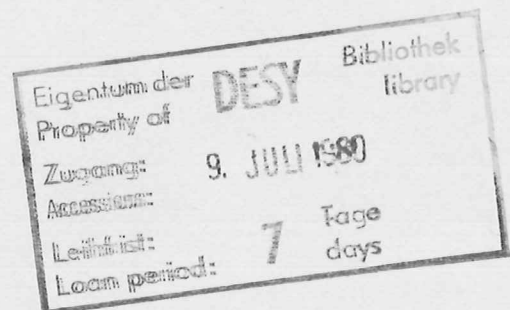


Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 80/05
Mai 1980

Photoemissionsuntersuchungen an 3d-Metallen und Metall-Phthalocyaninen:
Valenzbandstruktur der Phthalocyanine und resonante Zweielektronen-Zustände

von
Michael Iwan



DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of apply for or grant of patents.

"DIE VERANTWORTUNG FÜR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

Photoemissionsuntersuchungen an 3d-Metallen und Metall-Phthalocyaninen:

Valenzbandstruktur der Phthalocyanine und resonante Zweielektronen-Zustände

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Michael Iwan
aus Essen

Hamburg

1 9 8 0

Gutachter der Dissertation

Priv.Doz. Dr. E. E. Koch
Prof. Dr. J. Appel

Gutachter der Disputation

Prof. Dr. J. Appel
Prof. Dr. C. Kunz

Datum der Disputation

9.5.1980

Prof. Dr. H. Lehmann

Vorsitzender des Promotionsausschusses
und Sprecher des Fachbereichs Physik

		<u>Seite</u>
1.	Einleitung	1
2.	Spezielle Grundlagen zur Photoemission	3
2.1	Einelektronennäherung	3
2.2	Röntgenfluoreszenz	6
2.3	Vielelektronen- und Endzustandseffekte	7
2.3.1	Relaxation	7
2.3.2	Multipllett-Aufspaltung	9
2.3.3	Konfigurationswechselwirkung	10
2.3.4	Auger-Zerfall	11
2.4	Photoemission an Metallen im quasiautomaren Zustand	14
3.	Experiment	21
3.1	Lichtquellen und Monochromatoren	21
3.2	Experimentierkammern	22
3.3	Elektronenenergie-Analyse	26
3.4	Nachweiselektronik und Datenaufnahme	27
4.	Valenzbänder der Phthalocyanine	32
4.1	Untersuchung der partiellen Zustandsdichte; Charakterisierung nach Orbital-Symmetrie	32
4.2	Beitrag der Metallatome in Phthalocyaninen zur Photoemission im Valenzband-Bereich	43
5.	Zweielektronen-Resonanz am 3p-Einsatz von Ni, Cu, Zn sowie Ni-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc	59
5.1	Ni, Cu, Zn	63
5.2	Ni-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc	75
5.3	Diskussion der Zweielektronen-Resonanz	86
5.4	Intensitätsbetrachtung der 3d ⁸ -Endzustände und Zusammenfassung von Kap. 5	104
Anhang I	Partielle Wirkungsquerschnitte von Rumpfniveaus der Metallatome in Zn-, Pb- und Pt-Pc	107
Anhang II	AlCl ₃ -Pc	114

1. Einleitung

Die Bestimmung der Energieverteilung von Photoelektronen (EDC, Energy Distribution Curve) ist in jüngster Zeit zu einer der wichtigsten Methoden geworden, um die elektronische Struktur atomarer, molekularer und fester Materie zu bestimmen. Experimente mit variabler Photonenenergie, wie sie erst durch Synchrotronstrahlung möglich wurden, haben zu einem erheblich verbesserten Verständnis von elektronischen Anfangs- und Endzuständen beim Photoemissionsprozeß geführt. Vor allem mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie mit variabler Photonenenergie sind in jüngster Zeit wichtige Beiträge zur Bestimmung der Bandstruktur von Metallen und anorganischen Halbleitern geleistet worden.

Neben diesen Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie sind auch weiterhin prinzipielle Fragen zum Photoemissions-Prozeß (z.B. Zeitskala, Satelliten, Lokalisierbarkeit von Elektron-Loch-Zuständen) Gegenstand theoretischer und experimenteller Arbeiten.

Zu beiden Aspekten, dem prinzipiellen Verständnis des Photoemissions-Prozesses und der Anwendung der Photoelektronen-Spektroskopie, werden in dieser Arbeit Beiträge vorgelegt. Zum einen war es das Ziel, für eine interessante und bisher wenig untersuchte Stoffklasse, die Phthalocyanine (Pc's), die elektronische Zustandsdichte zu bestimmen. Zum anderen sollten die Beiträge von Zweielektronen-Anregungen (auch Zwei-Loch Anregung oder Shake-Up Satelliten genannt) zu den EDC's der 3d-Metall-Phthalocyanine und der reinen Metalle ermittelt werden.

Während die Bandstruktur von Metallen und anorganischen Halbleitern Gegenstand zahlreicher Arbeiten ist, sind die elektronischen Eigenschaften von organischen Halbleitern bisher noch wenig untersucht worden. Das Interesse ist jedoch sprunghaft gestiegen, seit vor einiger Zeit bei bestimmten organischen Molekülkristallen (z.B. bei Tetrathiofulvalen - Tetracyanoquinodimethan TTF-TCNQ, (SN)_x und Pb-Pc) metallische Eigenschaften und unerwartet hohe eindimensionale Leitfähigkeit entdeckt wurden.

Aus mehreren Gründen stellen die Phthalocyanine (Pc's) eine besonders interessante Klasse von organischen Molekülkristallen dar. Die Moleküle bestehen aus einem planaren Porphyrin-Ring mit angelagerten Benzol-Ringen und dem zentralen Metallatom (Metall-Pc) bzw. zwei Wasserstoffatomen (freies Pc oder

H₂-Pc) (vgl. Abb. 2.2). Mit wichtigen biologischen Substanzen (Chlorophyll, Blutfarbstoff Häm) haben die Pc's den Porphyrin-Ring mit zentralem Metallatom als Grundgerüst gemeinsam und wurden daher oft als Modellsubstanz betrachtet.

Phthalocyanine zeigen bei epitaktischer Präparation eindimensionale metallische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Technologisch wichtig sind verschiedene Pc's als Katalysatoren. Dabei spielen insbesondere Pc's mit 3d-Übergangsmetall-Atomen eine wichtige Rolle. Trotz der vielfachen technologischen Anwendungen, bis vor einigen Jahren auch als Farbstoff, ist die Kenntnis über die elektronische Struktur der Pc's noch sehr wenig entwickelt. Dabei ist z.B. die elektronische Grundzustandskonfiguration der zentralen Metallatome für das Verständnis der katalytischen Wirkung und der Oxidation von besonderer Bedeutung.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Tatsache, daß die zentralen Metallatome in den Pc's quasiautomaren Charakter haben. Daher eignen sie sich gut zur Untersuchung atomarer Effekte im Vergleich zu festen Metallen. Unser besonderes Interesse gilt dabei den 3d-Metallen. In den Photoelektronenspektren von Ni hat eine resonante Überhöhung einer Struktur 6 eV unterhalb der Fermienergie E_F ("6eV Peak") am Einsatz der 3p-Absorption, die als quasiautomare Anregung diskutiert wurde, erhebliches Aufsehen erregt. Bis vor kurzem herrschte jedoch noch Unsicherheit bei der Interpretation des "6eV-Peaks". Insbesondere der Ursprung der 6eV-Struktur oberhalb bzw. unterhalb des 3p-Einsatzes blieb lange unklar.

In Kap. 2 werden wir einige spezielle theoretische Vorbemerkungen machen, die für die Diskussion der experimentellen Daten erforderlich sind. In Kap. 3 stellen wir die Experimentiermethoden vor. Kap. 4 behandelt die Einelektronenbeiträge der zentralen Metallatome zu den EDC's der Phthalocyanine sowie eine Charakterisierung der Ligandenbeiträge nach atomaren Orbital-Symmetrien. Dabei stellen wir zum ersten Mal Ergebnisse vor, die Rückschlüsse auf die elektronische Konfiguration der Metallatome zulassen. In Kap. 5 schließlich diskutieren wir die Beiträge der Zweielektronen-Anregung zu den EDC's von Ni, Cu, Zn sowie Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc. Insbesondere wird auf die resonante Überhöhung dieser Shake-Up-Satelliten am Einsatz der 3p-Absorption eingegangen. Der Vergleich des reinen Metalls mit dem entsprechenden Pc kann dabei wichtige Aufschlüsse über die Bedeutung leerer 3d- und 4s-Zustände sowie über den Einfluß der Abschirmung der Löcher für die Diskussion resonanter Shake-Up-Strukturen geben. In Kap. 6 werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

2. Spezielle Grundlagen zur Photoemission

Photoelektronen-Spektroskopie mit Hilfe von Synchrotronstrahlung ist mittlerweile eine wohletablierte Methode geworden, um die elektronische Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern zu erforschen (e.g. Sp58, BS64, Ea72, CL79, Ku79). Eine variable Photonenenergie-Quelle wie die Synchrotronstrahlung ermöglicht es insbesondere, die verschiedenen Zerfallskanäle nach einer elektronischen Anregung zu trennen sowie Resonanzerscheinungen in der Photoemission zu erklären (IK78, LFBK78). Der hohe Polarisationsgrad der Strahlung und die Anwendung der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie (Sm79, HE80) hat zu beachtlichen Erfolgen bei der Bestimmung von Bandstrukturen (SH80) und der Symmetrien von Ausgangszuständen geführt.

Auch im Rahmen der Forschungstätigkeit am DESY ist die Photoelektronen-Spektroskopie seit längerem als Methode angewandt und weiterentwickelt worden. So ist in mehreren Arbeiten (z.B. Gu74, Iw76, Eb78, Ka78, Ba79) sowohl das heutige Verständnis des Photoemissions-Prozesses (z.B. SA70, SA71, BS64) dargestellt worden als auch auf die Grenzen existierender Modelle und Theorien hingewiesen worden. In diesem Kapitel sollen daher nur spezielle Grundlagen dargestellt werden, die zum unmittelbaren Verständnis der vorgestellten Ergebnisse notwendig sind.

2.1 Einelektronennäherung

Eine Vielzahl optischer Spektren und Photoemissionsspektren ist mit der Einelektronennäherung zu verstehen (e.g. GH68, Ma79). Die Absorption eines Photons von einem System (Atom, Molekül, Festkörper) und die folgende Emission eines Photoelektrons führt von einem neutralen Grundzustand i in einen angeregten Zustand f . Es gilt dann für die Photonenenergie $h\nu = E_f - E_i = E_{fi}$ (Austrittsarbeit vernachlässigt), wobei E_f und E_i die Energien des End- und des Anfangszustandes sind. In der selbstkonsistenten Hartree-Fock Näherung (SCHF, s. Ha28, Fo30) wird die gesamte potentielle Energie zu einem radialsymmetrischen Potential zusammengefaßt (Zentralfeld-Näherung). Die Annahme einer Gesamtwellenfunktion als ein Produkt aus

N Einelektronen - Wellenfunktionen führt zur Separation der Schrödingergleichung $H\psi = E\psi$ in N Einteilchen-Schrödingergleichungen $H_i u_i = E_i u_i$. Die Gesamtenergie E des Systems ist dann $E = \sum E_i$. Die antisymmetrisierte Slater-Determinante zur Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung ist dabei vernachlässigt. Die Einteilchenenergien E_i sind die jeweiligen Ionisierungsenergien für das i-te Elektron des Systems (Koopman's Theorem). Vielelektroneneffekte wie Relaxation des Atomrumpfes, der Umgebung oder Korrelation zwischen den Elektronenbewegungen (d.h. volle Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Hamiltonoperator H) werden dabei nicht berücksichtigt. Es ist offensichtlich, daß die HF-Näherung nur für Atome mit kugelsymmetrischen Potential (d.h. abgeschlossene Elektronenschalen) eine gute Näherung darstellt.

In dieser Näherung betrachten wir die Wirkungsquerschnitte für Elektronen-Anregungen. Für einige Elemente (atomar und fest) mit abgeschlossenen Schalen (z.B. Edelgase) konnten mit der Einelektronen-Näherung sehr gut partielle Wirkungsquerschnitte für verschiedene Elektronen-Orbitale in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden (einen Überblick gibt S.T. Manson, Ma79). Es wird davon ausgegangen, daß der Wirkungsquerschnitt vom Überlappen der Einteilchen-Wellenfunktion im Grund- und Endzustand abhängen. Daraus ergibt sich für den partiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{n,l}$ (FC68, Ma79):

$$\sigma_{n,l} \sim l R_{l-1}^2(\epsilon) + (l+1) R_{l+1}^2(\epsilon) \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Darin sind n, l die Quantenzahlen des angeregten Orbitals, $R_{l\pm 1}$ die radialen Matrixelemente ($\Delta l = \pm 1$ berücksichtigt) und ϵ die Energie oberhalb des Ionisationspotentials.

Es gilt:

$$R_{l\pm 1} = \int_0^\infty P_{nl}(r) P_{\epsilon, l\pm 1}(r) dr \quad (\text{G. 2.2})$$

Darin sind P_{nl} und $P_{\epsilon, l\pm 1}$ Lösungen der radialen Schrödingergleichung.

In Anhang I werden wir zeigen, wie gut die Einelektronennäherung für ein Atom mit abgeschlossener 5d-Schale (Pb) ist und wie wenig gut sie für den Verlauf des Wirkungsquerschnitts für ein Element mit nicht abgeschlossener 5d-Schale (Pt) ist.

Bei organischen Molekülkristallen, bei denen die "van der Waals-Wechselwirkung" zwischen den Molekülen kleiner ist als die Wechselwirkungsenergie der Elektronen im Molekül (wie bei den PC's), können sich Einelektronenrechnungen auf das Molekül beschränken. Das stellt eine erhebliche Vereinfachung gegenüber dem Festkörper dar. Für lokale Effekte reicht es oft aus, sich auf Cluster zu beschränken, die nur einen Teil eines großen Moleküls darstellen (e.g. HB77, Ta66). Die Rechnungen ergeben dann die Energien E_i der Moleküle und die Symmetrie der Elektronen-Zustände. In einer Energieverteilungsmessung wird man dann die Zustandsdichte der verschiedenen Orbitale messen, denn bei fester Photonenenergie $h\nu$ gilt $E_i + h\nu = E_{kin}$. Das bedeutet, daß zu jedem Zustand mit der Bindungsenergie E_i (oft auch Anfangsenergie genannt) eindeutig ein festes E_{kin} existiert. Hinzu kommt eine Verbreiterung von E_i durch die endliche Lebensdauer des erzeugten Loches, die Ankopplung an Phononen-Moden {intramolekulare Schwingungen} (z.B. IK77) und die Auflösung der Meßapparatur.

Durch winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie ist es möglich, zusätzlich zur Anfangsenergie E_i die Symmetrie der Zustände zu bestimmen (Gr78, Li77). Das setzt aber geordnete Moleküle voraus, wie z.B. bei Einkristallobereflächen oder Adsorbaten. Bis jetzt standen noch keine geeigneten Einkristalle organometallischer Verbindungen zur Verfügung. Auch die Präparation geordneter Monolagen auf geeigneten Substraten steht erst am Anfang (BS77, SKK77).

Die Methode der linearen Kombination atomarer Orbitale (LCAO) ist für die Berechnung der elektronischen Struktur organischer Moleküle oft mit großem Erfolg angewendet worden (e.g. SLL71 für Benzol). Auch für die Phthalocyanine existieren einige Rechnungen (Ta66, MS71, Ma76). Die große Anzahl der Elektronen läßt jedoch eine Analyse und Zuordnung von Photoelektronen-Spektren aufgrund der berechneten LCAO-Molekülorbitale zu einem Puzzle werden, weil die breiten Strukturen in den Phthalocyanin-Spektren sich fast immer mit der Vielzahl der berechneten Orbitale zur Deckung bringen lassen. Für die 3d-Metall-Phthalocyanine ist es allerdings sehr interessant, die berechneten 3d-Konfigurationen mit dem Experiment zu vergleichen (s. Kap. 4.2).

Überhaupt ist es wichtig, die Bindungsenergie der 3d-Elektronen sowie deren Konfiguration zu wissen, um so zu einem besseren Verständnis z.B. der katalytischen Wirkung der Phthalocyanine zu gelangen (KS73).

2.2 Röntgenfluoreszenz als ergänzende Methode zur Bestimmung partieller Zustandsdichten

Neben der Photoemission können auch Zerfallsprozesse wie Röntgenfluoreszenz und Auger-Zerfall Aufschluß über elektronische Eigenschaften geben. Die Methode der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie soll an dieser Stelle kurz vorgestellt werden, weil wir in Kap. 4 diese Methode ergänzend zur Photoelektronen-Spektroskopie benötigen, um Valenzband-Orbitale nach ihrer Symmetrie zu charakterisieren. Die wichtigsten Gesichtspunkte dazu wurden von Tegeler (Te78) zusammenfassend dargestellt. Die Interpretation der Spektren erfolgt weitgehend im Einelektronenbild (e.g. MLS77). An dieser Stelle werden wir nur kurz die Grundzüge der Methode darstellen.

Mit Hilfe einer intensiven Lichtquelle (z.B. Speicherring DORIS) werden Moleküle oder Festkörper mit weißem Licht bestrahlt. Dabei entstehen u.a. durch Photoemission relativ scharfe Löcher in Rumpfniveaus. Bei der späteren Diskussion der Phthalocyanin-Gerüst-Spektren kommen nur Rumpflöcher in der K-Schale (C-1s, N-1s) in Frage, auf die wir uns beschränken wollen. Der Übergang von Valenzband(VB)-Elektronen in die entstandenen 1s-Löcher führt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Röntgenquants mit der Energie $h\nu = E(\text{VB}) - E(1s)$. Konkurrierend dazu ist ein Auger-Zerfall des Rumpfloches möglich. Die Variation der Wahrscheinlichkeiten für den Zerfall des Rumpfloches durch Röntgenfluoreszenz und Auger-Übergänge ist abhängig von Z (z.B. KT78). Die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls durch Röntgenemission eines C-1s Loches überwiegt jedoch.

Durch eine Photonenenergieanalyse der emittierten Röntgenquanten lassen sich aufgrund der Dipol-Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ Zuordnungen der Valenzbandstrukturen zu den von C-2p und N-2p Zuständen abgeleiteten Molekül-Orbitalen durchführen. Da uns keine Unterscheidung bezüglich der magnetischen Quantenzahl m möglich ist, kann man noch nicht auf den σ - oder π -Charakter der Valenzbandstrukturen schließen (p_z -Orbital $\hat{m} = 0$). Analysiert man das Fluoreszenzlicht nach Photonenenergien mit Hilfe eines geeigneten Monochromators in der Umgebung der Ionisationsenergien der C-1s und N-1s Orbitale, erfährt man jedoch die relativen Anteile der C-2p und N-2p VB-Zustandsdichten in den VB-Photoelektronen-Spektren. Da aus XPS-Messungen die Einelektronen-Bindungsenergie der 1s-Orbitale bekannt ist, ist eine

eindeutige Zuordnung zwischen den Röntgenemissions- und Photoelektronen-Spektren möglich. Der übrige Teil der Spektren muß dann zwangsläufig auf die Photoemission aus 2s-Orbitalen zurückzuführen sein. Die Röntgenemissions-Spektren von Molekülkristallen geben ein Bild der lokalen Komponenten der Molekülorbitale einer gewissen Symmetrie, während in der Photoemission überwiegend z.B. die gesamte Zustandsdichte des Valenzbandes erhalten wird. Somit ergänzen sich beide Meßmethoden sinnvoll.

2.3 Vielelektronen- und Endzustandseffekte

2.3.1 Relaxation

Theorien zur elektronischen Struktur von Materie liegen meist als Einelektronen-Näherung vor (Kap. 2.1). Wenn keine Multipllett-Aufspaltung (Kap. 2.3.2) existiert, können Maxima in Photoelektronen-Spektren einzelnen Orbitalen oder Bändern zugeordnet werden. Nach dem Koopman's Theorem sind die Einelektronen-Energien E_i gleich der Ionisierungsenergie. Darin steckt die Annahme, daß alle anderen Elektronen im System bei der Anregung des i-ten Elektrons ungestört bleiben (frozen-orbital approximation). In Wirklichkeit relaxiert das zurückbleibende Elektronensystem, d.h. es stellt sich bei Anwesenheit eines Loches ein anderer Gleichgewichtszustand ein. Das Loch wird dadurch abgeschirmt und die Wechselwirkung des zurückbleibenden Loches mit dem wegfliegenden Elektron reduziert.

Das bedeutet in gewisser Näherung, daß die Einelektronen-Bindungsenergie E_i eines Elektrons um die Relaxationsenergie E_R verringert wird. Für die "wahre" Bindungsenergie E_B gilt dann:

$$E_B \sim E_i - E_R \quad (\text{Gl. 2.3})$$

In dieser Gleichung sind jedoch Korrelationsenergien und relativistische Korrekturen vernachlässigt, weil sie in den meisten Fällen klein sind oder sich wechselseitig kompensieren.

In Festkörpern ist zwischen intra- und interatomarer (oft auch extraatomar genannt) Relaxation zu unterscheiden. Bei der Anregung eines Rumpfniveaus findet die intraatomare Relaxation lokal am Atom durch Umordnung lokalisierter Elektronen statt. Wird ein Elektron mit der

Hauptquantenzahl n aus dem Elektronen-System entfernt, so unterscheidet man zwischen Inner-Shell- ($n' < n$), Intra-Shell- ($n'=n$) und Outer-Shell-Relaxation ($n' > n$) (HJ69). Durch eine klassische elektrodynamische Betrachtung ist anschaulich, daß die Outer-Shell-Relaxation am effektivsten abgeschirmt gefolgt von der Intra-Shell-Relaxation. Shirley (Sh72) hat gezeigt, daß für Anregung von Rumpfelektronen nur die Outer-Shell-Relaxation berücksichtigt werden muß. Diese Relaxationsenergie hat die Größenordnung von ~ 30 eV (Sh72).

Die inter-atomare Relaxation tritt auf, weil durch das plötzliche Auftreten einer positiven Ladung bei Erzeugung eines Lochs die Umgebung polarisiert wird. Die gesamte Relaxationsenergie setzt sich dann additiv aus den inter- und dem intra-atomaren Komponenten zusammen. Wir stellen jedoch fest, daß es nicht möglich ist, beide Komponenten aus einer Messung an einem Festkörper getrennt festzustellen. Es wird nämlich auch die intra-atomare Relaxation sehr stark durch den Einbau in einen Kristall verändert. Dabei spielt die Art der Bindung (kovalent, ionisch oder van der Waals), aber auch Änderungen in der elektronischen Konfiguration eine Rolle. Es ist offensichtlich, daß in ionischen Kristallen nur die Relaxation der benachbarten Ionen bzw. die Polarisierung der Nachbar-Elektronenhülle beitragen kann. In Metallen dagegen können freie Ladungsträger sehr schnell das angeregte Loch umgeben; d.h. die Abschirmung bzw. die inter-atomare Relaxation ist erheblich größer.

Trotz der genannten Schwierigkeiten kann man die Anteile der Relaxation abschätzen, wenn man Messungen von Bindungsenergien am Festkörper und an freien Atomen vergleicht. Da in den meisten Fällen die Bindungsenergie im Festkörper geringer ist als im freien Atom, kann man schließen, daß die Differenz der Bindungsenergien der inter-atomaren Relaxation im Festkörper entspricht. Dieses Verfahren ist jedoch vorsichtig anzuwenden, da Bindungsenergie-Verschiebungen aufgrund der geänderten Umgebung (chemical shift) und aufgrund elektronischer Konfigurationsänderungen die gleiche Größenordnung wie Relaxationsverschiebungen erreichen können (e.g. WL78, JM80).

2.3.2 Multipllett-Aufspaltung

Ein Mehrelektronen-System einer bestimmten Konfiguration kann aufgrund gegenseitiger Wechselwirkung zu verschiedenen Zuständen koppeln (e.g. Sl60). In der Näherung, daß die Coulomb-Abstoßung der Elektronen sehr viel größer ist gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung, besteht keine Kopplung zwischen Spins und Bahndrehimpulsen der Elektronen. Dann kann man den Gesamtspin S und den Gesamtbahndrehimpuls L als getrennte Systeme behandeln; für beide gilt der Drehimpulserhaltungssatz. Dasselbe gilt für den Gesamtdrehimpuls $J = L + S$.

Führt man die Spin-Bahn-Kopplung als schwache Wechselwirkung im Vergleich zur Coulomb-Wechselwirkung ein, so werden Spins und Bahndrehimpulse gekoppelt und der Drehimpulserhaltungssatz gilt streng nur noch für J . Bei ausreichend schwacher Spin-Bahn-Kopplung sind aber auch noch L und S gute Quantenzahlen (Russell-Saunders-Kopplung).

Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung sehr viel größer als die Coulomb-Abstoßung, koppeln Spin \vec{s}_i und Bahndrehimpuls \vec{l}_i eines jeden Elektrons für sich zum Drehimpuls $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, für den wieder der Drehimpulserhaltungssatz gilt wie auch für den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$ (j, j -Kopplung).

Sind dagegen Spin-Bahn-Wechselwirkung und Coulomb-Wechselwirkung von gleicher Größenordnung, ist der Drehimpulserhaltungssatz nur noch für J definiert. Dieser Fall der "intermediären Kopplung" gilt für die meisten Atome des Periodensystems, während die LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung) nur für leichte Atome und die j, j -Kopplung nur für sehr schwere Atome eine gute Beschreibung darstellt. Es wird sich jedoch zeigen, daß auch viele Phänomene in den Photoelektronen-Spektren der 3d-Metalle sich noch gut mit der LS-Kopplung beschreiben lassen.

In einem Vielelektronen-System mit nicht abgeschlossener Schale gibt es z.B. in der LS-Kopplung mehrere Zustände. Die einzelnen \vec{l}_i und \vec{s}_i können zu verschiedenen \vec{L} und \vec{S} koppeln. Bei vorgegebenen L, S -Werten existieren dazu Zustände mit verschiedenen J . Falls keine Entartung vorliegt, gehören zu den möglichen Zuständen unterschiedliche Zustandsenergien.

Der einfachste Fall, um den Einfluß der Multipllett-Aufspaltung auf die Photoelektronen-Spektren zu verstehen (Sh79), ist die $1s$ -Anregung des Lithium-Atoms. Bei einem Grundzustand $1s^2 2s^1$ erhält man den Endzustand

$1s^1 2s^1$. Aufgrund der zwei Einstellmöglichkeiten der Spins erhält man zwei Endzustände 1S und 3S . Das $1s$ -Photoelektronen-Spektrum sollte also zwei Linien zeigen, deren Intensitätsverhältnis dem Multiplizitäts-Verhältnis von 3:1 entsprechen würde.

Eine ähnliche Aufspaltung ist bei der $3s$ -Anregung der Übergangsmetalle und deren Verbindungen beobachtet worden (KLPM73). So zeigt das $3s$ -Spektrum des MnF_2 mit einer offenen $3d^5$ -Schale deutlich die 7S und 5S Endzustände.

Voraussetzung für die Beobachtung der Multipllett-Aufspaltung in Festkörper-Photoelektronen-Spektren ist die starke Lokalisierung der betrachteten Elektronen. Das ist bei Rumpfelektronen-Anregung jedoch gewährleistet. Das Auftreten von Satellitenstrukturen (Kap. 5) in den Spektren des Ni und Cu zeigt, daß die äußeren $3d$ -Elektronen bei Anwesenheit eines Loches einen gewissen lokalen Charakter haben und zu quasiautomaren Multiplletts koppeln können.

Über die Interpretation der beobachteten Spektren kann man umgekehrt aufgrund der Multipllett-Aufspaltung des elektronischen Endzustandes auf den Grundzustand eines Atoms schließen (vgl. Kap. 4 und 5).

2.3.3 Konfigurationswechselwirkung

Eine Methode, um in einem Vielelektronen-System die Korrelation der Elektronen-Bewegung zu berücksichtigen, ist die der Konfigurationswechselwirkung (Configuration Interaction, CI). Mit dieser Methode werden Elektronen-Zustände nicht durch eine Konfiguration, sondern durch eine Mischung vieler Konfigurationen gleicher Symmetrie (Sl60) dargestellt. Die Eigenzustände des N -Elektronen-Systems haben folgende Form:

$$\psi_i = \sum_j a_{ij} \phi_j$$

Dabei sind die ϕ_j die Slater-Determinanten der N Einelektronen-Zustände.

In der Photoemission spielt CI im Endzustand (final state CI, FSCI) eine wichtige Rolle (Sk79). Durch diese Methode werden sogenannte "Shake-Up" und "Shake-Off" Strukturen beschrieben (Ca67). Ein schönes Beispiel dafür

ist wieder das Mn - $3s$ Spektrum in MnF_2 (KLPM73). Neben dem 7S , 5S Multipllett findet man noch weitere Satelliten mit 5S -Charakter. Bagus et al. (BFS73) haben diese zusätzlichen Linien durch Konfigurationswechselwirkung erklärt. Neben dem Hauptbeitrag zum Endzustand $3s^1 3p^6 3d^5$ gibt es noch Beimischungen der Konfiguration $3s^2 3p^4 3d^6$ (5S). Das heißt, daß auch der $3s^2 3p^4 3d^6$ -Zustand ein Eigenzustand des Mn -Ions mit $N-1$ Elektronen ist. Weitere Beispiele für Konfigurationswechselwirkung werden wir in Kap. 5 vorstellen.

Wichtig kann auch die Konfigurationswechselwirkung im Anfangszustand werden (initial state CI, ISCI). Aus einer Analyse der XPS Na $1s$ -Spektren konnte z.B. geschlossen werden (Ge74, MS 76), daß der Grundzustand des Na-Atoms Beimischungen der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^5 np$ ($3 < n < 6$) enthält.

2.3.4 Auger-Zerfall

Regt man aus einer innerern Schale in einen gebundenen oder einen Kontinuums-Zustand an, können zwei Prozesse das entstandene Loch wieder auffüllen: a) Fluoreszenz (Kap. 2.2) oder b) Auger-Übergänge.

Da bei unseren Experimenten nur die $M_{23} M_{45} M_{45}$ Auger-Übergänge betrachtet werden, werden wir uns in dieser Einführung auf diesen Spezialfall beschränken. Beim Auger-Zerfall füllt ein äußeres Elektron (M_{45}) das M_{23} -Loch auf. Die frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron (in diesem Fall auch M_{45}) übertragen.

Auger-Elektronen Energieverteilungsmessungen sind sehr wichtig, um Korrelationseffekte in $3d$ -Metallen zu verstehen. Die Kombination von Photoelektronen-Spektren, durch die man die Einelektronen-Energien der beteiligten Elektronen erhält, und Auger-Messungen gibt direkt Aufschluß über die effektive Coulomb-Wechselwirkung U des entstandenen Endzustandes mit zwei Löchern an einem Atom (AJS77). Für die Energie E_f der Auger-Elektronen gilt (Abb. 2.1):

$$E_f = E_i(M_{45}) + E_i(M_{45}) - E_i(M_{23}) - U \quad (Gl. 2.4)$$

Dabei sind die E_i jeweils die Bindungs- bzw. Anfangsenergien der betrachteten Zustände. Die effektive Coulombenergie U setzt sich zusammen aus

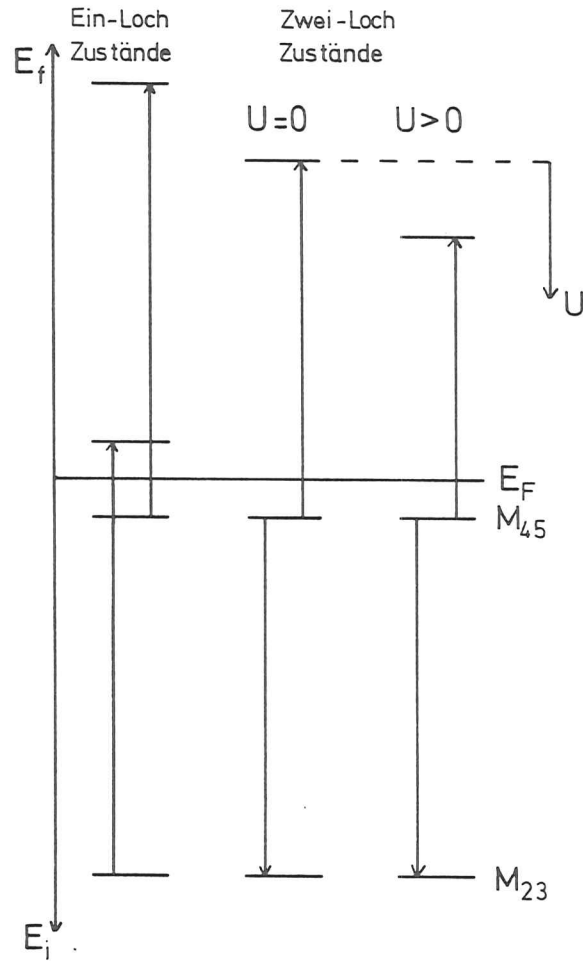


Abb. 2.1 Schematische Darstellung eines $M_{23} M_{45} M_{45}$ -Zerfalls (Zwei-Loch) Zustand. Für $U = 0$ wird $E_i(M_{45}) - E_i(M_{23})$ auf das Auger-Elektron übertragen.

der Coulombenergie der zwei M_{45}^- (bzw. 3d) Löcher und der Relaxationsenergie, die durch atomare und extra-atomare (im Festkörper) Abschirmung hervorgerufen wird. $U > 0$ bedeutet, daß zur Erzeugung eines Zwei-Loch-Zustandes mehr Energie aufgewendet werden muß als 2mal die Energie für einen Ein-Loch Zustand.

