einflüsse:

a) Elastische und unelastische Streuung des einfallenden Elektronenstrahls. Backscattering erhöht die Intensität des Primärstrahls.

(Backscatteringfaktor: $1 + r_M(E_o, E_K, \beta)$, β : Einfallswinkel, M: Matrixatom)

Nimmt mit zunehmendem Z zu, d.h. z.B. S auf Au wird stärker gemessen als S auf Al. Elastische Streuung verursacht auch Beugungseffekte (Kikuchi Muster). Daher bestimmte (nichtisotrope) Winkelverteilung der AE Intensität möglich.

b) Wechselwirkung der Augerelektronen mit dem Festkörper: Mittlere freie Weglänge $\lambda(E_A)$.

$$I(z) \approx \exp(-z/(\lambda \cos\alpha))$$

$$I \approx \int n_A(z) \exp(-z/(\lambda \cos\alpha)) dz$$

Augerelektronenausbeute P_{SXY}

Zwei Pfade möglich: AE und X-Photonen

Fluoreszenz ist ein Strahlungsdipolübergang:

$$P_{hv} \sim \langle \psi_f^* \mathbf{r} \psi_i \rangle^2$$

ψ_i, ψ_f : Wellenfunktionen der Elektronen im Anfangs- und Endzustand

$$P_{hv} \sim Z^4$$

Augerprozeß:

wird von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen bestimmt, (Coulomb-WW)

$$P \sim \left\langle \psi_{1s}^* e^{ikr} \cdot \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{2s} \psi_{2p} \right\rangle$$

P_{SXY} weitgehend unabhängig von Z

$$P_{hv} = \alpha Z^4, P_{SXY} = \beta$$

Relative AE und XP Ausbeuten:

$$Y_{SXY} = P_{SXY} / (P_{SXY} + P_{hv}); \quad Y_{hv} = P_{hv} / (P_{SXY} + P_{hv})$$

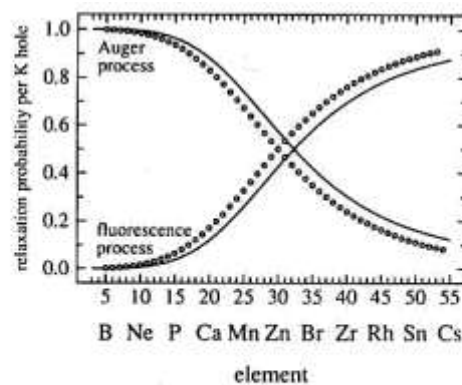


Figure 5. Normalized Auger and fluorescence yields for the relaxation processes after the generation of a K hole. The line represents the fit to experimental data⁶⁶, the dots are the result of a non-relativistic Hartree-Fock calculation⁶⁷.

Mittlere freie Weglänge λ

Geringe mittlere freie Weglänge (5 - 50 Å) für Elektronen im Energiebereich 10 -2000 eV (siehe master curve), ist Grund für die Oberflächenempfindlichkeit.

Empirische Näherungsformel von Seah and Dench (für Elemente):

$$\lambda_M(E) = 538 a/E^2 + 0.41 a^{3/2} E^{1/2} \quad (\text{nm})$$

$$a = (M/1000\rho N_A)^{1/3}$$

M: Molekulargewicht

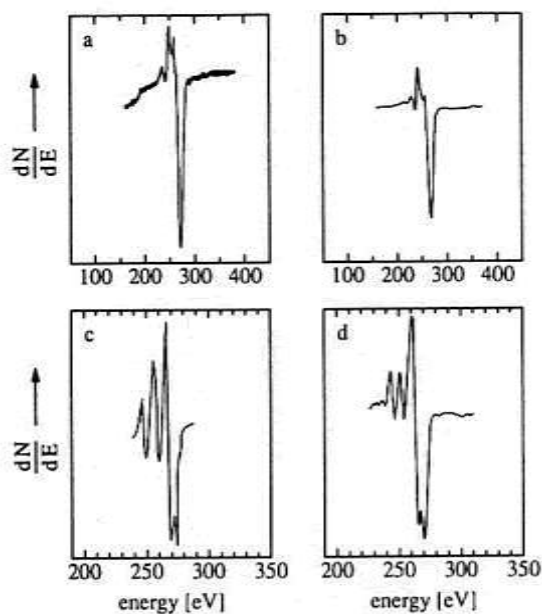
ρ : Dichte

N_A : Loschmidt Zahl (Avogadros Konstante)

Andere ähnliche Formeln existieren für organische und anorganische Verbindungen. Weiters existieren auch Formeln die Materialkonstanten wie Anzahl der Valenzelektronen und Bandabstand beinhalten. Trotzdem gibt es immer wieder große Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. Oft sind aber auch die Experimente schuld. Defekte und Verunreinigungen in der oberflächennahen Schicht beeinflussen λ .

Chemische Informationen:

Typischerweise wird AES zur Identifizierung der elementaren chemischen Zusammensetzung benutzt. Etwa 1% einer Monolage kann nachgewiesen werden. I.a. keine Information über spezielle Chemie der OF. Manchmal aber möglich, wie z.B. C-Signal für verschiedene Kohlenstoffverbindungen zeigt.



Auch Tiefenprofile können gemessen werden (durch gleichzeitiges Abtragen der OF mittels Argonsputtern).

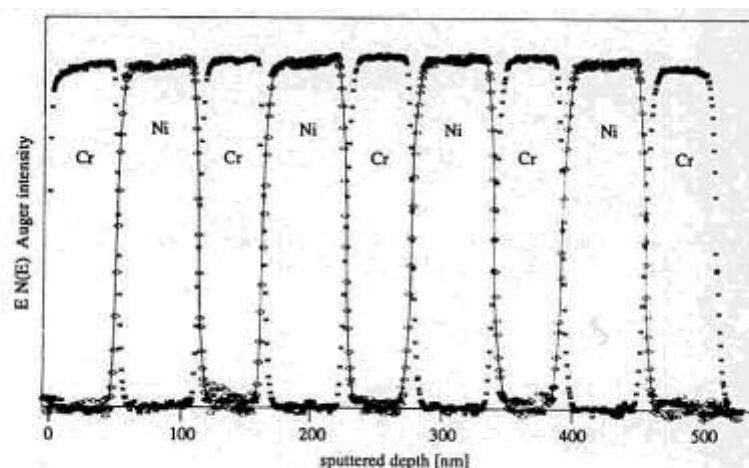


Figure 13. Sputter depth profile of a multilayer Ni-Cr sample. The $EN(E)$ peak intensities are normalized. Depth profiling is provided by a 1 keV Ar^+ ion beam. From Finc and Navinšek¹¹².

Scanning Auger Microscopy (SAM)

Verwendung von stark fokussierten E-Strahlen (10 keV, 10nA, 100 nm Durchmesser): Laterale chemische Zusammensetzung. Komplementär zur energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX), stärker OF-empfindlich.

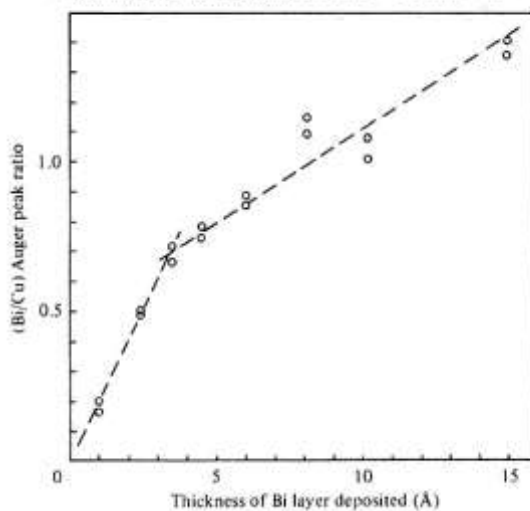
Quantitative AE Analyse

Nur im Prinzip mit obiger Formel möglich. In der Praxis Vergleich mit Standardspektren.

Weitere Möglichkeit ist die Verwendung von tabellierten Empfindlichkeitsfaktoren (z.B. im Augeratlas für CMA)

Schließlich ist Kalibrierung der AES mit anderen absoluten Methoden möglich. z.B. Schwingquarzmikrowaage, LEED, TDS, Layer by layer Calibration

Fig. 3.37. Auger peak height ratio of 102 eV Bi peak to Cu 62 eV peak for Bi grown on an evaporated Cu substrate. Note the break or 'knee' corresponding to monolayer coverage (from Powell & Woodruff, 1976).



Röntgen Photoelektronen Spektroskopie

(XPS, ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis))

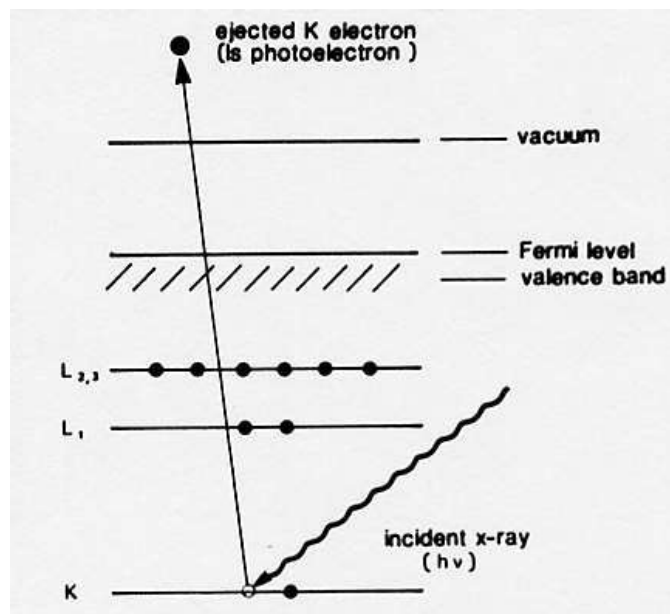
Zweck:

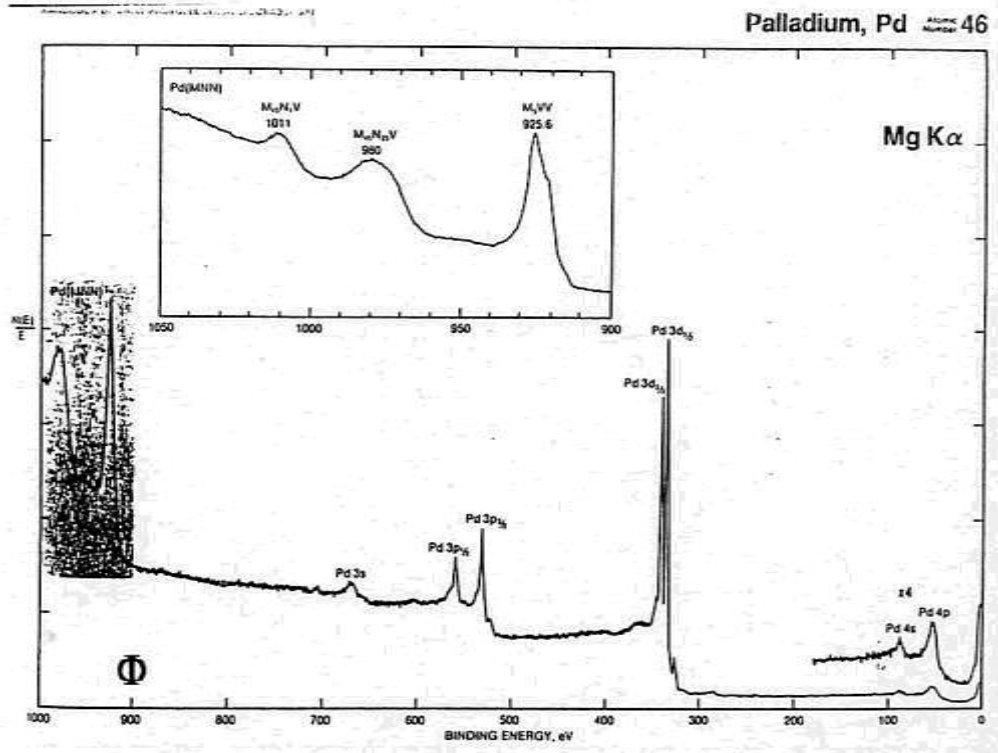
Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen und des oberflächennahen Bereichs (<50 Å). Methode ist nicht nur elementspezifisch, auch Bindungszustände nachweisbar (chemische Information).

Prinzip:

Wechselwirkung eines Röntgenquants mit Oberflächenatom (Absorption) führt zur Emission eines Photoelektrons. Messung der kinetischen Energie des Photoelektrons ermöglicht die Bestimmung der Bindungsenergie und damit die Identifizierung des emittierenden Atoms.

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





Im XPS Spektrum (z.B. für Palladium) sieht man:

Core-level Photoelektronenpeaks: 3s, 3p_{1/2}, 3p_{3/2}, 3d_{3/2}, 3d_{5/2}, 4s, 4p

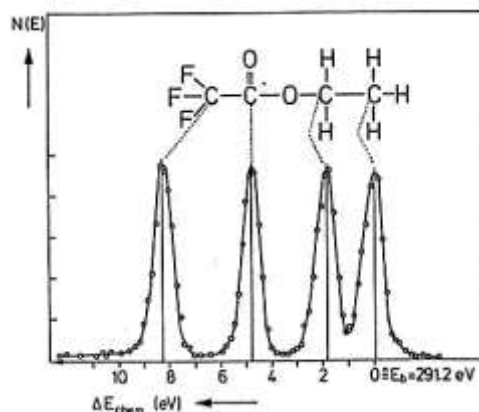
Valenzbandstruktur: 4d, E_B < 30 eV

Augerpeaks: MNN

Unterscheidung zwischen AES und XPS Peaks: XPS Peaks verschieben sich mit der anregenden hv, AE-peaks sind von hv unabhängig.

PE-Energien hängen nur von *einem* Energieniveau ab, im Gegensatz zur AES. Elektronenniveaus (auch von core-levels) hängen von der chemischen Umgebung ab (chemical shift). Lage der PE-Energie sagt daher etwas über die Chemie aus:

Beispiel: Emission aus Kohlenstoffatomen im Ethylfluoroacetat



Meßtechnik:

a) Röntgenquelle

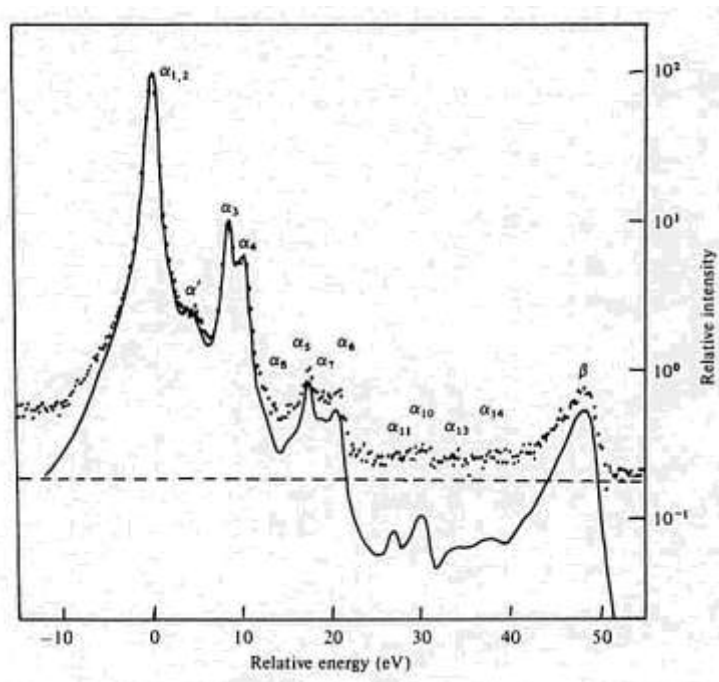
Anforderung:

Ausreichende X-ray Energie, um auch tiefliegende Elektronenniveaus anzuregen
Ausreichend geringe Halbwertsbreite für gute Auflösung

Hauptsächlich werden Mg und Al Anoden verwendet. Beschuß der Anoden mit etwa 10 keV Elektronen. Röntgenröhre muß gekühlt werden, zur Vermeidung von Ausgaseffekten. Röhre meist mit Al oder Be Fenster verschlossen, zur Vermeidung des Austritts von Sekundärelektronen und Ausgasen auf die Probe.

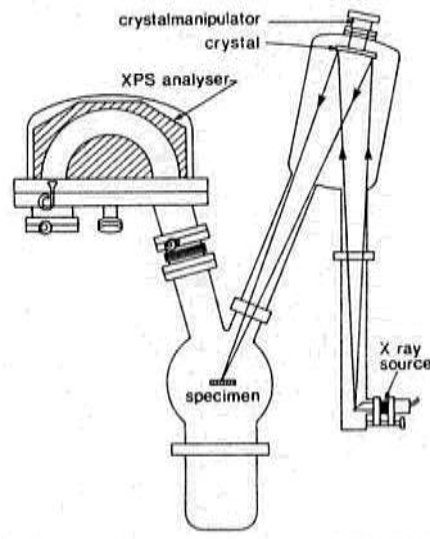
Mg-K _α :	E = 1253.6 eV,	ΔE = 0.7 eV
Al-K _α :	E = 1486.6 eV,	ΔE = 0.85 eV
Cr-K _α :	E = 5417.0 eV,	ΔE = 2.1 eV

Typisches Spektrum von Mg-K_α:



Mittels Quarz-Kristall-Monochromator kann Linienbreite verringert werden (auf etwa 0.2 eV). Außerdem werden Satelliten und Untergrundstrahlung unterdrückt. Geht aber auf Kosten der Intensität.

Anordnung eines Monochromators:



Monochromatisierung auf Grund der Bragg Reflexion. $n\lambda = 2d\sin\theta$

d.h. man hat nur für bestimmte Wellenlänge und Gitterkonstante des Kristalls Reflexion unter bestimmten Winkel. Um ausreichende Intensität zu bekommen, werden Anode, Beugungskristall und Probe auf dem Rowlandkreis angeordnet. Der Kristall ist konkav gebogen mit $r = 2 \times$ Rowlandkreisradius.

Heutzutage auch schon oft Verwendung von Synchrotronstrahlung für XPS. z.B. BESSY (Berlin), DESY (Hamburg), Triest (ELETTRA). Synchrotrone emittieren elektromagnetische Strahlung aufgrund der Ablenkung der Elektronen (Beschleunigung). Liegt im Bereich vom Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung. ($\lambda = 10000 \text{ \AA} - 0.1 \text{ \AA}$).