In 3d-Metallen bilden die äußeren M_{45} -Elektronen das Valenzband (4s - 4p-Bänder vernachlässigt). In einem einfachen Einelektronenbild erwartet man als Auger-Elektronen Spektrum eine eventuell durch Matrixelemente variierte Selbstfaltung des Valenzbandes. Es zeigt sich jedoch, daß bei Metallen mit $U \gg$ Einelektronen-Valenzbandbreite (AJS77, KPML73, Hu63) die Einelektronen-Näherung nicht gilt. In diesem Fall ist Elektron-Elektron Korrelation nicht mehr vernachlässigbar (Hu63) und das Auger-Spektrum läßt sich als atomares Multipllett beschreiben (AJS77). Antonides et al. (AJS77) haben die verschiedenen Auger-Spektren nach Erzeugung von 2p-Löchern (L_{23}) theoretisch und experimentell an 3d-Metallen mit gefüllter 3d-Schale (Cu, Zn, Ga, Ge) untersucht. Das Zwei-Loch Spektrum $L_{23} M_{45} M_{45}$ mit einer $3d^8$ Endzustands-Konfiguration ist mit unseren $M_{23} M_{45} M_{45}$ Spektren vergleichbar. Antonides et al. finden eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für ein $3d^8$ -Multipllett. Bei einem 3p-Loch entspricht das den Übergängen $3d^2 \leftrightarrow 3p \epsilon f(\epsilon p)$ und führt in LS-Kopplung zu folgenden erlaubten Endzuständen: $^1G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$. Die sehr starken Übergänge nach 1G und 3F können als sehr scharfe Linien (FWHM = 1.4 eV) im Auger-Spektrum identifiziert werden (s.a. Kap. 5). Das bedeutet, daß bei der Entstehung eines Rumpfloches bzw. bei der Erzeugung des $3d^8$ Zwei-Loch-Zustandes die äußeren 3d-Elektronen sich sehr atomar und hochkorreliert verhalten. Ähnlich scharfe Linien erhält man auch in den Ni-Auger Spektren (Sa80). Dort muß jedoch das Vorhandensein leerer 3d-Zustände mit berücksichtigt werden (Kap. 5).

Ein Sonderfall liegt vor, wenn das primär angeregte Rumpfelektron an der Ionisationsschwelle mit geringer kinetischer Energie das Atom verläßt (adiabatisch) oder in einen gebundenen Zustand angeregt wird. In diesem Fall schirmt das Photoelektron sein eigenes Loch ab oder es wird bei einem Auger-Übergang der Zwei-Loch Zustand durch das Photoelektron zusätzlich abgeschirmt. Das führt zu einer scheinbar höheren kinetischen Energie der Auger-Elektronen und wird als "Post Collision Interaction, PCI" bezeichnet (z.B. EKK78, HEK80, BB66).

2.4 Photoemission an Metallen in quasiautomarem Zustand

In dieser Arbeit werden zahlreiche neue Photoemissions-Daten an festen Metallen präsentiert, die sich in einem atomaren Modell beschreiben lassen. Zur Untermauerung der Erklärungen ist es wünschenswert, zu wissen, ob gleiche oder ähnliche Prozesse auch an freien Atomen ablaufen. Das stößt aber auf erhebliche Probleme:

(i) Ein experimentelles Problem besteht darin, einen stabilen Dampfstrahl eines Übergangsmetalle herzustellen. Der Grund liegt in der Konstruktion einer Gaszelle für hohe Temperaturen (ca. 2000° C), die u.a. dazu führen, daß die Gaszelle und deren Umgebung stark ausgasen und den Dampfstrahl verunreinigen. Ein anderes Problem ist die Verunreinigung der Analysatoren, die zu Austrittsleistungs-Inhomogenitäten führen kann.

(ii) Beim Übergang vom freien Atom zum Festkörper kann sich der elektronische Grundzustand ändern. Aus Gründen der Ladungsneutralität in der Wigner-Seitz-Zelle gibt es bei fast allen 3d-Metallen einen Übergang des Grundzustandes $3d^n 4s^2 \rightarrow 3d^{n+1} 4s^1$ (Ausnahme: Chrom). Das bedeutet, daß atomare Effekte, die vom jeweiligen elektronischen Endzustand abhängen, in Festkörpern anders sind als im freien Atom.

Wegen der oben genannten Probleme liegen bis heute nur wenige Photoemissions-Untersuchungen an freien Metall-Atomen vor (SBS75, MBH77, RWTS79).

Um lokale Effekte in Festkörpern zu studieren, bieten sich Atome in einer Matrix an, die wir Quasiautomare nennen. Die Matrix soll dabei folgende Eigenschaften haben:

1. Die Matrix mit lokalisierten Metallatomen soll experimentell einfach zu handhaben sein. Das heißt, sie soll möglichst einfach aufdampfbar sein oder in Form einfach zu reinigender Einkristalle vorliegen.
2. Die Metallatome sollen in der Festkörpermatrix räumlich dispergiert sein und keine Möglichkeit zur Clusterbildung bieten. Der Abstand

zwischen den Metallatomen soll größer sein als im Metall und sehr viel größer im Vergleich zur Ausdehnung der Wellenfunktionen der jeweils im Experiment betrachteten Elektronen-Zustände.

3. Das Metallatom soll schwach gebunden sein im Vergleich zum Festkörper.

4. Schreibt man den Hamiltonoperator für die Elektronenzustände im Metallatom $H = H_0 + H_1$, wobei H_0 der Operator für das freie Atom (oder auch den Festkörper) und H_1 der Störoperator ist, so soll H_1 möglichst die gleiche Symmetrie wie H_0 haben, d.h. H_1 soll invariant gegenüber allen Operationen der Symmetriegruppen von H_0 sein.

5. Die elektronische Grundzustandskonfiguration des Metallatoms soll der des freien Atoms oder des Atoms im Festkörper sehr ähnlich (oder gleich) sein. Das bedeutet, daß die Wechselwirkungsenergie der Elektronen am Metall-Atom größer sein muß als die Störung durch die Matrix-Atome.

Ideale Matrizen sind "van der Waals-Kristalle", wie z.B. feste Edelgase (SKJ80). Das Aufdampfen eines heißen Metalls gleichzeitig mit dem Aufrieren einer Edelgasschicht wirft aber erhebliche experimentelle Probleme auf (z.B. Na76). Hinzu kommt, daß die Metallatome leicht Cluster bilden und Photoemissions-Experimente an festen Edelgasfilmen wegen der Aufladungseffekte schwierig durchzuführen sind.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Metallatome in große organische Moleküle einzubauen, die in der festen Phase halbleitend sind. Wir haben für unsere Experimente Phthalocyanine (PC) gewählt, bei denen die zentralen zwei Wasserstoff-Atome durch beinahe jedes Metall des Periodensystems ersetzt werden können (Le65a). Die molekulare Struktur ist in Abb. 2.2 dargestellt. Die Phthalocyanine sind große organische Moleküle, in denen die Metallatome von wohl definierten Liganden aus Atomen mit kleinem Z (C, N, H) umgeben sind. Das zentrale Metall-Atom ist dabei über vier Stickstoff-Atome an die Liganden hauptsächlich kovalent gebunden (Le65a). Die lokale Ionizität am Metall-Atom liegt zwischen 0.4 und 0.8 (Le65a, He79). Das bedeutet, daß nur 0.1 - 0.2 Elektronen zu jedem Stickstoff-Atom transferiert werden.

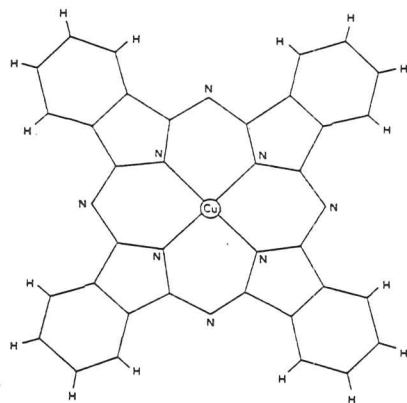
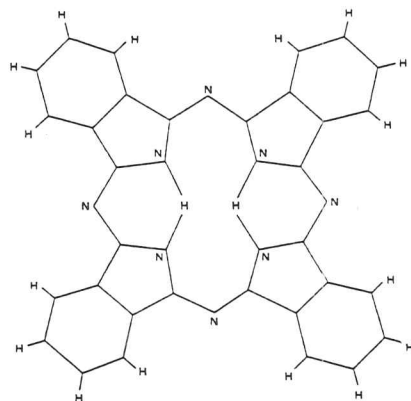


Abb. 2.2 Molekülstruktur von Cu-Pc und H₂-Pc.
Die Moleküle sind planar aufgebaut.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Phthalocyanine sind leicht als Aufdampfschichten durch Sublimation zu präparieren. Beim Sublimationspunkt ($\tau \sim 550^\circ\text{C}$) sind die Moleküle sehr stabil. Die Filme wachsen, abhängig von der Unterlage, polykristallin oder einkristallin auf (siehe e.g. BS77). Die Pc's kristallisieren zu einem monoklinen Gitter (Tab. II.1) mit zwei Molekülen in der Einheitszelle (Ki57).

Tabelle II.1

Dimensionen der Einheitszelle für Ni-Pc (monoklin) (Ki57):

a	b	c	β
19.9 Å	4.7 Å	14.9 Å	121.9°

Der minimale Abstand zwischen zwei Metall-Atomen beträgt ca. 5 Å (Abb. 2.3). Mit diesem Abstand bilden die Metallatome Ketten. In anderen Richtungen ist der Abstand ≥ 10 Å. Die partielle Metall-Atom-Dichte ist gegenüber dem Metall Festkörper um einen Faktor 50 erniedrigt. Die Umgebung der Metall-Atome ist wohldefiniert, außerdem ist eine Clusterbildung der Metallatome ausgeschlossen. Der Abstand der Metall-Atome ist in den Phthalocyaninen ca. zweimal so groß wie der Abstand nächster Nachbarn im Metall-Einkristall (für Ni 2.49 Å im Einkristall und 4.7 Å im Phthalocyanin). Da der Erwartungswert für 3d-Elektronen (wir betrachten im wesentlichen 3d-Metalle und deren Atome, eingebaut in die Pc-Matrix) ca. 0.5 Å beträgt, schließen wir eine starke Wechselwirkung der 3d-Elektronen verschiedener Metall-Atome untereinander aus.

Aus unseren im folgenden beschriebenen Ergebnissen schließen wir außerdem, daß die 3d-Elektronen-Konfiguration sehr ähnlich wie im Metall ist. Das ist plausibel, wenn man bedenkt, daß der Abstand zu den Stickstoffatomen ca. 1.8 Å beträgt. Das bedeutet, daß eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem Metall-Atom und den Liganden existiert. Diese Wechselwirkung wächst mit wachsender räumlicher Ausdehnung der Wellenfunktion. Daher ist in einem einfachen Modell anzunehmen, daß ein 4s Elektron in einen 3d-Zustand übergeht. Dadurch wird die repulsive Wechselwirkung verringert. Aus dem gleichen Grund findet man auch bei den 3d-Metallen beim Übergang Atom Festkörper eine Änderung des Grundzustandes $3d^n 4s^2 \rightarrow 3d^{n+x} 4s^{2-x}$ (z.B. WL78).

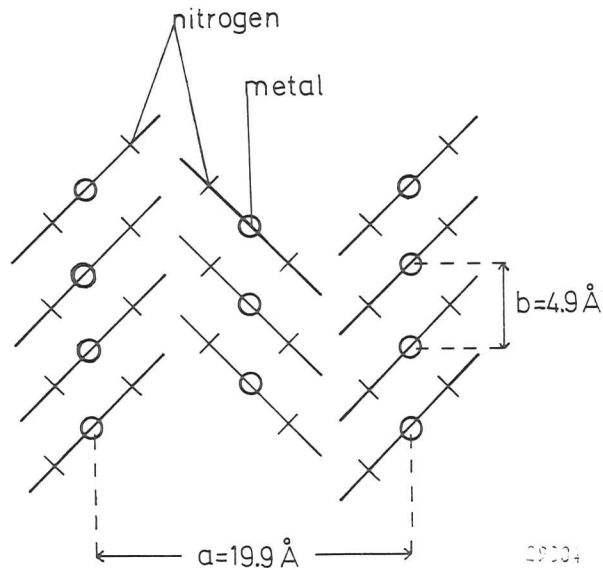


Abb. 2.3 Aufsicht auf eine (001)-Einkristall-Oberfläche eines Metall-Pc's.

Unsere Experimente geben Grund zu der Annahme (Kap. 4, 5), daß in den Pc's ein ähnlicher Mechanismus existiert und außerdem die 3d-Elektronen trotz schwacher Hybridisierung sehr lokal betrachtet werden können. Dagegen wird eine starke s-p Hybridisierung erwartet. Das liegt an der stark gerichteten Bindung zu den vier Stickstoff-Atomen. Die starke s-p Hybridisierung wird auch durch einige LCAO-Rechnungen (Ma76, Ta66) für freie Pc-Moleküle vorhergesagt. Aus den Populationsanalysen von Taube (Ta66) erhält man für die Übergangsmetalle jedoch immer 3d-Konfigurationen, die dem freien Atom sehr ähnlich sind. Es gibt jedoch Anzeichen dafür, daß in Pc-Anlagerungsverbindungen (WD60) der lokale Grundzustand der Übergangsmetall-Atome ähnlich wie im Metall-Festkörper ist. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß unter Umständen der Übergang Molekül-Molekülkristall die $3d^{n+1}$ -Konfiguration stabilisiert.

Die chemische Bindungsenergie des Metall-Atoms im Phthalocyanin beträgt ca. 0.5 eV (He79). Diese Energie ist klein im Vergleich zur chemischen Bindungsenergie im Festkörper (Tab. II.2).

Tabelle II.2

Bindungsenergie {in eV} einiger 3d-Metalle in Festkörpern (Ki73):

Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4.29	4.39	4.44	3.50	1.35

Das Metall-Pc-Molekül zeigt tetragonale D_{4h} -Symmetrie. Im Kristall ist die Umgebung des Metall-Atoms in 1. Näherung ein gestreckter Oktaeder, gebildet aus 6 Stickstoff-Atomen. Das Störpotential für d-Elektronen in einem einfachen Punktladungs-Modell (SG67) kann folgendermaßen nach Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}$ entwickelt werden:

$$V = A_{0,0} Y_{0,0} + A_{2,0} r^2 Y_{2,0} + A_{4,0} r^4 Y_{4,0} + A_{4,4} r^4 (Y_{4,4} + Y_{-4,4}) \quad (Gl. 2.5)$$

Dieses Störpotential kann als Summe des Störpotentials eines regulären Oktaeders V_{Okt} und einer überlagerten tetragonalen Komponente geschrieben werden:

$$V = V_{Okt} + V_{D_4} \quad (Gl. 2.6)$$

Bei der Annahme von Punktladungen an den Ecken des Oktaeders gilt:

$$V_{\text{Okt}} = \frac{3}{\sqrt{\pi}} a_0 Y_{0,0} + \frac{2}{4\sqrt{\pi}} a_4 r^4 Y_{4,0} + \frac{5}{14} (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

$$\text{mit } a_0 = -4\pi \frac{q}{R}, \quad a_4 = -\frac{4\pi}{9} \frac{q}{R^5}$$

q ist die angenommene Punktladung und R deren Abstand zum Aufatom. Ein Vergleich der Koeffizienten zeigt, daß das Potential in 1. Näherung in der Umgebung des Zentralatoms konstant ist.

Betrachten wir nun die tetragonale Störkomponente $V_{D_{4h}}$. Nach Schläfer und Gliemann (SG67) kann man schreiben:

$$V_{D_{4h}} = P Y_{0,0} + S r^2 Y_{2,0} + T r^4 Y_{4,0} + U r^4 (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$$\text{mit } P = 7.5 S = 40T, U = 0.$$

Damit ist offensichtlich, daß das erzeugte Feld in der Umgebung des Aufatoms eine starke konstante Komponente (>90%) besitzt. Das bedeutet, daß näherungsweise die Ligandenladung ein solches Potential erzeugt, als sei diese Ladung gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche verteilt. Uns ist bewußt, daß die Punktladungsnäherung recht grob ist. Unsere experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Annahmen gut zutreffen, da unsere Spektren für die Metallatome sich gut mit atomaren Daten erklären lassen. Das bedeutet, daß der Störoperator (Forderung 3) eine starke Komponente mit der Symmetrie des Operators H_0 haben muß.

Bei unseren Betrachtungen an Quasiatomen gehen wir daher in 1. Näherung davon aus, daß die Störung durch die Matrix gering ist. Insbesondere die Ligandenfeld-Aufspaltung wird als sehr klein angenommen. Das wird im übrigen durch neueste Hartree-Fock-Rechnungen für Metall- N_4 -Moleküle bestätigt (He79). Das heißt insgesamt, daß wir die Anteile der Metallatome (insbesondere 3d), durch eine einfache Differenz zwischen den Spektren der Metall-Phthalocyanine und des entsprechenden metallfreien H_2 -Pc's gewinnen. Dabei vernachlässigen wir ebenso eine Störung auf die Pc-Matrix durch die Metall-Atome. Daß diese Näherung gut ist, hat sich durch den Einbau verschiedenster Metall-Atome gezeigt (Kap. 4 und Anhang I).

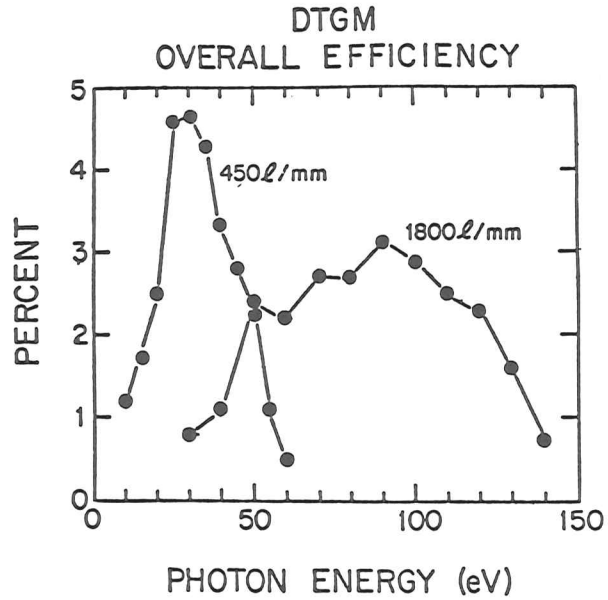
3. Experiment

3.1 Lichtquellen und Monochromatoren

Alle Experimente wurden an einem Elektronen-Synchrotron bzw. Elektronen-Speicherringen durchgeführt. Für einen Teil der Experimente diente als Lichtquelle die kontinuierliche Synchrotron-Strahlung am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY (HK67). Das Spektrum wurde im Photonenenergie-Bereich $10\text{eV} \leq h\nu \leq 35\text{eV}$ von einem modifizierten Wadsworth-Monochromator (W3) (SS67, Ko72) monochromatisiert. Die Auflösung betrug über den gesamten Wellenlängen-Bereich $\sim 2\text{\AA}$, i.e. $\sim 20\text{meV}$ bei $h\nu=10\text{eV}$ und $\sim 200\text{meV}$ bei $h\nu=35\text{eV}$. Der Polarisationsgrad der Strahlung betrug ~ 0.94 (Ko72).

Für einige Experimente stand uns im Synchrotronstrahlungs-Labor 3 am Speicherring DORIS zeitweise der bei streifendem Lichteinfall arbeitende Monochromator FLIPPER (EKK78) zur Verfügung. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, Experimente im Photonenenergie-Bereich $20\text{eV} \leq h\nu \leq 270\text{eV}$ durchzuführen. Die Energieauflösung bei unseren Experimenten wurde mit Hilfe eines variablen Austrittsspaltens auf $\sim 0.3\text{eV}$ bei $h\nu=100\text{eV}$ festgesetzt.

Für ein weiteres Experiment stand uns ein kommerzieller $1.5\text{m-Toroid-Gitter-Monochromator}$ (TGM) [Hersteller Jobin-Yvon] am 240MeV Elektronen Speicherring Tantalus I in Stoughton, Wisc., zur Verfügung. Der nutzbare Photonenenergie-Bereich betrug $5\text{eV} \leq h\nu \leq 130\text{eV}$. Die Energieauflösung konnte durch variable Eintritts- und Austrittsspaltens zwischen 50meV und 1eV variiert werden. Typischerweise wurde die Auflösung auf $\sim 0.2\text{eV}$ bei $h\nu=80\text{eV}$ festgesetzt. In Abb. 3.1 ist der mit dem Photo-Yield einer geeichten (NBS, Washington) Al-Photodiode gemessene Photonenfluß des TGM dargestellt. Die Photonenenergie-Auflösung beträgt 0.1eV über den gesamten Bereich. Das kann durch variable Eintritts- und Austrittsspaltens erreicht werden. Durch einen Wechselgitter-Mechanismus können zwei verschiedene holographisch geritzte Gitter (450 l/mm und 1800 l/mm) eingesetzt werden. Dadurch kann der TGM als Kombination eines Seya-Namioka- und eines "Grazing Incidence"-Monochromators angesehen werden. Ein gewichtiger Vorteil dieses TGM liegt jedoch in dem großen Photonenfluß (große Akzeptanz), der ca. eine Größenordnung besser als bei einem Seya-Namioka ($10\text{-}50\text{eV}$)-Monochromator (To80) ist. Deshalb eignet sich der TGM gut für Photoemissionsexperimente, wobei die Nachteile (höhere Ordnung) nicht so stark ins Gewicht fallen.



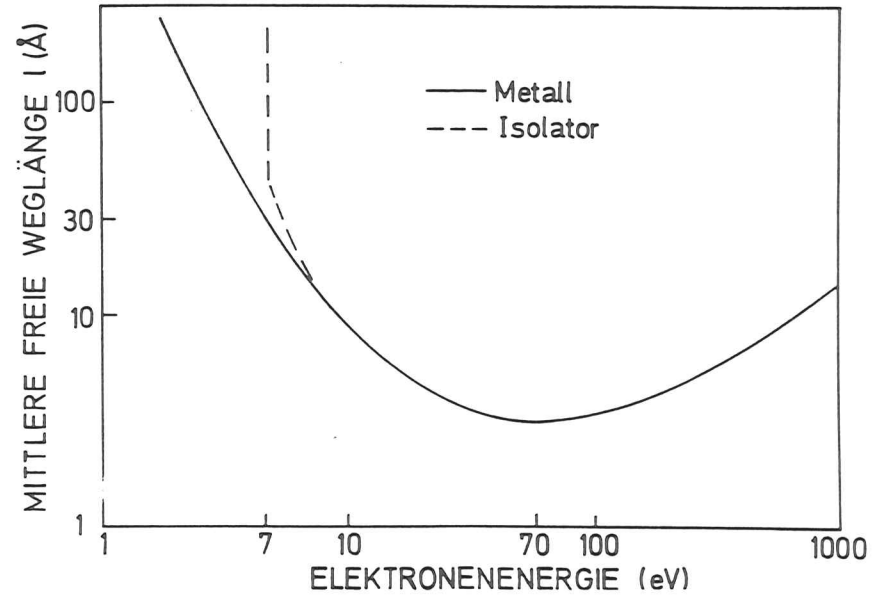
277.4

Abb. 3.1: Gemessener Photonenfluß des TGM (To80) bei einer Auflösung von 0.1eV. Als Standard für den Photo-Yield diente eine Al-Photodiode (NBS).

3.2 Experimentierkammern

Wegen der geringen Austrittstiefe von Elektronen (Abb. 3.2) der kinetischen Energie $10\text{eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 250\text{eV}$ (LC79 und darin enthaltene Referenzen) ist es notwendig, Photoemissionsexperimente in extrem gutem Vakuum durchzuführen, um Aussagen über definierte Oberflächen zu gewinnen. Abb. 3.3 zeigt zur Veranschaulichung bei einem angenommenen Haftkoeffizienten 1 die Bedeckungszeiten für die Bildung einer Monolage auf einer Oberfläche in Abhängigkeit vom Druck (Le65).

Für die Messung an sauberen, definierten Materialien stand hinter allen drei benutzten Monochromatoren jeweils ein Ultrahochvakuum (UHV)-System mit Basis-Drücken zwischen $5 \cdot 10^{-11}$ (TGM) und $1 \cdot 10^{-10}$ Torr (W3, FLIPPER) zur Verfügung.



277.5

Abb. 3.2: "Universelle" Kurve für die Austrittstiefe von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (nach Gu74).

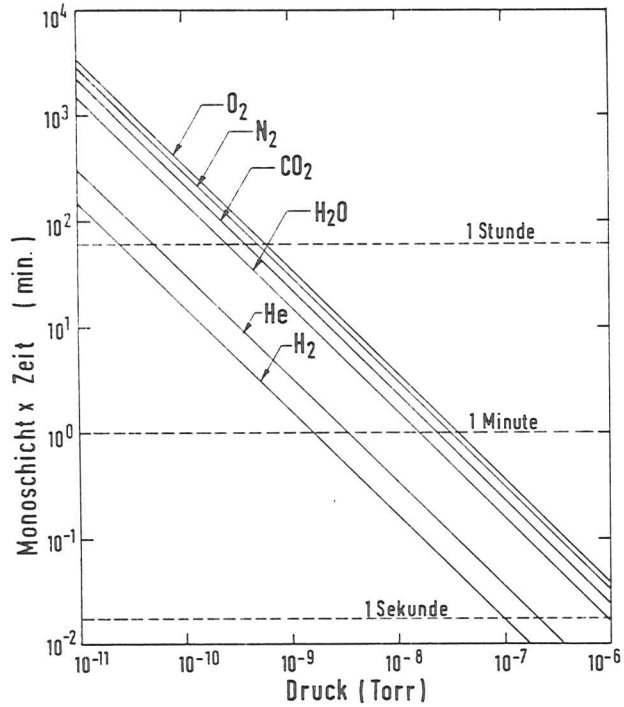


Abb. 3.3: Dauer für die Bildung einer Monolage verschiedener Gase in Abhängigkeit vom Druck bei einem angenommenen Haftkoeffizienten 1 (Le65).

Am Monochromator W3 und am TGM gab es zusätzlich Präparationskammern mit einem Probentransfer in die Experimentierkammern. In Abb. 3.4 ist die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Präparationskammer schematisch dargestellt. Der Probenhalter besteht aus einer mehrfach mit Viton-Ringen gedichteten Stange, mit der die präparierten Proben ins UHV transferiert werden, ohne das UHV-System zu belüften. Der Basisdruck in der Präparationskammer betrug 1×10^{-8} Torr und in der UHV-Kammer 1×10^{-9} Torr (nach mildem Ausheizen bei $90^\circ C$ 7×10^{-10} Torr). Dieser Druck war nach unserer Erfahrung völlig ausreichend, um die chemisch inerten Phthalocyanine zu präparieren.

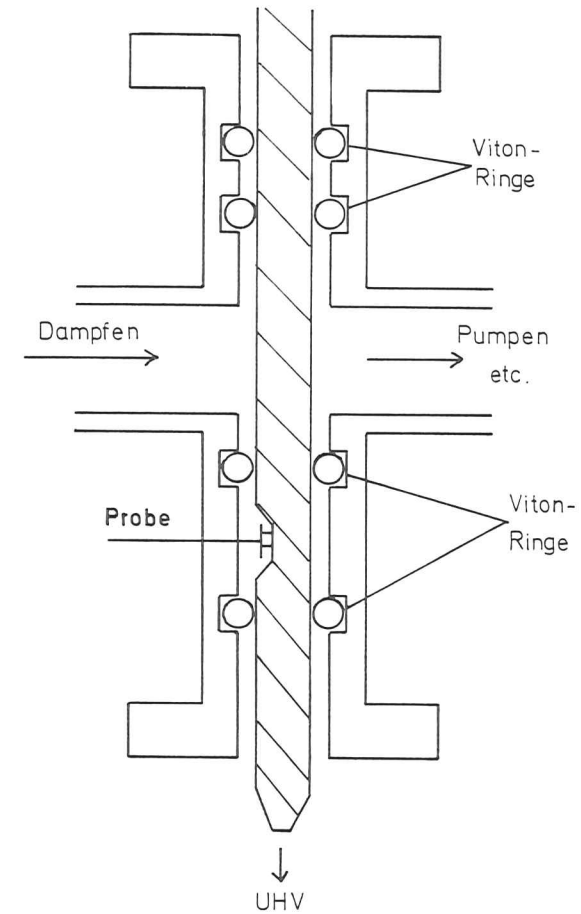


Abb. 3.4: Schematische Darstellung einer Präparationskammer mit Schleusenfunktion. Der polierte Probenstab wird dabei Viton-Ring-gedichtet geführt. Um die verschiedenen Vakua nicht kurzzuschließen, muß der Abstand der unteren O-Ringe größer als die Einkerbung für die Probe im Stab sein.

Sämtliche Experimente an reinen Metallen wurden am TGM in Stoughton durchgeführt. In der dortigen Präparationskammer betrug der Basisdruck 5×10^{-11} Torr. Zudem gab es als Möglichkeit zur Präparation und Kontrolle von sauberen Metall-Oberflächen eine Argon-Sputter-Kanone, einen heizbaren Probenmanipulator sowie LEED (DG27) [Low Energy Electron Diffraction]. Mit Hilfe der Auger Spektroskopie (2keV Elektronen) konnte die Reinheit der Oberfläche überprüft werden.

3.3 Elektronenenergie-Analyse

Zur Bestimmung der Energieverteilung der Photoelektronen standen in allen Experimentierkammern hinter den Austritts-Spalten der Monochromatoren kommerzielle, zweistufige Zylinderanalysatoren (PHI-Modell 15-255) zur Verfügung (Pa74). Beschrieben wird hier nur das im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommene System am W3. Zwischen der Probe und dem ersten Analysator-Netz herrscht ein feldfreier Raum (Restfelder sind vernachlässigt). Ein zweites Netz ist mit dem inneren Zylinder (IC) verbunden (Abb. 3.5).

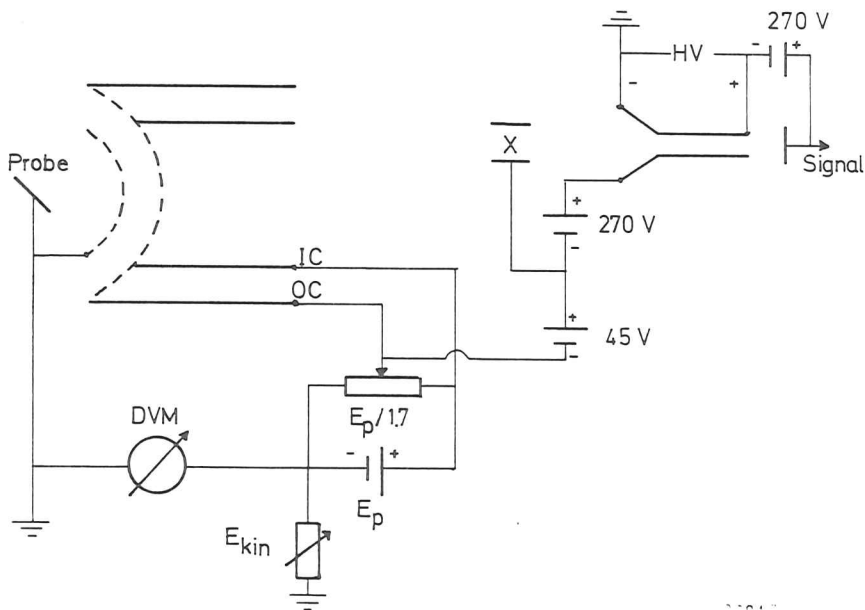


Abb. 3.5: Spannungsversorgung des Doppelzylinderanalysators. Es ist nur ein Zylinder angedeutet (s. Text).

An diesem Netz liegt die Retardierungsspannung; d.h., bei der Aufnahme eines Spektrums werden IC und dem äußeren Zylinder OC die Spannungen so zugeführt, daß die Potentialdifferenz zwischen den Zylindern und damit die Transmissionsenergie E_p konstant bleiben. In dieser Betriebsart werden Spektren mit konstanter Energieauflösung ($\Delta E = 0.015 E_p$) aufgenommen. Eine Messung der Fermi-Kante eines sauberen Rh(111)-Einkristalls ergab eine Breite von 120meV bei einer Transmissionsenergie $E_p = 8\text{eV}$. Die genaue Transmissionsfunktion ließ sich jedoch auf diese Weise nicht ermitteln. Eine Linienform-Analyse (We75, Eb78) hat für unseren Typ von Analysator ergeben, daß sich diese Funktion in folgender Form darstellen läßt

$$f(x) = A \cdot \exp \left[- \left(\frac{ax}{1 + bax/2 \sqrt{2n^2}} \right)^2 \right]$$

mit den Parametern $a = 19.89$ und $b = 0.031$.

Der Zylinder-Analysator hat eine konische Akzeptanz von 2π (azimutal) $\times 12^\circ$ (polar). Die Analysatorachse liegt in der Einfallsebene des monochromatisierten Lichtes. Bedingt durch die feste Geometrie wurden am W3 alle Experimente in p-Polarisation durchgeführt.

3.4 Nachweiselektronik und Datenaufnahme

In Abb. 3.6 ist die Elektronik schematisch dargestellt. Sie besitzt eine sogenannte Torschaltung (ein durch den Komparator gesteuertes gate), die bei zu geringer Referenz-Intensität die Datenaufnahme unterbricht. Da die Intensitätsschwankungen an einem Synchrotron erheblich größer sind als an einem Speicherring und sich außerdem die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung beim Synchrotron DESY während der Benutzung als DORIS-Injektor ständig änderte, ist diese Maßnahme notwendig, um das Signal-Rausch-Verhältnis in einem erträglichen Rahmen zu halten. Der Referenz-Detektor befindet sich im Strahlengang vor dem Monochromator und registriert das von einem Goldspiegel reflektierte Licht, das etwa dem Spektralbereich des Monochromators entspricht (Abb. 3.6).