Intensität ist größer als bei X-Röhren. Durch Verwendung von Monochromatoren hat man durchstimmbare Röntgenstrahlung. Synchrotronstrahlung ist 100% linear polarisiert, in Ebene des Rings. Vertikal sehr gut kollimiert. Nachteil ist, daß die Meßapparatur zum Synchrotron transportiert werden muß.

b) Energieanalysator

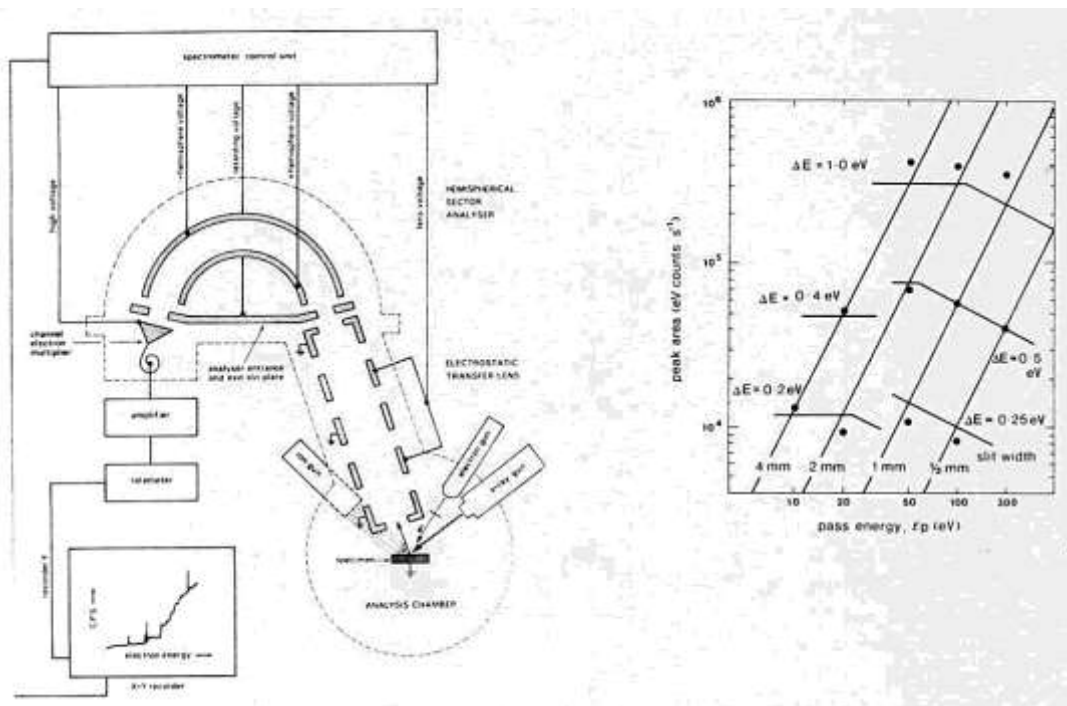
Meist wird für XPS der Kugelanalysator (hemispherical analyser, HSA) verwendet. Anforderung ist eine Auflösung die geringer ist als die natürliche Linienbreite und die Halbwertsbreite des X-Strahlung (~ 0.1 eV).

Der Kugelanalysator ist doppeltfokussierend, daher gute Transmission. Abbildung der Probe auf Eintrittsspalt durch elektrostatische Linsen. Dadurch großer Arbeitsabstand Probe-Analysator möglich (2-3 cm). Zur Erhöhung der Auflösung werden die Photoelektronen vor dem Analysator auf konstante Energie durch den Analysator (10-200 eV) abgebremst. Da die Auflösung von der Transmissionsenergie und geometrischen Faktoren abhängt, bleibt die Auflösung unabhängig von der kinetischen Energie konstant:

$$\text{Auflösung: } E/\Delta E = \gamma E_0/\Delta E = 2R_0/s$$

E : Photoelektronenenergie, E_0 : Transmissionsenergie, R_0 : Analysatorradius, s : Eintrittsblende, γ : Retardierungsfaktor

$$\text{z.B.: } R_0 = 100\text{mm}, s = 1\text{mm}, E_0 = 20\text{ eV}, \quad \Rightarrow \Delta E = 0.1\text{ eV}$$



Physikalischer Background, Vertiefende Betrachtungen

In Wahrheit ist die gemessene PE-Energie und die Intensität nicht exakt ein Abbild der Bindungsenergie und der Besetzungsdichte des core-levels:

A) Photoelektronenenergie

a) Auch im einfachsten Fall wird die gemessene kinetische Energie nicht durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi$$

beschrieben. Dies würde nur gelten, wenn alle Elektronenorbitale nach der Photoelektronenemission unverändert blieben (Koopman's Theorem). In Wirklichkeit kommt es zur Relaxation der Orbitale (Screening). Die dabei gewonnene Energie E_r wird dem Elektron (im Extremfall von langsamen Prozessen vollständig, ansonsten teilweise) mitgegeben und erhöht die PE-Energie.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} + E_r - \Phi$$

Andererseits ist der Prozeß aber nicht so langsam, daß das Atom während der Emission immer im Gleichgewicht ist. Vielmehr kann das Atom teilweise angeregt werden, was zu Satelliten mit geringerer kinetischer Energie führt (shake-up Prozeß). Dabei können sogar Elektronen emittiert werden (ähnlich AES) (shake-off Prozeß) was zu einer noch stärkeren Abnahme der kin. Energie führt. Die Energien sind aber im Bereich von eV. Die tatsächliche Energie des PE hängt also vom Endzustand des Atoms ab (final-state effect). Da die Energie im emittierenden Atom bestimmt wird, ist dies ein intrinsischer Effekt.

b) Die BE hängt von der chemischen Umgebung ab (chemical shift). Dies ist ein initial state effect. Aber auch final state effects von Wichtigkeit, durch Änderung des core-hole screening, orbital relaxation, electron emission. Chemical shifts im Bereich bis zu 10 eV.

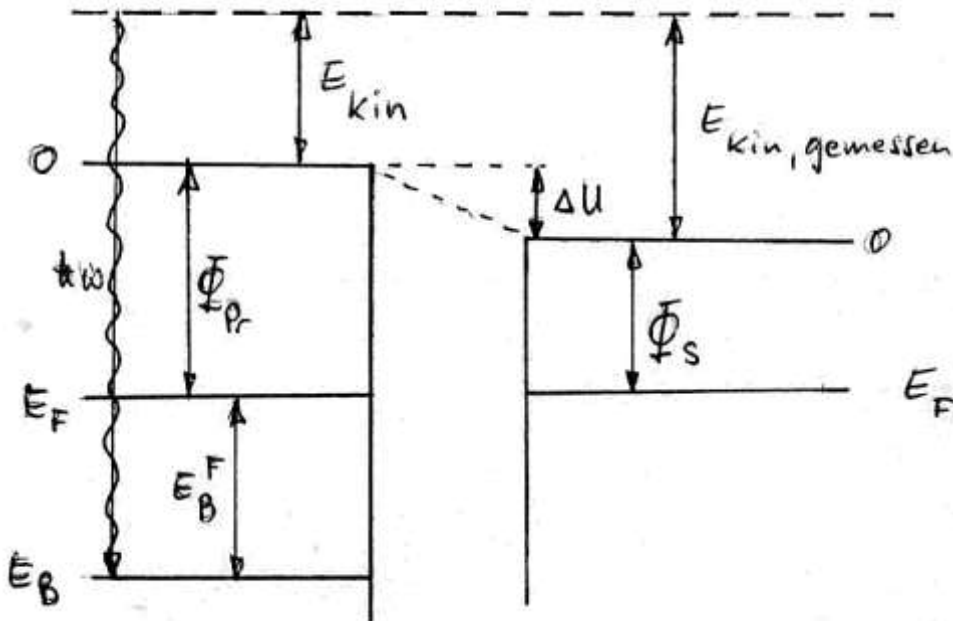
c) Die emittierten Elektronen können auf dem Weg zur Oberfläche mit anderen Atomen wechselwirken und Energie verlieren. Dies führt zur Unsymmetrie im Peak und zum erhöhten Untergrund auf der niederenergetischen Seite des Peaks. (inelastic loss tail, extrinsischer Effekt).

d) Die Photoelektronen können auch kollektive Anregungen des Elektronengases verursachen (Plasmonen, diskreter Energieverlust), im Bereich von einigen eV. Sowohl Anregung von bulk-wie auch Oberflächenplasmonen. (extrinsischer Effekt).

$$\omega_S = \omega_B / \sqrt{2}$$

Zur experimentellen Bestimmung der PE_Energie:

Die Austrittsarbeit in obiger Gleichung ist nicht die Austrittsarbeit der Probe, sondern die des Spektrometers!



B) Photoelektronenintensität

Die Höhe des PE-Peaks oder besser die Fläche unter dem Peak ist ein Maß für die Anzahl der emittierenden Atome. Ist besonders wichtig für die Bestimmung der Konzentration von Verunreinigungen auf Oberflächen. Der genaue Zusammenhang zwischen PE-Intensität und Konzentration ist sehr kompliziert:

$$I = (X K \sigma N \rho \lambda(E) \cos\Phi) / (M \cos\Psi)$$

I: PE-Intensität

X: Röntgenfluß

σ : Photoelektronen Wirkungsquerschnitt

N: Loschmidt Zahl

ρ : Dichte des Materials

M: Atomgewicht

$\lambda(E)$: Mittlere freie Weglänge der PE mit Energie E

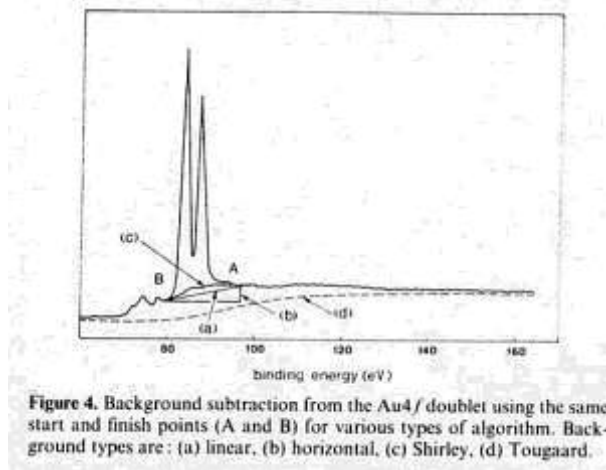
Φ : Winkel zwischen Detektor und OF-Normale

Ψ : Winkel zwischen X-Röhre und OF-Normale

K: Geometriefaktor

Da einige der Größen nicht genau bekannt sind (σ , $\lambda(E)$) kann der direkte Zusammenhang zwischen PE Intensität und Anzahl der emittierenden Atome nur schwer hergestellt werden. Meist arbeitet man mit Kalibrierungen über Standards.

Ein Problem bei der Quantifizierung ist die richtige Berücksichtigung des Untergrundes im PE-Peak. Einige Möglichkeiten sind im folgenden Bild gezeigt:



C) PE-Energieauflösung

Halbwertsbreite des PE-Peaks wird im wesentlichen von 3 Größen bestimmt:

- Auflösungsvermögen des Analysators ΔE_A (~ 0.1 eV)
- Linienbreite der X-Strahlung ΔE_X (0.8 - 0.2 eV)
- Intrinsische Breite der PE-Strahlung ΔE_P , hängt von der Lebensdauer des core-holes ab. $\Delta E_P = h/2\pi\tau$, bei $\tau = 10^{-15}$ sec folgt $\Delta E_P \approx 0.7$ eV.

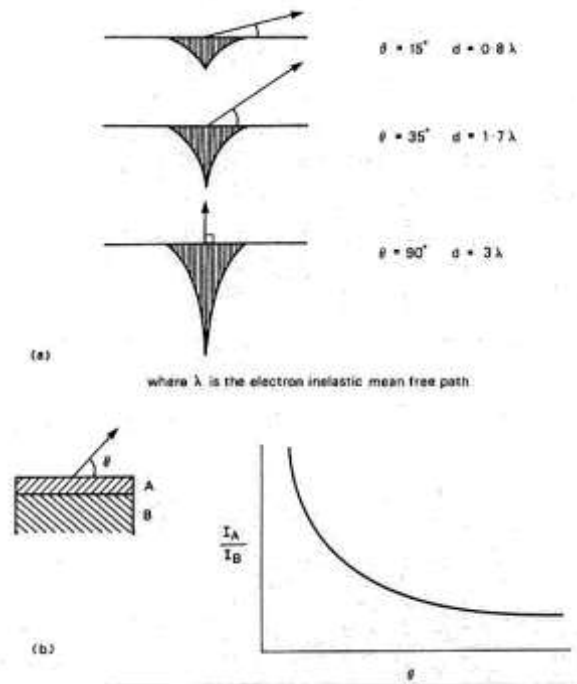
Gesamte gemessene Halbwertsbreite ΔE :

$$\Delta E = (\Delta E_A^2 + \Delta E_X^2 + \Delta E_P^2)^{1/2}$$

D) Tiefenauflösung

$$I_d = I_0 \exp(-d/\lambda \sin\theta)$$

Die mittlere freie Weglänge λ hängt vom Material und von der Elektronenenergie ab, etwa 5 - 20 Å. Stärkere Oberflächenempfindlichkeit bei höheren Abnahmewinkeln. Damit kann man im Prinzip ein Tiefenprofil erstellen. Dünne Schichten können damit auch in Bezug auf Schicht- und Inselwachstum unterschieden werden.



Hauptsächliche Methode zur Tiefenprofilerstellung ist XPS + Argonsputtern. Ist aber auch sehr problematisch, wegen des preferentiellen Sputterns.

E) Laterale Auflösung

Üblicherweise keine laterale Auflösung. Durchmesser des X-Strahl mehrere cm. Man kann aber durch geeignete Methoden eine gewisse laterale Auflösung erzielen:

- Mit einem Mikrofokus Monochromator kann ein X-Strahl auf der Oberfläche der Probe von etwa 150 μm erzeugt werden. Zur X-Y Rasterung wird die Probe mechanisch verschoben.
- Beim Imaging-XPS wird zwischen Probe und elektrostatischer Linse ein Scanning System dazwischengeschaltet. Damit können Bereiche von etwa 100 μm Durchmesser auf den Eintrittsspalt abgebildet werden. Diese Methode ist schneller und leichter zu implementieren.

Ultraviolett- Photoelektronen Spektroskopie (UPS)

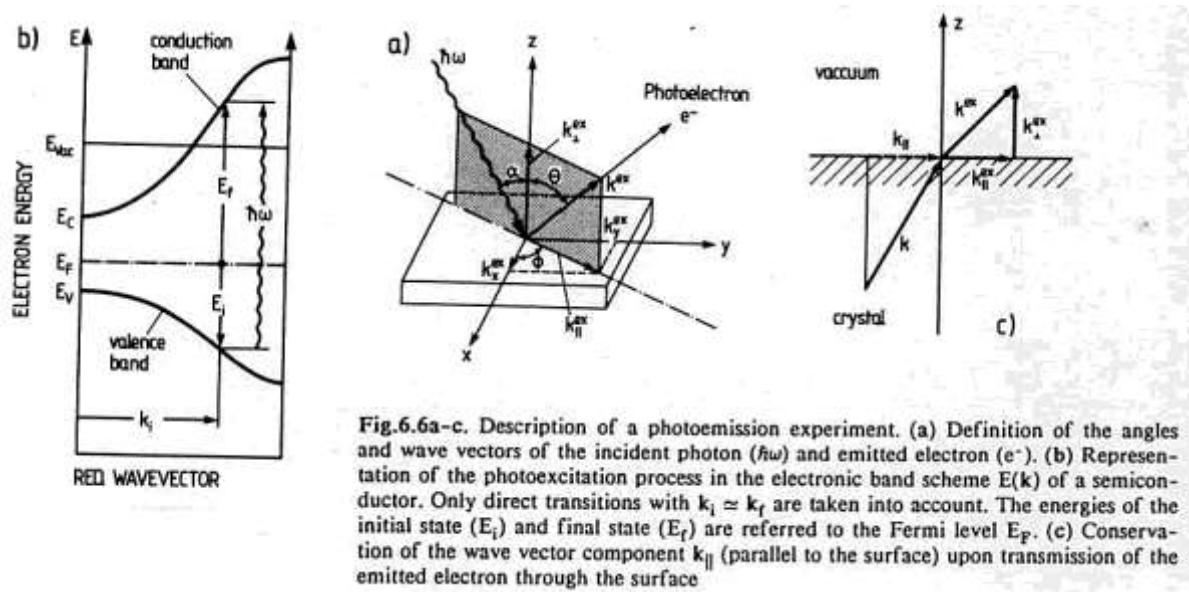
Zweck:

Dient zur Bestimmung der Valenzbandstruktur von Festkörpern, Oberflächen und Adsorbaten. Liefert Informationen über die chemischen Verhältnisse an Oberflächen.

Prinzip:

Die Technik ist im Prinzip vergleichbar mit XPS. Als Anregungsquelle wird aber UV-Licht aus einer He-Entladungslampe oder von einem Synchrotron mit vergleichbarer Energie (10-100 eV) verwendet. Dadurch können nur Elektronen aus dem Valenzband emittiert werden. Da aber die Linienbreite des UV-Lichtes viel kleiner ist als bei XPS, kann die Feinstruktur des Valenzbandes bestimmt werden.

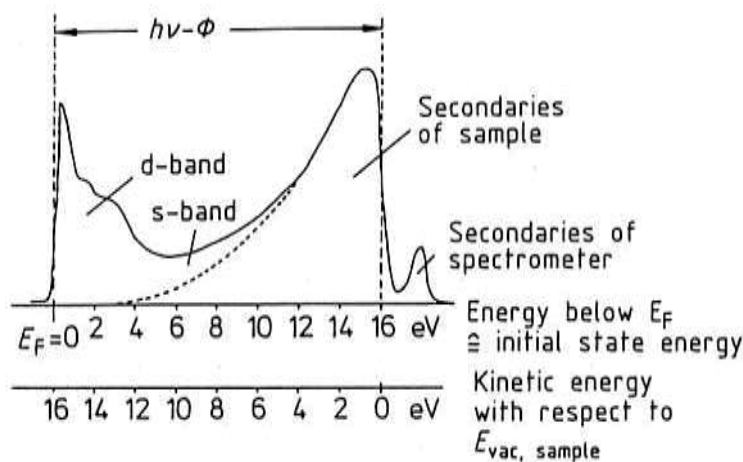
Prinzipiell kann mit der winkelaufgelösten UPS die Bandstruktur des Festkörpers bestimmt werden (siehe später), mit der gewöhnlichen (winkelintegrierenden) UPS wird über alle (oder viele) k -Werte integriert und damit die Zustandsdichte der besetzten Elektronenniveaus bestimmt (density of states, DOS).



Den Photoemissionsprozeß kann man in drei Teilschritte zerlegen:

- Optische Anregung eines Elektrons von einem Ausgangszustand (initial state) in einen Endzustand (final state) im Atom.
- Ausbreitung des erzeugten Elektrons zur Oberfläche
- Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche und Emission

Prinzipielle Form eines UP-Spektrums:



Die maximale kinetische Energie erhält man für Elektronen von der Fermikante (Bindungsenergie = 0)

$$E_{\text{kin}}(\text{max}) = h\nu - e\phi_{\text{sp}}$$

Minimale kinetische Energie (cut-off):

$$E_{\text{kin}}(\text{min}) = e\phi_{\text{pr}} - e\phi_{\text{sp}}$$

Breite des Spektrums:

$$\Delta E = E_{\text{kin}}(\text{max}) - E_{\text{kin}}(\text{min}) = h\nu - e\phi_{\text{pr}}$$

Somit kann man aus dem Spektrum die Austrittsarbeit der Probe bestimmen:

$$e\phi_{\text{pr}} = h\nu - \Delta E$$

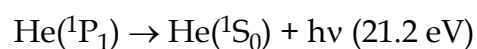
Aus der $I(E)$ Verteilung kann man Aussagen über die DOS machen.