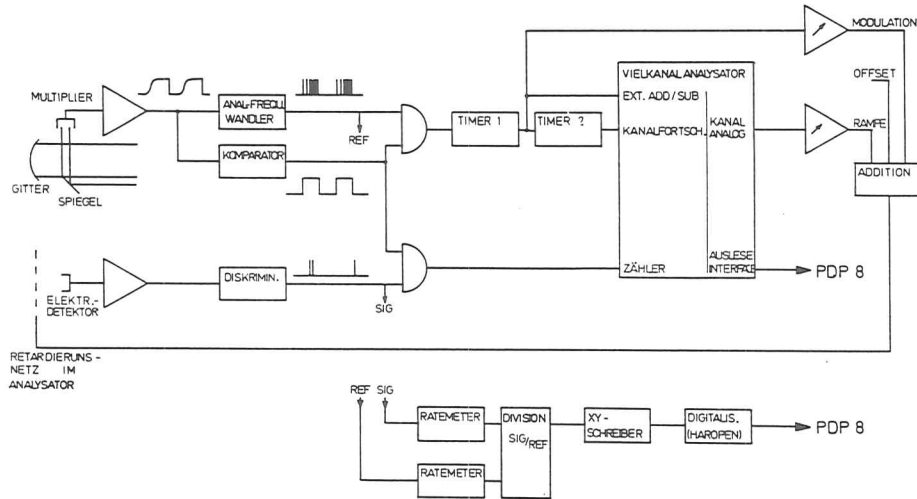


Abb. 3.6: Schema der Datenaufnahme

Bei Energieverteilungsmessungen bewirken die Timer eine digitale Division von Signal und Referenz. Die Signale werden in einem Vielkanalanalysator gespeichert, dessen Kanalstellung nach einer Digital-Analog-Konvertierung die Transmissionsenergie des Energie-Analysators steuert. Bei Constant-Final-State-Messungen werden Signal und Referenzsignal analog dividiert und einem XY-Schreiber zugeführt. Die Weiterverarbeitung der Daten erfolgt dann mit einem PDP8-Rechner.

Zusätzlich konnte in einem Analog-Modus mit XY-Schreiber (Abb. 3.6) gearbeitet werden.

3.5 Zweidimensionaler Display Energie Analysator

Bei den Experimenten mit dem TGM in Stoughton stand neben der Kammer mit dem Zylinder-Analysator wahlweise ein UHV-System mit einem zweidimensionalen Ellipsoid-Spiegel Display-Analysator zur Verfügung (EDHH79). In Abb. 3.7 ist ein Einblick dargestellt. Der Analysator hat den Vorteil, daß mit ihm sowohl winkelintegriert mit einem Akzeptanz-Winkel von 85° (1.8 Steradian)

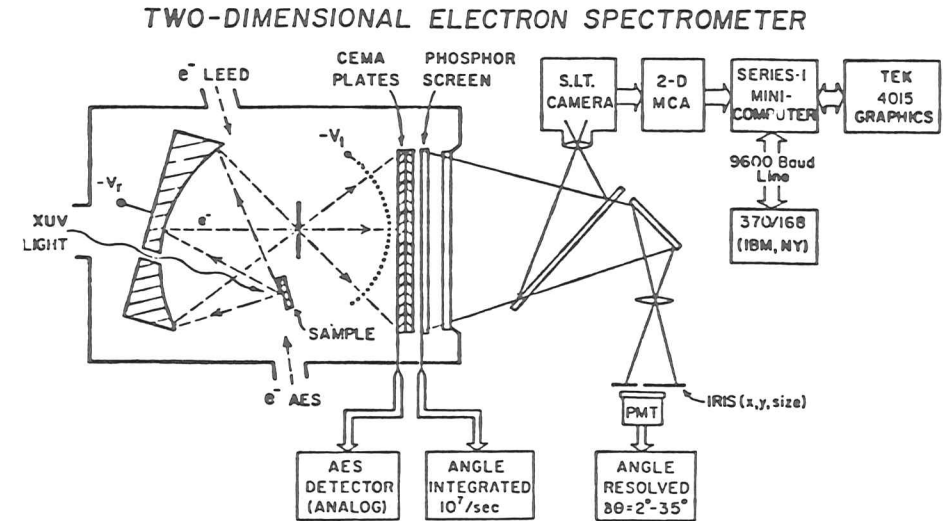


Abb. 3.7: Schematische Darstellung des 2-D-Systems mit der Daten-Registrierung (s. Text). Die Weiterverarbeitung der Daten erfolgt ähnlich wie in Kap. 3.4 dargestellt.

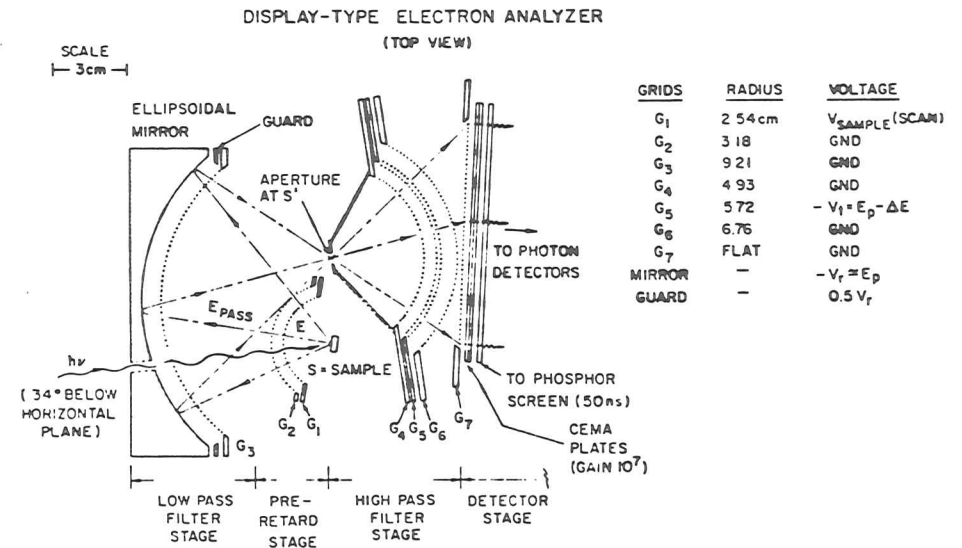


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des 2-D-Systems mit Parametern und Beschaltungs-Prinzip.

als auch winkelaufgelöst (Winkelauflösung bis zu 2°) Energieverteilungskurven der Photoelektronen gemessen werden können (s.a. Abb. 3.8). Die Arbeitsweise ist aus Abb. 3.7 ersichtlich. Alle Elektronen, die innerhalb des Akzeptanz-Winkels von der Probe emittiert werden, werden vom Ellipsoid reflektiert, wenn sie kinetische Energien $< E_p \sim eV_r$ besitzen (Tief-Pass). V_r ist die Retardierungsspannung am Ellipsoid. Die sphärischen Gitter (hauptsächlich G5) transmittieren nur Elektronen mit den kinetischen Energien $> E_p \sim eV_t$ (V_t ist die Spannung an G5, s.a. Abb. 3.7). Dieses System wirkt also als Hoch-Pass. Bei 1 mm Durchmesser der Emissionsquelle und $E_p = 10\text{eV}$ konnte eine Energieauflösung von $\Delta E = 0,2\text{eV}$ experimentell ermittelt werden. Die analysierten Elektronen werden auf zwei Multichannelplates (CEMA) mit einer Verstärkung von 10^7 beschleunigt. Nach dem Verlassen des Channelplates werden die Elektronenpulse auf einem Phosphor-Schirm zu sichtbaren Lichtpulsen (10^8 Photonen/Elektronenpuls) umgewandelt. Da zwischen dem Ort eines Lichtblitzes auf dem Phosphorschirm und der Austrittsrichtung eine eindeutige Beziehung besteht, eignet sich dieser Analysator auch für winkelaufgelöste Messungen. Durch eine mit Motoren bewegte Iris kann eine feste Richtung mit vorgegebener Winkelauflösung ausgewählt werden. Diese Arbeitsweise ist aus Abb. 3.8 ersichtlich.

3.6 Probenpräparation

a) Phthalocyanine

Alle Phthalocyanine (Hersteller: Eastman and Kodak, Rochester, USA) wurden aus kleinen Quarzglas- oder Tantalröhrchen (5 cm lang, 5 mm Durchm.) verdampft. Dabei herrschte ein Basis-Druck zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ Torr und $5 \cdot 10^{-11}$ Torr. Während des Aufdampfens unter guten UHV-Bedingungen stieg der Druck bis in den 10^{-7} Torr-Bereich, wenn das Substrat durch mehrstündiges vorheriges Ausgasen bei $\sim 400^\circ\text{C}$ vorgereinigt war. Die Schichtdicke wurde teilweise mit einem Schwingquarz in situ kontrolliert, da bei zu dicken Schichten ($>1000\text{\AA}$) Aufladungseffekte die Energieverteilungskurven verfälschen. Meistens wurde die Schichtdicke aufgrund der Tönung abgeschätzt, weil eine genaue Kenntnis der Schichtdicke für viele Experimente nicht notwendig war.

Die Photoelektronenspektren der unter verschiedensten Bedingungen hergestellten Phthalocyanin-Filme zeigten innerhalb der Messgenauigkeit keine Unterschiede. Zur quantitativen Kontrolle wurden Auger-Elektronen-Spektren und XPS-Spektren ($h\nu = 1487\text{eV}$) aufgenommen, um Signale etwaiger Verunreinigungen festzustellen. Es stellte sich heraus, daß ein bei $1 \cdot 10^{-6}$ Torr aufgedampfter Film, der sich danach etliche Stunden an Luft befand, keine Verunreinigung aufwies.

b) Metalle

Die Metall-Einkristalle wurden mit Methoden präpariert, die in der Literatur (e.g. Si70, SKB77) ausführlich beschrieben worden sind. Es ist zu betonen, daß die Reinigungsart und Reinigungsdauer entscheidend von der Vorgeschichte der Kristalle abhängen. Für unsere Experimente standen uns Cu(100) und (111), Ni (100), Zn (0001) und Co (0001) - Einkristalle von D.E. Eastman und F.J. Himpel (IBM, Yorktown Heights) zur Verfügung. Die Kristalle lagen als 10 mm x 5 mm x 1 mm Scheibchen vor und befanden sich, bis auf den Zn-Kristall, vorgereinigt mehrere Wochen im UHV.

Ni, Cu und Zn wurden durch halbstündiges Sputtern mit Ar^+ -Ionen (600eV, 25 μA) gereinigt. Dabei wurde die gesamte Präparationskammer mit $3 \cdot 10^{-5}$ Torr Argon geflutet. Zwischendurch wurden die Kristalle bei ca. 500°C (zu 100°C) ca. 10 min getempert, um Oberflächendefekte auszuheilen. Nach Beendigung des Reinigungszyklus wurde ein weiteres Mal mit den erwähnten Temperaturen getempert (ca. 1 min), um die definierte Oberflächensymmetrie zu erhalten. Diese wurde mit LEED überprüft. Anschließend wurden die Kristalle in die Analysator-Kammer (Druck $5 - 10^{-11}$ Torr) transferiert und nochmals mit Photoemissions- und Auger-Elektronen-Spektroskopie auf Sauberkeit getestet.

4. Valenzbandstruktur der Phthalocyanine

4.1 Untersuchung der partiellen Zustandsdichten;
Charakterisierung nach Orbital-Symmetrien

Die elektronische Struktur der Valenzbänder von metallfreiem (H_2 -) und Metall-Phthalocyaninen (Pc's) ist sowohl vom theoretischen (Ta66, EG70, MSK71, HS72, Ma76) als auch vom experimentellen Standpunkt (e.g. Le65a, GK79) her interessant. Das liegt einmal an der Ähnlichkeit der molekularen Struktur mit den Molekülstrukturen des Chlorophyll und des Hämoglobin (vgl. Abb. 2.2). Dazu kommt die technische Bedeutung und Anwendung als Katalysator (KS73), als Farbstoff und Modellsubstanz für die organische Halbleiterentwicklung (e.g. GL67, Me74). Ein zusätzlicher interessanter Aspekt ist, daß es Anzeichen dafür gibt, daß z.B. Pb-Pc bei tiefen Temperaturen und unter hohem Druck erhöhte eindimensionale metallische Leitfähigkeit besitzt (UK76, UTK73).

Unsere Photoelektronen-Spektren verschiedener Pc's, sowie die Ergebnisse einiger anderer Autoren (HGIM76, BGK77, GK79, IEEK79) zeigen, daß die Valenzbandstruktur sehr komplex ist und sich über einen Bindungsenergie-Bereich 5 - 30 eV (bezogen auf das Vakuum-Niveau $E_{vac} = 0$) verteilt. Im Hinblick auf die große Anzahl der Molekülorbitale überrascht diese Komplexität nicht. Im H_2 -Pc (Summenformel $H_2-C_{32}N_8H_{16}$) tragen 184 Elektronen des Gerüsts zum gesamten Valenzband bei. In Abb. 4.1 sind die Valenzband-Spektren von H_2 -Pc, Mg- und Pt-Pc für $h\nu = 100$ eV als Beispiel dargestellt. Beim Vergleich der H_2 -Pc und Mg-Pc-Spektren (Abb. 4.2) erkennt man im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Unterschied. Dieses Resultat ist auch schon in früheren Arbeiten festgestellt worden (e.g. GK79). Das Pt-Pc Spektrum (Abb. 4.1) zeigt jedoch, daß diese Ähnlichkeit aufgehoben wird, sobald Metallatome mit Valenzband-Elektronen in ein Phthalocyanin eingebaut werden. Das Argument, daß durch die Größe der verschiedenen Metallatome verschiedene chemische Verschiebungen der Molekülorbitale verursacht sein könnten, konnte widerlegt werden. Schon Grobman und Koch (KG79) zeigten bei Anregung mit HeI und HeII Linien, daß z.B. kein signifikanter Unterschied der Spektren von H_2 -Pc und Pb-Pc besteht. D.h. obwohl Pb und Pt ein vergleichbares atomares Volumen haben, unterscheidet sich nur das Pt-Pc Spektrum deutlich vom H_2 -Pc aufgrund der zusätzlichen 5d-Valenzelektronen.

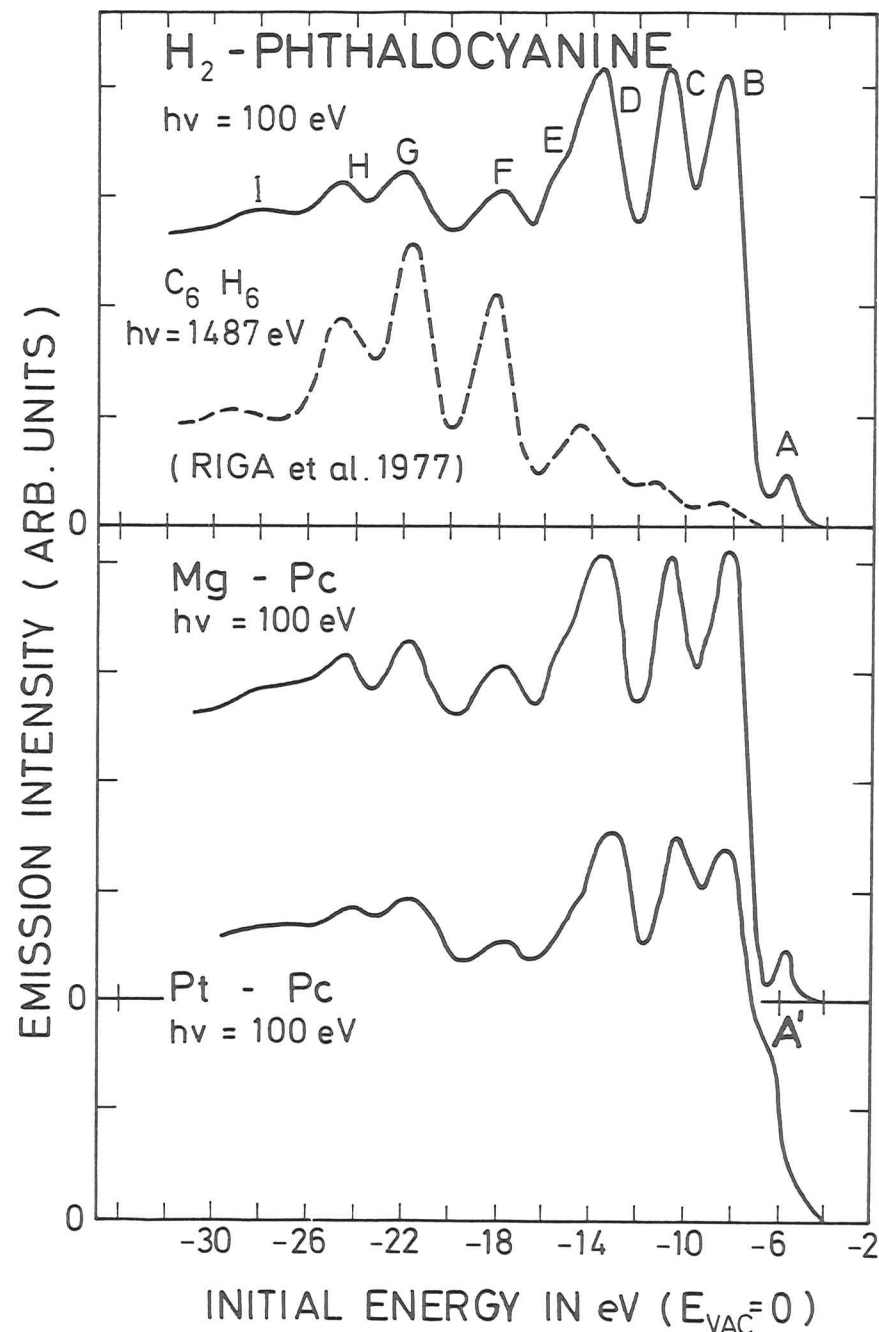


Abb. 4.1 EDC's für H_2 -Pc, Mg-Pc und Pt-Pc mit $h\nu = 100$ eV. Zum Vergleich ist ein XPS-Spektrum (RPV77) für Benzol dargestellt.

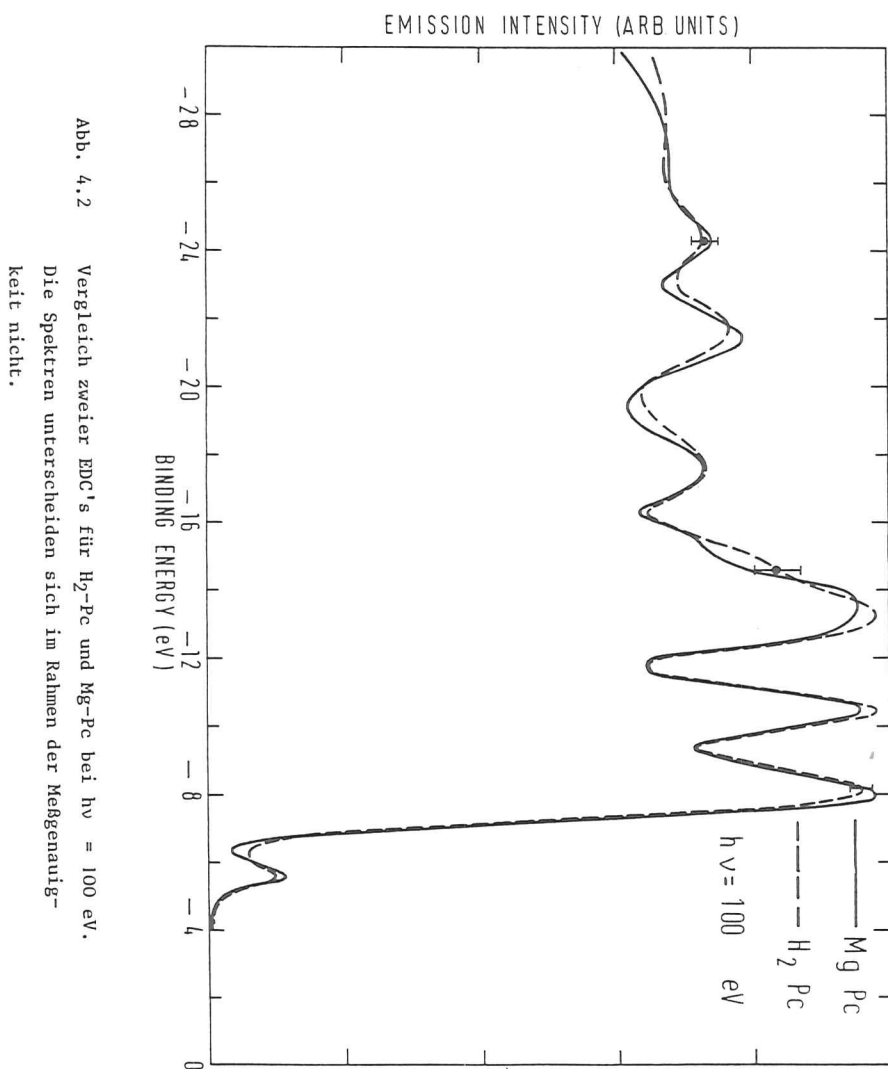


Abb. 4.2 Vergleich zweier EDC's für H_2 -Pc und Mg-Pc bei $h\nu = 100$ eV. Die Spektren unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht.

Diese Beobachtung wurde durch unsere Messungen an Pb-Pc (s. z.B. Anhang I) bestätigt (IEKK79). Daraus schließen wir mit einiger Sicherheit, daß bei Metallen mit s-p Valenzelektronen die Bindungsverhältnisse im Phthalocyanin ähnlich sind wie im H_2 -Pc, in dem die Wasserstoff s-Elektronen wegen der Ausrichtung der Bindung auch s-p-Charakter haben müssen. Die genauen Bindungsverhältnisse im Phthalocyanin-Zentrum sind noch nicht im Detail untersucht worden; es gibt jedoch Anzeichen, daß es Bindungorbitale sowohl mit σ - als auch mit π -Symmetrie gibt (Le65a). Die Ionizität der Metallatome beträgt im allgemeinen 0.4 - 0.8 (Le65a, BHIK79).

Die auffallende Ähnlichkeit der Spektren, bei einer groben Analyse auch des Pt-Pc Spektrums, legt den Schluß nahe, daß das Valenzband-Spektrum hauptsächlich durch das konjugierte Ringsystem bestimmt ist (BGK77, KG79). Zum Vergleich ist in Abb. 4.1 ein XPS-Spektrum von festem Benzol dargestellt (nach Riga et al. RPV77). Wegen der unterschiedlichen Austrittsarbeiten ist das Benzol-Spektrum ca. - 0.5 eV gegen die Pc-Spektren verschoben worden, so daß die Benzol-Strukturen mit den Maxima B - I zur Übereinstimmung kommen. Insbesondere ist die Übereinstimmung, auch intensitätsmäßig, in den Strukturen F - I sehr gut und zeigt, daß dieser Teil der Phthalocyanin-Spektren hauptsächlich durch Emission aus den Kohlenstoff-2s-Orbitalen hervorgerufen wird (KG77, GK79). Battye et al. (BGK77) haben festgestellt, daß sich das Photoelektronen-Spektrum des freien Phthalocyanins sehr gut durch die Superposition der Spektren von Benzol und des inneren Porphyrin-Moleküls (Fünfer-Ring mit einem N-Atom, s. Abb. 2.2) darstellen läßt. Die oberste Valenzband-Struktur A in den Pc-Spektren bei einer Anfangsenergie $E_i = 6.0$ eV ist auf ein π -Orbital ($4a_u$ in der D_{2h} -Symmetrie) zurückzuführen. Dazu tragen vor allem die Kohlenstoff 2p-Orbitale am C-N Ring bei (HS72). Die berechnete Anfangsenergie im freien Molekül beträgt 5.71 eV (HS72). Bei einem Vergleich mit Messungen an freien Pc-Molekülen (Be79) ergibt sich, daß die zusätzliche Relaxationsenergie im Pc-Molekülkristall ca. 0.5 eV beträgt, so daß der berechnete Wert ca. 0.8 eV zu klein ist. An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, daß in der Literatur und in unseren eigenen Messungen für die Struktur A experimentell Werte für die Anfangsenergien zwischen 5.4 eV und 6.0 eV erscheinen. Dieses Ergebnis ist sehr stark vom Substrat abhängig. So konnten wir feststellen, daß auf

polierten Unterlagen und Einkristallen die Anfangsenergie immer 6.0 eV betrug und auf rauen Unterlagen zwischen 5.4 und 5.6 eV variierte. Das spricht dafür, daß sich eine gewisse Hauptorientierung der Moleküle in Abhängigkeit von der Unterlage ergibt. Diese Beobachtung ist im Einklang mit den Untersuchungen von Nielsen (Ni78), der an verschiedenen Oberflächen von Dibenzotetrafulvalen ($C_{12}S_4H_8$) Relaxationsverschiebungen von 0.7 eV gefunden hat (Ni78, YMS75).

Um mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie Aufschlüsse über die Symmetrie der Anfangszustände zu erhalten, sind Messungen an Einkristallen oder geordneten Oberflächen auf geeigneten Substraten vorteilhaft (BS77). Dann kann man direkt mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie Aussagen über die Symmetrien der Elektronen-Orbitale machen (e.g. Gr78). Die bisher gezüchteten Phthalocyanin-Einkristalle waren für unsere Experimente jedoch zu klein. Auch die Präparation geeigneter Oberflächen für diese Zwecke, deren Struktur durch ein Substrat bestimmt werden (e.g. BS77), ist noch eine wenig erprobte Experimentiertechnik.

Eine andere Möglichkeit, um die verschiedenen Orbital-Symmetrien zu bestimmen, besteht darin, die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte von z.B. s- und p-Elektronen bei Variation der Photonenenergie auszunutzen. Es ist bekannt, daß bei $h\nu = 1200$ eV der Wirkungsquerschnitt für 2s-Elektronen ca. 20 Mal größer als für 2p-Elektronen ist, während die Wirkungsquerschnitte bei $h\nu = 100$ eV ungefähr gleich sind (BDB76). Dennoch ist bisher noch nicht versucht worden, die Pc-Valenzbänder aufgrund dieser unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte zu klassifizieren (e.g. HGHM76).

Wir haben ergänzend in Zusammenarbeit mit Herrn E. Tegeler (Univ. München) Röntgenfluoreszenz-Spektren (Kap. 2.2) der Phthalocyanine aufgenommen (ITK80). Die Apparatur, an der die Messungen stattfanden, wurde ausführlich von Kosuch et al. (KTWF78) beschrieben. Wir geben hier nur die wesentlichen Ergebnisse wieder.

Die Kohlenstoff K- und Stickstoff K- Emissionsbanden sind in Abb. 4.3 dargestellt und überdecken einen Bereich von $375 \text{ eV} \leq h\nu \leq 400 \text{ eV}$ (N - K) bzw. $260 \text{ eV} \leq h\nu \leq 285 \text{ eV}$ (C - K). Ferner ist die Bindungsenergie und Aufspaltung des N - 1s und C - 1s Orbitals aus XPS-Messungen (soweit verfügbar) dargestellt. Die Aufspaltung von ca. 1.5 eV wird durch die Anwesenheit

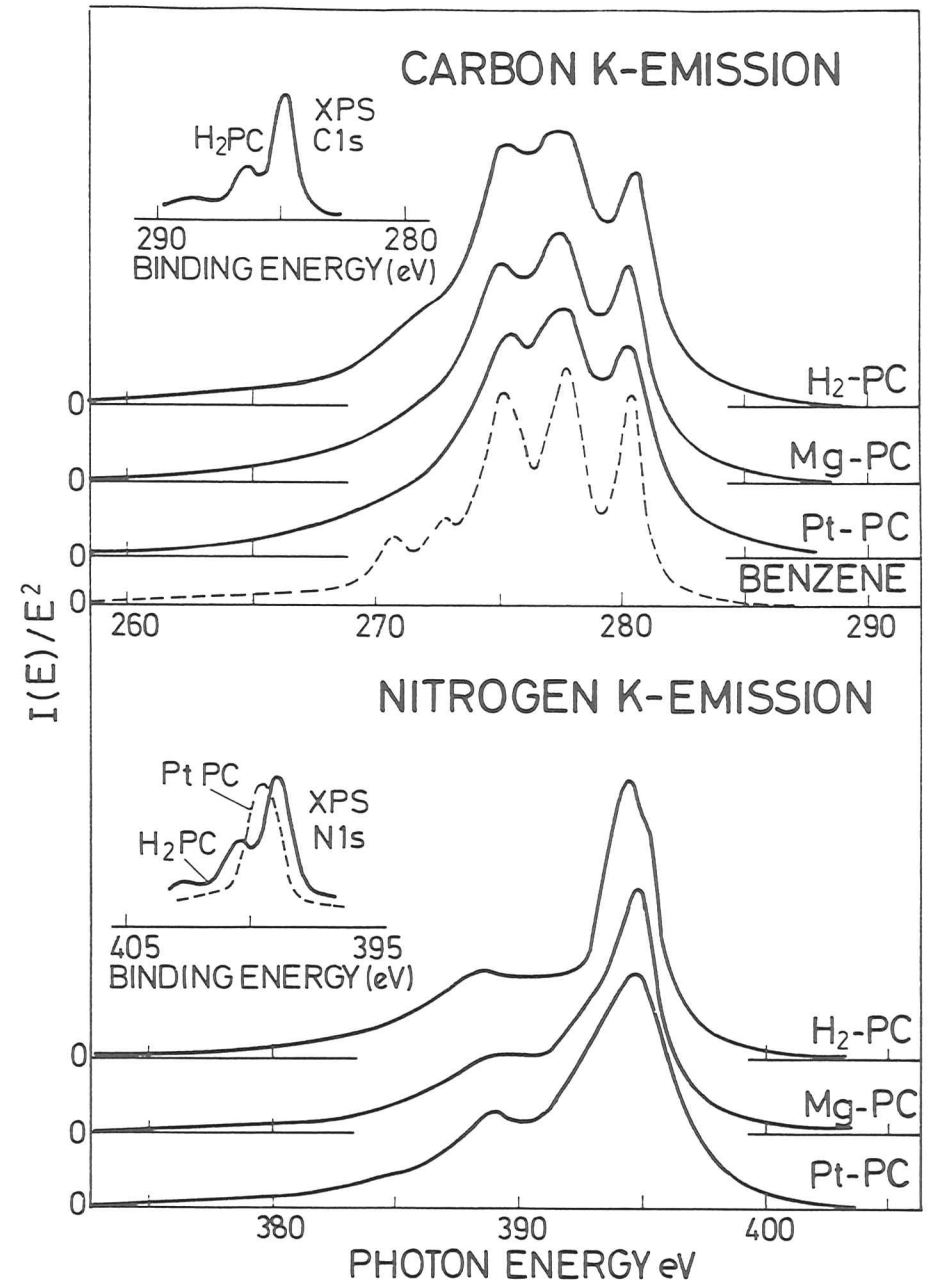


Abb. 4.3 Röntgenfluoreszenz-Spektren für H_2 -Pc, Mg-Pc, Pt-Pc im Bereich der Kohlenstoff und Stickstoff K-Schale. Zum Vergleich ist ein Benzol-Spektrum dargestellt.

nichtäquivalenter C- und N-Atome erklärt (Molekülstruktur in Abb. 2.2). Die Breite der Strukturen in den Emissionsspektren ist sicherlich durch die Aufspaltung der 1s-Orbitale, aber auch durch die apparative Auflösung von 0.7 eV zu erklären.

Es ist offensichtlich, daß die Röntgen-K-Emissions-Spektren für die drei untersuchten Phthalocyanine einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Weil bei der Fluoreszenz die Dipol-Auswahlregeln streng gelten und da der zur Fluoreszenz führende Prozeß lokal an einem Atom stattfinden muß, ist auch ein direkter Beitrag von den Metallatomen nicht zu erwarten.

Die Bindungsenergie der 1s-Orbitale ist für alle Phthalocyanine nahezu gleich (C-1s: 284.8 eV, N-1s: 399.0 eV); d.h. die Spektren können in gleicher Weise diskutiert werden. Wir beschränken uns daher auf eine Diskussion der H₂-Pc-Spektren.

In Abb. 4.3 ist wieder zum Vergleich das C K-Emissionsspektrum von festem Benzol (Te78) dargestellt. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die zusätzliche Emission des Porphyrin-Ringes nur zu einer Verbreiterung der Struktur führt. Das kann schon einfach mit den unterschiedlichen C-1s Bindungsenergien im Benzol und Porphyrin erklärt werden.

Da für Kohlenstoff und Stickstoff das 1s-Niveau in H₂-Pc mit einem Abstand von etwa 1.5 eV aufgespalten ist, wurde die Zuordnung der Röntgenspektren relativ zu dem intensiveren C-1s und N-1s Emissions-Peak (Abb. 4.3) mit der geringeren Bindungsenergie vorgenommen. Dabei ist zu beachten, daß die Bindungsenergie relativ zur Fermi-Energie E_F angegeben ist. Beim Bezug auf das Vakuum-Niveau (E_{VAC}) ist die Austrittsarbeit von 4.6 eV zu berücksichtigen (e.g. HGHM76).

In Abb. 4.4 sind die Kohlenstoff-K- und Stickstoff-K-Emissionsspektren sowie Photoelektronen-Spektren bei verschiedenen $h\nu$ von H₂-Pc dargestellt. Bezogen auf das Vakuumniveau E_{VAC} betragen die 1s-Bindungsenergien 289.4 eV für Kohlenstoff und 403.6 eV für Stickstoff. Im Stickstoff-K-Emissionsspektrum (Abb. 4.3 und 4.4) liegen die Maxima bei Emissionsenergien von ca. 395 eV und 389 eV. Das bedeutet, daß die 1s-Löcher von 2p-symmetrischen Elektronen des Stickstoffs im Valenzband bei einer Bindungsenergie von ca. 8.6 eV und 14.6 eV unter Emission eines Lichtquants aufgefüllt werden (Abb. 4.4).