Meßtechnik:

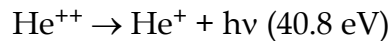
Anregungsquellen:

a) He-Entladungslampen

He-Gasentladung bei etwa 1 Torr liefert Fluoreszenzstrahlung durch den Übergang (He I-Strahlung):



Entladung bei geringerem Druck ($\sim 10^{-3}$ Torr) und bei höheren Entladungsströmen liefert die He II-Strahlung :

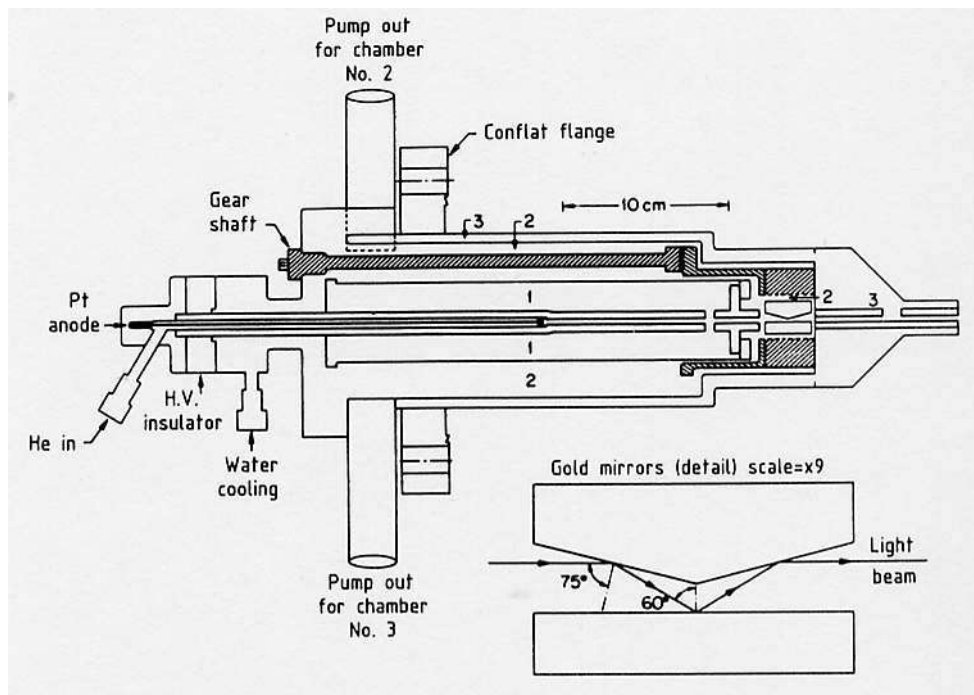


Typischer Photonenfluß: $10^{10} - 10^{11}$ Photonen/s

Halbwertsbreite der Strahlung: $\sim \text{meV}$

Da es keine Fenster für diese Strahlung gibt, muß die Strahlung über eine dünne, differentiell gepumpte Kapillare ausgekoppelt werden. Dabei muß eine Druckdifferenz zwischen 0.1 Torr und 10^{-9} Torr aufrechterhalten werden.

Typische He-Entladungslampe:



UV-Strahlung von Entladungslampen ist nicht polarisiert. Da oft polarisiertes Licht benötigt wird, kann z.B. durch Reflexion an Goldoberflächen Polarisation erreicht werden (etwa 80% Polarisationsgrad). Polarisations Ebene kann leicht gedreht werden.

b) Synchrotronstrahlung

Typischer Strahlfluß: $10^9 - 10^{11}$ Photonen/s, $\Delta E \sim 0.1 \text{ eV}$, 100 % linear polarisiert, stark kollimiert, spektral rein, gute Stabilität, kontinuierliche Strahlung, durchstimmbare über Monochromator.

Physikalischer Background, Vertiefende Betrachtungen

Elektronen im Festkörper sind durch Energie E und Impuls k gekennzeichnet. Der Zusammenhang $E(k)$ repräsentiert die Bandstruktur des Festkörpers. Bei der Elektronenanregung durch Photonen müssen Energie und Impuls erhalten bleiben:

$$E_f(k_f) - E_i(k_i) = h\nu$$

und

$$k_f - k_i = k_{ph}$$

f: final state, i: initial state

Da der Photonenimpuls praktisch Null ist, gilt: $k_f \approx k_i$

Man sagt: "Nur vertikale Übergänge in der Bandstruktur sind erlaubt"

Quantenmechanische Überlegungen zeigen aber, daß auf Grund der periodischen Struktur des Festkörpers eine Änderung des Elektronenimpulses auch um den reziproken Gittervektor G_B möglich ist.

$$k_f = k_i + G_B$$

Da aber die gesamte Bandstruktur im reduzierten Zonenschema aufgetragen werden kann, sind praktisch wieder nur vertikale Übergänge möglich.

Experimentell wird die Bindungsenergie E_B über die kinetische Energie des PE gemessen, die Position des Analysators bestimmt den Impuls k , bzw. die beiden Komponenten k_{\perp} und k_{\parallel} . Es gelten folgende Beziehungen:

$$E_{kin} = \hbar^2/2m(k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2)$$

(k des freien Elektrons)

$$E_f = E_i + \hbar\omega$$

$$E_{kin} = E_f - e\phi_{sp}$$

$$E_i = E_{kin} + e\phi_{sp} - \hbar\omega$$

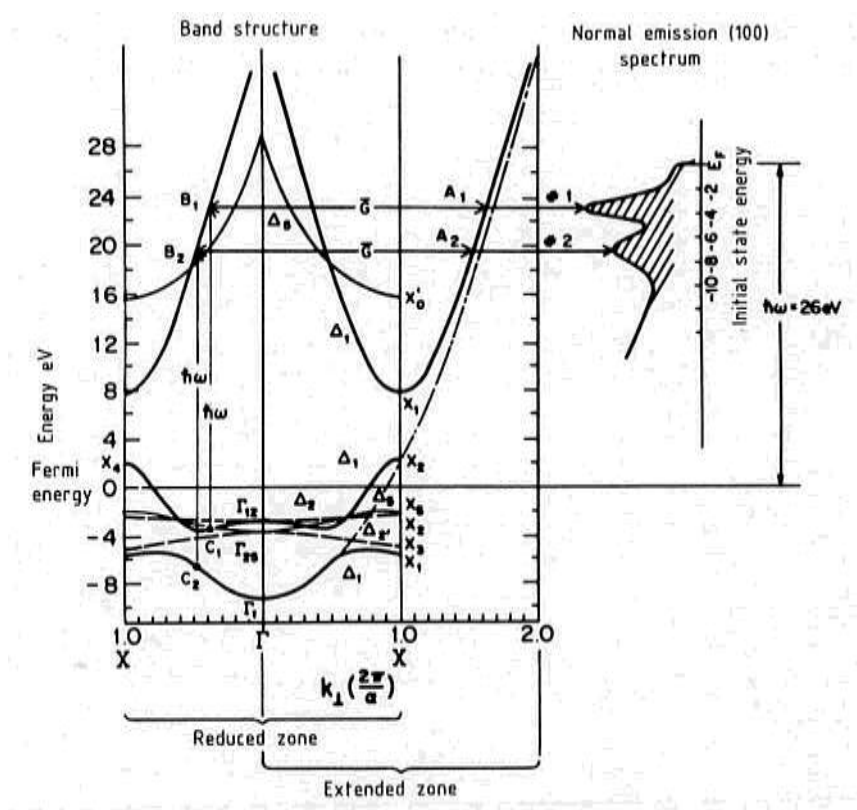
Beim Durchgang durch die Oberfläche ändert sich der Elektronenimpuls parallel zur Oberfläche um einen reziproken Oberflächen-Gittervektor G_s , die Änderung des Impulses normal zur Oberfläche ist auf Grund des Oberflächenpotentials unbestimmt. Aus den gemessenen Impulsen für das freie Elektron:

$$k_{\parallel}^{ex} = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \sin\Theta$$

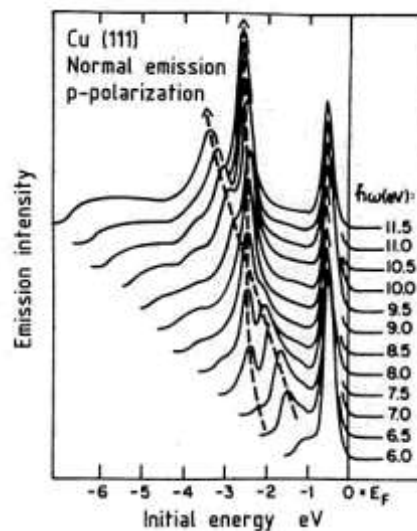
$$k_{\perp}^{ex} = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \cos\Theta$$

kann man die Ausgangsimpulskomponente k_{\parallel} , aber nicht k_{\perp} messen:

Man kann aber bei bekannter Bandstruktur aus der Energie das k_{\perp}^{in} bestimmen.
 Beispiel: Bandstruktur für Kupfer in Richtung normal zur (100) Ebene
 (Γ -X Richtung)



Für Anregung mit $\hbar\omega$ sind nur Übergänge von Elektronen mit bestimmten k -Vektoren möglich. Dies führt in diesem Fall im UP-Spektrum zu zwei Peaks. Bei Änderung der Anregungsenergie ändert sich das UP-Spektrum.



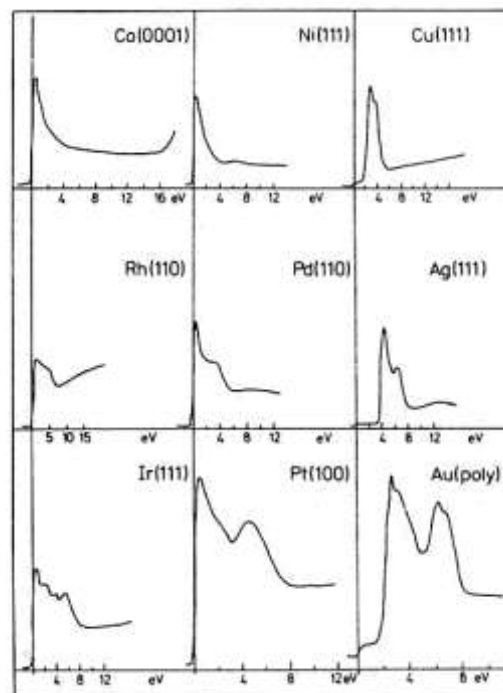
Zwei Peaks davon zeigen Dispersion, wie erwartet (bulk Zustände), ein Peak zeigt keine Dispersion, es handelt sich um einen Oberflächenzustand. In der Bandstruktur sind nur Übergänge nach Δ_1 gezeigt, Übergänge in das Δ_5 Band sind aus Symmetriegründen nicht erlaubt. Man kann durch Verwendung von s oder p polarisiertem Licht unterschiedliche Übergänge ermöglichen. Dies gibt Aufschluß über die Struktur von Adsorbaten.

Im gewöhnlichen UPS (winkelintegriert) integriert man über viele k-Zustände und das Spektrum wird weniger strukturiert. Man mißt die sogenannte "joint density of states (JDOS)". Das gesamte gemessene UP-Spektrum $I(E, \hbar\omega)$ wird bestimmt durch die Anregungswahrscheinlichkeit $P(E, \hbar\omega)$ aus dieser JDOS, der Transportfunktion $T(E)$, die von der mittleren freien Weglänge der Elektronen mit Energie E abhängt, und der Austrittsfunktion $D(E)$, die von der Austrittsarbeit abhängt.

$$I(E, \hbar\omega) = P(E, \hbar\omega) \cdot T(E) \cdot D(E)$$

Wichtig ist zu merken, daß $I(E, \hbar\omega)$ nicht nur von der DOS der besetzten Zustände abhängt (initial states), sondern auch von der DOS der unbesetzten Zustände (final states).

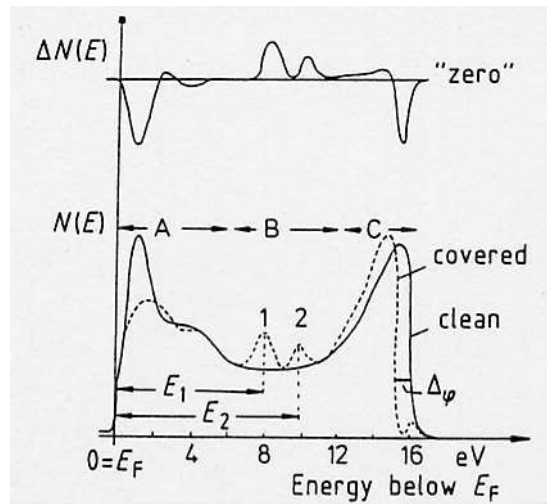
Beispiel für UP-Spektren für einige Metalle:



Man sieht sehr schön die unterschiedlichen DOS beim Fermineveau für Übergangsmetalle (nichtgefülltes d-Band) und Edelmetalle (gefülltes d-Band).

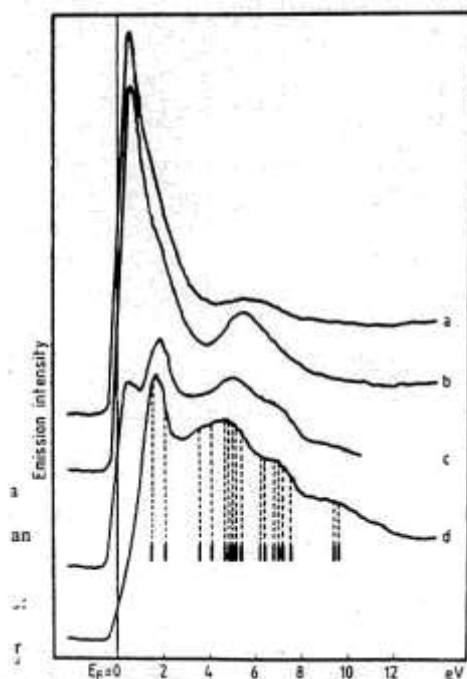
UPS an Adsorbaten:

Obwohl man mit UPS an sich die elektronischen Eigenschaften des oberflächennahen Festkörpers beschreiben kann, ist die Methode bestens geeignet zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Adsorbaten. Meist werden Differenzspektren zwischen reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen aufgenommen. Die zusätzlichen oder fehlenden Peaks können mit der DOS des Adsorbats bzw. mit der veränderten DOS des oberflächennahen Substrats korreliert werden.



Beispiel: CO Adsorption auf Pd. Adsorption bewirkt Abnahme der DOS im E_F Bereich (weniger oberflächenleitfähig). Im mittleren Bereich treten neue Peaks auf, die durch Elektronenemission aus CO-Molekülorbitalen zurückzuführen sind. Die Verschiebung des Signals im Bereich C (cut-off) hängt mit der Änderung der Austrittsarbeit durch CO Adsorption zusammen.

Mit UPS können auch chemische Veränderungen auf Oberflächen gemessen werden. z.B. mit zunehmender Adsorption von O_2 auf Nickel kommt es zu NiO Bildung



- a) Reine Nickeloberfläche
- b) Chemisorbiertes O auf Nickel
- c) Cluster von NiO auf Oberfläche
- d) Dicke NiO Schicht

Die UPS-Linienbreiten von adsorbierten Atomen oder Molekülen ist i.a. viel breiter als für gasförmige Teilchen. Dies entsteht durch die kürzere Lebensdauer der angeregten Zustände auf Grund der hohen Elektronendichte in der Umgebung im Festkörper (Auger-Deexcitation). ($E \tau \approx \hbar$).

Abschließend sollen noch die Aussagemöglichkeiten diskutiert werden, die man durch Variation der UV-Energie und/oder der gemessenen kinetischen Energie erhält:

a) In den meisten Fällen wird $\hbar\omega$ konstant gehalten (einzige Möglichkeit im konventionellen Labor) und die Elektronenverteilung als Funktion der kinetischen Energie gemessen (*energy dispersive curve, EDC*). Dabei wird die *joint density of states* gemessen. Energieverluste durch Anregung von weiteren Elektronen können den Zusammenhang zwischen der Meßkurve und der DOS verfälschen (gilt auch für die anderen Methoden).

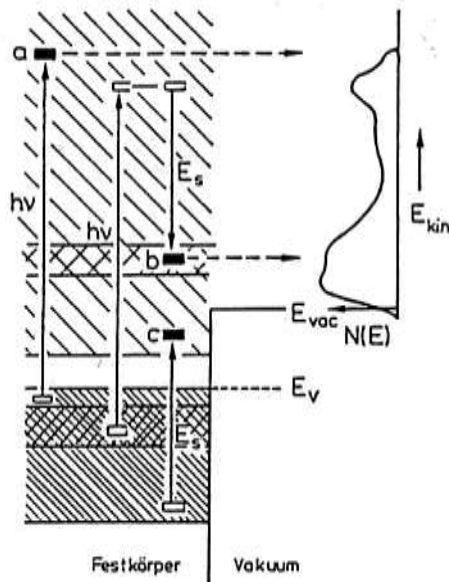


Abb. 4.6.1
Anzahl $N(E)$ photoemittierter Elektronen bei der EDC- („Energy Dispersive Curve“-) Meßanordnung, die bei konstanter Photonenenergie $h\nu = const$ durchgeführt wird. Einfache dicke Schraffur entspricht geringer, doppelte dicke Schraffur hoher Zustandsdichte im Festkörper. Im Bereich oberhalb E_v sind unbesetzte Zustände des Festkörpers in breiter Schraffur gezeigt. E_v ist die Valenzbandkante bei Halbleitern. Angedeutet sind
a) direkte Photoemission aus dem Endzustand und
b) Photoemission nach Energieverlust von E_s durch
c) Anregung eines gebundenen Elektrons. Nähere Details sind im Text beschrieben.

Die tatsächliche DOS des Anfangszustandes kann man messen, indem man bei fester Detektorenergie (*final state*) die Photonenenergie variiert. Dies ist nur mit Synchrotronstrahlung und durchstimmbarem Monochromator möglich. Bei dieser Messung wird der Einfluß des Endzustandes beseitigt (konstant gehalten). (Methode des *constant final states, CFS*)

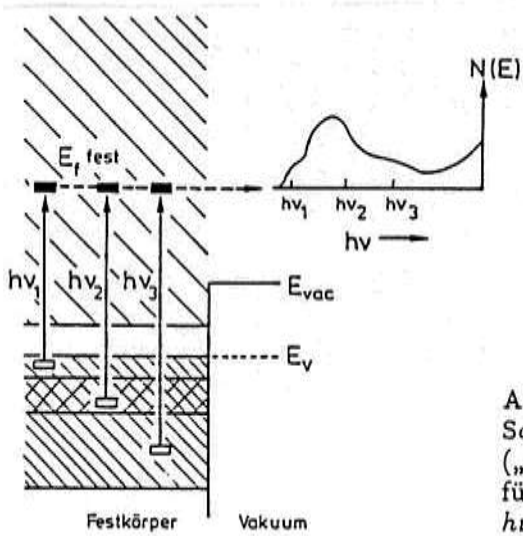


Abb. 4.6.2
Schematische Darstellung der CFS- („Constant Final State“-)Meßanordnung für drei verschiedene Photonenenergien $h\nu_i$. Details sind im Text beschrieben.