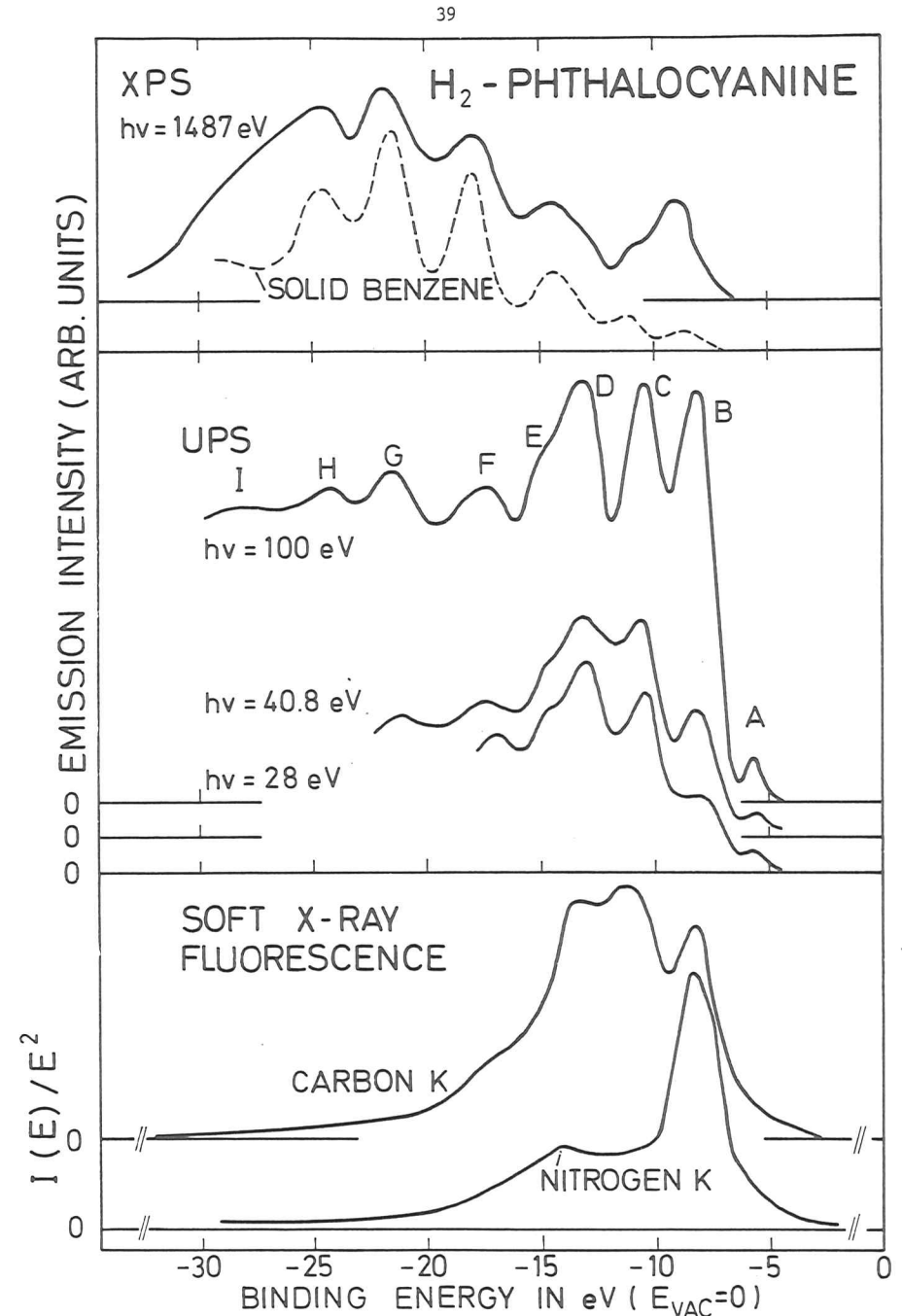


Abb. 4.4 Photoelektronen-Spektren bei $h\nu = 1487$ eV, 100 eV, 40.8 eV und 28 eV im Vergleich mit Röntgenfluoreszenz-Spektren.

Die Maxima der Kohlenstoff-K-Emission (Abb. 4.3 und 4.4) liegen bei Photonenenergien 280.6 eV, 277.6 eV und 275.2 eV. Bei 271 eV liegt eine Schulter. Diese Maxima entsprechen Kohlenstoff 2p-Orbitalen mit Bindungsenergien von ca. 8.8 eV, 11.8 eV, 14.2 eV und 18.4 eV (Schulter) (s. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1

Energetische Lage der Strukturen in den Röntgenemissions-Spektren. Der Fehler beträgt ± 0.3 eV. Die Bindungsenergie wurde durch Bezug auf die 1s-Bindungsenergien (Text) gewonnen.

Fluoreszenz $h\nu$ (eV)		Bindungsenergie (eV) der 2p-Orbitale	
C	N	C	N
280.6	395	8.8	8.6
277.6	289	11.8	14.6
275.2		14.2	
271.0		18.4	

Der Vergleich mit den Photoelektronen-Spektren führt sofort zu dem Schluß, daß die Strukturen F, G, H und I (Abb. 4.4) im Photoelektronen-Spektrum auf Photoemission aus den 2s-Orbitalen des Kohlenstoff und Stickstoff zurückzuführen sind. Der Vergleich mit den XPS-Spektren des H₂-Pc und des Benzols bei $h\nu = 1487$ eV, sowie die Berücksichtigung des Verhältnisses von Kohlenstoffatomen zu Stickstoffatomen von 4:1 erlauben sogar den Schluß, daß die Maxima F, G, H und I überwiegend auf Kohlenstoff 2s-Orbitale zurückzuführen sind. Für den 2s-Charakter spricht im übrigen auch das XPS-Spektrum (HGHM76), das eine relative Erhöhung der Strukturen F-I gegenüber den restlichen Valenzband-Strukturen zeigt. Es ist nämlich bekannt, daß bei $h\nu = 1487$ eV die C- und N-2s Elektronen einen ~ 30 mal höheren Wirkungsquerschnitt als 2p-Elektronen haben (NS3T73).

Obwohl die Strukturen A - E (Abb. 4.4) aus einer Überlagerung der Photoemission aus C und N 2p-Orbitalen hervorgehen, erlauben die Röntgenemissions-Spektren eine detailliertere Analyse. Abb. 4.4 zeigt, daß im

Bereich 8 - 9 eV Bindungsenergie die Stickstoff 2p-Elektronen sehr stark zur Photoemission beitragen. Weil bei den verschiedenen Phthalocyaninen die Zentralatome nur an die inneren vier Stickstoffatome gebunden sind, muß man annehmen, daß die Stickstoff-K-Emissionsspektren beeinflusst werden. Die Unterschiede sind jedoch sehr gering (Abb. 4.3). Daraus läßt sich schließen, daß das Maximum bei der Bindungsenergie 8.6 eV (Abb. 4.4) auf die Emission verursacht durch die einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs zwischen den Benzolringen zurückzuführen ist. Rechnungen von Henrikson und Sundbom (HS72) sagen ca. 10.5 eV vorher. Die restlichen Strukturen sind vergleichsweise schwach. Die Schulter auf der niederenergetischen Seite ($E_B \sim 8$ eV) können eventuell den bindenden Orbitalen des Stickstoffs zugeordnet werden (TTK80).

Die geringfügigen Änderungen der Kohlenstoff-K-Emission (Abb. 4.3) bei verschiedenen Zentralatomen in Pc ist darauf zurückzuführen, daß die Bindungslängen in den Porphyrin-Ringen der verschiedenen Pc's verschieden groß sind. Das führt zu leichten Verschiebungen einiger Valenzband-Orbitale. Eine genauere Analyse ist aber wegen der Vielzahl der Orbitale und der begrenzten Auflösung (0.7 eV) nicht möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Charakterisierung der Valenzbänder der Phthalocyanine nach atomaren 2s-, Kohlenstoff 2p- und Stickstoff-2p-Symmetrien gelungen ist. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Angabe der Bindungsenergie der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs von ca. 8.6 eV in ungefährender Übereinstimmung mit der Theorie (HS72). Ein weiterer Vergleich mit LCAO-MO Rechnungen wurde nicht unternommen, da in den meisten Fällen nur das π -Elektronen-System (p_z) berechnet wurde (e.g. St61, Ko61) oder aber die Ergebnisse nur wenig gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben (e.g. Ma76, HS72).

Zusätzlich zur Tabelle 4.1 geben wir in Tabelle 4.2 die Bindungsenergien der H₂-, Mg-, Pt-Phthalocyanine Photoelektronen-Spektren an mit den entsprechenden Zuordnungen.

Tabelle 4.2

Bindungsenergie (± 0.2 eV) der Strukturen in den Phthalocyanin Photoelektronen-Spektren in eV ($E_{VAC} = 0$) (s.a. Kap. 4.2)

Struktur	H ₂ -Pc	Mg-Pc	Pt-Pc	Zuordnung
A	5.9	5.9	5.8	C-2p, N-2p
A'			6.9	Pt-5d
B	8.6	8.6	8.5	C-2p, N-2p
C	11.0	11.0	10.6	C-2p, Pt-5d
D	13.6	13.5	13.5	C-2p, N-2p
E	15.3	15.5	15.2	C-2p, N-2p
F	18.0	18.0	18.0	C-2s, C-2p
G	21.9	21.9	21.9	C-2s
H	24.9	24.9	24.9	C-2s
I	28.2	28.2	28.1	C-2s

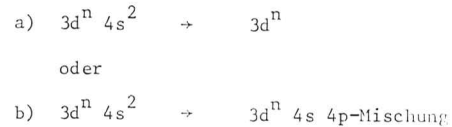
4.2 Beitrag der Metallatome in Phthalocyaninen zur Photoemission im Valenzband-Bereich

In Kap. 2.4 haben wir ausführlich dargestellt, daß man näherungsweise die Valenzband-Struktur der Phthalocyanine als eine Superposition aus Zustandsdichten der Liganden und der zentralen Metall-Atome verstehen kann. Dabei hatten wir uns im wesentlichen auf 3d-Metalle beschränkt. In diesem Kapitel werden wir auch ein Beispiel für ein 5d-Zentralatom vorstellen.

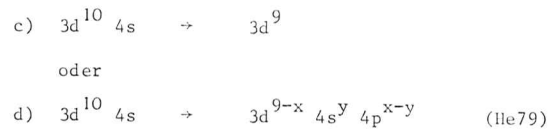
Wir stellen experimentelle Ergebnisse vor, aus denen wir die partielle Zustandsdichte der zentralen Metallatome ermitteln. Dabei werden wir uns auf Fe-, Ni-, Cu-, Zn- und Pt-Phthalocyanin beschränken. Im Anhang II stellen wir auch Ergebnisse für einen komplizierteren Fall, nämlich AlCl-Pc vor. In Kap. 5 werden die Ergebnisse von Ni-, Cu-, Zn-Pc im Vergleich mit den reinen Metallen diskutiert. Während wir dort vor allem die quasi-atomaren resonanten Satelliten-Strukturen in diesen Materialien diskutieren, soll hier die Zustandsdichte bestimmt werden.

Die 3d-Metall-Pc's sind von besonderem Interesse weil sie als Katalysatoren bei der Oxidation (CO-Umwandlung in CO₂), Hydrierung (NO-Umwandlung in N₂ und H₂O) und auch bei Zerfallsreaktionen (2NO → N₂ + O₂) aktiv sind (KS73). Dennoch gibt es bisher keine zuverlässigen Angaben über die Bindungsenergie der 3d-Elektronen. Wir können in dieser Arbeit mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie einen Beitrag dazu leisten, den elektronischen Grundzustand der zentralen Metall-Atome genauer zu beschreiben. In uns bekannten chemischen Beschreibungen der Pc's (KS73) wird davon ausgegangen, daß sich die Metall-Atome als zweifach geladenes Ion im Pc-Gerüst befinden. Dieser Ansatz kann mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie sehr leicht überprüft werden. In Metallen, deren Valenzband aus d-Elektronen aufgebaut ist, kann man aufgrund der Multiplettaufspaltung des elektronischen Endzustandes feststellen, welches der Grundzustand ist. Voraussetzung ist, daß keine Konfigurations-Mischung vorliegt. Im folgenden werden zur Interpretation die spektroskopischen Daten von Moore (Mo58) für Atome und Ionen herangezogen. Die Multiplett-Aufspaltung hängt von der Anzahl der d-Elektronen ab und ist sehr empfindlich davon abhängig, ob sich ein d-Elektron mehr oder weniger am Atom befindet (Kap. 2.3). So beträgt z.B. in Ni⁺ die 3d⁹-Aufspaltung ca. 0.2 eV (Mo58), während die 3d⁸ 4s-Aufspaltung ca. 6 eV beträgt (Wo79, Li79).

Bei der Annahme, daß das zentrale Metallatom zwei Elektronen an die Liganden abgibt, würde sich folgende Grundzustandsänderung für 3d-Metalle beim Übergang vom freien Atom zum Zentralatom im Pc ergeben:



Kupfer würde einen Sonderfall ergeben:



Bis heute werden die Prozesse b oder c als richtig angesehen (Le65a, Te66, HGHM76).

Erst neueste Hartree-Fock Rechnungen für Cu N₄-Cluster (He79) favorisieren die Prozesse b und d. Dabei ist der delokale 4s, 4p-Elektronenanteil im wesentlichen für die Bindung des zentralen Metallatoms verantwortlich. Die 3d-Elektronen bleiben am Zentralatom lokalisiert.

In Kap. 2.4 hatten wir schon die Annahme gemacht, daß folgende Grundzustandsänderung beim Einbau ins Phthalocyanin stattfindet:



und für Kupfer



Da die chemische Bindung für 3d-Metalle im Phthalocyanin gleich und auch die Größe der Atome vergleichbar ist, sollten chemische Verschiebungen der Bindungsenergien des π - und σ -Elektronensystems im Vergleich zum H₂-Pc für die verschiedenen Metall-Atome von gleicher Größenordnung sein. Daß diese Verschiebung jedoch verschwindend klein ist, wurde schon mehrfach gezeigt (s. Kap. 4.1, Anhang I). Bei der Annahme zweier nahezu

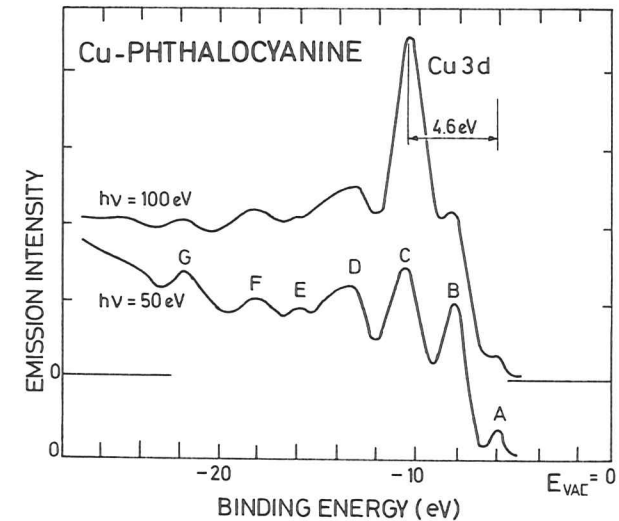


Abb. 4.5 Photoelektronen-Energieverteilungskurven (EDC's) von CuPc bei $h\nu = 50$ eV und $h\nu = 100$ eV. Die im Vergleich zum H₂-Pc (Abb. 4.2) Struktur C zeigt einen typischen 3d-Wirkungsquerschnittsverlauf (z.B. Anhang I).

unabhängiger Zustandsdichten (Kap. 2.2) kann man die partielle Zustandsdichte der Metallatome durch ein Differenzspektrum aus den Spektren des Metall-Phthalocyanins und des H_2 -Phthalocyanins gewinnen. Die Spektren sind dabei entweder auf den Photonenfluß normiert oder sie werden in geeigneter Weise am Streuuntergrund bei einer Bindungsenergie von etwa 35 eV angepaßt. Dort sind keine primären Valenzband-Strukturen mehr zu erwarten. Die Anpassung am Untergrund der Sekundärelektronen ist gerechtfertigt, weil der Streumechanismus für Elektronen in Phthalocyaninen beinahe unabhängig von den Zentralatomen ist (GK79). Diese Methode der Differenzbildung ist als empirische Methode seit Jahren in der Oberflächenphysik bei Photoemissions-Untersuchungen an Adsorbaten erfolgreich angewendet worden.

Zur Sicherung der experimentellen Ergebnisse kann man zusätzlich den unterschiedlichen Verlauf des Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit von der Photonenenergie für d-Elektronen und p-ähnliche Elektronen ausnutzen, um die partielle d-Elektronen-Zustandsdichte zu ermitteln. In Abbildung 4.5 ist dieses Verfahren am Beispiel des Cu-Pc dargestellt. Eine grobe Analyse ermöglicht es kaum, einen Unterschied zwischen dem Spektrum des Cu-Pc bei $h\nu = 50$ eV und einem Spektrum des H_2 -Pc (z.B. Abb. 4.2) zu erkennen. Struktur C ist jedoch im Cu-Pc Spektrum intensiver als im H_2 -Pc-Spektrum. Im Maximum des 3d-Wirkungsquerschnittes bei $h\nu \approx 100$ eV ist die Emission aus den 3d-Orbitalen stark überhöht gegenüber den Pc-abgeleiteten Strukturen und deutlich von diesen zu trennen.

Im folgenden werden wir die Differenz-Spektren für einige Phthalocyanine nacheinander diskutieren.

Zn-Pc

Zur Bestimmung der partiellen Zn 3d-Zustandsdichte wurde sowohl die Differenz-Methode als auch die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Photonenenergie ausgenutzt. Abb. 4.6 zeigt drei Photoelektronen-Spektren zwischen $h\nu = 70$ eV und $h\nu = 90$ eV. Die Spektren zeigen deutlich ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 15.2 eV, das mit wachsender Photonenenergie intensiver wird. Um die genaue Energie-

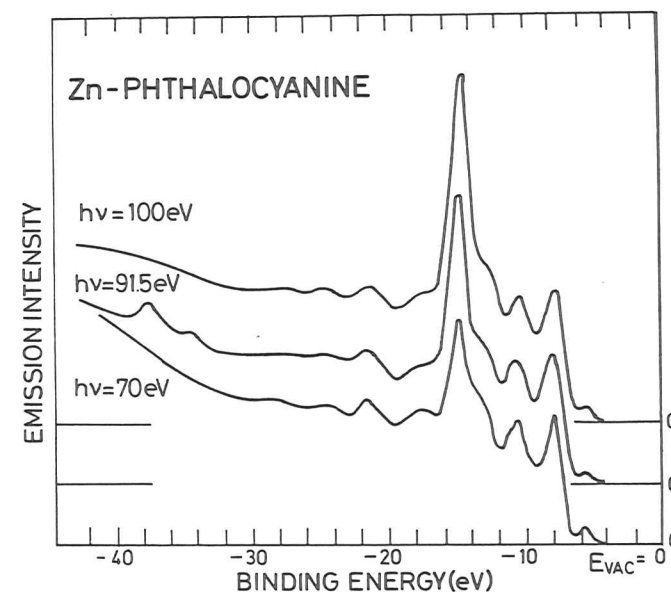


Abb. 4.6 Energieverteilungskurven zwischen 70 eV $= h\nu = 100$ eV. Das 3d-Zustandsdichte-Maximum liegt 15.2 eV unterhalb E_{VAC} . Die Strukturen bei $E_B \approx 37$ eV ($h\nu = 91.5$ eV) werden in Kap. 5 diskutiert.

verteilung der 3d-Elektronen zu bestimmen, haben wir das Differenz-Spektrum in Abb. 4.7 bei $h\nu = 100$ eV dargestellt. Nach Berücksichtigung der apparativen Auflösung von ca. 0.7 eV ergibt sich eine asymmetrische Struktur mit einer Halbwertsbreite von ca. 1.2 eV. Die Asymmetrie kann

Abb. 4.7 Differenz-Spektrum, das aus H_2-Pc und $Zn-Pc$ EDC's bei $h\nu = 100$ eV gewonnen wurde.

verstanden werden, indem man die Struktur als Superposition eines $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ Maximums mit einer Spin-Bahn Aufspaltung von 0.35 eV (Mo58) interpretiert. Die darin enthaltene Annahme, daß der Endzustand durch eine $3d^9$ -Konfiguration beschreibbar ist, wird durch Antonides et al. (AJS77) unterstützt. Diese Autoren haben für eine $3d^8$ -Konfiguration eine Doppelstruktur berechnet, die 3.3 eV aufgespalten ist. Damit kann man eindeutig schließen, daß der Grundzustand $3d^{10}$ heißen muß.

Cu-Pc

In Abb. 4.8 sind Photoelektronen-Spektren für $Cu-Pc$ und H_2-Pc dargestellt. Die Photonenenergie beträgt 75 eV. Im unteren Teil der Abbildung ist das Differenz-Spektrum zweifach verstärkt abgebildet. Die Anfangsenergie (oder Bindungsenergie) ist auf das Vakuum-Niveau $E_{VAC} = 0$ bezogen. Das Differenz-Spektrum zeigt mehrere Strukturen, wobei das Emissionsmaximum bei einer Anfangsenergie von 10.5 eV (Bezeichnung $3d^9 4s$, 3D , 1D) am prominentesten ist. Die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt unter Berücksichtigung der gesamten experimentellen Auflösung ca. 1.5 eV. Weitere Strukturen liegen bei Anfangsenergien 7.2 eV ($3d^{10}$), 16.0 eV (3F) und 19.0 eV (1G), sowie eine Schulter bei 18.1 eV (1D). Bei 14.5 eV liegt eine nicht bezeichnete Struktur. Wir weisen darauf hin, daß ähnliche Strukturen in allen Differenz-Spektren auftauchen. Da die Struktur einen 3d-ähnlichen Wirkungsquerschnittsverlauf zeigt, ist die Herkunft dieser Struktur vermutlich auf eine Konfigurationsmischung im Cu-Atom zurückzuführen. Dieser Aspekt bedarf aber noch weitergehender Untersuchungen.

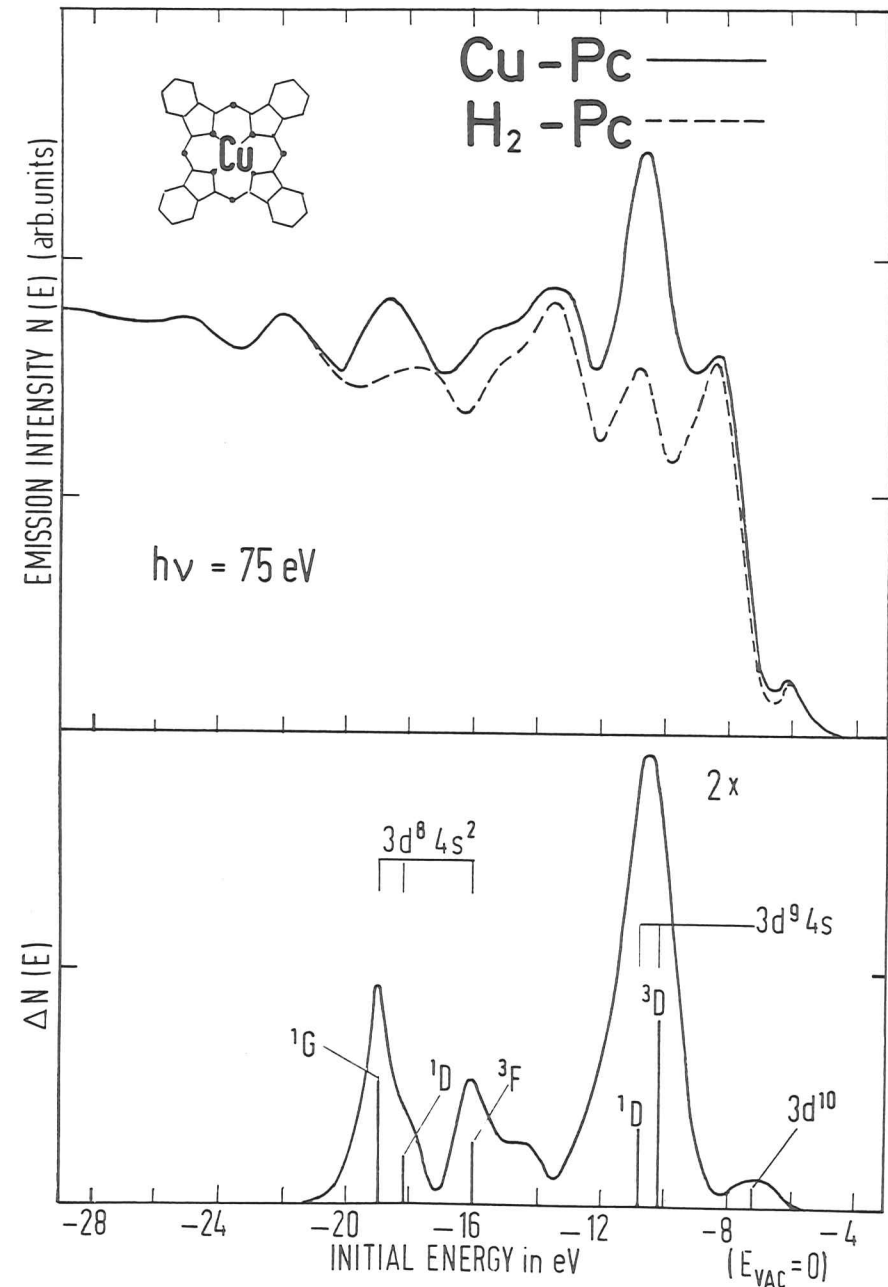
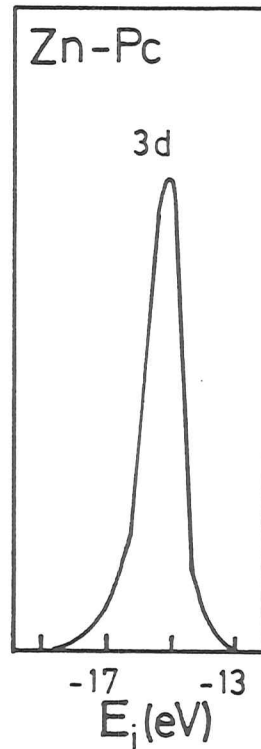


Abb. 4.8 EDC's für $Cu-Pc$ und H_2-Pc bei $h\nu = 75$ eV. Das Differenzspektrum $N(E)$ hebt die vom Cu abgeleiteten Strukturen hervor.

Die Bezeichnungen der Strukturen bedeuten schon einen Vorgriff auf die Ergebnisse der resonanten Photoemission, die in Kap. 5 ausführlich behandelt wird. Um dieser Diskussion nicht vorzugreifen, sei hier nur festgestellt:

Das starke Maximum bei der Anfangsenergie 10.5 eV ist durch Einelektronen-Übergänge aus dem 3d-Band des Cu-Atoms ins Kontinuum zu erklären. Die tiefer liegenden Maxima ($3F$, $1D$, $1G$) sind auf eine starke Konfigurationswechselwirkung im Endzustand zurückzuführen (Korrelations-"Shake-Up"). Die Struktur bei 7.2 eV ($3d^{10}$) erklärt sich durch einen Einelektronen-Übergang eines 4s-Elektrons ins Kontinuum und führt zu einem $3d^{10}$ -Endzustand.

Nach einer Korrektur bezüglich der apparativen Auflösung erhalten wir für die Struktur bei einer Anfangsenergie von 10.5 eV eine Halbwertsbreite von 1.5 eV; d.h. wir beobachten ein ähnliches Maximum wie wir es beim Zn-Pc erhalten haben. Schon diese Ähnlichkeit erlaubt es, darauf zu schließen, daß der Grundzustand im wesentlichen eine $3d^{10}$ -Konfiguration ist (äußere Elektronen vernachlässigt). Die $3d^9$ -Endzustands-Konfiguration kann wieder als aufgespaltenes $3D$, $1D$ -Multipllett mit einer Aufspaltung von ca. 0.4 eV interpretiert werden. Bei einem $3d^9$ -Anfangszustand (HGHM76, Le65a) und einem $3d^8$ Endzustand müßte sich wieder eine Doppelstruktur mit einer Aufspaltung von 3 eV ($3d^8$ -Multipllett) ergeben (AJS77).

Unsere Interpretation wird durch Moore's (Mo58) spektroskopische Tabellen unterstützt. Der $3d^{10}$ -Endzustand hat darin ein Ionisationspotential von 7.72 eV (unser Wert 7.2 eV) und der $3d^9$ 4s Endzustand hat eine Energie von 10.6 eV (unser Wert 10.5 eV).

Die Struktur bei 14.5 eV kann man vermutlich auf eine Konfigurations-Mischung zurückführen, während das aufgeführte $3d^8$ -Multipllett durch Konfigurations-Wechselwirkung im Endzustand erklärt werden kann (s.a. Kap.5). Zum Erreichen dieses Endzustandes müssen leere 4s-Zustände vorhanden sein, die bei einem angenommenen Grundzustand $3d^9 4s^{2-x} 4p^x$ nicht in ausreichender Zahl vorhanden wären (Kap. 5).

Ni-Pc

Energieverteilungskurven der Photoelektronen (EDC's) für H_2 -Pc und Ni-Pc bei $h\nu = 151.6$ eV sind im oberen Teil der Abb. 4.9 dargestellt. Im mittleren Teil der Abb. 4.9 wird das Differenzspektrum mit einem Spektrum einer 0.2 Å dicken Ni-Schicht auf einem Kohlenstoff-Substrat verglichen. Tibbetts und Egelhoff (TE78) gingen davon aus, daß bei ihrer Probenpräparation die Ni-Atome isoliert und homogen auf der Oberfläche verteilt liegen. In diesem Fall kann man auch von quasiautomarem Ni sprechen. Zu einem weiteren Vergleich ist die EDC ($h\nu = 40.8$ eV) einer dicken (mehrere 100 Å) Ni-Schicht im unteren Teil der Abb. 4.9 dargestellt.

Das Differenzspektrum (Ni-Pc minus H_2 -Pc) zeigt eine prominente Struktur bei einer Bindungsenergie von etwa 6.6 eV, je eine Schulter bei 7.3 und 9.0 eV, sowie ein schwaches Maximum bei ca. 11.5 eV. Auffallend ist die sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der 0.2 Å dicken (0.1 Monolage) Ni-Schicht (TE78). Dieses Spektrum ist nicht auf den Untergrund der Sekundärelektronen korrigiert.

Vor der Diskussion des Differenz-Spektrums von quasiautomarem Ni in Ni-Pc weisen wir auf eine Struktur bei einer Anfangsenergie (Binding Energy) von ca. 16 eV hin. In diesem Fall wurden wir jedoch durch die Meßbedingungen an der Lichtquelle DORIS gezwungen, im Bindungsenergiebereich < 14 eV mit einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis zu messen. Der statistische Fehler der Struktur bei 16 eV ist so hoch wie das Differenzsignal. Die anderen Strukturen sind mit größerer Genauigkeit (ca. 5%) gemessen worden.

Als elektronischer Anfangszustand der dispergierten Ni-Atome auf Kohlenstoff erwartet man $3d^9 4s^1$ (TE78) wie im festen Metall. Daraus folgt, daß das Photoelektronen-Spektrum den $3d^8 4s^1$ -Endzustand widerspiegelt. Beide Spektren von quasiautomarem Ni können sehr gut durch die atomaren $3d^8$ -Multipllett-Terme erklärt werden, deren Gesamtaufspaltung ca. 6 eV beträgt (Wo79, Li79). Im LS-Kopplungsschema enthält das Hauptmaxima einschließlich der Schulter bei 7.3 eV die $4,2F$ -Zustände, die breite Schulter bei 9 eV die $2D$ -, $4,2P$ - und $2G$ -Zustände, sowie das Maximum bei 11.5 eV den $2S$ -Endzustand (Mo58, Wo79). Tabelle 4.3 und Abb. 4.9 zeigen, daß die Gesamtbreite des Multipletts von ca. 6 eV sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

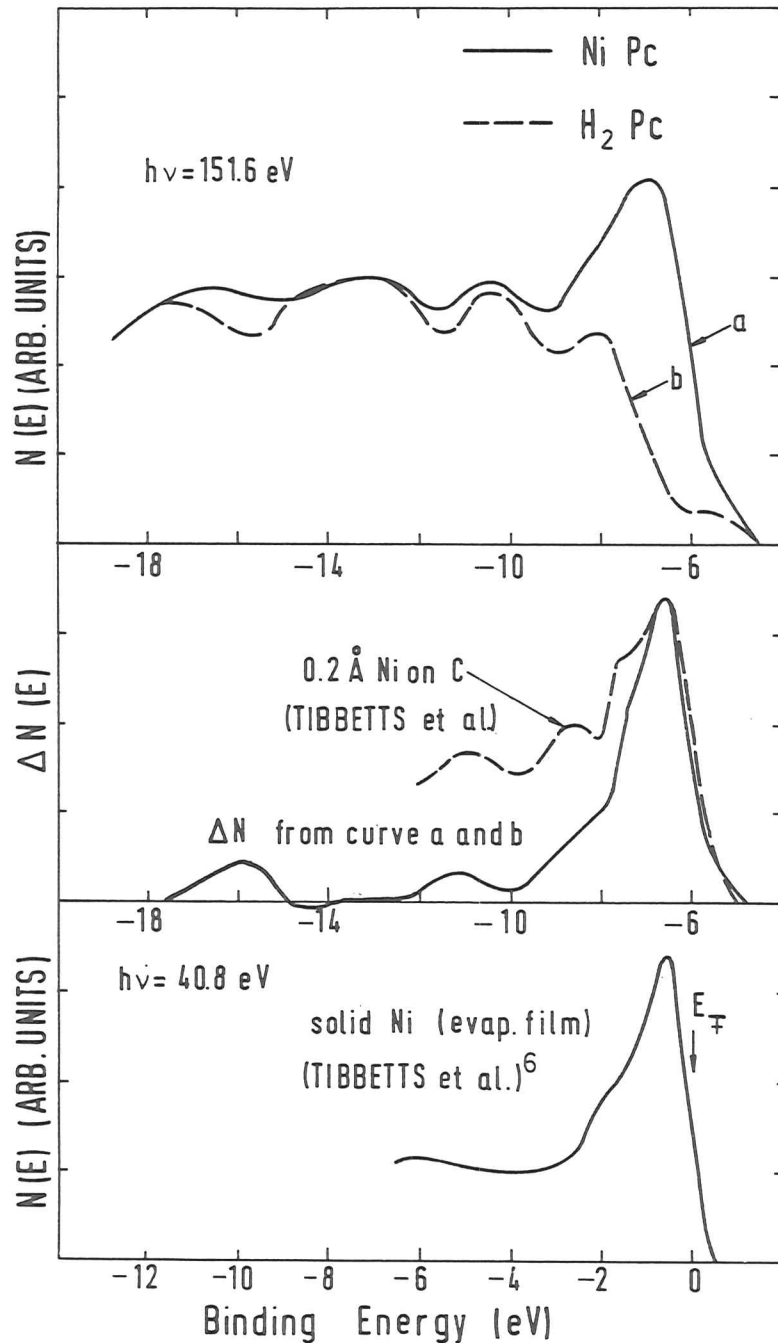


Abb. 4.9 EDC's für H_2 -Pc und Ni-Pc bei $h\nu = 151.6$ eV und ein Differenz-Spektrum $\Delta N(E)$ im Vergleich mit EDC's ($h\nu = 40.8$ eV) von festem Ni und quasiautomaren Ni auf C.