Im dritten Fall werden sowohl die Photonenenergie, wie auch die Detektorenergie gemeinsam variiert, sodaß der Anfangszustand konstant gehalten werden kann. Damit kann man die Zustandsdichte der (unbesetzten) Endzustände ermitteln (Methode des *constant initial state*, CIS).

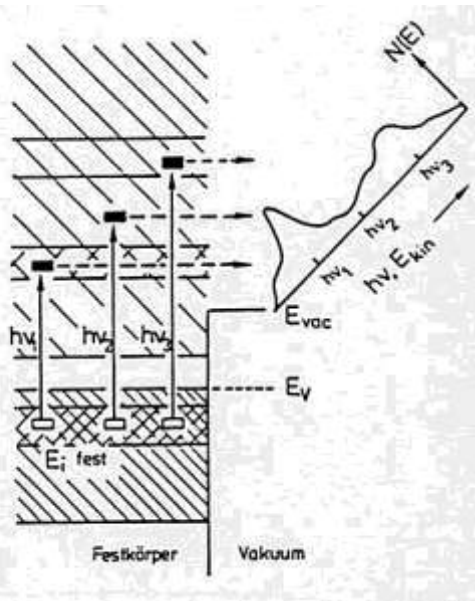


Abb. 4.6.3
Schematische Darstellung der CIS- („Constant Initial State“-)Meßanordnung. Details dazu sind im Text beschrieben.

Winkelaufgelöste UV- Photoelektronen Spektroskopie

ARUPS (angle resolved photoelectron spectroscopy)
PARUPS (polarisation and angle resolved UPS)

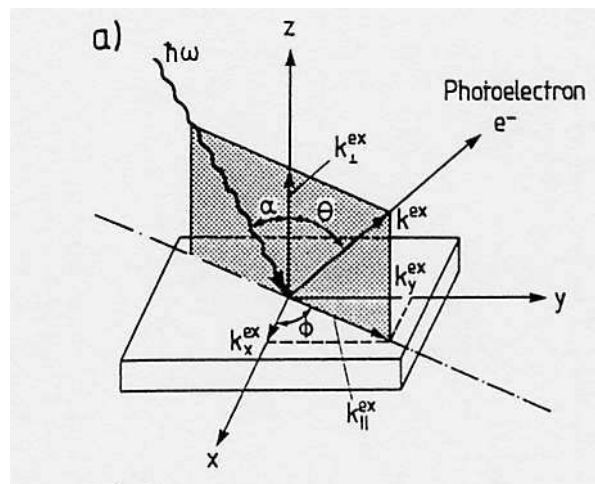
Zweck:

Dient zur Bestimmung der Bandstruktur $E(k)$ von oberflächennahen bulk-Zuständen; Bestimmung der Bandstruktur von 2-dim. Oberflächenzuständen und geordneten Adsorbatstrukturen; Bestimmung der Geometrie und Symmetrie von Adsorbaten

Prinzip und experimentelle Technik wie bei UPS:

Physikalischer Background, Vertiefende Betrachtungen

Das Prinzip ist mit der gewöhnlichen UPS ident. Hier wird besonderer Wert auf die Orientierung der Lichtquelle und des Detektors gelegt, sowie auf die variable Energie und Polarisation der Lichtquelle (Synchrotron). Die einfallende Lichtwelle wird durch den elektrischen Feldvektor E oder das Vektorpotential A charakterisiert. Ist der E -Vektor parallel zur Ebene polarisiert, die durch Lichtstrahl und Oberflächen-normale bestimmt ist, nennt man die Welle p -polarisiert, normal dazu s -polarisiert.



a) Bestimmung der Bandstruktur

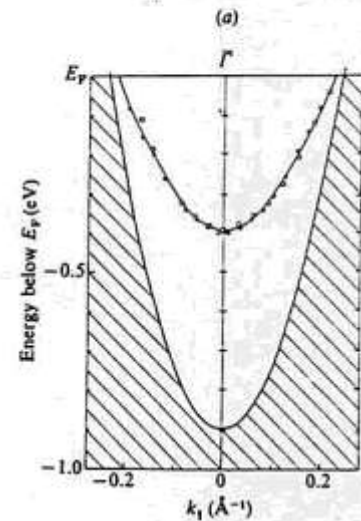
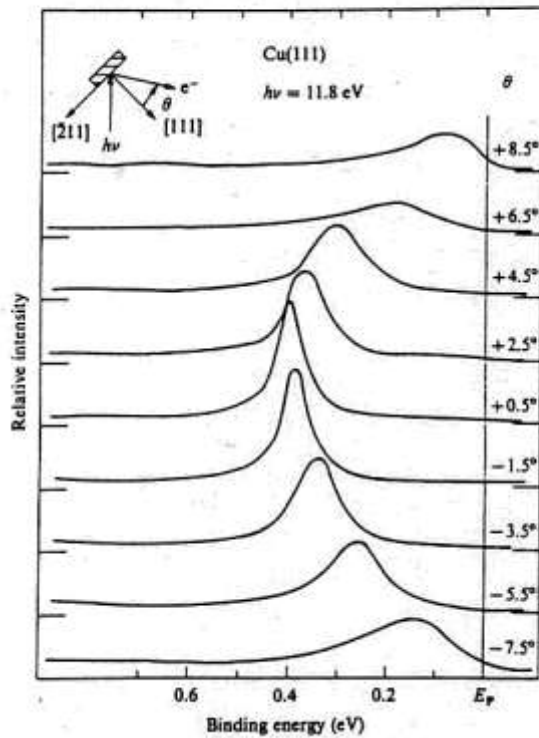
ARUPS ermöglicht die Bestimmung der Dispersion der Elektronenbänder $E(k)$. Durch den Abnahmewinkel bestimmt man k_{\parallel}^{ex} und k_{\perp}^{ex} gemäß den Beziehungen:

$$k_{\parallel}^{ex} = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \sin\Theta$$

$$k_{\perp}^{ex} = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_{kin}} \cos\Theta$$

Wie erwähnt, bleibt beim Durchtritt durch die Oberfläche nur k_{\parallel} erhalten, nicht aber k_{\perp} . D.h. bei der Aufnahme von PES als Funktion des Abnahmewinkels bestimmt man nur $E(k_{\parallel})$. Dies zeigt sich in einer Änderung der Bindungsenergie als Funktion des Detektionswinkels.

Fig. 4.20. Photoemission energy distribution curves from Cu(111) at different collection angles. Equation (4.32) has been used to express the electron kinetic energy in terms of the binding energy of the electron state (Kevan, 1983).



Die Bestimmung der Dispersionsrelation $E(k_{\perp})$ ist, falls überhaupt möglich, etwas komplizierter:

Dazu muß man von ein und derselben Probe von zwei unterschiedlichen niedrigindizierten Oberflächen (z.B. (111) und (112)) UP-Spektren aufnehmen. Für die eine Fläche ((111), Γ -Linie im reziproken Gitter) nimmt man ein Normalemissionsspektrum auf ($k_{\parallel} = 0$). Somit kennt man die Richtung im k -Raum, nicht aber die wirkliche Länge des k -Vektors k_{\perp} . Für die andere Fläche variiert man den Winkel und sucht den Winkel, der ein vergleichbares Spektrum wie bei der Normalemission von der anderen Fläche liefert. Man nimmt nun an, daß es sich hier um den gleichen Übergang handelt. Aus Aufnahmewinkel und Bindungsenergie kann k_{112}^{ex} bestimmt werden und damit auch die Parallelkomponenten (ex) und (in), die identisch sind. Die beiden Parallelkomponenten zu den verschiedenen Ebenen (im einen Fall $k_{\parallel} = 0$) bestimmen nun den gemeinsamen internen k -Vektor eindeutig.

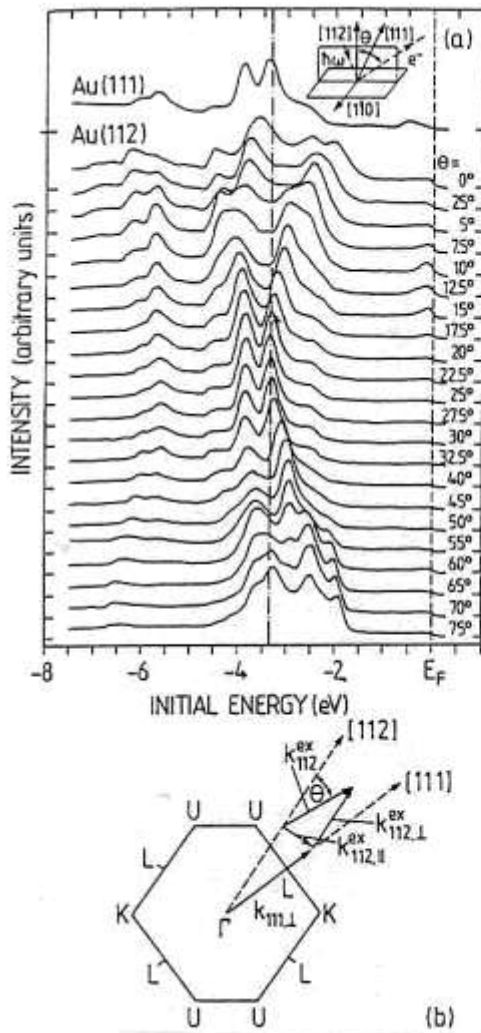


Fig.6.8. (a) Normal ARUPS photoemission spectra from Au(111) and a family of spectra from Au(112) obtained at different polar emission angles Θ (explanation in inset). The photon energy $\hbar\omega$ is 16.85 eV. (b) Cut through the Brillouin zone with the emission directions of (a) indicated. Projection of the wave vector component $k_{112,\parallel}$ onto the ΓL direction yields the wave vector $k_{111,\perp}$ i.e. the location of the final state in k -space [6.10]

b) Bestimmung der Symmetrie und Struktur von Oberflächen und Adsorbaten

Die Wahrscheinlichkeit für die Photoelektronenemission ist durch "Fermi's goldene Regel" der Quantenmechanik gegeben:

$$P = (2\pi/\hbar) |\langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle|^2 \{ \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \}$$

Der hintere Term sichert die Energieerhaltung, der vordere Term, der als Matrixelement bezeichnet wird, gibt die Stärke des Übergangs an. H' ist der Hamiltonoperator der Störung des Elektrons durch die einfallende Welle:

$$H' = (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A})$$

mit \mathbf{p} als Impulsoperator $i\hbar \partial/\partial \mathbf{x}$
und \mathbf{A} als Vektorpotential

Da $\mathbf{A} = \text{rot } \mathbf{B}$, und $\text{div rot } \mathbf{B} = 0$ folgt für das Matrixelement: $\approx |\langle \psi_f | \mathbf{p} | \psi_i \rangle|^2$, $\mathbf{A} \approx \text{const.}$

Man kann nun bei speziellen geometrischen Anordnungen (Lichtstrahl und Elektronendetektion in einer Spiegelebene, bzw. für Normalemission) aus den gemessenen PE Intensitäten als Funktion der Polarisation Aussagen über die Anordnung der Elektronenorbitale machen, aus denen die Photoelektronenemission erfolgt ist (Gruppentheorie). Das Elektronenorbital ist nun entweder gerade oder ungerade in Bezug auf eine Spiegelebene.

Beispiel: yz-Ebene als Spiegelebene

s-Orbitale: gerade

p_x -Orbitale: ungerade

p_y, p_z -Orbitale: gerade

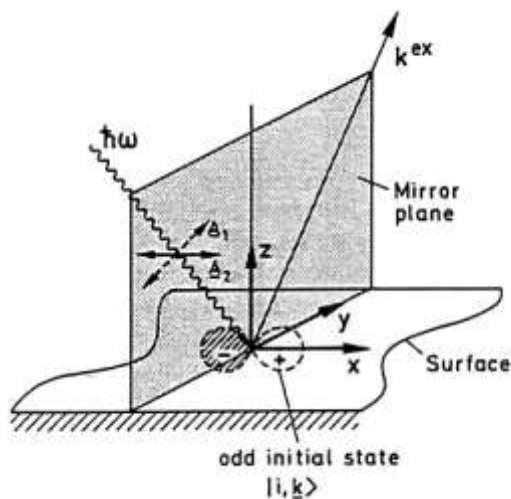


Fig.6.9. Symmetry selection rule in a photoemission experiment. The direction of the incident light ($\hbar\omega$) and the trajectory of the emitted electron (wave vector k^{ex}) lie in a mirror plane of the crystal surface. The electron is emitted from an initial state $|i, k\rangle$ that is of odd parity with respect to the mirror plane. Since the final state must be even with respect to the mirror plane, only a light polarization A_2 (vector potential of the light wave) normal to the yz plane gives rise to a measurable emission from this initial state $|i, k\rangle$

Der Endzustand (ebene Welle des freien Elektrons) muß gerade sein, ansonsten hätte die Wellenfunktion am Ort des Detektors einen Knoten und damit verschwindende Intensität.

Ist nun das Vektorpotential parallel zur Spiegelebene yz, dann beinhaltet der Impulsoperator nur die Komponenten $\partial/\partial y$ und $\partial/\partial z$. Diese Operation ist "gerade" bezüglich der Spiegelebene. Nach der Gruppentheorie muß die Übergangsmatrix total symmetrisch sein (d.h. gerade) um nicht null zu sein. Daraus folgt, daß das Produkt $\langle \psi_f | p | \psi_i \rangle$ nur gerade (+) ist für $\langle + + + \rangle$ und $\langle + - - \rangle$.

Mit anderen Worten: Für Polarisation in yz-Ebene (\perp zur Oberfläche, p_y und p_z gerade) muß ψ_i gerade sein. z.B. ein s-Orbital. Für Polarisation parallel zur Oberfläche (p_x ungerade) muß auch ψ_i ungerade sein, z.B. ein p_x Orbital, um zur Photoemission zu führen.

Beispiel: CO-Ni(100)

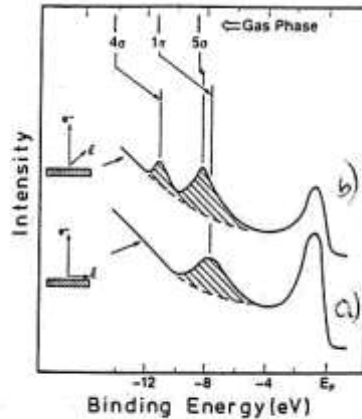


Figure 5. Angle-resolved UPS spectra of CO adsorbed on Ni(100) collected at normal emission with different light polarizations¹²: (a) E parallel to surface; (b) parallel and perpendicular component of E.

Kurve a) zeigt UPS für Anregung mit Licht parallel zur Oberfläche polarisiert. Nach dem oben gesagten kann dabei nur ein p (π) Orbital als *initial state* möglich sein. Durch Vergleich mit der Gasphase kann man den Peak dem 1π Orbital zuordnen. In Kurve b) hat das Licht eine Polarisationskomponente auch normal zur Oberfläche. Nun können auch Photoelektronen aus s (σ) Zuständen detektiert werden.

Das folgende Bild zeigt eine Zusammenfassung von Auswahlregeln:

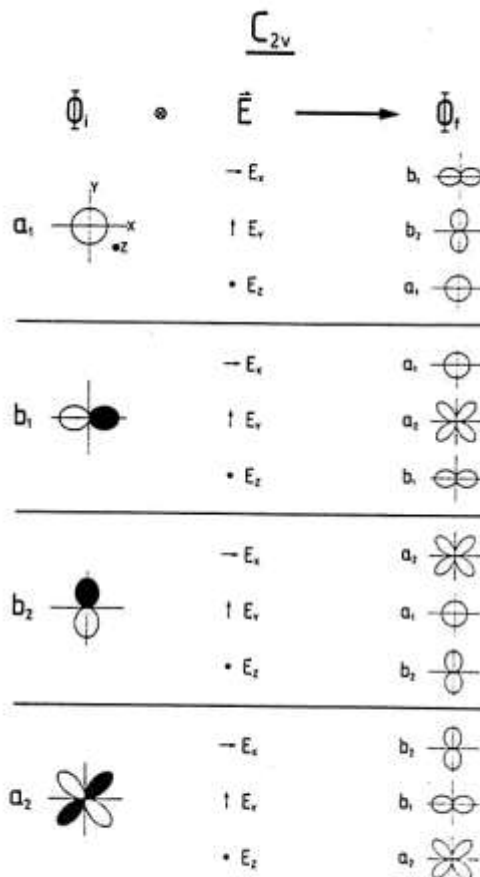
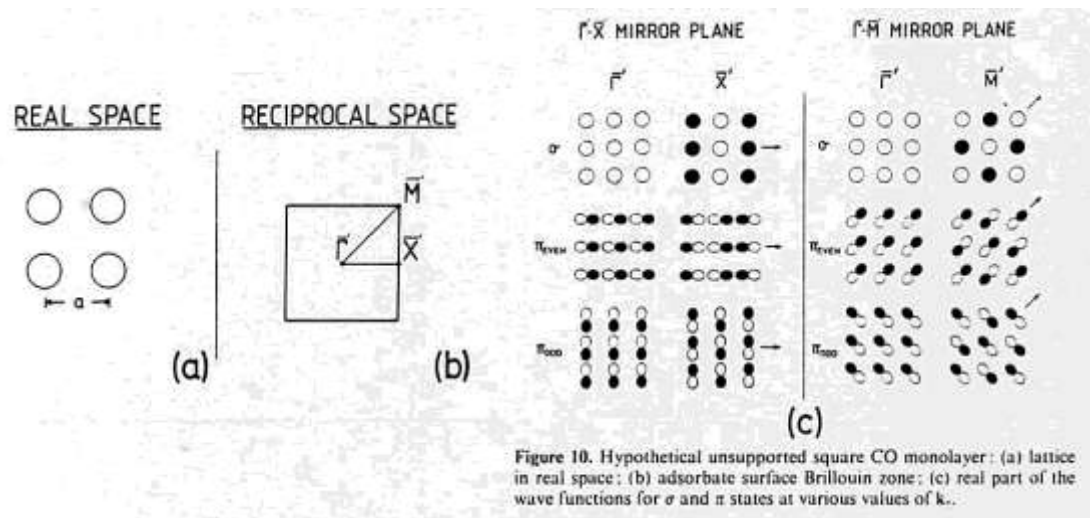


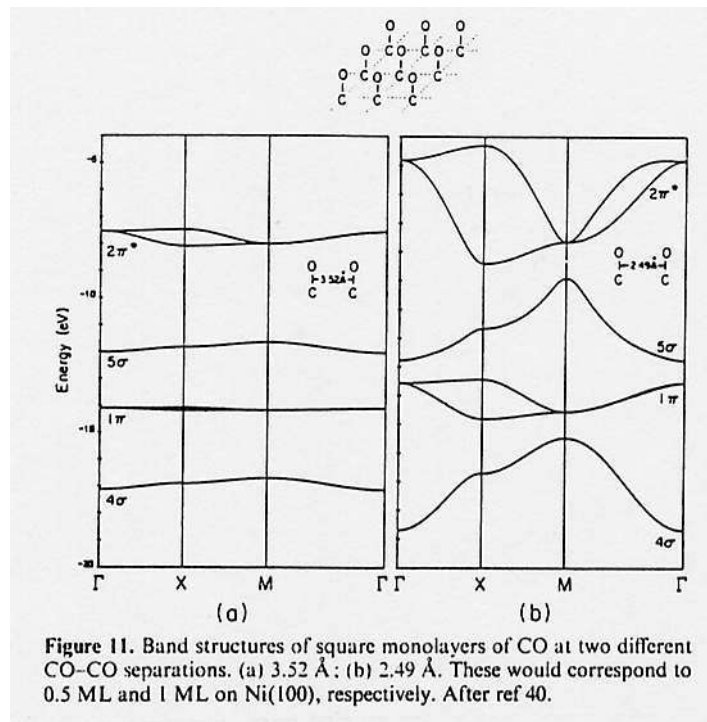
Figure 4. Schematic illustration of the predictions of symmetry selection rules for the point group C_{2v} .

c) 2-dimensionale Bandstrukturen

Die qualitativen Eigenschaften einer 2D Bandstruktur werden an einer hypothetischen CO Monolage diskutiert. Nur k_{\parallel} ist nun relevant und zeigt eine Dispersion auf Grund der Periodizität. k_{\perp} ist nicht definiert (unendlich), da keine Periodizität in diese Richtung existiert. Das reziproke Gitter einer realen quadratischen Anordnung zeigt Abb.b).