Tabelle 4.3

Energielagen (Anfangsenergien $E_{VAC} = 0$) der Strukturen im Ni-Pc Differenz-Spektrum im Vergleich mit den Schwerpunktsenergien der Endzustands-Multiplett Terme. Alle Energien sind in eV angegeben und auf $E_{VAC} = 0$ bzw. auf die Energie des $4F$ -Zustands bezogen.

Absolute Energien ($E_{VAC} = 0$)	Relative Energien	Energien der Multiplett-Terme
6.6	0	$4F$ 0
7.3	0.7	$2F$ 0.6
		$2D$ 1.7
		$4P$ 1.9
9.0	2.4	$2P$ 2.4
		$2G$ 2.8
11.5	4.9	$2S$ 6.0

(Wo79)

Es besteht eine geringe Differenz in der relativen Schwerpunktlage des $2S$ -Endzustandes. Das kann an der Anpassung des Multipletts im Maximum der $3d$ -Zustandsdichte liegen. Dazu ist zu betonen, daß der Wert für $2S$ einer Rechnung entnommen ist (Wo79), während alle anderen Energien spektroskopischen Daten entstammen (Mo58). Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, daß die von Wolff (Wo79) berechneten Oszillatorstärken im Einklang zur Intensitätsverteilung im $3d$ -Differenz-Spektrum stehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich der Grundzustand des Ni-Atoms im Ni-Pc als $3d^9 4s^x$ ($x \leq 1$) beschreiben läßt. Dieses Ergebnis läßt sich aus dem Vergleich mit den Daten für quasiautomares und festes Ni (Te78) und aus der guten Übereinstimmung mit der atomaren $3d^8 4s$ -Endzustands-Multiplett-Aufspaltung schließen.

Eine $3d^8$ -Grundzustandskonfiguration würde zu einem $3d^7$ -Endzustand führen. Die Gesamtaufspaltung würde nur ca. 4 eV betragen (Mo58). Außerdem würde das Intensitätsprofil des Photoelektronenspektrums einen anderen Verlauf zeigen und eine höhere Bindungsenergie haben (Wo79). In der letzten Aussage steckt die Annahme, daß die Phthalocyanin-Liganden (hauptsächlich

C und N) annähernd die gleiche Abschirmung bewirken (Polarisierung der Umgebung) wie die C-Unterlage des dünnen Ni-Films (TE78).

Eine Struktur, die dem $3d^9$ -Endzustand (Emission eines $4s$ -Elektrons) zuzuordnen wäre, konnte nicht gefunden werden.

Wir möchten auch hier auf Kap. 5 hinweisen und jetzt schon bemerken, daß das mit $2s$ benannte Maximum ca. 5 eV unterhalb des Hauptmaximums auch Beimischungen des $3d^7$ -Endzustandes durch Konfigurationswechselwirkung im Endzustand enthalten kann. Ein Hinweis dafür ist auch die schwache Struktur bei einer Anfangsenergie von 16 eV.

Fe-Pc

Abb. 4.10 zeigt Photoelektronen-Energieverteilungskurven von H_2 -Pc und Fe-Pc mit einer Photonenenergie $h\nu = 28$ eV. Im unteren Teil der Abbildung ist wiederum das Differenz-Spektrum zweifach verstärkt dargestellt. Beide Spektren sind auf den Photonenfluß normiert. Spektren bei höheren Photonenenergien (ca. 100 eV) ergeben denselben Differenz-Verlauf mit einer leichten Verschiebung des Maximums bei einer Bindungsenergie von 8 eV um ca. 0.3 eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Zusätzlich beobachten wir eine Struktur bei einer Bindungsenergie von 17 eV (gestrichelt eingezeichnet).

Den Überlegungen für Zn-, Cu-, Ni-Pc folgend gehen wir von einem Grundzustand $3d^7 4s^x$ ($x = 1$) aus. Die vertikalen Linien in Abb. 4.10 stellen schematisch das Endzustandsmultiplett $3d^6 4s$ (Mo58) dar. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde eine Benennung der einzelnen Terme nicht vorgenommen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Zahl der $4s$ -Elektronen die Multiplett-Aufspaltung nicht beeinflusst, sondern nur die Schwerpunktlage. Bei dieser Interpretation bleibt wiederum die Struktur bei einer Anfangsenergie von ca. 17 eV unerklärt.

Angesichts der komplexen Multiplett-Struktur, die im Spektrum Maxima bei Bindungsenergien von 7.9 eV, 10.5 eV, 12.4 eV, 14.8 eV und 17.2 eV ergibt, ist ein Vergleich mit Multiplett-Daten (Mo58) nicht überzeugend wie in den Fällen des Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc. Auch eine $3d^5$ -Aufspaltung (Grundzustand $3d^6$) ergibt eine reiche Multiplett-Aufspaltung. Die Gesamtaufspaltung von

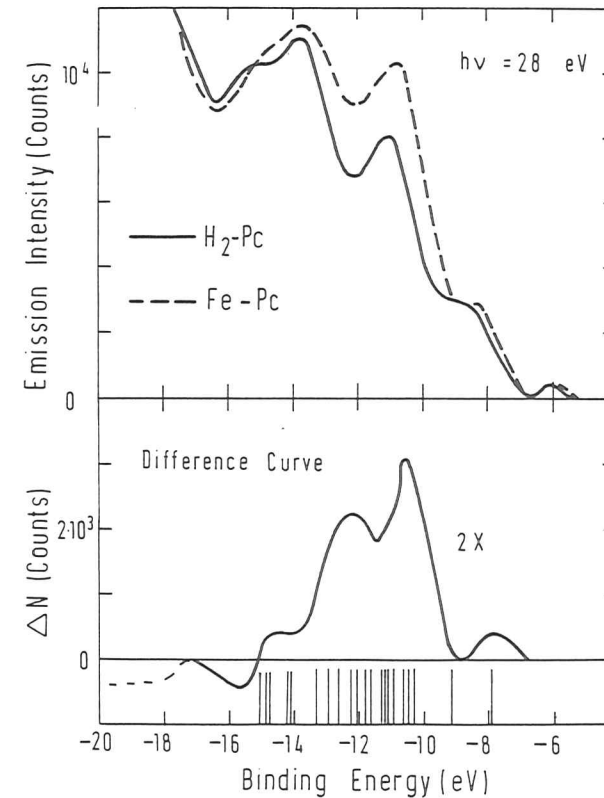


Abb. 4.10 EDC's von Fe-Pc und H_2 -Pc bei $h\nu = 28$ eV. Im unteren Teil ist das Differenz-Spektrum dargestellt. Die vertikalen Linien geben das Multiplett des $3d^6 4s$ -Endzustandes an (Mo58). Die Anfangsenergie ist auf $E_{VAC} = 0$ bezogen.

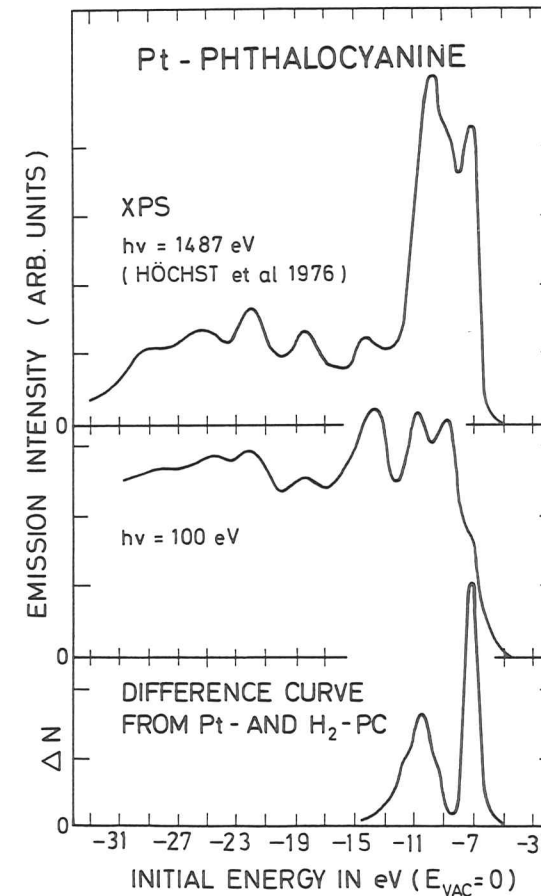
$3d^5$ würde ca. 11 eV betragen (Mo58) und damit größer sein als die Gesamtbreite des Differenz-Spektrums. Zusätzlich würde man bei einer $3d^5$ -Aufspaltung die stärkste Intensität im Photoemissions-Spektrum bei einer Bindungsenergie von ca. 15 eV erwarten (Mo58). Das ist im Widerspruch zum Experiment. Wir schließen daraus, daß der angenommene Grundzustand $3d^7$ richtig ist.

Pt-Pc

Photoemissionsdaten für Pt-Pc sind in Abb. 4.11 dargestellt bei $h\nu = 1487$ eV (HGHM76) und $h\nu = 100$ eV. Ferner wird ein in vorher genannter Weise erzeugtes Differenzspektrum gezeigt. Bei $h\nu = 1487$ eV haben die Pt-5d Elektronen einen relativ starken partiellen Wirkungsquerschnitt im Vergleich zum σ - und π -Elektronensystem. Aber auch bei $h\nu = 100$ eV ist der Unterschied zum H_2 -Pc Spektrum schon sehr deutlich (Abb. 4.1). Es ergibt sich ein scharfes Maximum bei einer Anfangsenergie von 6.9 eV (FWHM ~ 1.2 eV) und ein breiteres Maximum bei 9.5 eV mit Schultern bei 8.4 eV und 10.7 eV. Die überhöhte Struktur im XPS-Spektrum spiegelt schon im wesentlichen das Differenz-Spektrum wider. Hoehchst et al. (HGHM76) interpretierten, ausgehend von einer Pt-5d⁸ Grundzustandskonfiguration, die Doppelstruktur im wesentlichen als einen im Molekülfeld aufgespaltenen $3d^7$ -Endzustand. Dahinter steht die sicherlich richtige Annahme, daß die Hybridisations- und Molekülfeld-Effekte für 5d-Elektronen sehr viel stärker sind als z.B. für 3d-Elektronen.

Ein Vergleich mit spektroskopischen Daten (Mo58) zeigt uns jedoch, daß das Differenzspektrum sich sehr gut durch ein $5d^8$ -Multipllett erklären läßt. Danach ist das scharfe Maximum (s. Tab. 4.4) durch den 4F -Term, die Schulter bei 8.4 eV Anfangsenergie durch 4P , 2F , das Maximum bei 9.5 eV und die Schulter bei 10.7 eV durch 2D , 2P , 2G (Tab. 4.4) zu erklären (Mo58).

Wir erwähnen kurz, daß die Struktur bei ca. 9.5 eV Anfangsenergie beim Einsatz der 5p und 4f Absorption ein Resonanzverhalten ähnlich der Nickel "6 eV-Struktur" (Kap. 5 und GBPL77) zeigt (IK80). Das werten wir als Anzeichen dafür, daß die Schulter bei 10.7 eV durch einen $5d^7$ Multipllett-Term erklärt werden kann, bzw. die gesamte Struktur bei 9.5 eV Bindungsenergie $5d^7$ Beimischungen enthält. Allein aufgrund des $5d^7(^4F)$ -Terms würde man Beimischungen bei der Anfangsenergie 10.0 und 11.5 eV erwarten (Mo58).



29000

Abb. 4.11 EDC's von Pt-Pc bei $h\nu = 1487$ eV (HGHM76) und $h\nu = 100$ eV sowie ein Differenzspektrum ΔN ($h\nu = 100$ eV).

Tabelle 4.4

Energielagen und Zuordnung der Strukturen im Pt-Pc Differenzspektrum. Die Energien sind in eV angegeben. Zum Vergleich wird die $5d^8 6s$ Multiplettaufspaltung angegeben (Mo58), wobei die Energien auf den $4F$ -Term bezogen sind.

Struktur	absolute Energie	rel. Energie		
(EVAC=0)				
scharfes Maximum	6.9	0	$4F$	0
Schulter	8.4	1.5	$4P$	1.5
			$2F$	1.7
Maximum	9.5	2.6	$2D$	2.8
Schulter	10.7	3.2	$2P$	2.9
			$2G$	2.7

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Ergebnisse an Zn-Pc, Cu-Pc und Ni-Pc eindeutig gezeigt haben, daß der Grundzustand des Cu- und Zn-Atoms als $3d^{10} 4s^x$ ($x \leq 1$) und des Ni-Atoms als $3d^9 4s^x$ ($x = 1$) beschrieben werden kann. Diese Interpretation wird im übrigen durch die Resonanzdaten in Kap. 5 unterstützt. Auch die Interpretation für Fe-Pc mit einem Fe $3d^7 4s^x$ ($x = 1$) Grundzustand führt zu guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

In allen Spektren zeigt sich eine nicht gedeutete Struktur bei einer Bindungsenergie (Anfangsenergie) von ca. 16 eV. Die Vermutung ist, daß es sich nicht um reine atomare ($3d^{n+1}$) Zustände handelt, sondern daß auch noch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $3d^n$ (atomare) Konfigurationen möglich sind.

5. Zweielektronen-Resonanz am 3p-Einsatz von Ni, Cu, Zn sowie Ni-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc

Der Wirkungsquerschnitt für die 3p-Absorption der 3d-Übergangsmetalle (SHK69) zeigt deutlich, daß atomare Effekte eine wichtige Rolle spielen. Neuere Absorptionsmessungen an 3d-Metall-Dämpfen (BSW79 und Abb. 5.1)

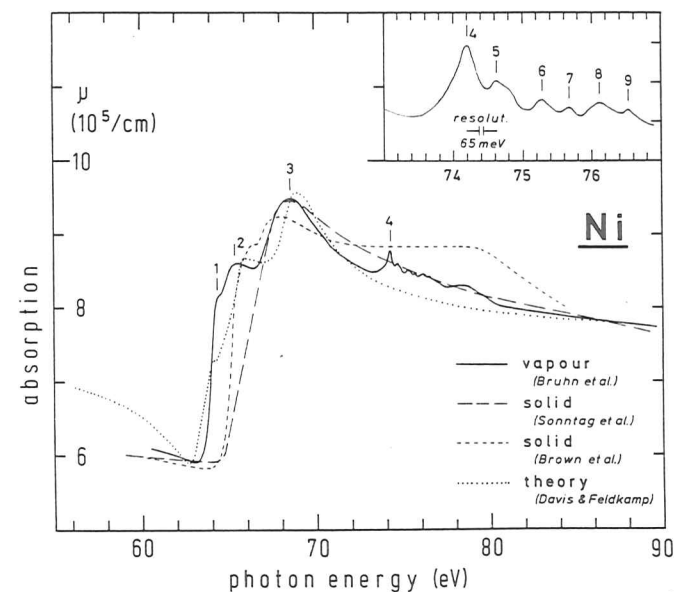


Abb. 5.1: 3p-Absorption vom Nickel.
Dampf: diese Arbeit; Festkörper: SHK69 bzw. SGK71;
Theorie: DaFe76; atomare 3p-Bindungsenergie: SMK77
(aus Br79).

geben Hinweise dafür, daß für das Verständnis und die Theorie der Absorption ein atomarer Ansatz gerechtfertigt erscheint. Die Spektren der Festkörper sehen im Bereich der 3p-Absorption denen der freien Atome sehr ähnlich. Der Festkörper bewirkt lediglich eine Verbreiterung scharfer Strukturen, während z.B. für Ni der grobe Verlauf zwischen $h\nu = 62\text{eV}$ und 90eV (Abb.5.1) gleich ist. Am Einsatz der 3p-Absorption sind im wesentlichen resonanzartige $3p \rightarrow 3d$ Übergänge (BGKS80) dominierend. Die Absorptionsprofile

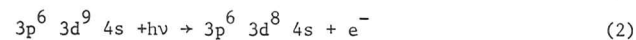
sind asymmetrisch. Durch die Wechselwirkung der diskreten Anregung $3p^6 3d^n$ (s-Elektronen vernachlässigt) $\rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ mit der Kontinuumsanregung $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^6 3d^{n-1}$ ef über den Super-Coster-Kronig (SCK)-Zerfall $3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^6 3d^{n-1}$ ef kommt es zu der Autoionisations-Resonanz (Fa61). Liegt das Resonanzband oberhalb der Ionisationsschwelle, kann eine asymmetrische Verbreiterung durch folgende Autoionisation erfolgen: $3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^5 3d^n$ ed. In diesem Fall hat die $3p \rightarrow 3d$ Resonanz delokalenen Charakter. In den Metall-Atomen Cr-Ni liegen die Resonanzbänder jedoch unterhalb der Ionisationsschwelle (Br79). In diesem Fall haben sie lokalen Charakter.

Einen tieferen Einblick zum Verständnis von Vielelektronen-Effekten erreicht man mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie, weil mit ihr die Verteilung der Gesamtanregung auf die verschiedenen Endzustände und die Zerfallskanäle, wie Auger-Zerfall oder Shake Up-Satelliten, ermittelt werden kann.

Resonante Shake Up-Satelliten sind am Nickel $3p$ -Einsatz ca. 6eV unterhalb der Fermi-Kante E_F gefunden worden (GBPL77) und als quasidiskrete $3p \rightarrow 3d$ Anregung erklärt worden. Ausgehend von einer $3p^6 3d^9 4s$ Grundzustandskonfiguration wurde folgender Prozeß angenommen:



Der erreichte Endzustand sollte mit der direkten $3d$ -Emission über einen SCK-Übergang interferieren:



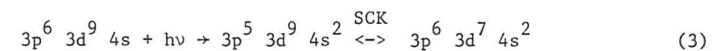
Wird der Prozeß wie in (1) und (2) beschrieben, stellt sich die Frage, warum die $3d$ -Elektronenverteilung keine Resonanz zeigt, sondern ein Maximum 6eV unterhalb E_F . Diese Frage wird in diesem Kapitel noch diskutiert werden.

Nickel ist besonders interessant, weil bekannt ist, daß die $3d$ Bandbreite ca. 40 % kleiner ist (HKE79) als von der Einelektronen Band-Theorie vorhergesagt (e.g. WC77). Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß das $3d$ -Loch schon lokalen Charakter hat. Durch Relaxation kann sich eine lokale Abschirmungswolke bilden (We79), die aufgrund der geänderten effektiven Masse die Dispersion für das Loch verändert. Wir machen die Annahme, daß sich die

resonanten Satelliten auch in einem atomaren Modell beschreiben lassen. Die Schwierigkeit im Festkörper liegt jedoch in den Grundzustands-Konfigurationswechselwirkungen (WL78, Wo79), d.h., es handelt sich um keine reinen Atom-Grundzustände. Zum qualitativen Verständnis (Kap. 5.3) wird man jedoch auch für den Festkörper von einem reinen atomaren Zustand ausgehen können. Metallische Relaxationseffekte müssen jedoch berücksichtigt werden.

Für die Satellitenstruktur in den EDC's des Ni, die auch unterhalb und oberhalb der $3p$ -Resonanz für $h\nu \geq 20$ sichtbar ist, gab es verschiedene Erklärungen. Während Guillot et al. (GBPM77) nur für den Autoionisations-Prozeß eine Erklärung gaben, schlugen Tibbetts und Egelhoff (TE78) Konfigurationswechselwirkung im Endzustand vor mit einer Anregung in einen atomaren $4p$ -Zustand parallel zur Anregung aus dem $3d$ -Band. Die Ergebnisse von TE78 bezüglich der Photoemission von dispergierten Ni-Atomen auf amorphem Graphit zeigen große Ähnlichkeit mit den Ergebnissen für festes Ni. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, daß atomare Effekte bei der Photoionisation von $3d$ -Metallen eine wichtige Rolle spielen.

Die große Zahl an neuen Publikationen zeigt das große Interesse der Theoretiker an den Shake-Up Phänomenen (e.g. Pe79, Li79, FD79). Penn (Pe79) schlug für Nickel einen Shake-Up Prozeß vor, der die Anregung eines virtuell gebundenen Zwei-Loch Zustandes beinhaltet. Dieser Zustand besteht aus zwei korrelierten $3d$ -Löchern und wechselwirkt resonant an der $3p$ -Schwelle mit Anregungen von $3p$ in leere $3d$ -Zustände. Darauf gehen wir bei der Interpretation unserer experimentellen Ergebnisse noch ein. Von allen Autoren wurde bisher festgestellt, daß Shake-Up Strukturen nur in den Photoemissionsspektren der Metalle wie Fe, Co, Ni vorkommen könnte (Pe79, FD79, Wo79), d.h. in Metallen mit leeren $3d$ -Zuständen. Die Resonanzüberhöhung des "Ni - 6eV Satelliten" wurde dabei immer auf Anregungen von $3p$ in leere $3d$ -Zustände zurückgeführt. Nur Wolff (Wo79) nahm an, daß $3d \rightarrow 4s$ Übergänge zum Shake-Up Satelliten beitragen können. Dabei blieb er auch bei der Beschränkung auf $3d$ -Metalle mit leeren $3d$ -Zuständen. Für das Auftreten der Resonanz des "6eV Maximums" machte er folgenden Prozeß verantwortlich:



Dieser Super-Coster-Kronig Zerfall wird in Abb. 5.2 S2 genannt. Damit entspricht das "6eV-Maximum" einem $3d^7 4s^2$ Endzustand. Es ist jedoch zu

berücksichtigen, daß die Rechnungen (Wo79) für ein freies Ni-Atom durchgeführt wurden und metallische Abschirmungseffekte in Gl. 3 nicht berücksichtigt sind. Zum anderen diskutiert Wolff nicht den Einfluß quasidiskreter $3p \rightarrow 3d$ Anregungen. Bei Betrachtung der Ergebnisse (Wo79) erkennt man jedoch auch Oszillatorstärke-Verschiebungen im Bereich des $3d^8$ -Multipletts (Wo79).

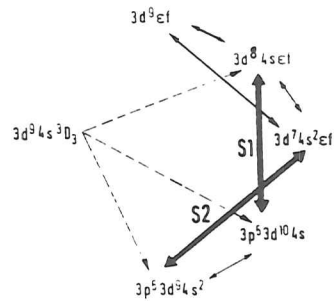
Abb. 5.2:

Untersuchte optische Übergänge und Wechselwirkungen.

Gestrichelte Linien geben optische Übergänge an.

Durchgezogene Linien deuten Konfigurationswechselwirkung an;

S1 und S2 sind Super-Coster-Kronig Übergänge (Wo79).



Die Ergebnisse von Wolff (Wo79) legen den Schluß nahe, daß außerhalb der Resonanz der Satellit durch Konfigurationswechselwirkung im Endzustand zu erklären ist. Es besteht dann eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß bei der Emission eines 3d-Elektrons sich die Elektronen im Endzustand umordnen:



Die möglichen Anregungs-Prozesse sind noch einmal in Abb. 5.3 dargestellt. Dabei stellt 2 den in Gl. 4 angegebenen Prozeß dar, während 4 und 5 die in Gl. 3 und 2 angegebenen Prozesse darstellen. Im Gegensatz zu den Vorhersagen der vorher genannten Autoren haben wir eine resonante Shake-Up Struktur für Cu, d.h. ein Metall mit gefüllter 3d-Schale, gefunden. Sie zeigt ein ähnliches Resonanzverhalten wie der Ni "6eV-Satellit" (GBPL77). In Kap. 5.1 werden wir unsere experimentellen Ergebnisse für Ni, Cu und Zn vorstellen. In Kap. 5.2 diskutieren wir unsere experimentellen Daten an Ni-, Cu- und Zn-Pc. In Kap. 5.3 werden wir ausführlich diskutieren, welche Prozesse zu Shake-Up Strukturen in Photoelektronen-Spektren führen können.

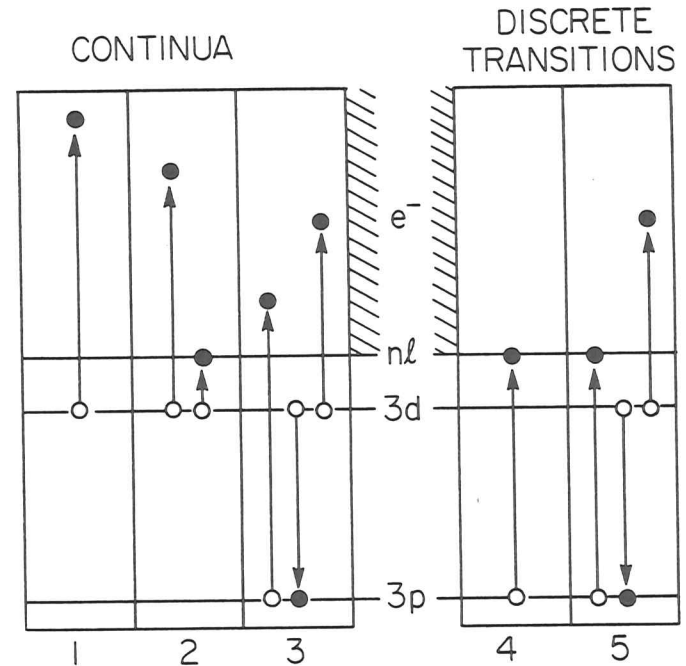


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Photoionisations-Prozesses. 1 zeigt $3d \rightarrow$ Kontinuumsanregung. 2 zeigt den nichtresonanten Shake Up. 3 stellt den $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger Prozeß dar. 4 zeigt die Rumpfniveau Schwelle $e_{23}M_{45}M_{45}$ für $3p \rightarrow nl$. 5 stellt den resonanten Shake-Up bzw. den resonanten Auger-Zerfall dar. Diskrete Übergänge wechselwirken mit den Continua durch Autoionisation, e.g. Prozeß 1 mit 4 und e.g. 2 mit 3 und 5 (Zweielektronen-Resonanz).

5.1 Ni, Cu, Zn

Abbildung 5.4 zeigt winkelintegrierte Photoelektronen-Spektren einer sauberen Cu(100)-Probe. Die Spektren sind auf den Photonen-Fluß normiert. Es wurde s-Polarisation gewählt, um die Emission aus dem 4s4p-Band zu minimieren.

Abb. 5.4 zeigt tatsächlich eine geringe Emission im 4s4p-Band Bereich von Cu ($-9\text{eV} \leq E_i \leq -5\text{eV}$). Wir beobachten jedoch zwei scharfe (ca. 1.3eV FWHM) Satelliten ca. 14.6eV und 11.8eV unterhalb E_F . Das sind 11.0eV und 8.2eV unterhalb des Zentrums des 3d-Bandes. Die Satelliten-Strukturen zeigen eine 5-fache Resonanzüberhöhung am Einsatz der 3p-Rumpfniveau Anregung bei $h\nu = 75\text{eV}$. Die Cu-Satelliten Struktur ist im gesamten zur Verfügung stehenden Photonenenergie Bereich ($40\text{eV} \leq h\nu \leq 130\text{eV}$) sichtbar. Bei $h\nu = 50\text{eV}$ beträgt die Intensität ca. 1%, bei $h\nu = 100\text{eV}$ ca. 3% der Emission aus dem Cu 3d-Band.

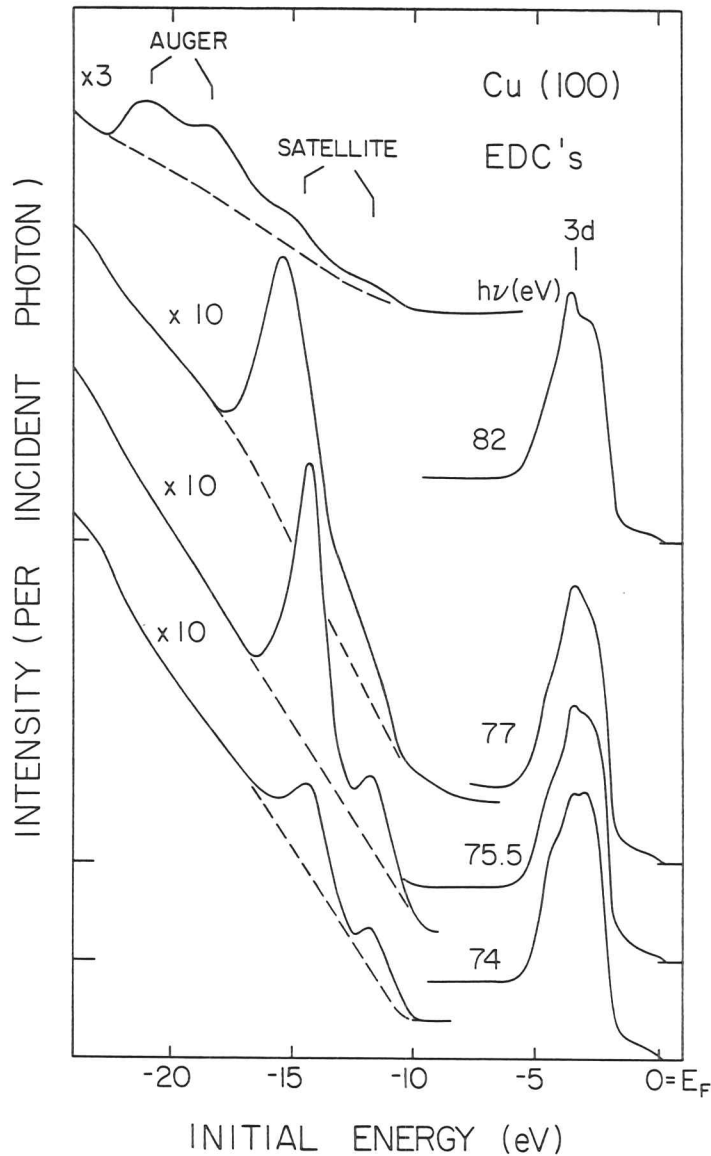
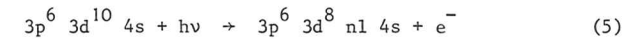
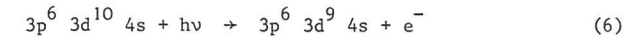


Abb. 5.4: Winkelintegrierte Photoelektronen Energieverteilungskurven für Cu (100) bei verschiedenen Photonenenergien $h\nu$ in s-Polarisation. Die Satelliten-Strukturen liegen 14.6 und 11.8eV unterhalb E_F und zeigen eine Resonanzüberhöhung (ca. 5x) am Einsatz der Cu-3p-Anregung ($h\nu \sim 75\text{eV}$).

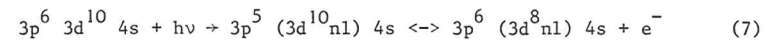
Abb. 5.4 zeigt weiterhin das $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Multiplett mit zwei Maxima bei ca. 61.3eV und 63.7eV oberhalb E_F und eine Schulter bei 66.5eV. Das Auger-Multiplett überlappt mit der Satelliten-Struktur am Einsatz der 3p-Anregung [$3p_{3/2} = 75.2\text{eV}$, $3p_{1/2} = 77.2\text{eV}$ (AJS77)] und bewegt sich bei der gewählten Darstellung mit wachsender Photonenenergie zu augenscheinlich niedrigerer Anfangsenergie E_i , weil die kinetische Energie der Auger-Elektronen fest ist. Die Cu Satelliten-Struktur kann im übrigen nicht durch einen charakteristischen Energieverlust erklärt werden, denn es gibt keine passende Struktur der Energieverlust-Funktion $\text{Im}(1/\epsilon)$. Das Hauptmaximum des Energieverlust-Spektrums liegt ca. 20eV unterhalb der Emission aus dem 3d-Band. Die resonante Satelliten-Struktur in Cu kann als quasiatomarer Shake-Up Zustand mit zwei korrelierten 3d-Löchern plus einem tiefliegenden, angeregten, lokalen nl-Elektron (nl hauptsächlich 4s) im Endzustand gedeutet werden. Unterhalb und oberhalb der Resonanz wird dieser Zwei-Loch Shake-Up folgendermaßen angeregt:



d.h., es gibt Konfigurationswechselwirkung im Endzustand, die zu einem $3d^8$ -Endzustand führt. Das 3d-Band-Maximum ist dementsprechend ein $3d^9$ -Endzustand:



In der Resonanz führen die Anregung und der gleichzeitige Auger-Zerfall des 3p-Zustandes ebenfalls zu dem oben erwähnten ($3d^8nl$)-Endzustand:



Folglich tritt eine Fano-ähnliche Resonanz zwischen diesen Zwei-Loch Anregungen auf in Analogie zur gewöhnlichen Fano-Resonanz zwischen Einelektronen-Anregungen mit einem 3p- und 3d-Loch an der 3p-Schwelle.