Ausgezeichnete Punkte in der k -Ebene sind Γ , M und X . Punkte im reziproken Oberflächengitter (surface Brillouin zone, SBZ) werden mit einem Querstrich versehen. Hochsymmetrische Richtungen (Spiegelebenen) sind z.B. ΓX und ΓM . Die Wellenfunktionen entlang dieser Richtungen werden entweder gerade (symmetrisch) oder ungerade (unsymmetrisch) sein. Im Γ Punkt ($k_{\parallel} = 0$, Wellenlänge unendlich) sind alle Wellenfunktionen in Phase. Dies bedeutet für σ -Zustände einen stark bindenden Charakter, für π -Zustände aber antibindenden Charakter, da benachbarte Orbitale unterschiedliches Vorzeichen haben. Es wurden zwei π -Zustände gewählt, die entweder gerade oder ungerade bezüglich der Spiegelebene sind. Da im Γ -Punkt vierfache Symmetrie herrscht (C_{4v}) ist die Energie dieser beiden Zustände ($\pi_{\text{even}}, \pi_{\text{odd}}$) entartet. Entlang der ΓX und ΓM Spiegelebene wächst nun k_{\parallel} von Null auf π/a bzw. $\sqrt{2} \pi/a$. Die Abbildung c) zeigt die Wellenfunktionen im X -Punkt. Nun haben die Wellenfunktionen genau einen Phasensprung um π entlang der Spiegelebene. (größtes k in der SBZ, kleinste mögliche Wellenlänge ist ein Molekülabstand). σ -Zustände sind nun teilweise von Orbitalen mit entgegengesetzten Vorzeichen umgeben und daher teilweise antibindend. Das heißt, die Bindungsenergie nimmt im Vergleich zum Γ -Punkt an. Man sagt, der σ -Zustand dispergiert entlang der ΓX Linie aufwärts. Gerade π -Zustände sind aber im X -Punkt teilweise von gleichsymmetrischen Orbitalen umgeben und daher stärker bindend.



Diese Zustände dispergieren abwärts entlang der ΓX Linie. Die ungeraden π -Zustände sind etwas stärker antibindend als im Γ -Punkt und dispergiert deshalb leicht aufwärts. Die π -Zustände sind daher nicht mehr entartet in X, wie man leicht aus der Betrachtung der Geometrie aus zwei Richtungen im rechten Winkel erkennt. Für den M-Punkt ($k_{\parallel} = (\pi/a, \pi/a)$) gelten ähnliche Überlegungen. σ -Zustände sind nun sehr stark antibindend und in der Bindungsenergie am geringsten. π -Zustände sind wieder entartet und schwach bindend.

Die Stärke der Dispersion (Bandbreite) hängt von der Dichte der Atome (Moleküle) ab. Dies erkennt man in der Abbildung der Dispersionskurven, die für zwei unterschiedliche CO-CO Abstände berechnet wurden. Daß man solche Bandstrukturen nun tatsächlich mit ARUPS messen kann, zeigt die folgende Abbildung, allerdings für eine andere Ebene.

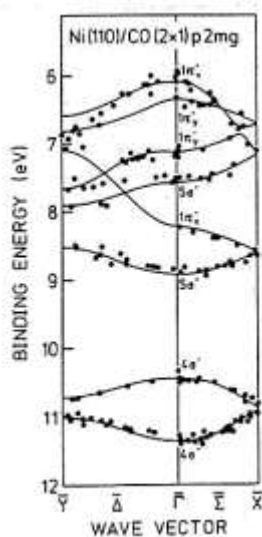
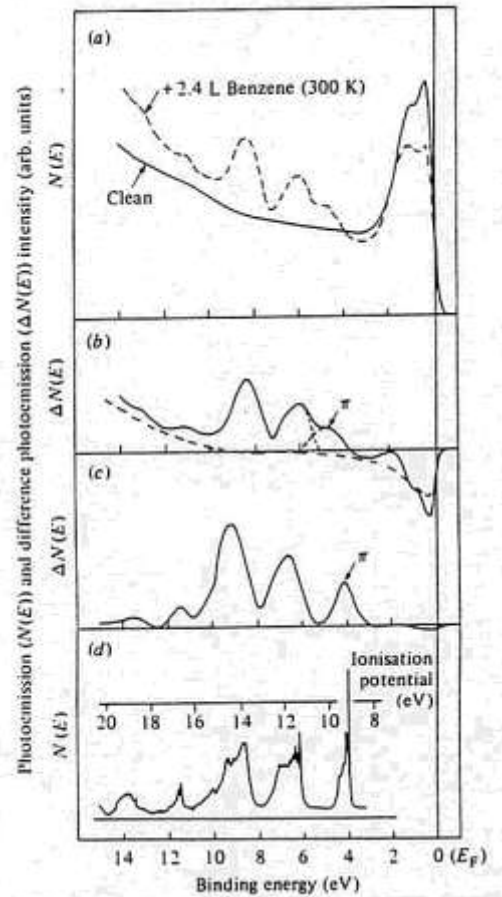


Figure 14. Comparison of measured (filled circles) and calculated (solid lines) two-dimensional band structure for the system CO(2x1)p2mg/Ni(110) along the $\bar{\Sigma}'$ and $\bar{\Delta}'$ directions⁴¹.

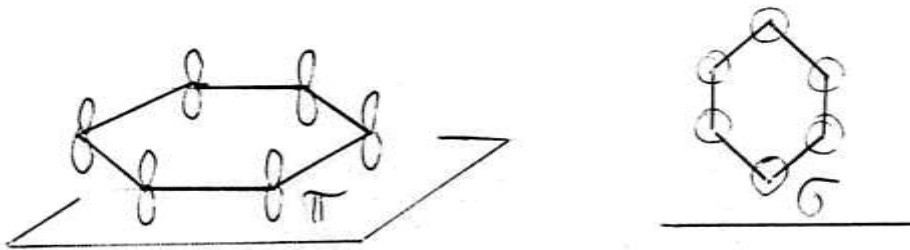
d) Struktur von adsorbierten Molekülen

Durch Vergleich von UP-Spektren der Gasphase und der adsorbierten Phase kann man Aussagen über die Veränderung bei der Adsorption machen, bzw. über die Beteiligung bestimmter Elektronenzustände an der Bindung. Als erstes Beispiel sei die Adsorption von Benzol (C_6H_6) gezeigt.

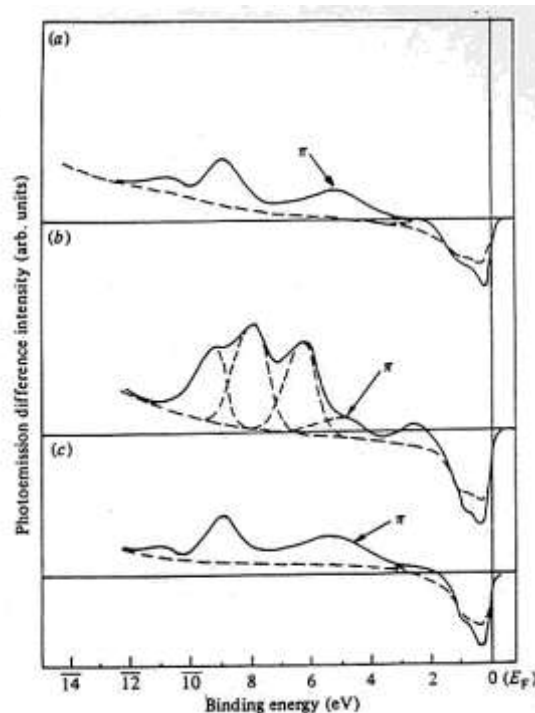


Im Teilbild d) sieht man das UPS von gasförmigem Benzol mit einer Serie von elektronischen Bändern, die genau genommen eine Feinstruktur aufweisen, verursacht durch die verschiedenen Schwingungsanregungen. In Bild a) sieht man nun das UPS einer reinen Nickeloberfläche sowie einer benzolbedeckten Oberfläche (etwa eine chemisorbierte Lage). b) zeigt das Differenzspektrum und c) das Differenzspektrum einer kondensierten Benzolbedeckung (tiefere Temperatur). Man sieht, daß c) und d) sehr ähnlich sind, das heißt, in der kondensierten Phase sind die Benzolmoleküle kaum verändert im Vergleich zur Gasphase. Keine elektronischen Bindungen sind vorhanden (nur Dipolwechselwirkung). Bei der chemisorbierten Phase (b) hingegen sieht man Veränderungen. Die Peaks sind zu geringeren Bindungsenergien verschoben auf Grund von Screeningeffekten durch die höhere Elektronendichte der metallischen Umgebung. Ein Peak aber (π -Zustand) ist

gegenläufig verschoben (höhere Bindungsenergie), dies zeigt, daß dieser Zustand an der Bindung (Chemisorption) beteiligt ist. Dies bedeutet aber auch, daß man Aussagen über die Bindungsorientierung machen kann. Der Benzolring liegt offensichtlich flach auf der Oberfläche.



Ein weiteres Beispiel ist C_2H_2 (Azetylen) bzw. C_2H_4 (Ethylen) adsorbiert auf Ni(111). Abb. a) und b) zeigt die Differenzspektren der beiden adsorbierten Moleküle. Teilbild c) zeigt das Ethylenadsorbat nach Erwärmen auf etwa 300 K. Daraus sieht man sofort, daß beim Aufwärmen sich Ethylen in Azetylen umgewandelt hat. D.h. man hat einen einfachen katalytischen Prozeß (Dehydrierung) verfolgt.



Als letztes Beispiel die Adsorption von CO auf Pt(110). Während bei den meisten Oberflächen CO senkrecht adsorbiert ist, kann man hier eine schräge Adsorption sehen (tilted adsorption). Dies erkennt man daraus, daß die maximale Emission aus einem σ -Zustand nicht normal zur Oberfläche auftritt, wie man es aus Symmetriegründen erwarten würde, sondern unter einem bestimmten Polarwinkel.

Fig. 3.65. Plan and sectional view of the structure proposed for the Pt(110) $(2 \times 1)p1g1$ -CO phase by Hofmann, Bare, Richardson & King (1982).

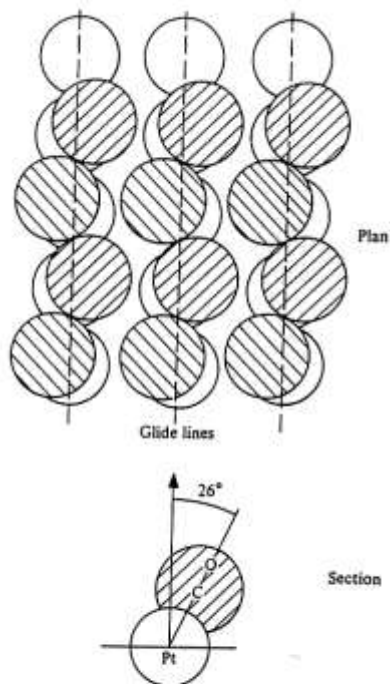


Fig. 3.66. Polar angular dependence of experimentally observed ARUPS $4p$ peak using 40.8 eV radiation in three different azimuths from the Pt(110) $(2 \times 1)p1g1$ -CO structure. Different symbols correspond to different experimental runs (after Hofmann *et al.*, 1982).

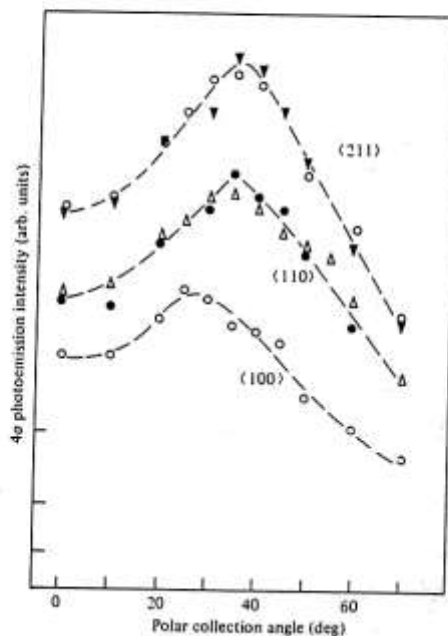
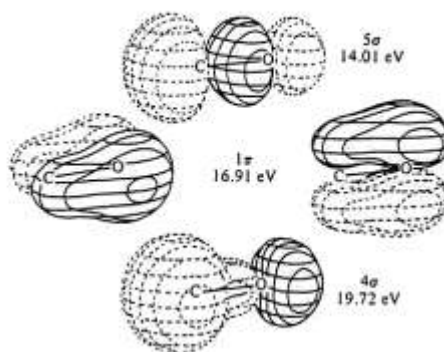


Fig. 3.61. Occupied molecular orbitals of CO seen in UPS spectra (Jorgensen & Salem, 1973). Experimental gas phase ionisation potentials are also shown (Turner *et al.*, 1970).



Elektronenenergie Verlustspektroskopie

EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)
HREELS (High Resolution EELS)

Zweck:

Dient zur Bestimmung von quantisierten Anregungen in Festkörpern oder Oberflächen, z.B. Plasmonen oder Phononen. Bestimmung der Phononendispersion. Charakterisierung von Adsorbatschwingungen

Prinzip:

Durch diskrete Anregung von Elektronen oder Quasiteilchen mittels Elektronen erleiden diese einen Energieverlust (inelastische Streuung)

$$E_f = E_i - \Delta E$$

Peaks im Sekundärelektronenspektrum als Folge dieser Wechselwirkung haben bestimmte Energiedifferenzen zum Primärbeam (elastisch gestreuter Strahl), im Gegensatz zu den Augerelektronen oder gewöhnlichen Sekundärelektronen, deren kinetische Energie unabhängig von der Anregungsenergie ist.

Folgende Anregungen sind möglich:

a) Anregung von Core-Elektronen (Ionisationsspektroskopie)

$$\Delta E = 50 - 1000 \text{ eV}$$

b) Ein-Elektronen Anregung aus dem Valenzband

$$\Delta E = 3 - 20 \text{ eV}$$

c) Kollektive Anregung von Valenzelektronen (Plasmonen)

$$\Delta E = 3 - 20 \text{ eV}$$

d) Anregung von Gitterschwingungen (Phononen)

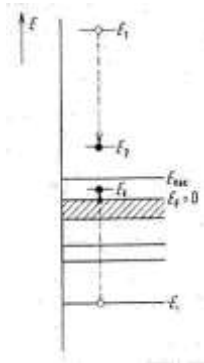
$$\Delta E = 5 - 500 \text{ meV}$$

e) Anregung von Adsorbatschwingungen

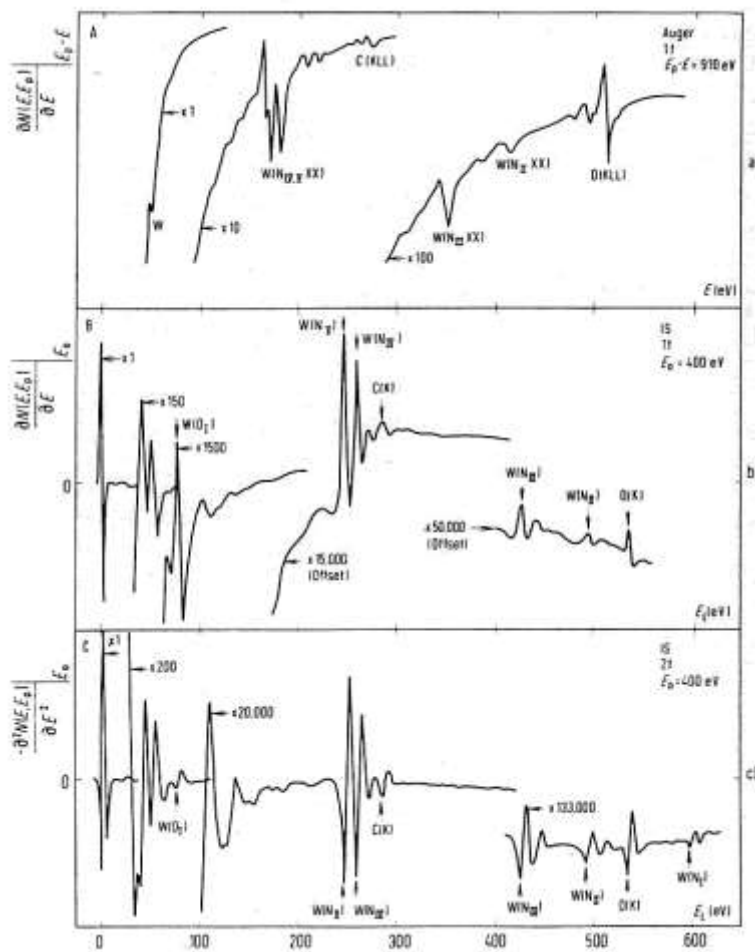
$$\Delta E = 5 - 500 \text{ meV}$$

Die Folge der Anregung sind also Energieverluste im Primärstrahl, wie auch teilweise die Emission von Sekundärelektronen (a und b), bzw. als Folge der Abregung von angeregten Zuständen die Emission von Röntgenquanten oder Augerelektronen .

Mechanismus der Ionisierungsspektroskopie (IS):



Die IS ermöglicht die core-level Spektroskopie ähnlich wie bei AES. Da nur 2 Elektronen beteiligt sind, statt 3 bei AES, sind die Peaks schärfer. Auch die Feinstruktur ist verschieden. Bei IS sind die unbesetzten DOS oberhalb E_F am Übergang beteiligt, während bei AES die besetzten DOS unterhalb E_F beteiligt sind.