Abb. 5.5 zeigt die Linienform und die Anfangsenergien E_i der Satelliten- und Auger-Strukturen für Cu und Ni. Die Kurven wurden gewonnen durch Subtraktion eines Untergrundes von Sekundärelektronen unter Berücksichtigung der Erzeugung von Sekundärelektronen durch das 3d-Maximum, die Satelliten- und Auger-Multipletts. Da die Ni-Satelliten Struktur mit dem 3d-Band überlappt, mußte die Linienform des Satelliten auf folgende Weise gewonnen werden (Abb. 5.6):

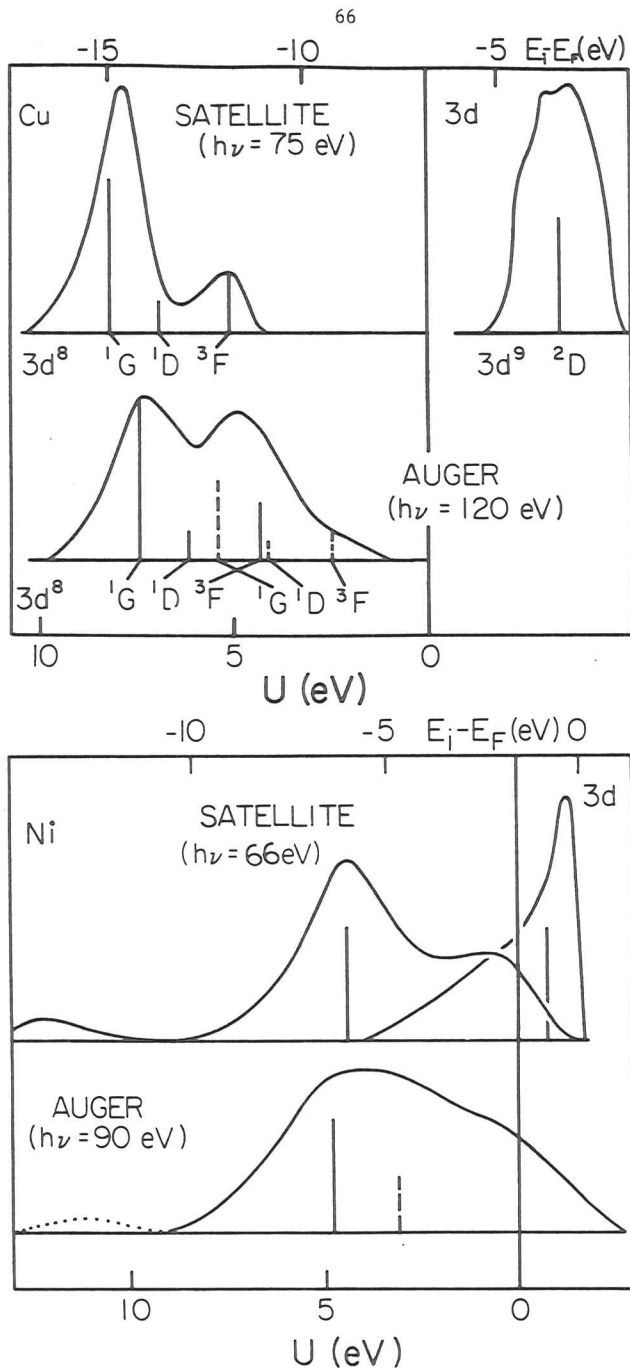
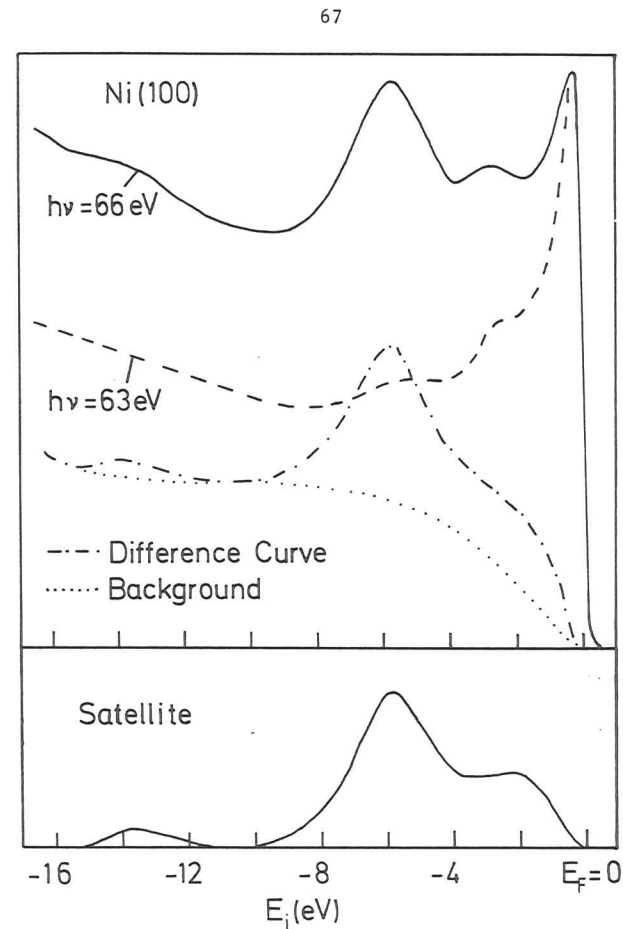


Abb. 5.5 Satelliten und Auger linienform und Energielagen für Cu und Ni. Die effektive Coulombenergie ist relativ zu den Energien gemessen, die man in einem Einlektronen-Modell erwartet. Eine Zerlegung in ein atomares $3d$ -Multipllett ist für Cu dargestellt. (. aus BSR75)



29813

Abb. 5.6: Vergleich zweier Ni-Photoemissionsspektren in der Resonanz ($h\nu = 66$ eV) und unterhalb der Resonanz ($h\nu = 63$ eV). Die Differenz ergibt die resonante Satelliten-Struktur plus des von ihr erzeugten Untergrundes von Sekundärelektronen.

Die Intensitäten der Spektren bei $h\nu = 63$ eV unterhalb der Resonanz und in der Resonanz bei $h\nu = 66$ eV wurden im d-Band Maximum 0.7 eV unterhalb E_F angepaßt*. Danach wurde die Differenz dieser Spektren gebildet und ein Untergrund von Sekundärelektronen subtrahiert, der durch die erhöhte Emission des Satelliten erzeugt wurde. Unsere gemessenen Ni-Spektren unterscheiden sich kaum von anderen schon mehrfach publizierten Ni-Spektren

* Das d Band Maximum zeigt eine schwache Antiresonanz (vergl. auch BKK79), die jedoch klein im Vergleich zu der hier betrachteten Resonanz des Satelliten ist.

(GLBP77, BKK79, EP80). Daher betrachten wir hier die grundsätzlich neue Art der Interpretation und Auswertung (IHE79).

Da das Auftreten resonanter Satelliten-Strukturen eng damit verbunden ist, daß eine starke Elektronen-Korrelation existiert, ist aufgrund der atomar zu interpretierenden Auger-Spektren (AJS77) eine resonante Satelliten-Struktur im Zink zu erwarten. Abb. 5.7 zeigt ein Übersichtsspektrum für Zn (0001) bei $h\nu = 100\text{eV}$. Ein ca. 9eV breites s-p-Band liegt unterhalb E_F . Bei $E_i = -9.8\text{eV}$ ($E_F = 0$) sieht man das 3d-Niveau, das schon Rumpfniveau-Charakter hat. Neben charakteristischen Energieverlusten erkennt man zwei scharfe Auger-Maxima ($M_{23}M_{45}M_{45}$).

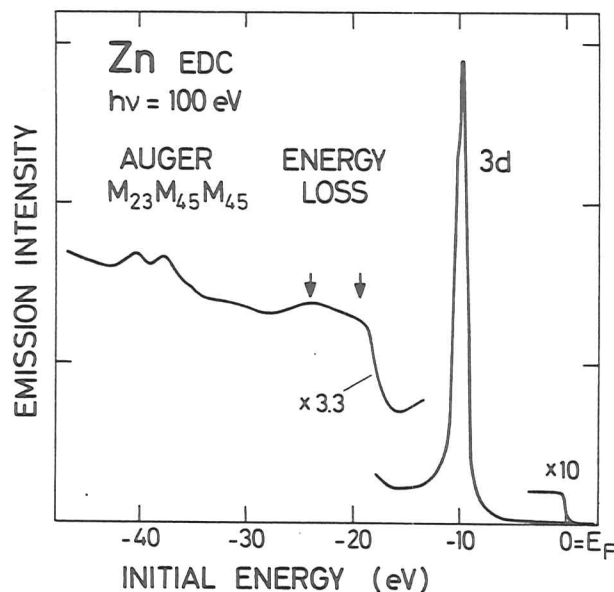


Abb. 5.7: EDC für einen Zn(0001)-Kristall bei $h\nu = 100\text{eV}$. Neben dem 3d-Maximum erkennt man charakteristische Energieverluste und das Auger-Multiplett.

In Abb. 5.8 sind Ausschnitte aus winkelintegrierten Spektren einer Zn(0001)-Probe in der Umgebung des 3p-Einelektronen-Einsatzes dargestellt. Das 3d-Emissions-Maximum ist nur für $h\nu = 87\text{eV}$ dargestellt (Wirkungs-

querschnittsverlauf im Anhang I). Im Bereich $-44\text{eV} \leq E_i \leq -28\text{eV}$ sind Ausschnitte aus den EDC's dargestellt, wobei bei der Darstellung ein konstanter Untergrund abgezogen wurde. In allen beobachteten Spektren ragt das 3d-Maximum ($3d^9$ -Endzustand) heraus. Bei Anfangsenergien von 16.8eV und 20.2eV unterhalb der 3d-Hauptlinie beobachten wir prominente Shake-Up-Strukturen. Diese Satelliten werden nur im Photonenenergie-Bereich $85\text{eV} \leq h\nu \leq 95\text{eV}$ beobachtet und zeigen eine starke resonante Überhöhung (>15) am 3p-Einsatz von ca. 90eV (Abb. 5.8). Zusätzlich sieht man wieder Auger $M_{23}M_{45}M_{45}$ Elektronen, die sich in der gewählten Darstellung aufgrund fester kinetischer Energie mit wachsender Photonenenergie zu niedrigeren Anfangsenergien verschieben.

Abb. 5.9 zeigt wieder die Linienform und Anfangsenergien E_i der Satelliten- und Auger-Strukturen (wie Abb. 5.5). Warum der resonante Shake-Up-Prozess trotz einer atomaren $3d^{10}4s^2$ -Grundzustandskonfiguration möglich ist, wird in Kap. 5.3 behandelt.

Abb. 5.5 und 5.9 geben gleichzeitig eine Erklärung der Satelliten- und Auger-Strukturen in einem atomaren Bild für Cu und Zn. Die Satelliten sind dadurch zu erklären, daß das Cu- bzw. Zn-Atom nach der Emission von 3d-Elektronen in einem angeregten Zustand zurückbleibt. Die Aufspaltung der Cu- und Zn-Satelliten ist charakteristisch für eine $3d^8$ -Endzustandskonfiguration (AJS77), wie der Vergleich mit spektroskopischen Daten in den Moore'schen Tabellen (Mo58) zeigt, in der die Aufspaltung für einen $3d^8 4s^1$ (Cu^{2+}) bzw. $3d^8 4s^2$ (Cu^+) angegeben ist. Diese Aufspaltung stimmt exakt mit unserer gemessenen Aufspaltung überein (Abb. 5.5, 5.9). Für Zn liegen keine entsprechenden Daten vor (vergl. jedoch OW79). Diese Aufspaltung und unser gemessenes Intensitätsverhältnis für Cu und Zn sind im Einklang mit Atomrechnungen (AJS77) für eine $3d^8$ -Multiplett-Aufspaltung und mit Ergebnissen von $L_2M_{45}M_{45}$, $L_3M_{45}M_{45}$ Auger-Messungen derselben Autoren. Die gute Übereinstimmung der Linienform des Satelliten mit den $L_2M_{45}M_{45}$, $L_3M_{45}M_{45}$ Auger-Elektronen-Spektren erlaubt es, das $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Spektrum als Superposition zweier $3d^8$ -Multipletts zu interpretieren, die durch die Spin-Bahn Aufspaltung der $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ -Löcher getrennt und entsprechend ihrer Multiplizität von 2:1 gewichtet sind (AVA74).

Für Ni beobachten wir drei resonante Strukturen (Abb. 5.5). Sie liegen ca. 14eV, 6eV und 2-3eV unterhalb E_F . Die $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Struktur kann

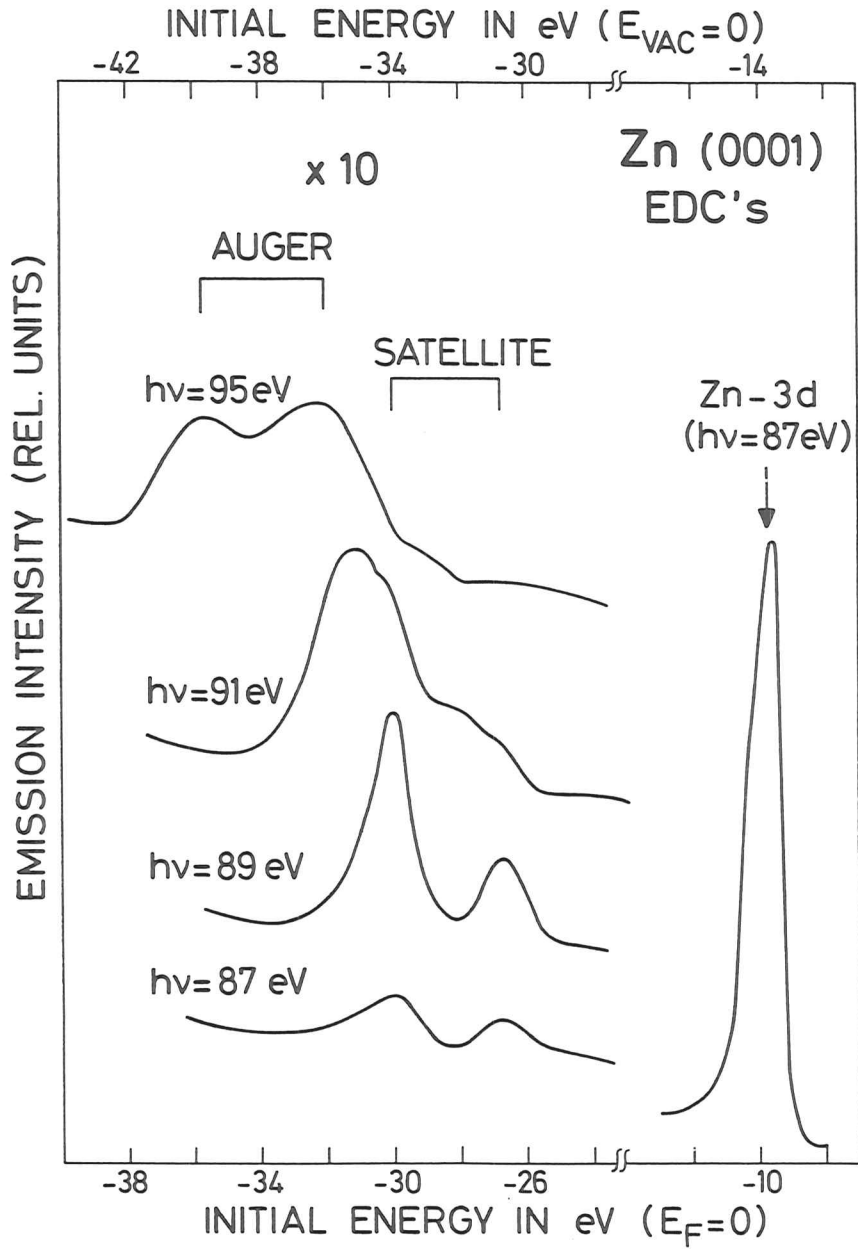


Abb. 5.8: EDC's von Zn(0001) für verschiedene Photonenenergien $h\nu$. Shake-Up Satelliten können bei $E_i = -34.2$ eV und -30.8 eV ($E_{VAC} = 0$) identifiziert werden. Für die Satelliten wurde die Null-Linie aus optischen Gründen verschoben.

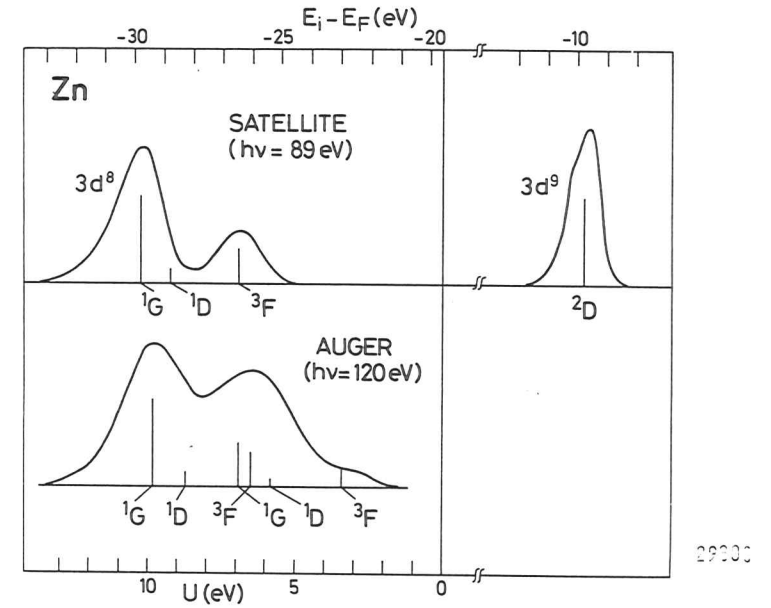


Abb. 5.9: Satelliten- und Auger-Linienform und Energielage für Zn (wie Abb. 5.5).

wieder in zwei Satelliten-Multipletts zerlegt werden, wie im Fall des Cu. Die effektive Coulomb-Wechselwirkungsenergie U (Abb. 5.5 und 5.9) ist für Ni, Cu und Zn in etwa für die Satelliten- und Auger-Strukturen dieselbe. Diese zusätzliche Verringerung der Anfangsenergie U (e.g. AJS77) (vgl. Kap. 2.2) des Zwei-Loch-Zustandes ($3d^8$) ist relativ zu den Energien E_i gemessen, die man in einem Einelektronen-Modell erwarten würde ($U=0$):

$$E_i = (E_F - E(3d)) - E(3d)$$

Daraus folgt mit den Werten für Ni, Cu und Zn

$$E_i = E_F - 1.4\text{eV} \quad \text{für Ni}$$

$$E_i = E_F - 6.8\text{eV} \quad \text{für Cu} \quad \text{für die Satelliten}$$

$$E_i = E_F - 19.6\text{eV} \quad \text{für Zn}$$

Für die Endenergie E_f der $M_3M_{45}M_{45}$ Auger-Linie gilt:

$$E_f = E(3d) + [E(3d) - E(3p_{3/2})]$$

Daraus folgt:

$$E_f = E_F + 64.6\text{eV} \quad \text{für Ni}$$

$$E_f = E_F + 68.4\text{eV} \quad \text{für Cu} \quad \text{für die Auger-Linien}$$

$$E_f = E_F + 69.9\text{eV} \quad \text{für Zn}$$

U gibt jeweils den Unterschied zwischen diesen im Einelektronenbild erwarteten Energien gegenüber den tatsächlich beobachteten Energien an (Abb. 5.5 und 5.9). Bei Cu beobachten wir für die intensivste Satelliten-Struktur eine Trennung von 11.0eV vom Zentrum des 3d-Bandes (3.4eV unterhalb E_p). Diese stimmt sehr gut mit der Energie-Differenz von 10.9eV zwischen den entsprechenden $^2G(3d^8(1G)4s)$ und $^2D(3d^9)$ -Zuständen in atomarem Cu^{2+} überein (Mo58). Dabeischließen wir, daß die $4s4p$ -Leitungselektronen nicht an das Multiplett ankoppeln und nur zur metallischen Abschirmung des Zwei-Loch ($3d^8$) und Ein-Loch ($3d^9$)-Zustandes zur Verfügung stehen. Auch die energetische Trennung zwischen den $3d^9 4s$ und $3d^8 4s^2$ -Zuständen für Cu^+ (Mo58) von ca. 8.5eV (1G) zeigt noch eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das schwächere Maximum 8.2eV unterhalb des Zentrums des 3d-Bandes entspricht dem 3F -Zustand (Mo58, AJS77). Die $3p$ - und $1s$ -Zustände des $3d^8$ -Multipletts sind in Abb. 5.5 und 5.9 nicht dargestellt, da sie vernachlässigbare Intensität haben (AFS77).

TWO-ELECTRON CROSS-SECTIONS

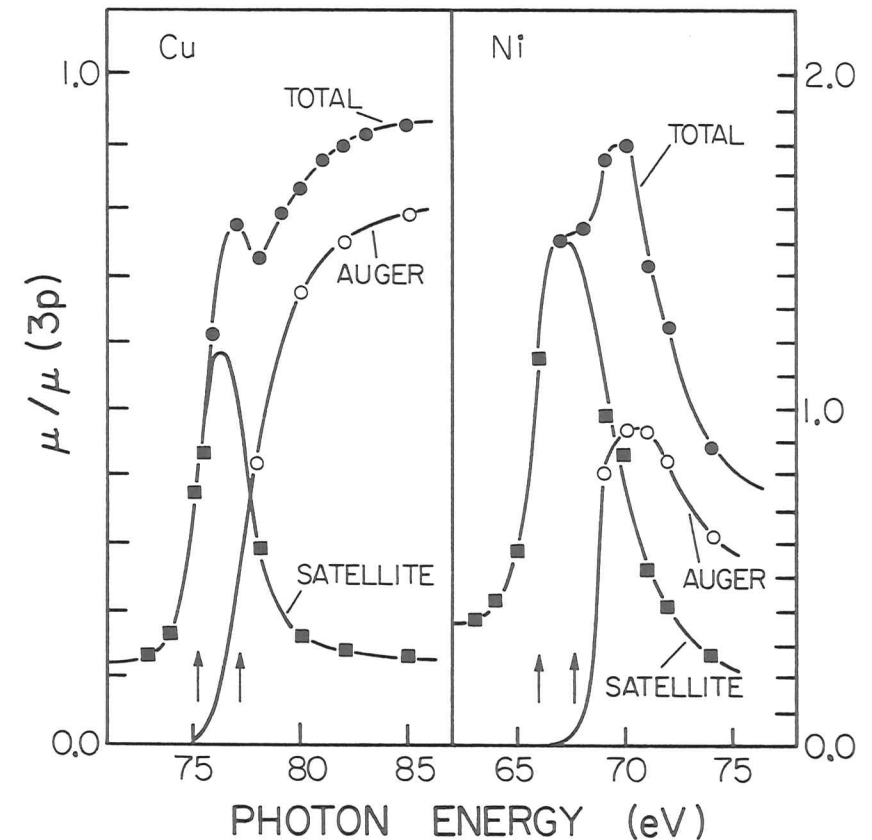


Abb. 5.10: Partielle Wirkungsquerschnitte für die Zwei-Elektronen Resonanz wie in Abb. 5.4 beschrieben. Total bezeichnet die Gesamtintensität Auger plus Satellite. Die Kurven sind auf die Stufenhöhe des Absorptionskoeffizienten am 3p Einsatz normalisiert ($\mu(3p) = 3.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für Ni (SHK69) und $\mu(3p) = 1.4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für Cu (HGK74)). Dabei wurde die Fläche des 3d-Emissions Maximums unterhalb des 3p-Einsatzes zur Kalibrierung benutzt.

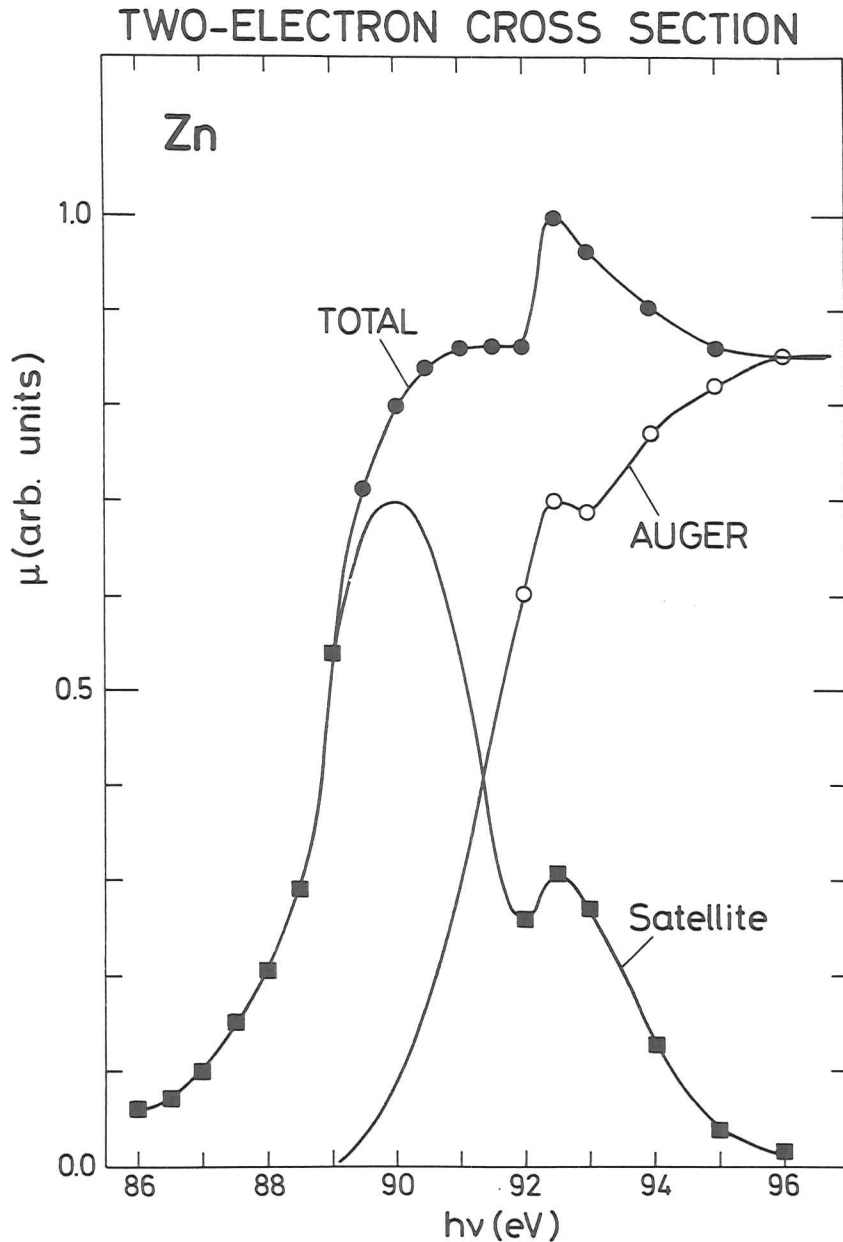


Abb. 5.11 Partielle Wirkungsquerschnitte wie in Abb. 5.10 beschrieben. Absorptionsdaten lagen nicht vor.

Die Auger- und Satelliten-Spektren wurden dort, wo sie überlappen, aufgrund der Kenntnis der Linienform und der energetischen Lage entfaltet (Abb. 5.5). Abb. 5.10 und 5.11 zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt für die Zwei-Loch Anregung signifikant zur 3p-Absorptionskante beiträgt. Die Doppelstruktur in der Ni-3p Kante (DF76) ist hauptsächlich auf die resonante Satelliten-Struktur zurückzuführen. Die Kurvenform des partiellen Wirkungsquerschnitts des Satelliten ist sehr ähnlich für Cu und Ni mit einer fünffachen Resonanz-überhöhung und einer Breite von ca. 3eV. Die Gesamtbreite von ca. 3eV ist sehr viel schmäler als die Breite der totalen Absorptionskante. Diese schmale Resonanzkurve zeigt, daß ein diskreter ($3d^8 4s$) Endzustand für Cu existiert mit dem lokalisierten 4s-Elektron am Ort der beiden 3d-Löcher. Der Intensitätsverlauf der Satelliten ist der Linienform des 3p-Rumpfniveaus sehr ähnlich. Darauf wird in Kap. 5.3 noch eingegangen.

Die absolute Intensität der Satelliten ist in Ni ca. 7x stärker als in Cu. Das zeigt, daß diskrete $3p \rightarrow 3d$ Anregungen zur Shake-Up Intensität beitragen können. Es ist jedoch zu beachten, daß auch die Auger-Intensität ca. 7x stärker ist, für die keine diskreten Zustände verantwortlich sein können (Kap. 5.3).

5.2 Ni-Pc, Cu-Pc, Zn-Pc

Der Vergleich der Resonanz-Daten von quasiautomaren Zn, Cu und Ni im Phthalocyanin (Pc) mit den Daten der entsprechenden festen Metalle vermittelt eine tiefere Einsicht in die Resonanz-Phänomene. Diese Ergebnisse lassen gewisse Rückschlüsse auf die Wichtigkeit der verschiedenen Abschirmungseffekte zu. Im Quasiatom gibt es atomare Relaxation plus dielektrische Abschirmung (Phthalocyanine sind Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1.5eV), während im Metall die metallische Abschirmung durch die Leitungselektronen überwiegt. Zunächst möchten wir jedoch die experimentellen Ergebnisse vorstellen.

Cu-Phthalocyanin

In Abb. 5.12 sind Photoelektronen-Energieverteilungskurven für Cu-Pc bei einer Photonenenergie $h\nu = 75\text{eV}$ dargestellt. Bei diesen $h\nu$ beginnt der Einsatz der 3p-Absorption des Cu. Das entspricht etwa der Photonenenergie

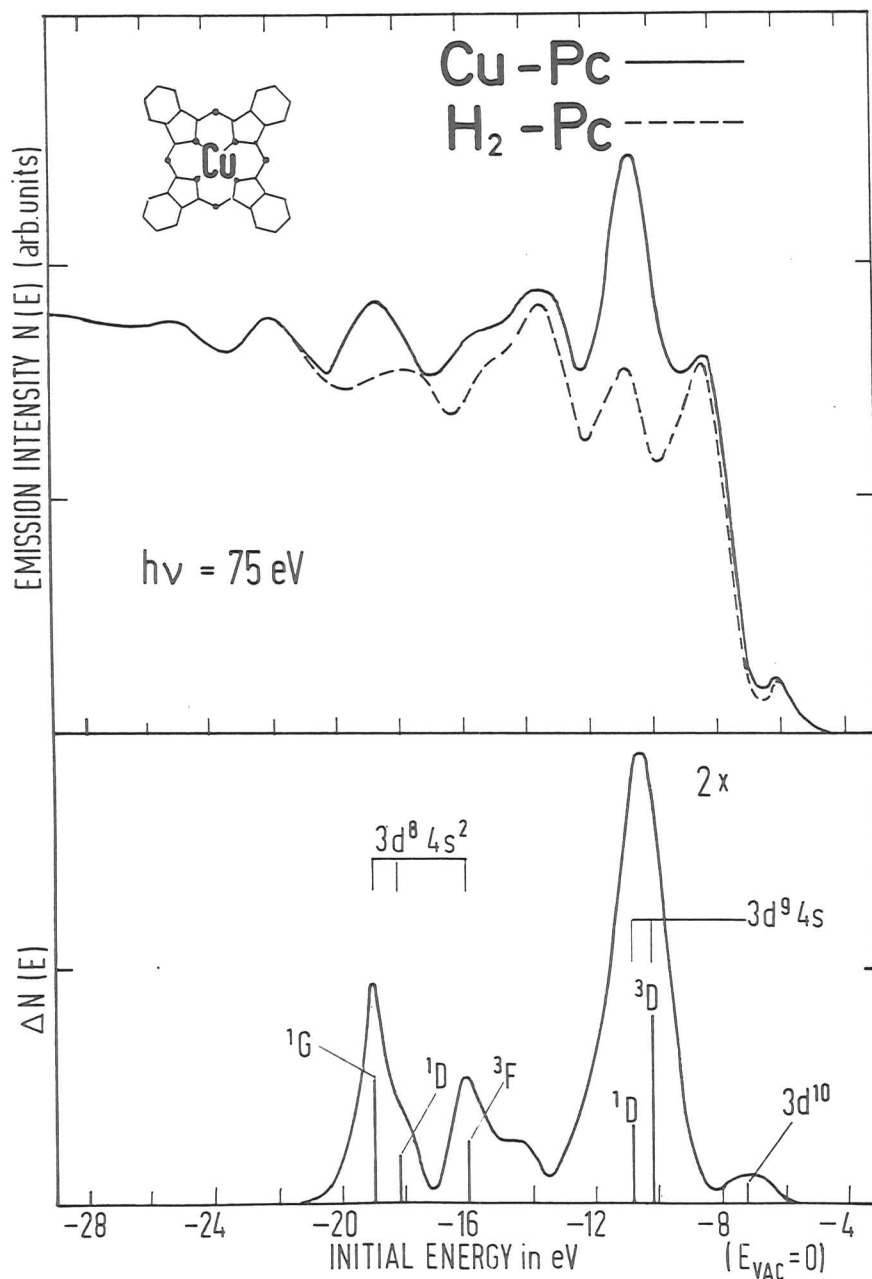


Abb. 5.12: Photoelektronen-Energieverteilungskurven für Cu-Pc (durchgezogen) und H₂-Pc (unterbrochene Linie) bei $h\nu = 75$ eV zeigen einen deutlichen Unterschied aufgrund der Cu-3d Elektronen und des Shake-Ups. Im unteren Teil ist das Differenzspektrum mit der atomaren Multiplett-Aufspaltung dargestellt.

für die $3p \rightarrow 4s$ Übergänge bei 73.15 eV und 75.4 eV in Cu-Dampf als auch dem Einsatz der Resonanz in Cu (BSW79, IHE79). Die Photoelektronenspektren sind auf den Untergrund bei einer Anfangsenergie $E_i = -30$ eV ($E_{\text{VAC}} = 0$) normiert. Das dies gerechtfertigt ist, wurde schon oben dargestellt. In Kap. 4 wurde gezeigt, daß der größte Teil den Strukturen der Photoemission aus der Pc-Matrix zuzuordnen ist. Die zusätzliche Emission der Cu-Atome fällt bei einem Vergleich der beiden Spektren sofort auf. Das Differenzspektrum im unteren Teil der Abb. 5.12 zeigt deutlicher den Verlauf der dem Cu zuzuordnenden Emission. Das starke Maximum in der Differenzkurve bei $E_i = -10.5$ eV kann als Einelektronen-Emission aus den Cu-3d Orbitalen aufgrund seines Wirkungsquerschnittsverlaufs in Abhängigkeit von $h\nu$ identifiziert werden (s.a. Kap. 4.2). Die Struktur bei $E_i = -14$ eV wird bei allen Photonenenergien im Bereich $20 \text{ eV} \leq h\nu \leq 120 \text{ eV}$ beobachtet (vgl. Kap. 4.1).