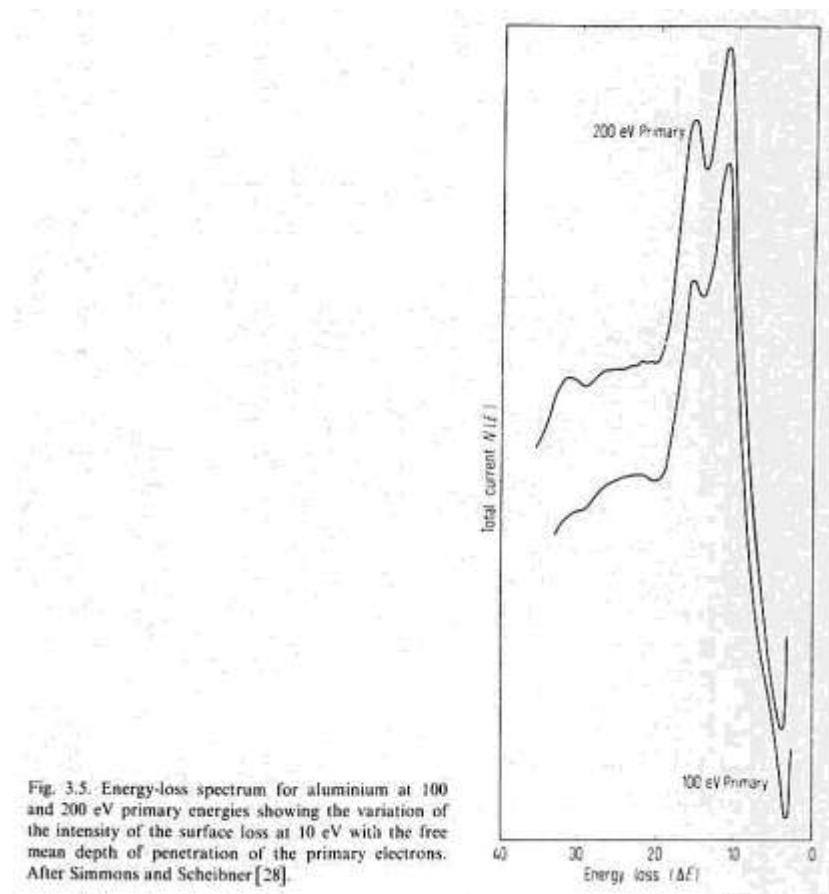
EELS bei Plasmonen

Plasmonen sind kollektive Anregungen von Valenzelektronen bezüglich des Ionenrumpfs. Die Plasmafrequenz ist eine Funktion der Elektronendichte:

$$\omega_p = (4\pi n_e e^2)/m$$

Das Plasmon ist ein Quasiteilchen und wird daher durch Energie und Impuls charakterisiert. Es kann auch durch Photonen angeregt werden. Man unterscheidet Volums- und Oberflächenplasmonen:

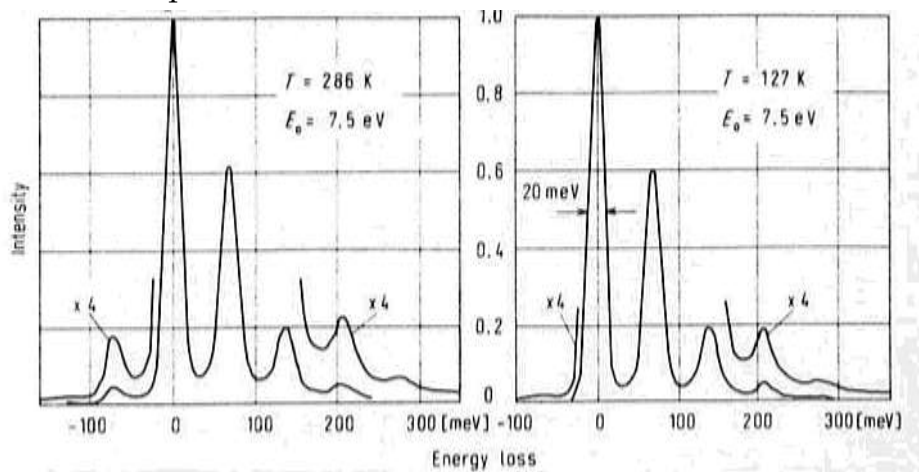
$$\omega_S = \omega_B/\sqrt{2}$$



EELS bei Phononen

Phononen sind kollektive Gitterschwingungen, ebenfalls Quasiteilchen mit Energie und Impuls. Die auftretenden Energieverluste sind im Bereich von <0.5 eV. Daher sind spezielle Analysatoren notwendig (HREELS). Es gibt mehrere Arten von Phononen: Transversale und longitudinale, akustische und optische Phononen. Phononen können auch durch Wechselwirkung mit Licht (Absorption) und Atomen (Atomstreuung) untersucht werden.

Typisches HREELS Spektrum:

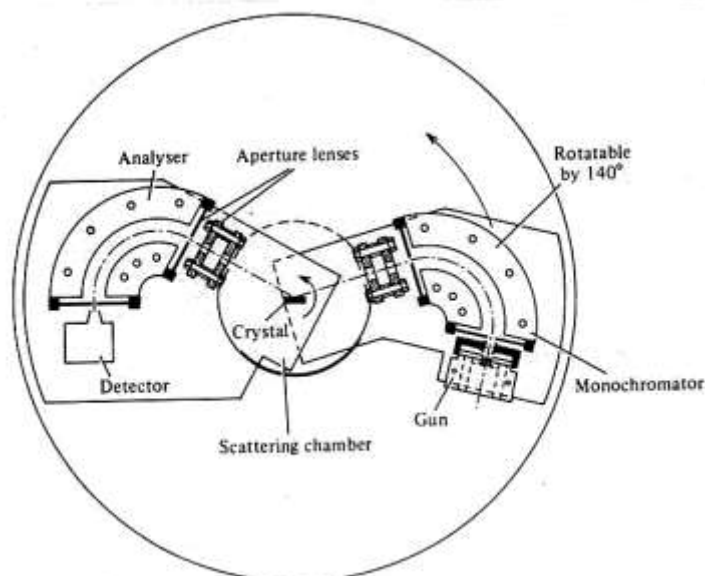


Bei hohen Proben Temperaturen sind nicht nur Phononenverluste, sondern auch Energiegewinne durch Abregung eines Phonons möglich.

Meßtechnik:

Für die IS kann die Meßtechnik wie für AES eingesetzt werden. Als Auflösung reichen einige zehntel eV. Daher ist ein spezieller Monochromator für den anregenden Strahl nicht notwendig (thermische Verbreiterung des Elektronenstrahls: etwa 0.3 eV). Als Analysator dient ein Zylinder- oder sphärischer Analysator. Im Spektrum findet man sowohl AES wie auch IS Peaks. Man kann sie durch Variation der Anregungsenergie unterscheiden. Die kinetische Energie der Augerelektronen bleibt konstant, die der IS gehen mit der E_p mit.

Für die Untersuchung der Phononen und Adsorbatschwingungen müssen höchstauflösende Analysatoren eingesetzt werden. (< 5 meV). Der berühmteste und beste ist der Analysator nach Ibach (KFA Jülich). (Der Rekord liegt bei 0.6 meV).



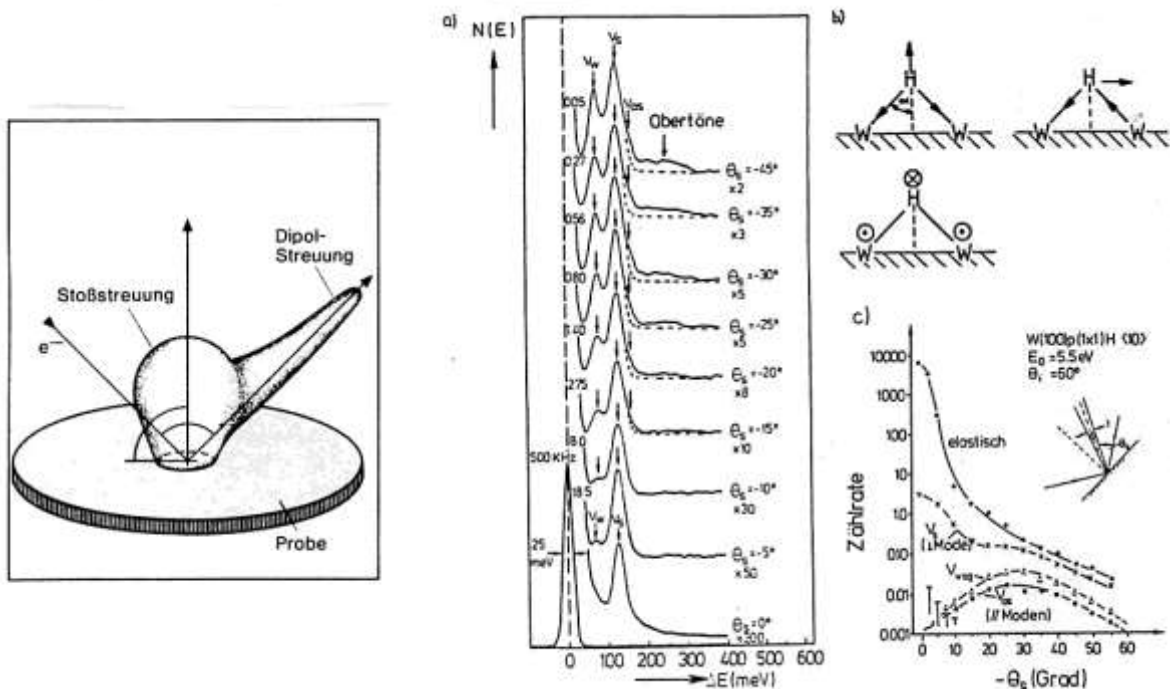
Die Wechselwirkung von Elektronen mit Phononen kann auf zwei Arten erfolgen:

a) Dipolstreuung

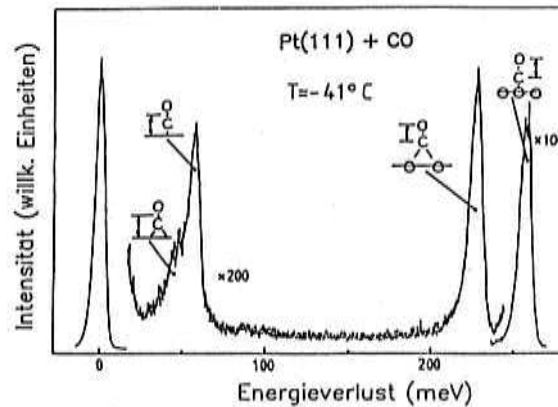
Diese Streuung ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Dipolmoment der Schwingung. Wegen der großen Reichweite dieses Streupotentials ist die Impulsänderung klein. Elektronen, die auf diese Art Energie verloren haben, findet man weitgehend im spiegelnd reflektierten Strahl. Der Wechselwirkungsquerschnitt dieser Streuung ist sehr groß, man kann noch bis zu einem hundertstel Monolagen von Streuzentren nachweisen. Mit dieser Streuung können nur Schwingungen, die ein dynamisches Dipolmoment normal zur Oberfläche aufweisen, nachgewiesen werden. Parallelkomponenten der Schwingungen heben sich auf Grund der Spiegelladungen praktisch auf.

b) Stoßstreuung

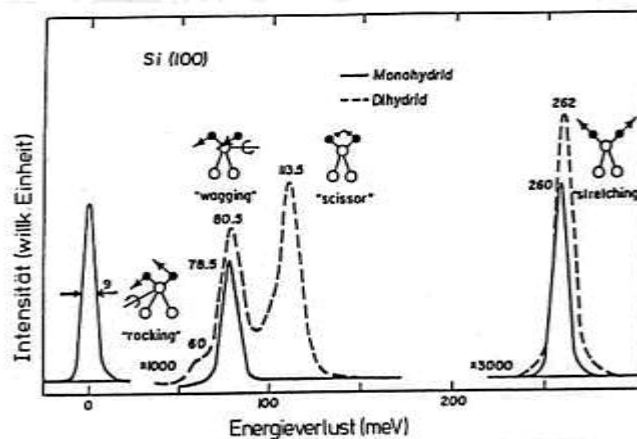
Diese Streuung beruht auf der direkten Abstoßung von Elektronen an den Valenz- oder core Elektronen der Atome. Die Reichweite ist hier im Bereich von Ångstrom, daher gibt es starke Änderungen des Impulses, wobei wieder die Parallelkomponente erhalten bleibt. Diese Streuung hat daher eine breite Winkelverteilung. Diese Streuung wird zur Bestimmung der Dispersionsrelation ausgenutzt. Stoßstreuung tritt auch bei dynamischen Dipolen nicht normal zur Oberfläche auf. Man kann also mit HREELS die Symmetrie von Adsorbaten bestimmen.



Ein weiteres Beispiel ist die Schwingung von CO auf Pt(111). Hier können Streck- und Metallschwingungen an on-top und Brückenplätzen nachgewiesen werden. Dies ist ein Spiegelreflexspektrum und nur dipolaktive Schwingungen können nachgewiesen werden.



Ein weiteres Beispiel ist die Adsorption von Wasserstoff auf Silizium. Es gibt verschiedene Schwingungsformen für das Di-hydrid (2 H-Atome pro Siliziumatom): rocking, wagging, scissoring, stretching.



Für geordnete Adsorbatschichten kann man schließlich Dispersionskurven messen. Als Beispiel dient die Sauerstoffüberstruktur Ni(110)-c(2x2)-O. Die beiden unteren Äste sind die akustischen und optischen Phononen des reinen Nickels. Der akustische Zweig (Raleigh-Welle) ist durch die Adsorption stark verändert. Dies kann so erklärt werden, daß durch die Sauerstoffadsorption die Bindung der Nickelatome in den beiden obersten Lagen geschwächt wird. Die beiden oberen Zweige sind durch die Schwingung der Sauerstoffatome gegen die Unterlage beschreibbar.

Schließlich kann man mit dieser Methode auch reaktionsbedingte intermediäre Komplexe nachweisen. Ein Beispiel ist am Zerfall von höheren Kohlenwasserstoffen gezeigt. Dies ist von großer Bedeutung für die Aufklärung von Zwischenprodukten bei der Katalyse.

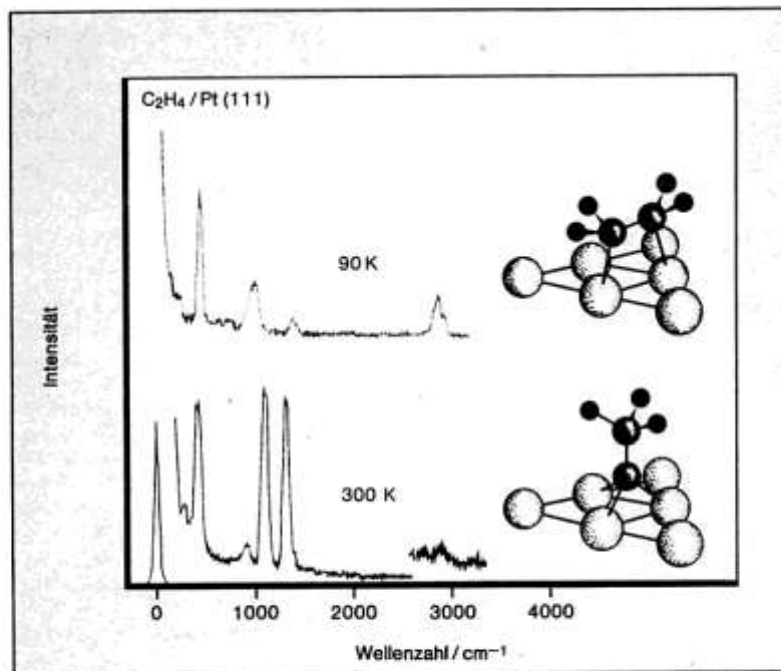
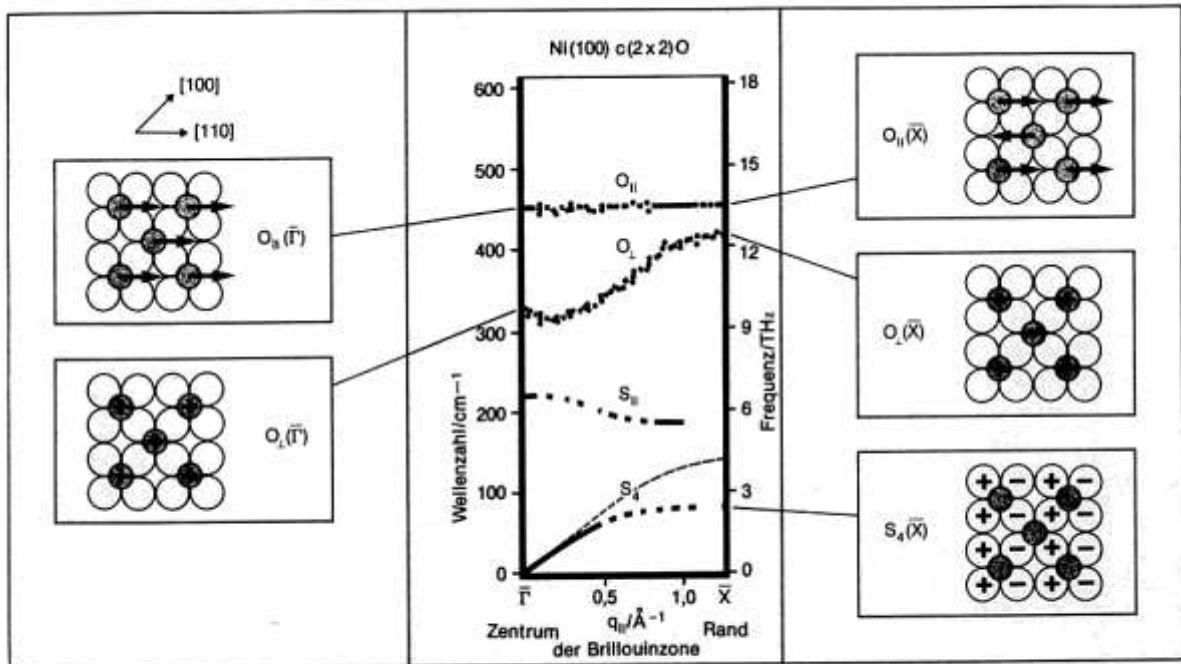


Bild 4: Elektronen-Energieverlustspektren nach Äthylenadsorption auf einer Platin-(111)-Oberfläche. Das obere Spektrum wurde nach Adsorption bei einer Temperatur von 90 Kelvin (= -183°C) aufgenommen. Aus den beobachteten Schwingungen folgt, daß das Äthylen, wie rechts oben im Modell dargestellt, adsorbiert ist. Nach Erwärmen auf 300 K (Raumtemperatur) erhält man das untere Spektrum: das Äthylen hat sich beim Erwärmen in eine Äthylidgruppe CH₃C = umgewandelt, wie unten rechts dargestellt.

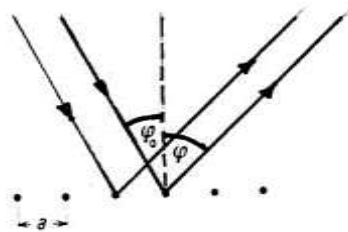
LEED (Low energy electron diffraction)

Zweck:

Bestimmung der Oberflächengeometrie, der Anordnung von Adsorbaten (Überstrukturen). Bestimmung der lokalen Geometrie

Prinzip:

Niederenergetische Elektronen (30-500 eV) besitzen eine de Broglie Wellenlänge ($\lambda = h/mv$) in der Größenordnung von Angström. Daher werden sie am regulären Gitter eines Festkörpers interferieren und ein bestimmtes Beugungsmuster (in Reflexion) liefern.



Die Beugungsbedingung lautet:

$$a (\sin\varphi - \sin\varphi_0) = n \lambda$$

mit a : Abstand zwischen den Streuzentren, φ , φ_0 : Einfallswinkel und Beugungswinkel und λ : Wellenlänge.

Da $\lambda(\text{\AA}) \approx \sqrt{150/U(V)}$ ist, und üblicherweise mit normalem Einfallswinkel gearbeitet wird, findet man konstruktive Beugung unter dem Winkel

$$\sin\varphi = \frac{n}{a} \cdot \sqrt{\frac{150}{U}}$$

In einer zweidimensionalen Anordnung können die Atomreihen durch Miller Indizes h', k' charakterisiert werden, bzw. durch den Normalabstand $d_{h'k'}$. Dann findet man konstruktive Beugung unter

$$\sin\varphi = \frac{n}{d_{hk}} \cdot \sqrt{\frac{150}{U}}$$

Die Beugungsreflexe werden üblicherweise auf einem Bildschirm sichtbar gemacht. Da der $\sin\varphi$ gleich dem Mittelpunktsabstand auf dem Beugungsbild ist, verhalten sich die Reflexabstände umgekehrt proportional zu den Abständen der Streuzentren. D.h. Das LEED Bild ist das reziproke Abbild des reellen Gitters. Aus der Messung der Reflexpositionen kann man die Periodizität des Gitters bestimmen, nicht aber die Position der Streuzentren in der Einheitszelle. Dazu sind Intensitätsmessungen (I-U Kurven) notwendig.

Meßtechnik:

Prinzipanordnung einer LEED-Optik:

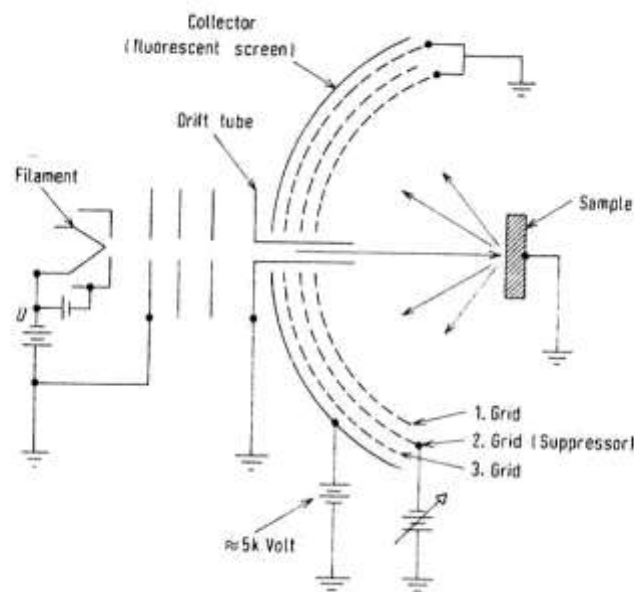


Fig. 9.6. Scheme of a LEED display-system.

Im Zentrum der Anordnung befindet sich eine Elektronenkanone mit möglichst gut fokussiertem Strahl ($<1 \text{ mm } \varnothing$) und guter Energiestabilität im Bereich von 30 - 500 eV. Die Energieunschärfe ist typischerweise 1 eV (thermische Verbreiterung), der Strahlstrom liegt bei $1 \mu\text{A}$. Das Austrittsfenster der e-gun (Driftröhre) liegt üblicherweise auf Erdpotential, ebenso die Probe, sodaß die Elektronen einen feldfreien Raum durchlaufen. Niederenergetische Elektronen können leicht von Magnetfeldern abgelenkt werden, es ist daher das System gut gegen Magnetfelder abzuschirmen. Die Elektronen treffen dann auf eine Probe, wo sie gebeugt werden. Die Probe kann üblicherweise gekühlt, geheizt und gedreht werden. Die beim Heizen entstehenden Magnetfelder können das LEED-Bild verzerren. Durch eine gleichgerichtete Wechselstromheizung kann in den stromlosen Halbzyklen das LEED-Bild beobachtet werden, es werden nur während dieser Zeit die Elektronen auf den Bildschirm gelassen (grid blanking). Die gebeugten Elektronen gelangen dann auf eine halbkugelförmige Gitteranordnung. Das erste (und dritte) Gitter ist auf Erdpotential um einen feldfreien Raum zu gewährleisten. Auf dem zweiten Gitter

liegt eine negative Spannung, einige Volt unter der Beschleunigungsspannung. Daher werden nur die elastisch gestreuten Elektronen (ohne Energieverlust) durch das Gitter gelangen, alle anderen werden reflektiert (retarding oder supressor grid). Die elastischen Elektronen werden dann mit etwa 5 keV auf einen fluoreszierenden Bildschirm beschleunigt, wo sie Reflexe erzeugen. LEED Bilder werden üblicherweise fotografiert und ausgewertet. Auch Videoaufnahmen sind üblich, dabei kann die zeitliche Veränderung von LEED Reflexen als Folge der Oberflächenstrukturänderung verfolgt werden. Statt eines Fluoreszenzschirms kann auch ein beweglicher Faradaykäfig verwendet werden um die Intensität der gebeugten Strahlen als Funktion von Azimuth- und Polarwinkel zu messen. Diese Methode ist zwar recht zeitaufwendig, ermöglicht aber eine gleichzeitige I-U Messung.

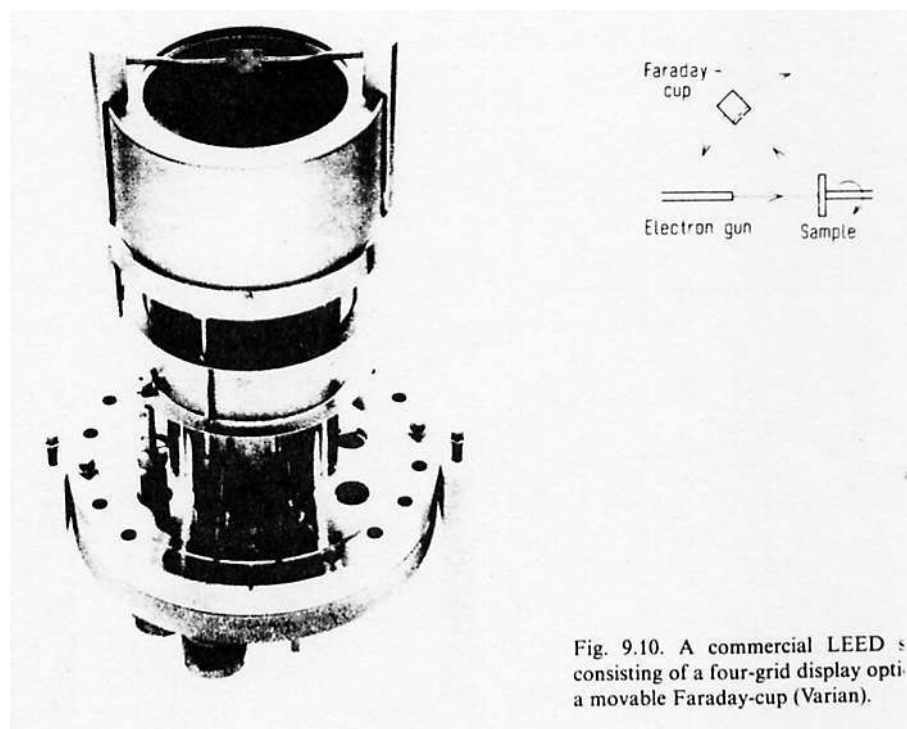


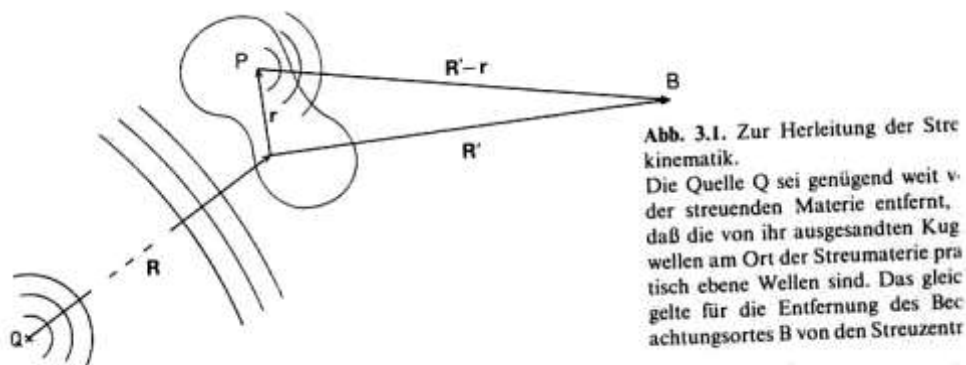
Fig. 9.10. A commercial LEED spectrometer consisting of a four-grid display optical system and a movable Faraday-cup (Varian).

Moderne Optiken verwenden Channelplates zur Verstärkung des Signals ($V \approx 10^7$), dabei können sehr kleine Strahlströme verwendet werden (0.1 nA). Dadurch wird die Struktur von empfindlichen Adsorbaten und Oberflächen nicht zerstört. Heute werden bereits mikroprozessorgesteuerte Auswertungen von Videoaufnahmen durchgeführt, die praktisch in Echtzeit die Aufnahme von I-U Kurven sämtlicher Reflexe ermöglicht (DATALEED). Dadurch ist z.B. die Strukturanalyse während einer Phasenumwandlung möglich.

Physikalischer Background, Vertiefende Betrachtungen

Die kinetmatische Streutheorie:

In diesem Fall wird angenommen, daß die einfallende Welle nur einmal am Streuzentrum gestreut wird, d.h. daß eine ausgesandte Kugelwelle nicht nochmals gestreut wird. Dies ist die kinematische oder 1.Bornsche Näherung der quantenmechanischen Streutheorie. Obwohl dies gerade für niederenergetische Elektronen eigentlich nicht gilt (wegen der starken Wechselwirkung mit dem Festkörper), können zumindest die Lage der LEED-Reflexe mit dieser Theorie beschrieben werden. Zur Herleitung der Streubedingung geht man von folgender Abbildung aus:



Von einem weit entfernten Ort Q gehe eine Kugelwelle aus, die am Streuort praktisch eine ebene Welle ist:

$$A_p = A_0 \exp(i\mathbf{k}_0(\mathbf{R}+\mathbf{r})-i\omega_0 t)$$

Die anregende Welle erzeuge an allen Orten P(r) Kugelwellen, die interferieren. Die Amplituden und Phasenlagen aller dieser Wellen wird durch die Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ beschrieben. Am Beobachtungspunkt B wird dann von jedem Streupunkt P aus eine Welle gesehen:

$$A_B = A_p(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}) \exp(ik(\mathbf{R}'-\mathbf{r}))/R'$$

(für große Entfernungen ist $(R'-r) \approx R'$)

bzw.:

$$A_B = (A_0/R') \exp(i(\mathbf{k}_0\mathbf{R} + \mathbf{k}\mathbf{R}')) \exp(-i\omega_0 t) \rho(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k}_0-\mathbf{k})\mathbf{r})$$

Die gesamte Streuamplitude ergibt sich dann durch Integration über alle \mathbf{r} :

$$A_B(t) \sim \exp(-i\omega_0 t) \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Bei einer Streuung an einem starren Gitter $\rho(\mathbf{r}) \neq f(t)$ ist die Zeitabhängigkeit A_B gleich der in A_P und enthält nur die Frequenz ω_0 . Quantenmechanisch bedeutet dies die Energieerhaltung bei der elastischen Streuung. Ist $\rho(\mathbf{r}, t)$ zeitabhängig, folgt aus quantenmechanischen Rechnungen auch $\omega_1 = \omega_0 \pm \omega$, was die inelastische Streuung beschreibt.

Bei Beugungsexperimenten beobachtet man nicht die Amplitude sondern die Intensität der Streustrahlung:

$$I(\mathbf{K}) \sim |A_B|^2 \sim \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2$$

mit $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ als sogenannten Streuvektor.

Streuung am 2-dimensionalen Gitter

Bei der Streuung am 2-dim. Gitter wird die allgemeine Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ durch den Streufaktor F (Strukturfaktor) der Einheitszelle ersetzt. Er hängt von der Anordnung der Atome in der Einheitszelle ab und ist natürlich periodisch mit dem Gitter. Wenn im Gitter $M_1 \times M_2$ Gitteratome zur Streuung beitragen, können alle \mathbf{r} durch $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, mit $1 \leq n_1 \leq M_1$, $1 \leq n_2 \leq M_2$, dargestellt werden, mit \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 als Gittervektoren.

Dann ist:

$$A_B \sim F \cdot \sum \exp(i n_1 \mathbf{a}_1 (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)) \cdot \sum \exp(i n_2 \mathbf{a}_2 (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0))$$

oder

$$A_B \sim F \cdot G$$

bzw.:

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2$$

wobei G als Gitterfaktor bezeichnet wird.

Der Strukturfaktor gibt also die Verteilung der streuenden Materie innerhalb der Einheitszelle an, der Gitterfaktor ist durch die periodische Gitteranordnung ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$) und die ein- und ausfallende Welle (\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) bestimmt.

Führt man die Summation von G bzw. $|G|^2$ aus, erhält man:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2[M_1 a_1 \cdot (k - k_0)/2]}{\sin^2[a_1 \cdot (k - k_0)/2]} \cdot \frac{\sin^2[M_2 a_2 \cdot (k - k_0)/2]}{\sin^2[a_2 \cdot (k - k_0)/2]}$$

Maxima in der Intensität erhält man also wenn der Nenner nach Null geht, bzw. die Faktoren in der Sinusfunktion Vielfache von π sind.

$$\mathbf{a}_1(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2h\pi$$

$$\mathbf{a}_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2k\pi$$

Dies sind die Laue-Bedingungen für die Interferenz am 2-dim. Gitter.

Das reziproke 2.dim. Gitter

Existiert ein reelles (3-dim) Gitter mit den Gittervektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, dann gehört dazu ein reziprokes Gitter, dessen Gittervektoren $(\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*)$ nach folgender Vorschrift bestimmt werden können:

$$\mathbf{a}_i^* = 2\pi (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k) / (\mathbf{a}_i (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k))$$

Dabei stehen jeweils reziproke Gittervektoren senkrecht zur Fläche, die aus den beiden (zyklisch vertauschten) reellen Gittervektoren bestimmt werden und deren Länge ist umgekehrt proportional zur Länge des zugehörigen reellen Gittervektor.

Im 2-dim. Fall vereinfacht sich die Situation zu:

$$\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

Das heißt: $\mathbf{a}_1 \perp \mathbf{a}_2^*$ und $\mathbf{a}_2 \perp \mathbf{a}_1^*$ und $|\mathbf{a}_1^*| = 2\pi / (|\mathbf{a}_1| \sin\gamma)$, bzw: $|\mathbf{a}_2^*| = 2\pi / (|\mathbf{a}_2| \sin\gamma)$ mit γ als Winkel zwischen \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 .

Die Flächen der Elementarzellen verhalten sich wie $A^* = 1/A$

Wie jeder reelle Gitterpunkt durch $\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$ dargestellt werden kann, kann jeder reziproke Gitterpunkt durch $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$ dargestellt werden.

Zurück zu den Laue-Bedingungen:

$$\mathbf{a}_1(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) = \mathbf{a}_1 \mathbf{K} = 2h\pi$$

$$\mathbf{a}_2(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) = \mathbf{a}_2 \mathbf{K} = 2k\pi$$

Man sieht, daß diese Bedingungen nur erfüllt sind, wenn die Änderung der Wellenvektoren $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{K}$ gleich einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} ist.

z.B. ist einerseits $\mathbf{a}_1 \mathbf{K} = 2h\pi$, andererseits $\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1^* = 2\pi$,
sodaß folgt $\mathbf{K} = h\mathbf{a}_2^* = \mathbf{G}$.

Für die Streuung am 2-dim. Gitter liegt das reziproke Gitter in der Oberfläche. Die einfallende und ausfallende Welle wird durch k_\perp und k_\parallel charakterisiert. D.h. nur k_\parallel ändert sich um einen reziproken Gittervektor, für die Normalkomponente des Wellenvektors existiert keine Bedingung.

Konstruktion des Beugungsbildes mit der Ewaldkugel

Die bekannte Konstruktion des Beugungsbildes für den dreidimensionalen Fall (in 2-dim. Darstellung) sieht folgendermaßen aus:

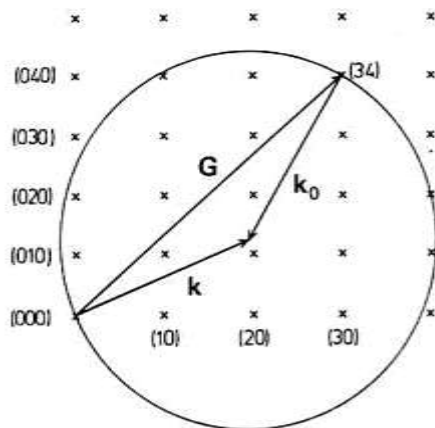


Abb. 3.3. Die Ewald-Kugel im reziproken Gitter zur Veranschaulichung der Streubedingung $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}$. Beugungsreflexe treten auf, wenn die Kugel durch einen Punkt des reziproken Gitters geht. Für beliebig gewählten Betrag und Richtung von \mathbf{k}_0 wird das i. a. nicht der Fall sein. Zur Beobachtung von Reflexen muß entweder ein Wellenlängenkontinuum eingestrahlt oder der Kristall bewegt werden

Dabei wird einfach von der Beugungsbedingung $\mathbf{K} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ Gebrauch gemacht. Man findet dabei für ein bestimmtes \mathbf{k}_0 mit bestimmter Lage zum Gitter nicht ohne weiteres Beugung. Man muß daher, z.B. bei der Röntgenbeugung den Kristall drehen oder weißes Licht verwenden um Beugungsreflexe zu bekommen, oder mit anderen Worten, um alle drei Lauebedingungen zu erfüllen.

Im zweidimensionalen Fall erhält man immer Beugung. Das kommt daher, daß es keine dritte Lauebedingung gibt, die erfüllt werden muß. In der Ewald Konstruktion drückt sich das so aus, daß man in der 3. Dimension (normal zur Oberfläche) anstelle diskreter reziproker Gitterpunkte sogenannte Gitterstäbe zeichnet.