Die Doppelstruktur bei Anfangsenergien -16 eV und -19 eV kann nicht in einem einfachen Einelektronen-Modell als 3d-Valenzband-Zustandsdichte interpretiert werden. Diese Strukturen zeigen nämlich eine scharfe Resonanz-Überhöhung am Cu-3p Rumpfniveau-Absorptionseinsatz (Abb. 5.13), ähnlich wie beim metallischen Cu (Kap. 5.1). Wir deuten diese Maxima ebenfalls als Shake-Up Zustände. Sie wurden im Photonenenergie-Bereich $40 \text{ eV} \leq h\nu \leq 130 \text{ eV}$ beobachtet. Auffallend ist, daß bei Beachtung der Struktur bei $E_i = 14$ eV (Intensitätsverlauf aus einem Spektrum bei $h\nu = 20$ eV gewonnen) die Doppelstruktur die gleiche Linienform und das gleiche Intensitätsverhältnis wie die Cu-Metall-Shake-Up Emission zeigt. Sehr deutlich ist die Schulter (Bezeichnung $1D$) ausgeprägt, wie sie auch in den $L_{23}M_{45}M_{45}$ Auger Spektren (AJS77) beobachtet wurde. Unser Ergebnis zeigt deutlich, daß für das Auftreten dieser Shake-Up Struktur nächste Cu-Nachbarn nicht erforderlich sind.

Wir stellen fest, daß der resonante Satellit (Shake-Up) in einem atomaren Bild mit zwei korrelierten 3d-Löchern plus einem angeregten 4s-Elektron im Endzustand des Cu interpretiert werden kann. Oberhalb und unterhalb der Resonanz wird dieser Zustand wieder durch Konfigurationswechselwirkung im Endzustand erreicht. An der 3p-Schwelle kann durch $3p \rightarrow 4s$ Anregungen der $(3d^8 4s^2)$ -Endzustand optisch direkt erreicht werden (Kap. 5.3).

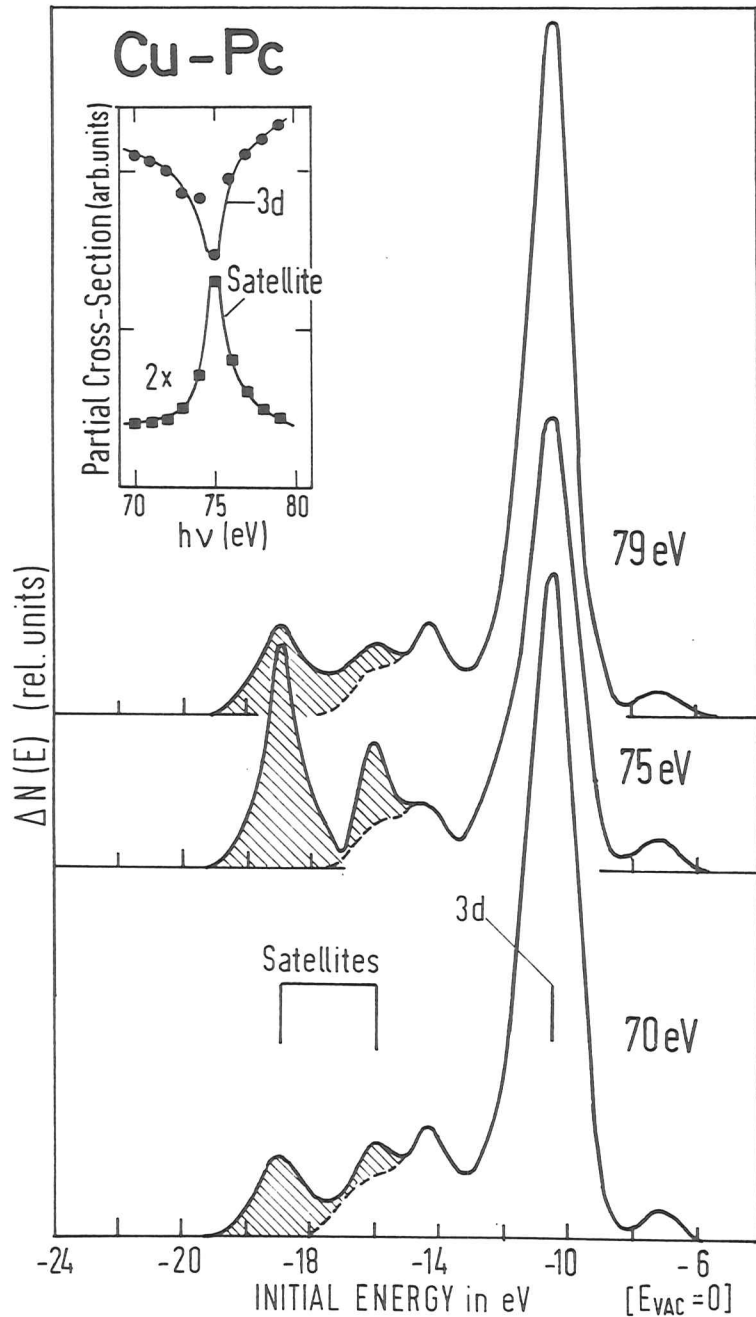


Abb. 5.13: Differenz-Spektrum für Cu- und H_2Pc unterhalb der 3p-Schwelle ($h\nu = 70$ eV), in der Resonanz ($h\nu = 75$ eV) und oberhalb der Resonanz ($h\nu = 79$ eV). Die partiellen Wirkungsquerschnitte für das 3d-Maximum und den Satelliten (schraffierte Fläche) sind mit angegeben.

Der energetische Abstand der Satelliten Struktur vom Hauptmaximum der 3d-Emission (3D , 1D in Abb. 5.12) stimmt sehr gut mit den Energiedifferenzen des $3d^9 4s$ und $3d^8 4s^2$ Zustandes für atomares Cu^+ überein (Mo58 und Tabelle 5.1). Für den stärksten Satelliten 1G (Abb. 5.12) beobachten wir eine Energie Separation von 8.5 eV vom Zentrum des 3d-Emission Maximums. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem atomaren Wert von 8.8eV.

Tabelle 5.1 Energien der $3d^9$ und $3d^8$ Konfiguration für Cu-Metall, Cu-Pc und atomares Cu (Mo58). Die Energie des 3p-Rumpfniveaus ist auf E_{VAC} bezogen ($\phi_A(Cu) = 4.4eV$).

Endzustand	Cu-Metall	Cu-Pc	Cu-Atom
$3d^9$	2D 0	3D 0 1D 0	3D 0 1D -0.4 } $\Delta = 0$
$3d^8$ (3F)	-8.2	-5.5	-6.0 5.8
$3d^8$ (1D)		-7.6	-7.8 7.6
$3d^8$ (1G)	-11.0	-8.5	-9.0 8.8
$3p^5_{3/2}$	-79.4	-82.2	-82.2
$3p^5_{1/2}$	-81.4	-84.2	-84.2

Die zweite Shake-Up Struktur ist mit 3F ($3d^8 4s^2$) Endzustand bezeichnet und liegt 5.5eV vom 3d-Maximum entfernt. Die gemessene Aufspaltung für die 3F und 1G Endzustände von 3.0eV stimmt exakt mit den atomaren Daten für Cu^+ überein (Mo58). Die Schulter an der Haupt-Shake-Up Linie wird als $^1D(3d^8 4s^2)$ Endzustand identifiziert (Mo58, AJS77). Die Oszillatorstärke der 3p und 1s Zustände ist vernachlässigbar (AJS77); sie sind in Abb. 5.12 nicht berücksichtigt.

Für die Diskussion der Resonanz ist es wichtig, den richtigen Grundzustand des Cu-Atoms anzunehmen. Bei Annahme eines ionischen Grundzustandes $3d^9$ (e.g. HGHM76) müßte man einen $3d^8$ Ein-Loch Endzustand und einen $3d^7 4s$ Zwei-Loch Endzustand diskutieren. Das würde jedoch zu falschen Energieaufspaltungen der Shake-Up Struktur und zu einer komplizierteren Multipletts-

Struktur führen (Mo58). Die gute Übereinstimmung mit den atomaren Daten, einschließlich der Resonanz-Daten, gebietet es, $3d^{10}4s$ als Grundzustand anzunehmen. Aufgrund der Elektronegativität der benachbarten Stickstoffatome (2\AA Abstand) gibt das Cu-Atom ca. 0.8 Elektronen an die Liganden ab (Le65, He79). Wir nehmen daher vereinfachend den Grundzustand des Cu-Atoms als $3d^{10}4s^{0.2}$ an. Das bedeutet, daß mit nur 20%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein $4s$ -Elektron am Cu Atom lokalisiert ist. Diese Tatsache wird noch beim Vergleich des Cu Metalls und des Cu-Quasiatoms (Kap. 5.3) eine wichtige Rolle spielen.

Ein Auger-Multiplett konnten wir für Cu-Pc nicht beobachten. Es gibt neueste experimentelle Anzeichen dafür, daß aufgrund des fehlenden lokalen $4s$ -Elektrons die effektive Coulombenergie für die Auger-Elektronen ca. 3eV größer ist als für das Shake-Up Multiplett. Daher konnten Auger-Elektronen auf dem Pc-Valenzband-Untergrund nicht mit Sicherheit erkannt werden.

Zn-Phthalocyanin

In Abb. 5.14 sind winkelintegrierte Differenz-Spektren ausschnittsweise für Zn-Pc dargestellt. Die Photonenenergie $h\nu$ ist dabei in der Umgebung des Einsatzes der Zn- $3p$ Absorption variiert worden [$E_i(3p_{3/2}) = 95.3\text{eV}$ und $E_i(3p_{1/2}) = 98.1\text{eV}$, $E_{\text{VAC}} = 0$]. Das $3d$ -Emissions-Maximum bei einer Anfangsenergie $E_i = -15.2\text{eV}$ ($E_{\text{VAC}} = 0$) ist wieder für nur eine Photonenenergie $h\nu = 94\text{eV}$ dargestellt. Alle Spektren sind wieder auf den Photonenfluß normiert. Neben der $3d$ -Hauptlinie erkennt man Shake-Up Satelliten mit 18.9eV und 22.3eV kleinerer Anfangsenergie. Diese Satelliten sind beobachtbar im Photonenenergiebereich $87\text{eV} \leq h\nu \leq 99\text{eV}$ und zeigen eine Resonanzüberhöhung ($> \times 15$) am $3p$ -Einsatz (Abb. 5.14). Die absolute Intensität ist ca. $5\times$ stärker als im Zn-Metall (Abb. 5.15). Zusätzlich erkennt man in den EDC's wieder (Abb. 5.14) ein Auger-Multiplett, das bei $h\nu = 94\text{eV}$ nur als $M_{345}M_{45}M_{45}$ Multiplett erscheint.

In Abb. 5.16 ist wieder die Linienform der Satelliten und des Auger-Multipletts dargestellt. Als Energie-Skalen benutzen wir $E_i - E_{\text{VAC}}(\text{eV})$ und die effektive Coulombenergie U für den Zwei-Loch Zustand.

Die Auger-Multipletts für Zn-Pc können wieder sehr gut als zwei $3d^8$ -Multipletts mit $3p_{3/2}$ und $3p_{1/2}$ Löchern im Abstand von 2.8eV dargestellt werden, wenn man das Intensitätsverhältnis der Spin-Bahn Partner von 1.7eV (Ha77) berücksichtigt.

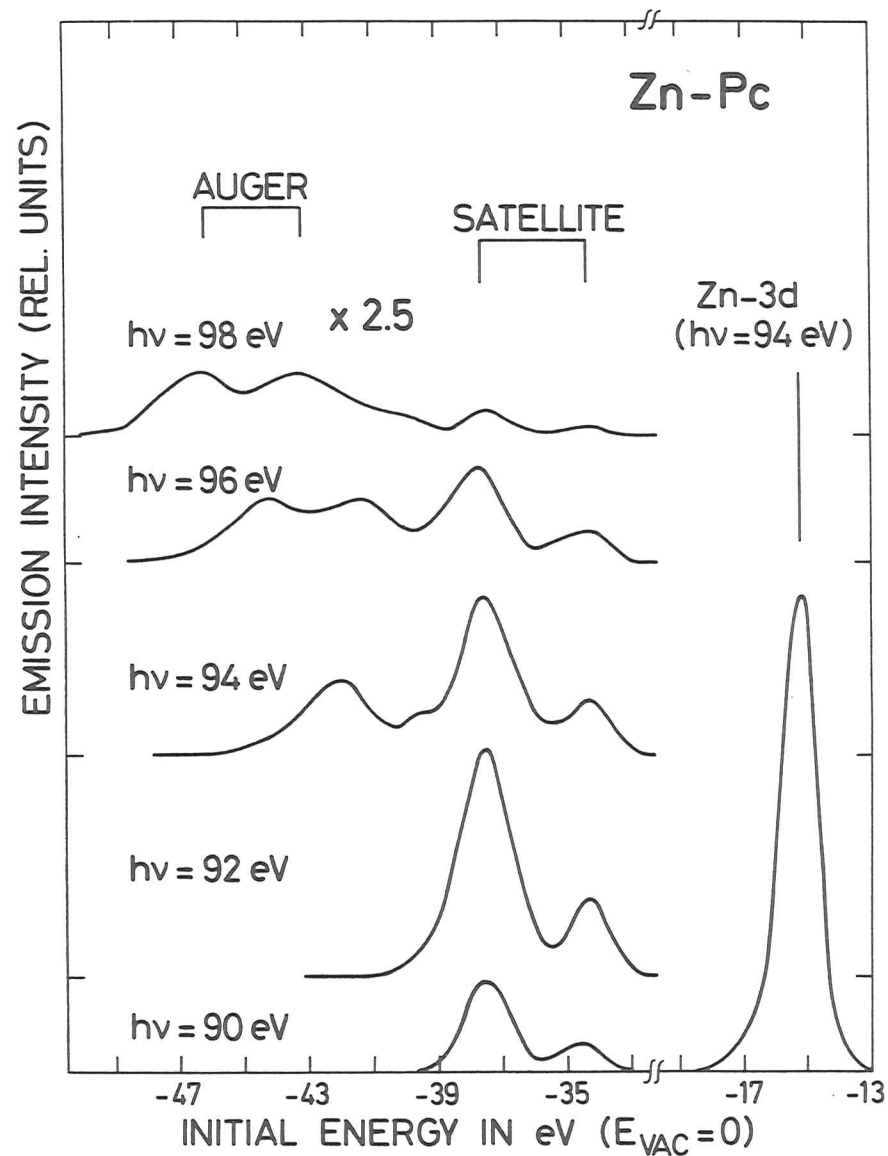


Abb. 5.14: Differenz-Spektren für Zn-Pc bei Photonenenergien $h\nu$ in der Umgebung der $3p$ -Schwelle. Shake-Up Satelliten können bei $E_i = -37.5$ und -34.1 eV beobachtet werden.

SATELLITE CROSS-SECTION (REL. U.)

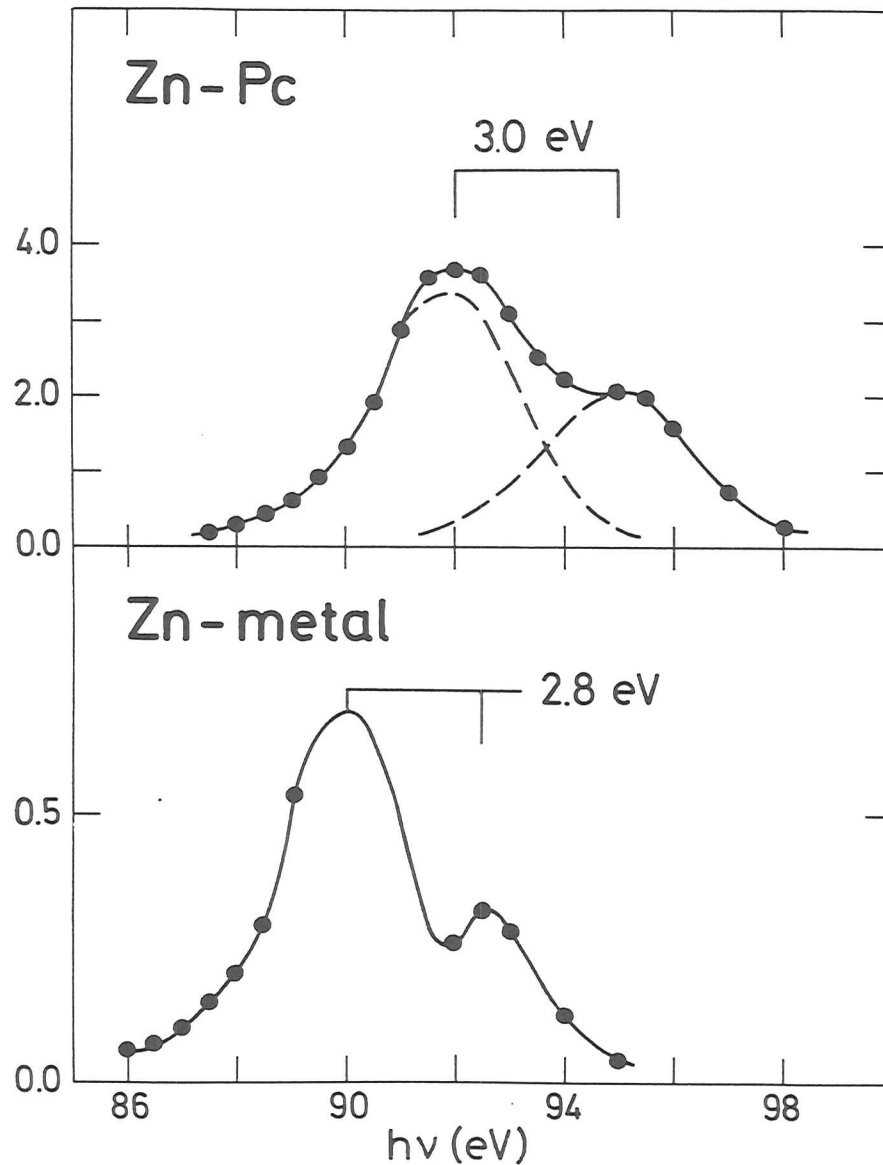


Abb. 5.15: Partieller Wirkungsquerschnitt für die Zweielektronen-Resonanz in Zn-Pc und Zn-Metall. Die Einheiten sind relativ und vergleichbar.

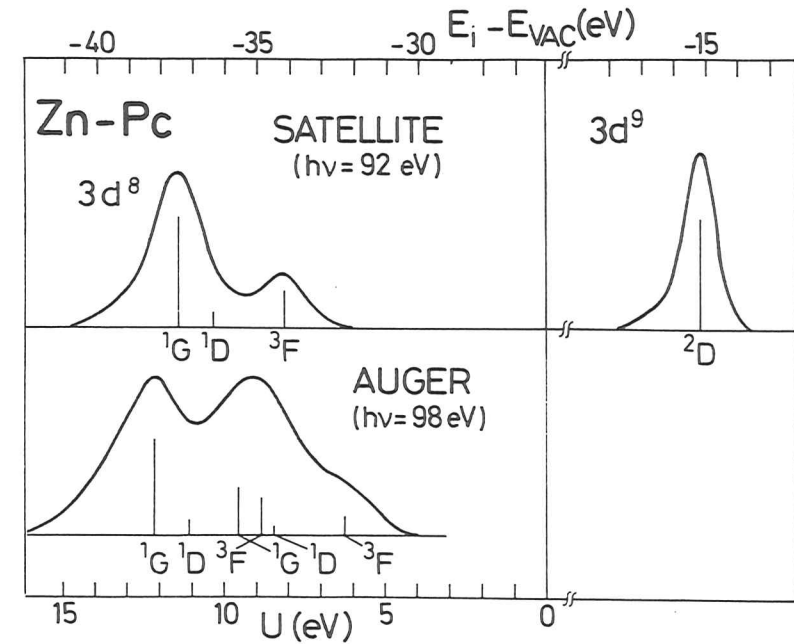


Abb. 5.16: Satelliten und Auger ($M_{23}M_{45}M_{45}$) Linienformen und Energielagen für Zn-Pc. Die Energieskalen sind $E_i - E_{VAC}$ bzw. U , die effektive Coulombenergie.

Ni-Phthalocyanin

Als nächstes wollen wir die experimentellen Daten für quatiatomares Ni in Ni-Pc vorstellen. In Abb. 5.17 ist eine Auswahl von Photoenergien zwischen 63eV und 152eV dargestellt. Die Bindungsenergie-Skala (sonst auch Anfangsenergie genannt) ist wiederum auf $E_{VAC} = 0$ bezogen. Die Spektren sind auf den Photonenfluß normiert. Im Rahmen des statistischen Fehlers erkennt man kaum Unterschiede zu den Spektren des H_2 -Pc für $h\nu < 63$ eV bis auf die Tatsache, daß das Minimum zwischen den Strukturen A und B aufgefüllt ist. Bei Photonenenergien $h\nu > 100$ eV sind die Ni 3d-abgeleiteten Valenzzustände stark gegenüber den Pc abgeleiteten Valenzbandzuständen überhöht (Abb. 5.18 und Kap. 42). In Abb. 5.18 ist noch einmal wie in Kap. 42 das Differenzspektrum bei $h\nu = 151.6$ eV dargestellt. Es zeigt das typische $3d^8$ -Multipllett für Ni (Wo79, Li79).

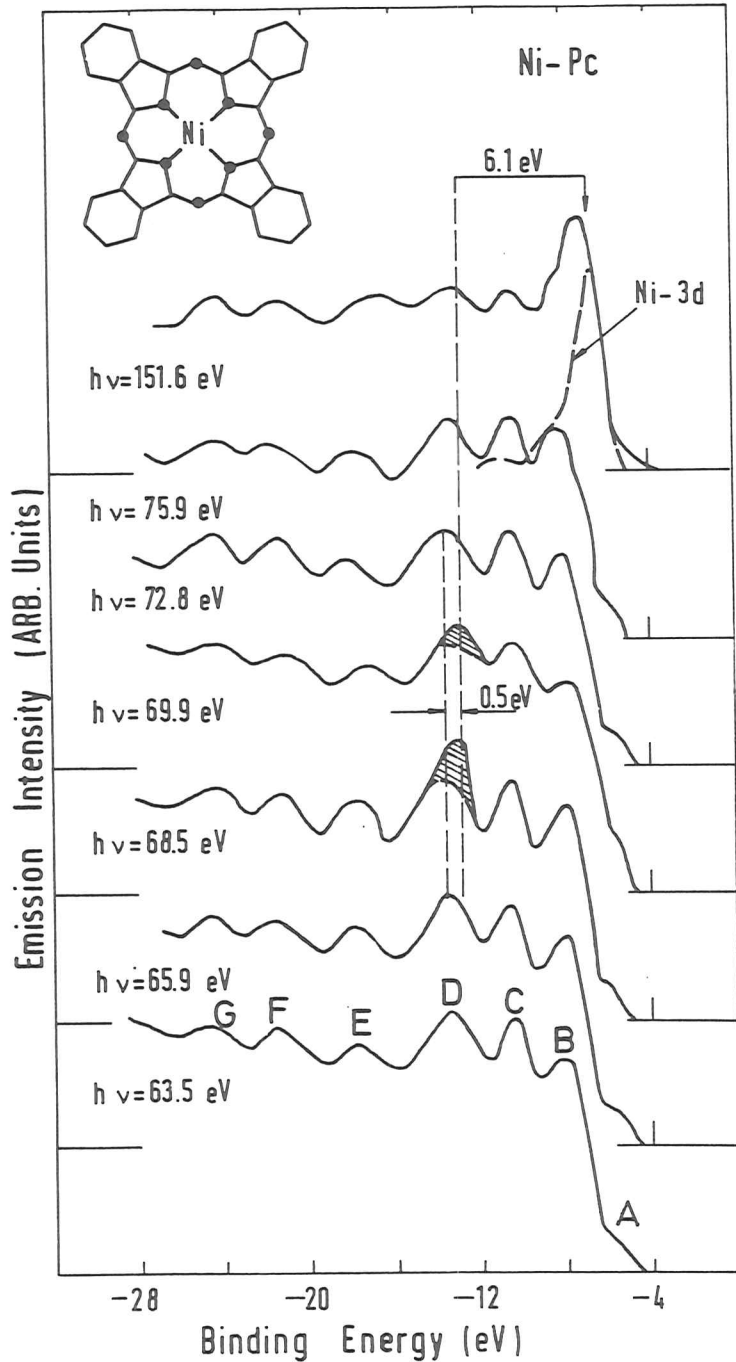


Abb. 5.17: Für Ni-Pc ist die Resonanzüberhöhung bei $h\nu = 68.5$ eV im Rahmen einer Familie von EDC's dargestellt.

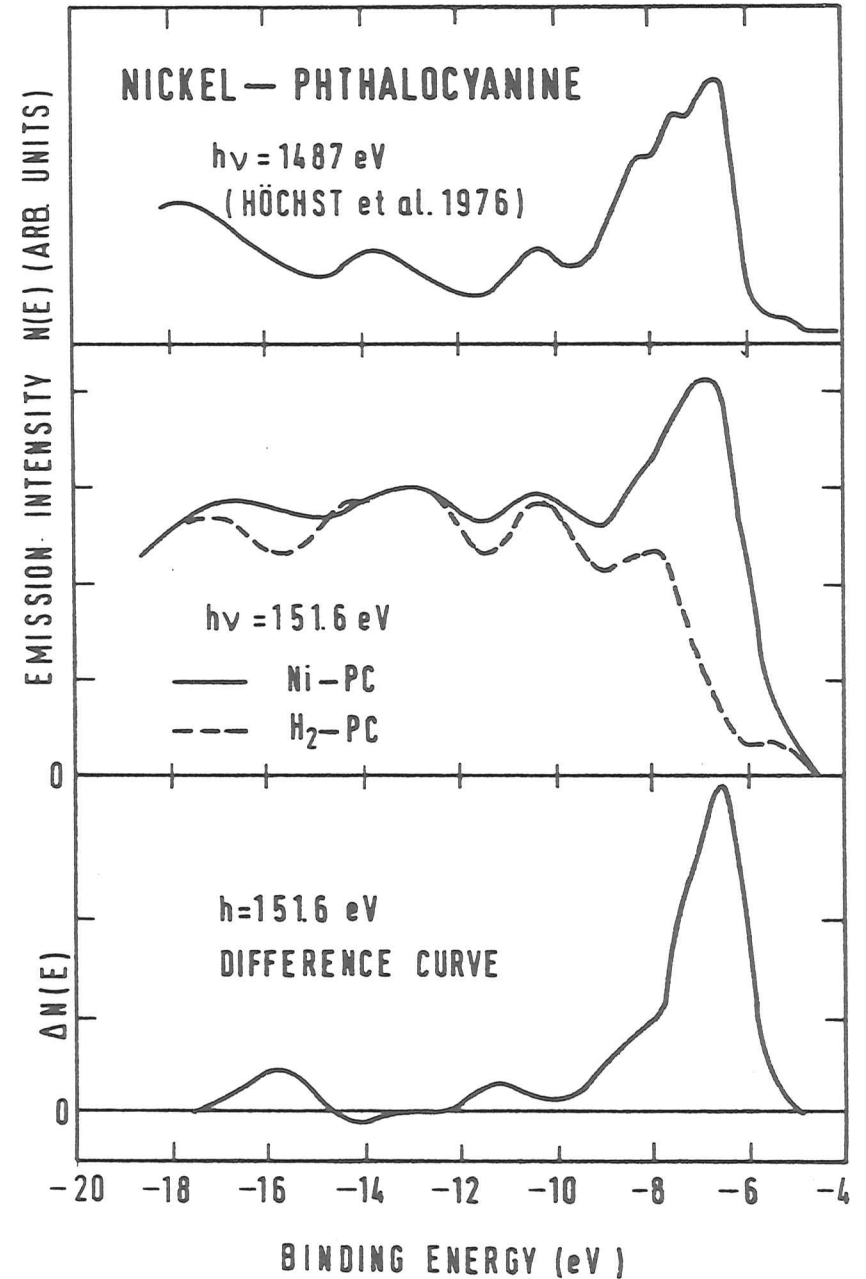


Abb. 5.18: EDC's für H_2 - und Ni-Pc bei $h\nu = 151.6$ eV (mittlerer Teil), sowie ein Differenzspektrum (unterer Teil) im Vergleich mit einem Ni-Pc XPS-Spektrum (HGHM76).

Die Spektren in Abb. 5.17 zeigen deutlich, daß die Struktur bei einer Anfangsenergie von ca. -13.5eV und einer Photonenenergie von 68.5eV und auch noch bei $h\nu = 69.9\text{eV}$ eine starke Resonanzüberhöhung zeigt. Es handelt sich nicht um eine Überhöhung der Struktur D. An der Energieverschiebung von 0.5eV erkennt man, daß die Ursache die Superposition einer neuen Struktur sein muß. Zum Vergleich ist in den Spektren bei $h\nu = 68.5\text{eV}$ und $h\nu = 69.9\text{eV}$ die Linienform der Struktur D eingezeichnet, wie sie aus Spektren unterhalb der Resonanz gewonnen wurde. Das ist eine Methode, um die Linienform der resonanten Struktur sichtbar zu machen. Die Spektren bei $h\nu = 68.6\text{eV}$ ($3p_{3/2}$ liegt 68.5eV unterhalb E_{VAC}) und $h\nu = 151.6\text{eV}$ (Abb. 5.17) zeigen, daß der Schwerpunkt der resonanten Struktur ca. 6.1eV unterhalb des prominenten 3d-Maximums liegt. Die Gesamtbreite (Fuß zu Fuß) beträgt ca. 4eV. Wir möchten darauf hinweisen, daß das 3d-Band bei $h\nu = 68.5\text{eV}$ noch kaum von der Pc-abgeleiteten Emission unterscheidbar ist. Das zeigt, daß die Resonanz trotz der 1:50 Verdünnung der Ni-Atome (Kap. 2) sehr stark ist. Mehr quantitative Aussagen lassen sich leider aus diesen Spektren wegen meßtechnischer Gründe nicht machen.

Unsere Beobachtung am Ni-Pc sind denen sehr ähnlich, die für Ni-Metall gemacht wurden (Kap. 5.1, GBPL77, IHE79). Das beweist, daß es sich um einen sehr lokalen Effekt handelt, für den keine Ni-Nachbarn notwendig sind. Auf die Unterschiede zum Ni-Metall und den Einfluß der Ni-Nachbarn gehen wir in Kap. 5.3 ein.

Bei unserem Differenzspektrum und dem Resonanzspektrum (Abb. 5.8 und 5.9) fällt auf, daß die schwache Struktur ca. 5eV unterhalb des Ni 3d-Hauptmaximums von dem Resonanz-Maximum ca. 1eV getrennt ist. Das ist offensichtlich ein Hinweis darauf, daß in der "5eV-Struktur" nicht nur Shake-Up Intensität liegt, sondern daß dazu zum großen Teil der 1S -Zustand (Wo79, Li79) beiträgt.

5.3 Diskussion der Zweielektronen-Resonanz

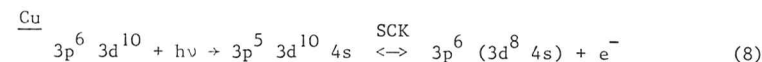
In diesem Abschnitt werden wir unsere Resultate etwas genauer analysieren. Insbesondere werden wir etwas über die Verschiebungen der Satelliten-Struktur relativ zu den 3d-Hauptmaxima bzw. zu E_F sagen. Dabei wird im wesentlichen die elektronische Abschirmung eine Rolle spielen. Konfigurationsverschiebungen (e.g. WL78) werden dabei außer acht gelassen, da sie allenfalls die absolute

Energie Lage des Ein-Loch Zustandes verschieben bzw. zu verschiedenen Endzuständen führen, nicht aber deren relative Lage verändern (WL78). Auch chemische Verschiebungen sollten keine großen Änderungen der relativen Energien ergeben.

In diesem Kapitel und in Kap. 2.2 wurde schon die Größe U, die effektive Coulomb-Energie, definiert; das ist die Coulomb-Energie der zwei entstandenen Löcher plus der totalen Abschirmung. Im Experiment bewirkt die effektive Coulombenergie eine Verschiebung des Auger-Spektrums zu kleineren Energien relativ zu den Energien, die man in einem Einelektronen-Modell erwartet. Da wir zeigen, daß das Entstehen der Shake-Up Resonanz als ein Sonderfall des $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Zerfalls aufgefaßt werden kann, ist auch dafür die Definition U anwendbar, da der Endzustand auch ein Zwei-Loch Zustand ist. Da die Auger-Multipletts für Cu-Pc und Ni-Pc nicht beobachtet wurden, werden wir uns auf die Shake-Up Satelliten konzentrieren.

Cu und Cu-Pc

Die Zweielektronen-Resonanz kann für Cu durch $3p \rightarrow 4s$ Anregungen erklärt werden (Kap. 5.1). Insbesondere hatten wir darauf hingewiesen, daß die delokalenen $4s-4p$ Elektronen nicht zu einem Multiplett mitkoppeln können. Bei Vernachlässigen dieser Elektronen kann dann folgender Prozeß ablaufen:



Dabei hat nl hauptsächlich 4s-Charakter (SCK = Super-Coster-Kronig). Unterhalb und oberhalb der Resonanz kann der gleiche Endzustand durch Konfigurations-Wechselwirkung im Endzustand mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 - 3 % (Kap. 5.1) erreicht werden. Die gute Übereinstimmung für die Energieseparation zwischen $(3d^9)$ - und $(3d^8 4s)$ -Endzuständen (Mo58) unterstützte die Interpretation.

Für Cu-Pc hatten wir gefunden, daß der energetische Abstand zwischen 3d-Maximum und Shake-Up Struktur sich sehr gut mit den Energien für die $(3d^9 4s)$ - und $(3d^8 4s^2)$ -Endzustände erklären ließ. Das bedeutet, daß der Grundzustand des Cu in Cu-Pc wie im Atom mit $3d^{10} 4s$ approximiert werden kann. In diesem Fall läuft der Resonanz-Prozeß folgendermaßen ab:



Im Gegensatz zum Cu-Metall würde sich bei diesen Annahmen ein 4s-Elektron mehr am Cu-Atom in Cu-Pc befinden.