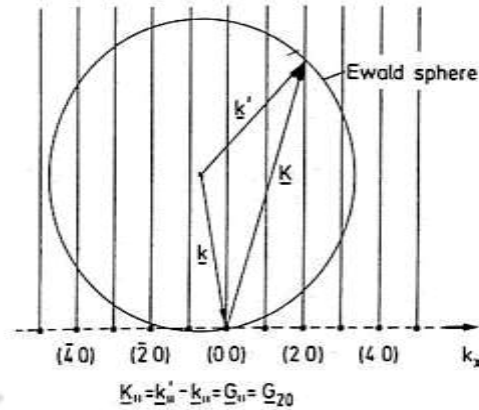
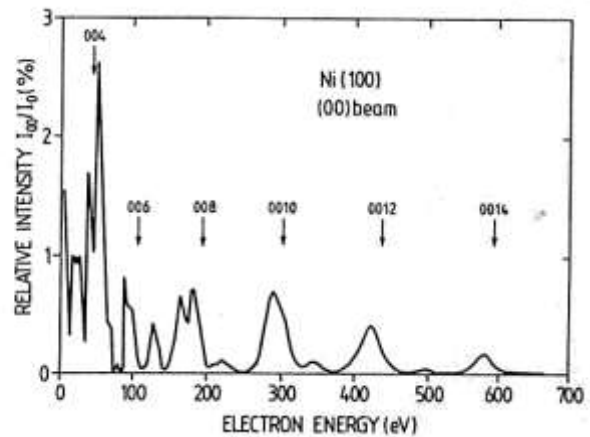
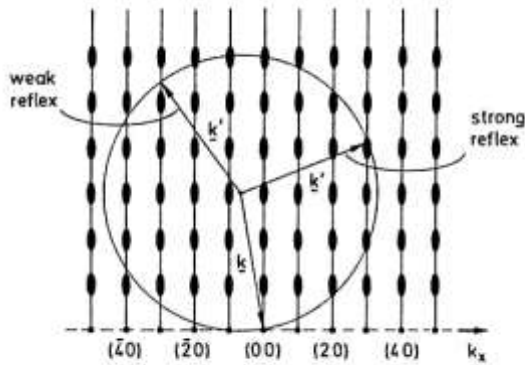


Fig.4.3. Ewald construction for elastic scattering on a 2D surface lattice. The corresponding 2D reciprocal lattice points (hk) are plotted on a cut along k_x . The scattering condition (4.14) for the plotted beams is fulfilled for the reciprocal lattice point $(hk) = (20)$; but a number of other reflexes are also observed $(\bar{4}0)$, $(\bar{3}0)$... (30) , $(\bar{2}\bar{2})$, ... (11) ...

Man sieht leicht, daß für alle \mathbf{k} die Ewaldkugel die reziproken Gitterstäbe schneiden und damit in diese Richtung Beugung liefert. Dies ist allerdings nur dann exakt gültig, wenn das Gitter rein 2-dimensional ist. In der Praxis treten aber die Elektronen einige Atomlagen tief ein. Dies führt zu einer Modulation der Reflexe als Funktion der Energie. Man kann dies formal in der Ewaldkonstruktion so berücksichtigen, daß die reziproken Gitterstäbe intensitätsmoduliert werden.

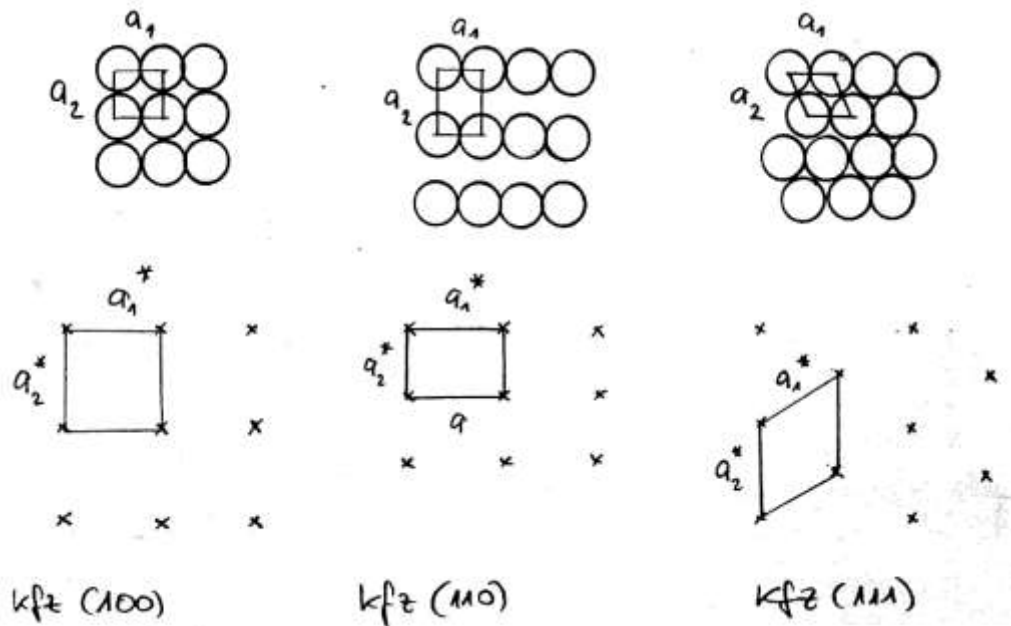


Eine typische I-U Kurve, z.B. für den 00-Strahl, zeigt diese Modulation. Die Feinstruktur bei geringen Energien kommt durch Mehrfachstreuung zustande und kann nur mittels einer vollständigen dynamischen Streutheorie erklärt werden. Außerdem sind die Peaks zu geringeren Energien verschoben. Das kommt daher, daß die Wellenlängen der Elektronen im Kristall anders sind als im Vakuum. Sie werden vom sogenannten inneren Potential beschleunigt, welches in etwa der negativen Austrittsarbeit entspricht.

Was können wir von LEED lernen?

a) Strukturbestimmung

Die LEED Bilder sind die reziproken Abbilder des realen Gitters:

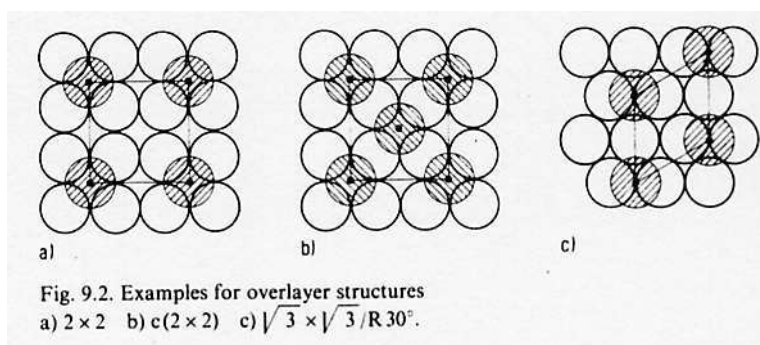


Indexregel: $|a_1| \leq |a_2|$

Bei Metallen ist die Struktur der Oberfläche im allgemeinen gleich der Struktur der dazu parallelen Netzebene im Kristall. Allerdings sind leichte Aufweitungen oder Kompressionen der obersten Kristallebenen möglich.

Klassifizierung der Oberflächenstruktur nach Wood:

Die Länge der Oberflächengittervektoren wird auf die Länge der Volumsgittervektoren bezogen, und ein eventueller Drehwinkel angegeben. Außerdem, ob die Zelle primitiv oder zentriert ist. Wenn die OF-Einheitszelle gleich der Volumseinheitszelle ist, lautet die Struktur: $p(1 \times 1)$. Bei Halbleitern und teilweise auch bei Metallen kann es zur Rekonstruktion der Oberfläche kommen (Überstrukturen). Auch Adsorbate setzen sich üblicherweise geordnet auf Oberflächen und bilden Überstrukturen.



Die Wood Nomenklatur ist einfach und anschaulich, kann aber nicht alle Überstrukturen beschreiben. Universell möglich ist die Anwendung einer Transformationsmatrix:

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \vec{a}$$

z.B. ist für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ Struktur die Transformationsmatrix: $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$

Es gibt drei Strukturtypen:

- a) Einfache Strukturen: die m_{ij} sind ganze Zahlen
- b) Koinzidenz Strukturen: die m_{ij} sind rationale Zahlen
- c) Inkohärente Strukturen: die m_{ij} sind irrationale Zahlen

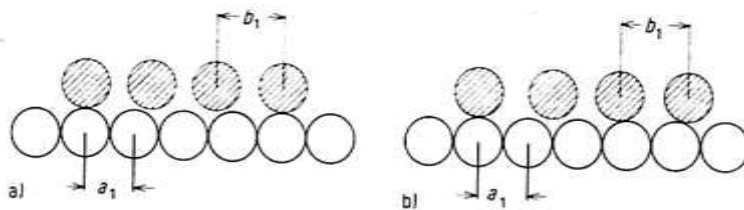
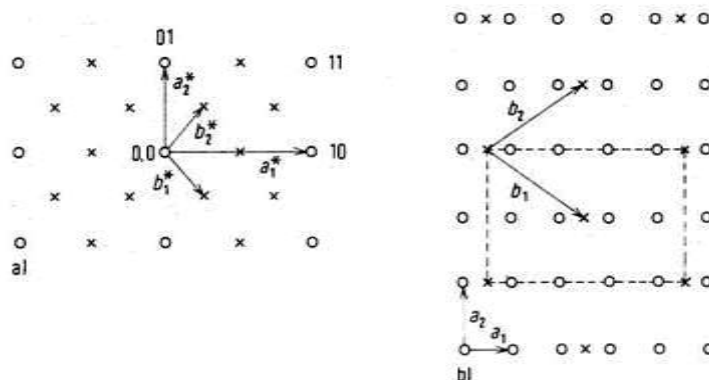
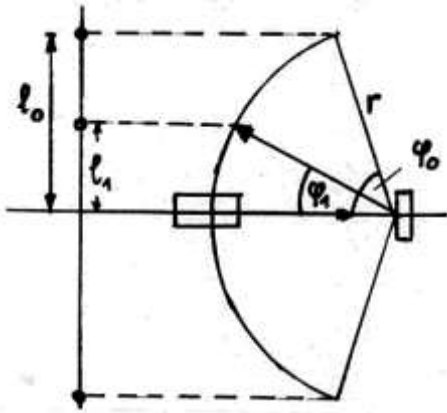


Fig. 9.3. a) One-dimensional example for a coincidence lattice where $3b_1 = 4a_1$.
b) Example for an incoherent structure without a common periodicity between both lattices.

Bestimmung des reziproken Gitters aus dem reellen Gitter und umgekehrt
z.B. c(4x2):



Aus der Geometrie der LEED Anordnung und aus dem LEED Bild kann man die Gittervektoren des Oberflächengitters bestimmen:



Angaben: $\varphi_0, r, U \rightarrow \lambda$

Laue: $n\lambda = a_1 \sin\varphi_1$

$\sin\varphi_1 = (l_1/l_0) \sin\varphi_0$

$a_1 = \sqrt{150/U} (l_0/l_1 \sin\varphi_0)$

Domänenstrukturen:

Die Bestimmung der Adsorbatstruktur aus dem LEED Bild ist nicht immer eindeutig. So können z.B. Domänen vorliegen, das sind kleine geordnete Bereiche, die zueinander unterschiedlich angeordnet sind. Es gibt z.B. drei äquivalente (2x1) Überstrukturen auf einer (111) Fläche.

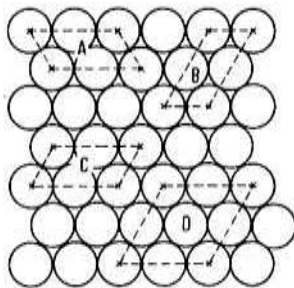


Fig. 9.16. Three types of domains of a 2 x 1-structure on a (111) surface (A, B, C) will cause the same LEED pattern as a 2 x 2-structure (D)

Das LEED Bild ist dann nicht von einer (2x2) Überstruktur zu unterscheiden, wenn die Größe der Domänen kleiner als der Strahldurchmesser (~1mm), aber größer als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahles ist (~100 Å). Die Kohärenzlänge wird durch die Energieunschärfe ΔU und die Nichtparallelität (β_s) des Elektronenstrahls bestimmt.

$$L \approx \lambda / (2\beta_s(1+\Delta U/U))$$

Die Schärfe der Reflexe ist also bei periodischen Anordnungen $> L$ durch die Kohärenzlänge bestimmt, bei kleineren Strukturen durch den Durchmesser der periodischen Anordnung, die aus $M_1 \times M_2$ Streuzentren besteht. Je geringer die Anzahl der streuenden Zentren, desto unschärfer (breiter) sind die Reflexe:

$$\delta\varphi \approx \lambda / (2M_1 a_1 \cos\varphi)$$

$M_1 a_1$: Durchmesser der beugenden Region in diese Richtung. So sind LEED Bilder von Einkristallen oft sehr scharf, obwohl die Kristalle makroskopisch stark deformiert sind, da auch in diesem Fall noch immer geordnete Bereiche mit Durchmesser größer als 100 Å vorliegen.

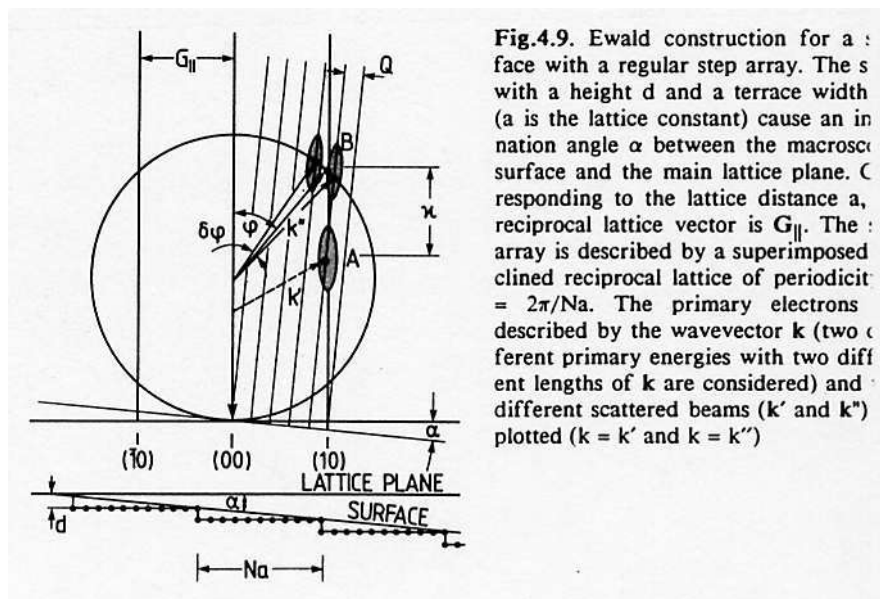
Gestufte und facettierte Oberflächen

Gestufte Oberflächen treten in der Oberflächenphysik häufig auf, z.B. wenn niedrigindizierte Oberflächen unter einem geringen Winkel angeschliffen werden. Diese Oberflächen bestehen meist aus einatomaren Stufen und ziemlich gleich breiten Terrassen. Man hat dann zwei Periodizitäten auf der Oberfläche.

Die Ewaldkonstruktion liefert dann bei bestimmten Spannungen Doppelspots, wenn der Ewaldkreis nicht genau auf dem Kreuzungspunkt der reziproken Gitterstäbe von den beiden periodischen Gittern liegt. Dies ist möglich, weil die reziproken Gitterstäbe sowohl lateral, wie vertikal nicht scharf sind wegen der geringen Anzahl von Streuzentren. Bei Variation der Spannung wechseln Doppelspots und Einzelspots ab. Aus der Aufspaltung der Doppelspots kann man die Terrassenbreite bestimmen, aus der Spannungsdifferenz zwischen zwei Doppelspots (oder Einzelspots) kann man die Stufenhöhe bestimmen.

$$\delta\varphi = \lambda / (Na \cos\varphi)$$

$$V = 150 n^2 / (4d^2)$$



Die Nomenklatur für gestufte Oberflächen nach Somorjai:

$$E(S)-[(m(hkl) \times n(h'k'l'))]$$

E: Element

S: Stepped

m: Anzahl der Atomreihen in der Terrasse

n: Anzahl der Atome in der Stufe

(hkl): Terrassenorientierung

(h'k'l'): Stufenorientierung

Konkretes Beispiel:

Ni(111) Oberfläche unter 7 Grad angeschliffen liefert Terrassen von etwa 8 Atomen und monoatomare Stufen, die (100) Ebene aufweisen. Die Oberfläche kann als (445) Ebene bezeichnet werden, oder als Ni(S)-[8(111) x (100)].

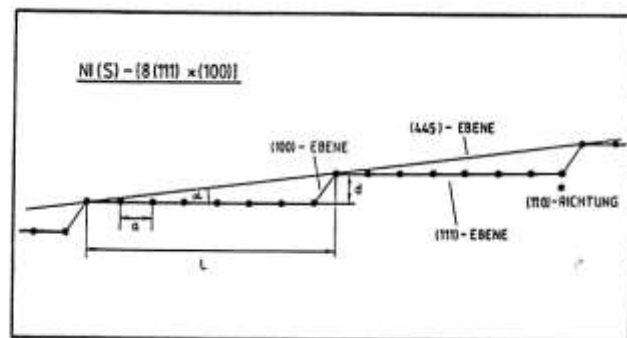
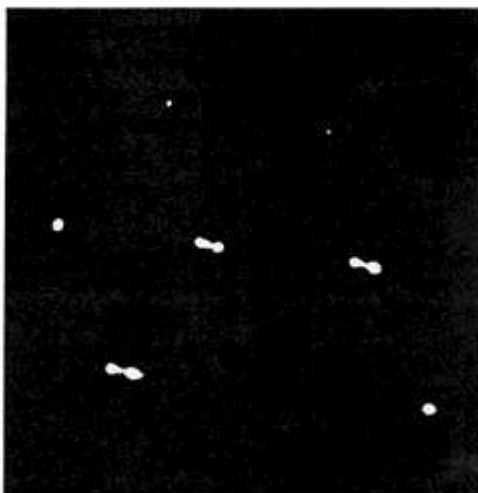


Abb. 10: Schematische Darstellung der gestuften Ni(111) - Oberfläche

$$L = 16,65 \text{ \AA}$$

$$a = 2,16 \text{ \AA}$$

$$d = 1,94 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 6,64 \text{ Grad}$$

Bei fasettierte Flächen sind die Oberflächenatome so stark rekonstruiert, daß sich relativ große Bereiche mit Netzebenen ausbilden, die von der Oberflächengeometrie abweichen. z.B. dachförmige Strukturen. Diese erkennt man im LEED Bild dadurch, daß der (00) Strahl nicht normal zur Oberfläche steht, sondern unter einem großen Winkel. Bei Änderung der Spannung bewegen sich die Beugungsreflexe auf diesen (00) Reflex zu, das Bild ändert sich also nicht symmetrisch.