In Abb. 5.19 ist ein schematisches Energie-Diagramm für Cu-Atome, Cu-Pc und Cu-Metall dargestellt. Es zeigt jeweils die dem Experiment entnommene Anfangsenergie in eV, bezogen auf das Ionisationspotential $E_{\text{VAC}} = 0$. Es wird jeweils die Anfangsenergie der verschiedenen Linien [$3d^9 4s$ und $3d^8 4s^2$ (1G , 3F)] der Cu und Cu-Pc Daten mit den atomaren Daten verglichen. Das Atom hat als Grundzustand eine reine $3d^{10} 4s$ -Konfiguration. Es fällt auf, daß sämtliche angeregten Konfigurationen für Cu^+ im Atom (Mo58) und im Cu-Pc nahezu dieselbe Anfangsenergie haben. Eine Ausnahme macht der $3d^{10}$ Endzustand, der aber aufgrund der schwachen Differenz in den Spektren der Abb. 5.12 sicher mit einem Fehler von $\pm 1\text{eV}$ zu behaften ist. Beim Übergang zum Metall verschieben sich die $3p^5$ - und $3d^9 4s$ -Zustände um 2.8eV zu geringen Bindungsenergien. Das ist ein Effekt, der auf die metallische Abschirmung zurückzuführen ist. Der $3d^{10}$ -Zustand wird im Metall durch das s-p-Band repräsentiert, das sich von E_F bis etwa 5eV unterhalb des 3d-Bandes erstreckt. (Das s-p-Band ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 5.19 berücksichtigt.) Auffallend ist, daß der $3d^8 4s^2$ Endzustand bei allen drei Systemen die gleiche Anfangsenergie hat (im Rahmen der Genauigkeit $\pm 0.2\text{eV}$). Daraus lassen sich unmittelbar einige Aussagen über die effektive Coulombenergie und die Art der Abschirmung machen. Da im Metall der quasiatomare Zwei-Loch Endzustand ($3d^8 4s$) heißt, könnte man annehmen, daß im Potential der zwei 3d-Löcher sich ein atomares 4s-Abschirmungsorbital bildet, so daß der wahre Endzustand, der die Abschirmung einschließt, ($3d^8 4s^2$) sein könnte.

Da in Cu-Pc bei $h\nu = 75\text{eV}$ die 3p-Absorption einsetzt und die einzelnen Anfangsenergien bekannt sind (Abb. 5.19), kann man wieder U berechnen. Dabei ergibt sich für 1G ein $U = 5.2\text{eV}$ und für 3F ein $U = 2.2\text{eV}$. Diese Werte für U sind ca. 2.4eV geringer als im Cu-Metall (Tabelle 5.2). Das heißt jedoch nicht, daß die reine Coulombenergie des Metalls und im PC verschieden ist. Der Grund ist die unterschiedliche Abschirmung.

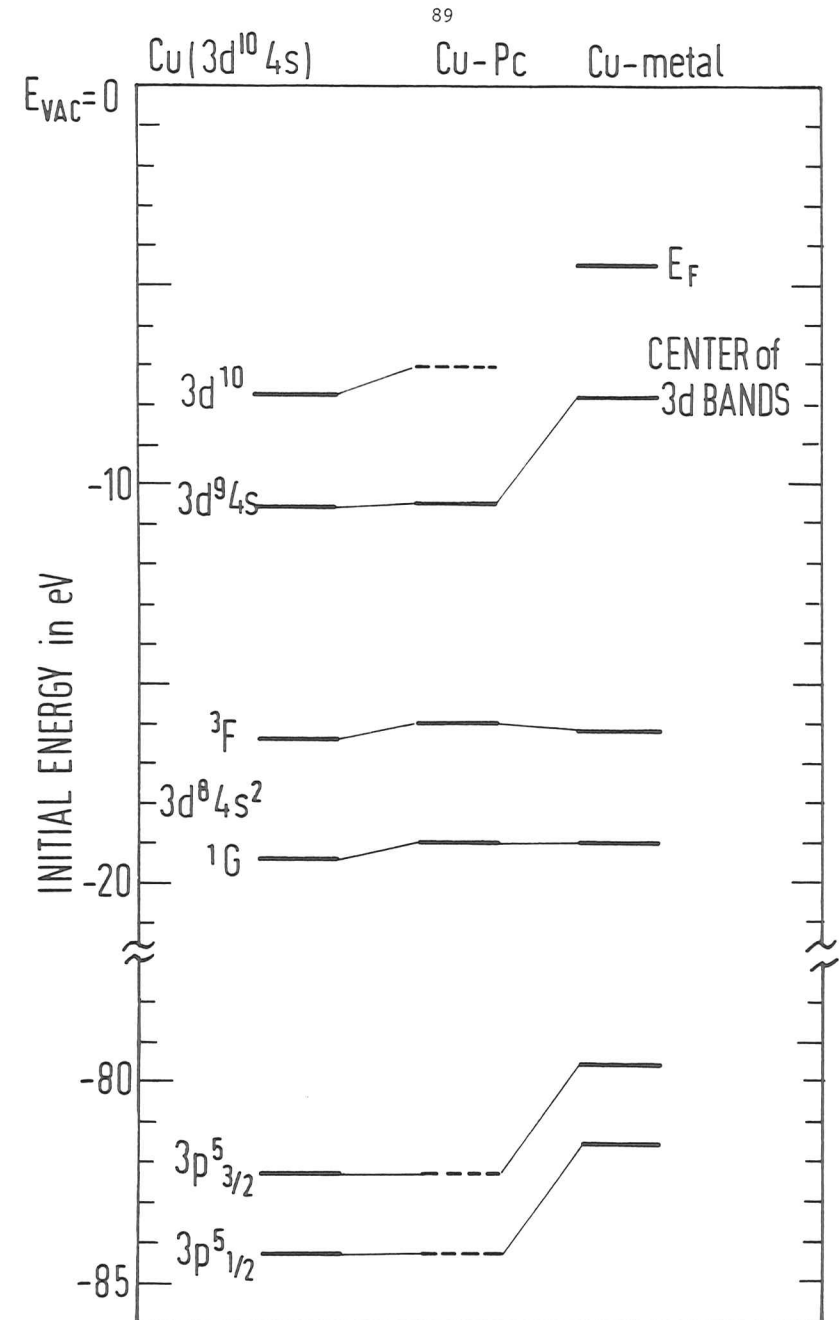


Abb. 5.19: Schematisches Energie-Diagramm für die verschiedenen Endzustände in atomarem Cu (Mo58), Cu-Pc und Cu-Metall. Die $3p^5$ -Endzustände für Cu-Pc sind aus eigenen XPS-Messungen bekannt und für das Atom aus BSW79.

Tabelle 5.2 Effektive Coulombenergie U (in eV) für die $3d^8$ (1G , 3F) Endzustände in Cu und Cu-Pc (berechnet nach Gl. 2.4).

	Cu	Cu-Pc
1G	7.6	5.2
3F	4.8	2.2

Erinnern wir uns noch einmal an die Endzustandskonfigurationen des Ein-Loch und des Zwei-Loch Endzustandes unter Berücksichtigung der Abschirmung:

Cu Ein-Loch-Zustand: $(3d^9) + e^- + \text{Abschirmung}$ (a)

Dabei ist $3d^9$ ein nichtlokales $3d$ -Loch. Dafür spricht die gute Übereinstimmung der experimentellen Bandstruktur-Bestimmungen mit den gerechneten Einelektronen-Bandstrukturen (MDPS80).

Zwei-Loch-Zustand: Hier berücksichtigen wir schon die Annahme, daß das Abschirmungselektron atomaren $4s$ -Charakter hat:

$$(3d^8 4s^2) + "4p" + e^- \quad (b)$$

Dabei steht "4p" für eine zusätzliche Abschirmung, die aus lokalen und delokalen Anteilen bestehen kann. Der $(3d^8 4s^2)$ -Endzustand dagegen ist stark lokalisiert.

Cu in Cu-Pc Ein-Loch-Zustand:
 $(3d^9 4s) + e^- + \text{Abschirmung}$ (c)

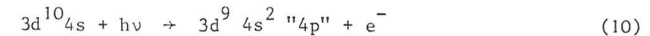
Die Abschirmung besteht in diesem Fall aus der Polarisation der Liganden.

Zwei-Loch-Zustand: $(3d^8 4s^2) + e^- + \text{"Abschirmung"}$ (d)

Aus der Tatsache, daß die Anfangsenergie für Cu und Cu in Cu-Pc gleich ist und in etwa mit den atomaren Daten vergleichbar ist (Abb. 5.19), schließen wir, daß die zusätzliche Abschirmung "4p" in (b) sowie die "Abschirmung in (d) vernachlässigbar klein oder vergleichbar ist.

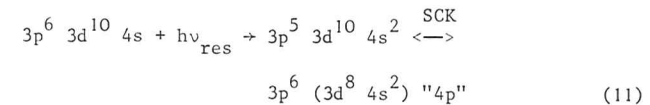
Weiterhin sieht man (Abb. 5.19), daß die metallische Abschirmung des delokalenen $3d^9$ -Zustandes genauso effektiv ist wie die Zwei-Loch-Abschirmung. Durch die Umgebung wird also der Ein-Loch Endzustand im Metall effektiver abgeschirmt als im Cu-Pc. Daraus resultiert die Energieverschiebung des $3d$ -Emissions-Maximums von 2.8eV. Im Cu-Pc ist auch der $3d^9 4s$ -Endzustand stark lokalisiert

und nicht im Festkörper beweglich. Das bedeutet, daß metallische Abschirmungsnäherungen bedeutungslos sind. Die Cu $3d$ -Bänder können in Anwesenheit eines $3d$ -Loches gut genähert atomar beschrieben werden. Antonides et al. (AJS77) und Sawatzky (Sa77) haben gezeigt, daß diese Annahme für Rumpfniveau-Anregungen richtig ist. Geht man wieder von einem atomaren Modell aus, dann passiert folgender Prozeß bei der Ein-Loch-Anregung:



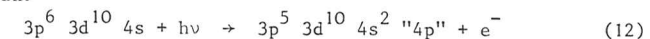
Aus Gründen der Ladungsneutralität in der Wigner-Seitz-Zelle haben wir schon im Grundzustand ein $4s$ -Elektron berücksichtigt. Gl. 10 bedeutet, daß sich schon ein einziges $3d$ -Loch mit einem lokalen, atomaren $4s$ -Elektron umgibt mit einem zusätzlichen Abschirmungsanteil, den wir "4p" nennen. Streng genommen ist das nur für ein lokalisiertes Loch möglich. Aus der gleichen Relaxationsverschiebung für die $3d^9$ und $3p^5$ Endzustände von 2.8eV im Metall gegenüber dem Cu-Pc schließen wir jedoch, daß die lokale Näherung für das $3d$ -Loch nicht unvernünftig ist. Aus (10) und (c) kann man bei Richtigkeit der Annahmen schließen, daß ein lokales $4s$ -Elektron eine Relaxationsverschiebung von 2.8eV bewirkt.

Betrachten wir noch abschließend den resonanten Fall für Cu-Metall:



In der Resonanz regt man also bei der Erzeugung eines $3p$ -Loches direkt in das $4s$ -Abschirmungsorbital an. Nach dem Zerfall nach $3d^8$ erhält man noch eine zusätzliche, durch die Umgebung bedingte Abschirmung, die wir wiederum "4p" nennen, die aber nicht identisch mit "4p" in (10) sein muß.

Man kann diese Überlegungen fortsetzen, indem man den $M_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Zerfall betrachtet. Dabei regt man zuerst ein $3p$ -Elektron weit genug übers Vakuum-Niveau an:



In (12) steckt wieder die Annahme, daß sich das $3p$ -Loch wieder mit einem atomartigen $4s$ -Elektron umgibt. Der folgende Auger-Zerfall führt zu dem Endzustand $3p^6 3d^8 4s^2 "4p" + e^-$. Ein Vergleich mit (11) zeigt, daß an der Schwelle der $3p$ -Absorption das Auftreten von Shake-Up Strukturen ein Sonderfall

des Super-Coster-Kronig Auger-Zerfalls ist. Beim Auger-Zerfall bildet sich bei der Anregung eines 3p-Loches ein 4s-Abschirmungs-Orbital, im Falle des Satelliten regt man in dieses quasiautomare Orbital direkt an.

Die oben angestellten Betrachtungen gelten nur am 3p-Einsatz. Ansonsten ist der $(3d^8 4s^2)$ -Endzustand ebenso wie der $(3d^9 4s)$ -Zustand ein Eigenzustand des Cu-Ions. Daher hängt auch die Bindungsenergie des Satelliten von der Photonenenergie ab, d.h., der Satellit verhält sich wie ein direktes Ionisations-Maximum.

Wie schon erwähnt, ist die Näherung mit einem reinen atomaren Zustand nicht völlig richtig. Williams und Lang (WL77) zeigen z.B., daß im Cu-Metall die Grundzustandskonfiguration als $3d^{9.6} 4s^{1.4}$ angesehen werden muß. Damit stünden gewisse leere 3d-Zustände zur Verfügung und Übergänge $3p \rightarrow 3d$ müßten erwogen werden. Da Cu-Pc ca. 0.8 Elektronen an die vier Stickstoff-Nachbarn abgibt, ist jedoch $3d^{10} 4s^{0.2}$ als lokale Grundzustandskonfiguration des Cu eine wohl richtige Annahme (Le65a und unsere Resonanzdaten). Da die Zahl der d- und s-Elektronen aus einer Populationsanalyse gewonnen wird, sagt das noch nichts über die atomare Grundzustandskonfiguration im Moment der Anregung aus. Bei einer $3d^{9.6} 4s^{1.4}$ Konfiguration besitzt auch die $3d^{10} 4s^1$ Konfiguration eine hohe Wahrscheinlichkeit. Das bedeutet, daß unsere oben genannten Argumente Gültigkeit haben. Abgesehen davon hatten wir schon erwähnt, daß die Zahl der 4s-Elektronen im Grundzustand weniger wichtig ist, da wir letztlich die Endzustände diskutieren, bei denen lokale 4s-Elektronen vorhanden sind.

Wie wichtig die Zahl der leeren 4s-Zustände ist, zeigt ein Vergleich der Shake-Up Intensitäten bei quasiautomaren Cu und dem Cu-Metall. Wie in Abb. 5.4 und 5.12 gezeigt, verhält sich die Intensität des Shake-Up-Zustandes relativ zur Intensität des 3d-Emissions-Bandes wie $3(\text{Cu-Pc}):1(\text{Cu})$. Die oben genannten Grundzustände sagen aber gerade aus, daß die Wahrscheinlichkeit, ein leeres 4s-Orbital anzutreffen, sich gerade wie $1.8 : 0.6 = 3 : 1$ verhält.

Da durch Hybridisierung im Phthalocyanin natürlich die mittlere Grundzustandskonfiguration $3d^{10-x}$ (s-p-ähnliche Elektronen vernachlässigt) sein wird, muß auch die Rolle der $3d^9$ Konfiguration betrachtet werden. Vermutlich ist die undefinierte Struktur bei einer Bindungsenergie von ca. 16eV (Abb. 5.6) darauf zurückzuführen. Die Intensität dieser Struktur ist jedoch relativ schwach, so daß $3d^{10}$ sehr viel wahrscheinlicher ist. Der Frage nach Konfigurationsmischungen soll in Zukunft durch Auger-Elektronen-Messungen nachgegangen werden. Es

gibt erste Anzeichen dafür, daß U(Auger) ca. 3eV größer ist als U(Satellit) für Cu in Cu-Pc. Da Cu-Pc kein metallischer Leiter ist, vermuten wir, daß sich in Cu-Pc kein lokales 4s-Abschirmungs-Elektron bilden kann.

Ni und Ni-Pc

Die Diskussion der Ni und Ni-Pc Daten gestaltet sich etwas komplizierter. Für Cu war die effektive Coulombenergie U (s. Tab. 5.1) größer als die 3d-Bandbreite (ca. 3eV). Damit war die Voraussetzung für ein Metall mit hoher Elektronen-Korrelation erfüllt (AJS77). Bei Ni ist U (ca. 4eV) vergleichbar mit der 3d-Bandbreite von 3.4eV (HKE79). Während in Cu die 3d-Elektronen schon als lokal betrachtet werden können, zeigen die 3d-Elektronen in Ni den Charakter von Leitungselektronen. Zudem stehen in Ni aufgrund der $3d^9$ Grundzustands-Konfiguration leere 3d-Zustände zur Verfügung.

Um den in Kap. 5.1 und 5.2 angesprochenen Zwei-Loch Zustand näher zu definieren, diskutieren wir wieder u.a. die verschiedenen Abschirmungsmechanismen. Dabei gehen wir von einem $3d^9$ -Grundzustand und den experimentellen Befunden aus. Wie schon anfangs erwähnt, gibt es das sogenannte "Band-Narrowing" im Ni, d.h. die gemessene 3d-Bandbreite von 3.4eV (HKE79) ist ca. 40% schmaler als die berechnete Einelektronen-Bandbreite. Daraus kann man schließen, daß das in der Photoemission entstandene 3d-Loch in gewisser Weise lokalisiert ist. Es verhält sich damit ähnlich wie ein Rumpfniveau-Loch. Damit bildet sich eine lokale Abschirmungs-Ladung. Dieses Quasiteilchen (Loch + Abschirmungsladung) bewegt sich anders durch den Festkörper als ein delokales Loch. Durch die veränderte effektive Masse mißt man im Photoemissions-Spektrum eine gegenüber der Einelektronen-Näherung geänderte Banddispersion. Die schwerere effektive Masse ergibt das sogenannte "Band-Narrowing". Neben den 3d-Bändern gibt es den sogenannten "6eV-Peak" unterhalb E_F , der im Bandstruktur-Bild keine Erklärung findet (bis auf den schwachen Beitrag des s-p-Bandes).

Auch in den Rumpfniveau-Spektren (HW75) findet man ähnliche Strukturen ca. 6eV unterhalb der Rumpfniveau-Emission. Aus einem XPS-Experiment von Hüfner und Wertheim (HW75) an Core-Niveaus in Ni (2p, 3p, 3s) konnte man keine Austauschspaltung an der 3s-Rumpfniveau Emission feststellen. Es wurde aber zusätzlich eine Satelliten-Struktur beobachtet. Aus der fehlenden Austauschspaltung wurde geschlossen, daß die lokale Endzustandskonfiguration $3s^1 3d^{10}$ sein müsse im Gegensatz zu $3s^1 3d^9$. Das bedeutet, daß sich das lokale 3s-Loch mit einem lokalen 3d-Abschirmungselektron umgibt.

In neueren XPS-Untersuchungen (Sa80) konnte demgegenüber nachgewiesen werden, daß der "6eV-Satellit" des 3s-Niveaus die geforderte Austauschspaltung zeigt. Daraus kann man unmittelbar schließen, daß der Satellit die $3s^1 3d^9$ Konfiguration widerspiegelt. Eine ähnliche Erklärung kann man für die anderen Rumpf-Niveaus angeben. So stellt (HW75, Sa80) die 2p-Emissions-Linie die $2p^5 3d^{10}$ und der Satellit die $2p^5 3d^9$ Endzustandskonfiguration dar. Die Photoemissions-Spektren zeigen also, daß bei der Emission eines Rumpfelektrons ein mit einem 3d-Elektron voll abgeschirmtes Loch und ein unabgeschirmtes Rumpfloch existieren können.

In ähnlicher Weise kann man 3d-Löcher aufgrund ihrer starken Lokalität diskutieren (Pe79, Li79). Für ein beinahe gefülltes, schmales 3d-Band wird dabei ein 3d-Elektron von dem 3d-Loch angezogen. Der Abschirmungsprozeß besteht aus der Anregung von 3d-Elektronen übers Fermi-Niveau (KT74). Dieser Prozeß beschreibt jedoch noch nicht die Satelliten-Strukturen, da er nur das Ein-Loch Spektrum beschreibt. Der Satellit bzw. das Zwei-Loch Spektrum ist der Zustand ohne ein lokales 3d-Abschirmungselektron (Pe79, Li79, FD79, KT74). Weiter besteht die Möglichkeit wie beim Cu, daß delokale 4s-Elektronen in atomartige 4s-Abschirmungsorbitale übergehen. Diese Argumentation bedeutet, daß bei der Anregung eines Elektrons am Ort des Lochs atomartige Orbitale entstehen (AJS77). Anstelle der Polarisierung von Band-Elektronen ist es möglich, direkt bei der Entstehung des Loches in diese leeren atomartigen Zustände anzuregen (s. unten). Bei der Annahme leerer 4s-Zustände kann bei der Erzeugung eines 3p-Loches über Konfigurations-Wechselwirkung ein atomares 3d-Elektron in ein 4s-Orbital unter Beibehaltung der Symmetrie übergehen. Dann würde man für Ni im 3p-Spektrum folgende Endzustände erreichen:

$$\begin{array}{ll} 3p^5 (3d^{10}) & \text{für die Hauptlinie} \\ 3p^5 (3d^9 4s) & \text{für die Satelliten.} \end{array}$$

Der $(3d^9 4s)$ -Zustand hat dabei atomaren Charakter und unterscheidet sich vom $3d^9 4s$ -Grundzustand. Natürlich ist es auch denkbar, daß ein delokales 4s-Elektron in ein atomares 4s-Orbital übergeht. Ist diese Argumentation richtig, müßten die Rumpfniveau-Spektren in Cu mit gefüllter 3d-Schale aufgrund der $3d \rightarrow 4s$ Wechselwirkung Satelliten zeigen. In der Tat sind in einer Reihe von Publikationen Cu-Satelliten-Strukturen zu beobachten, die dort jedoch nicht diskutiert werden (e.g. NP79). In unserer Arbeitsgruppe wird dieser Fragestellung in Zukunft gezielt nachgegangen.

Im folgenden wird die Ni 3d-Anregung näher diskutiert. Wir betrachten dabei ähnlich wie beim Cu die Ionisation der Hauptlinie und des $3d \rightarrow 4s$ Shake-Ups. Bei einer $3d^9 4s$ -Grundzustandskonfiguration erhalten wir im nicht resonanten Fall:

$$\text{Hauptlinie: } 3d^9 4s + h\nu \rightarrow 3d^8 4s + e^- \quad (13)$$

$$\text{Satellit: } 3d^9 4s + h\nu \rightarrow 3d^7 4s^2 + e^- \quad (14)$$

Ergänzt man (13) und (14) mit den Abschirmungselektronen (HFV76), erhält man folgende Endzustände:

$$\text{Hauptlinie: } 3d^8 4s \rightarrow (3d^9) 4s \quad (13a)$$

$$\text{Satellit: } 3d^7 4s^2 \rightarrow (3d^8) 4s^2 \quad (14a)$$

Die Klammern deuten an, daß es sich um quasiautomare Zustände handelt, so daß $3d^9 \neq (3d^9)$! Bei der Möglichkeit eines $3d \rightarrow 4s$ Shake-Ups können sich auch atomare 4s-Abschirmungsorbitale bilden. Dann erkennt man, daß die nur mit einem zusätzlichen 4s-Elektron abgeschirmte Hauptlinie in (13) mit dem abgeschirmten Satelliten zusammenfällt.

Bei dieser Betrachtung kann das abgeschirmte Loch in (13a) den Festkörper durchlaufen. An jedem Ni-Atom wird es durch ein atomares 3d-Elektron abgeschirmt (HFV76). Wie oben schon erwähnt wurde, bewirkt dieses lokale 3d-Elektron eine veränderte Band-Dispersion aufgrund der größeren effektiven Masse. Es gibt offensichtlich eine starke Kopplung zwischen dem Ein-Loch Zustand $(3d^9)$ und einem langlebigen Zwei-Loch Zustand $(3d^8)$. Der Satellit wird repräsentiert durch den $(3d^8)$ Endzustand mit zwei Löchern an einem Atom und einem zusätzlichen quasiautomaren 4s-Elektron. Wir schließen andere $3d \rightarrow e1$ Anregungen als weitere Ursache für den Satelliten nicht aus.

Ein Hinweis auf den quasiautomaren $(3d^8)$ -Charakter ist die Linienform des Ni-Shake-Up Satelliten in Abb. 5.5, die in etwa der Linienform des Cu-Satelliten gleicht. Der tiefer liegende Satellit ca. 12eV unterhalb E_F könnte dann dem unabgeschirmten Satelliten $(3d^7)$ entsprechen. Kürzlich wurden $L_{23}M_{45}M_{45}$ Auger-Elektronen Energieverteilungsmessungen (AJS77, BSR75, YAT77) publiziert, aus denen hervorgeht, daß das Ni Auger-Multiplett nicht als Selbstfaltung des Valenzbandes erklärt werden kann und die gleiche, etwas verbreiterte Linienform des $3d^8$ Multipletts von Cu zeigt. Damit werden unsere Annahmen stark

unterstützt. Die Auger-Messungen von Baro et al. (BSR75) am Nickel zeigen auch eine Struktur mit geringerer kinetischer Energie (größeres U), die wir in Abb. 5.5 mit übernommen haben. Dabei handelt es sich offensichtlich um den unabgeschirmten Zwei-Loch Zustand ($3d^7 4s^2$) nach dem Auger-Zerfall.

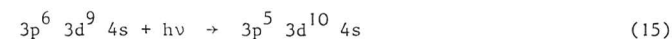
Ein Unterschied zwischen Ni und Cu besteht darin, daß es nicht nur $3d \rightarrow 4s$ Zustände geben kann, sondern auch Shake-Up-Prozesse aufgrund leerer $3d$ -Zustände zum Spektrum beitragen. Die Shake-Up Struktur ist dann dem Endzustand mit leerem Abschirmungsorbital zuzuordnen. Dieser Befund ist im Einklang mit den Rechnungen von Penn (Pe79) und Davis und Feldkamp (DF79). Ihre Modelle vernachlässigen jedoch, daß bei Anwesenheit von $3d$ -Löchern sich auch lokale $4s$ -Orbitale bilden können. Daher behaupten sie, gefolgt aus der guten Übereinstimmung mit dem Experiment, daß Shake-Up Strukturen nur in Metallen mit $3d$ -Löchern wie Co und Ni auftreten können. Wir haben demgegenüber bei Messungen an Co keine Satelliten-Struktur gefunden, sondern lediglich eine strukturierte Überhöhung in den EDC's beim Einsatz der Augeremission. Das ist nach unserem Modell auch zu erwarten, da Co sehr breite $3d$ -Bänder (verglichen mit Ni) hat, so daß die Elektronen effektiver abschirmen als im Ni. Daher ist der Satellit sehr viel kurzlebiger und kann in der Photoemission nur schwach beobachtet werden.

Im Ni ist die Intensität des Satelliten ca. 7x stärker als im Cu. Daraus und aus dem "Band Narrowing" kann geschlossen werden, daß die $3d$ -Löcher im Ni wesentlich zum Shake-Up beitragen.

Wir weisen noch darauf hin, daß der 1G -Zustand des Ni- $(3d^8)$ -Multipletts vom $3d$ -Valenzband getrennt ist und sicher quasiautomar ist, während der 3F -Zustand mit dem Valenzband überlappt. Daraus resultiert wahrscheinlich das gegenüber Cu veränderte Intensitätsverhältnis dieser Zustände.

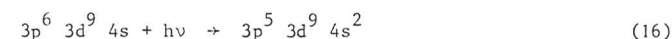
Wir werden nun den Einfluß der $3p$ -Absorption auf den Satelliten in Ni näher behandeln. Im resonanten Fall existiert die Möglichkeit, direkt in die Abschirmungsorbitale anzuregen. Das führt dazu, daß es zu einer Intensitätsverschiebung zwischen Hauptlinie und Satellit aufgrund der $3p$ -Absorption kommen kann. Im Potential eines $3p$ -Loches gibt es die Möglichkeit, atomare Abschirmungsorbitale zu bilden (s.o.) oder in sie anzuregen. Nach einem folgenden Auger-Zerfall werden dann Endzustände gebildet, die dem Shake-Up Satelliten entsprechen. Wir haben es also hier nicht mit einem relativ einfachen Fano-Wechselwirkungsproblem zu tun, weil wir zusätzlich zu Anregung und Zerfall auch die durch den Festkörper verursachte Relaxation zu berücksichtigen haben. Im Resonanzfall kann man unterscheiden (s. auch Abb. 5.20):

a) Anregung in leere $3d$ -Orbitale (Pe79, Li79, FD79, BGPL79)

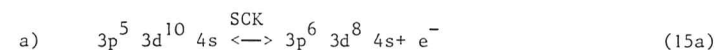


oder

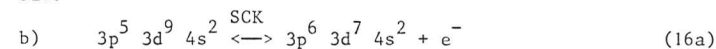
b) Anregung in leere $4s$ -Orbitale (Wo79):



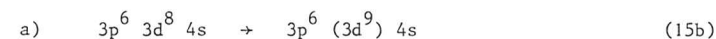
Über den Super-Coster Kronig (SCK)-Übergang erhält man folgende Endzustände des freien Atoms:



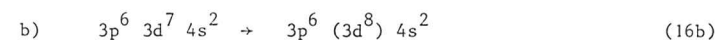
bzw.



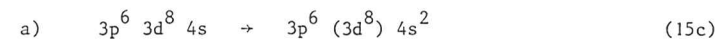
Wenn man die Abschirmung berücksichtigt, erhält man:



bzw.



(15b) repräsentiert die Hauptlinie, während (16b) den "6eV"-Satelliten repräsentiert. Berücksichtigt man Abschirmung durch quasiautomare $4s$ -Elektronen, folgt aus (15a):

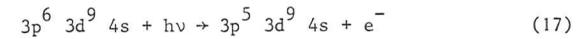


Der Prozeß (15c) führt ebenfalls zur Shake-Up-Struktur. Das Ergebnis dieser Betrachtung, wie die resonante $3p$ -Absorption zu den drei verschiedenen Konfigurationen ($3d^9$), ($3d^8$) und ($3d^7$) führen kann ($4s$ -Elektronen vernachlässigt), ist in Abb. 5.20 zusammengefaßt.

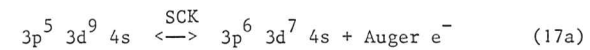
Der $(3d^8)$ -Endzustand repräsentiert dabei die "6eV" Shake-Up Struktur, während $(3d^7)$ die Struktur 12eV unterhalb E_F erklären kann. Aus der schwachen Intensität dieser Struktur kann man schließen, daß $3p \rightarrow 3d$ Anregungen hauptsächlich zur Satellitenstruktur beitragen.

Der $(3d^8)$ -Endzustand ist sehr langlebig, da er in der Resonanz die gleiche Intensität zeigt wie der $(3d^9)$ -Endzustand. Das bedeutet, daß der Prozeß in (15b) in der Photoemission schwer beobachtet werden kann; außerdem zeigt die Hauptlinie tatsächlich keine resonante Überhöhung. Die verschiedenartigen Abschirmungseffekte (Abb. 5.20) lassen auch den Schluß zu, daß man für Ni kein reines $3d^8$ -Shake-Up Multiplett wie beim Cu erwarten kann, sondern eine Mischung vieler Konfigurationen, selbst wenn man einen reinen atomaren Grundzustand nur als Näherung betrachtet. Zudem hat Wolff (Wo79) gezeigt, daß in einem freien Ni-Atom auch der $(3d^7)$ -Endzustand zur Intensität des "6eV-Maximums" beitragen kann.

Auch der Auger-Prozeß in Ni läßt sich ähnlich diskutieren. Abb. 5.5 zeigt, daß auch das Auger-Spektrum ähnlich wie beim Cu durch zwei Spin-Bahn-aufgespaltene Satelliten-Strukturen deuten kann. Es finden in der Tat die gleichen Abschirmungsprozesse statt (YAT77, HFV76):



und der Auger-Zerfall führt zu:



Berücksichtigt man die volle metallische Abschirmung, erhält man folgenden Endzustand:



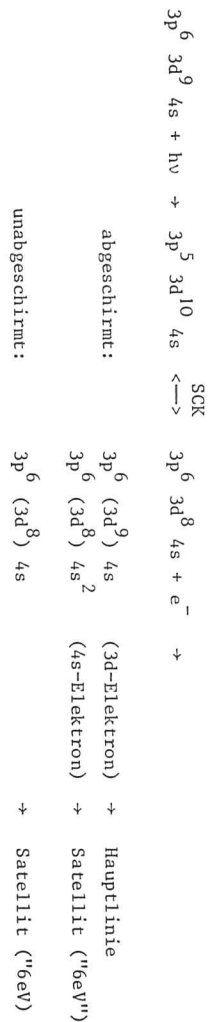
Wenn man 4s-Elektronen einschließt, erhält man



Die angegebenen Endzustände zeigen deutlich, daß der resonante Satellit ein Sonderfall für Auger-Übergänge ist (Abb. 5.20). Die Ergebnisse von Baro et al. (BSR75) zeigen (Abb. 5.5), daß auch beim Auger-Zerfall der nicht abgeschirmte $(3d^7)$ -Endzustand beobachtet werden kann.

Die Diskussion der resonanten Satelliten in Ni ist sehr hilfreich bei der Erklärung der Ni-Pc Spektren (Abb. 5.17). Bei $h\nu = 68.5\text{eV}$ beobachten wir keine Resonanzüberhöhung des in Kap. 4.2 betrachteten 3d-Emissionsanteils. Es erscheint eine resonante Struktur, die ca. 6.1eV unterhalb des Hauptmaximums

a) $3p \rightarrow 3d$ Resonanz-Anregung in Ni:



b) $3p \rightarrow 4s$ Resonanz-Anregung in Ni:

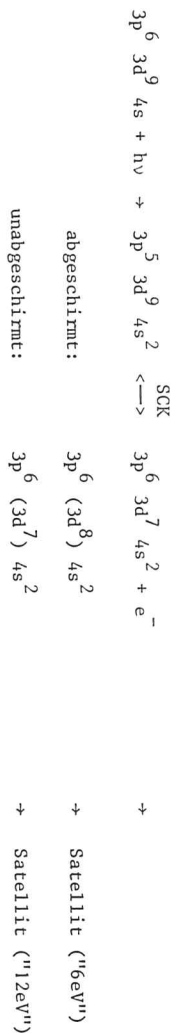
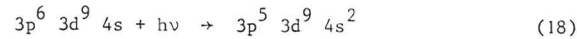
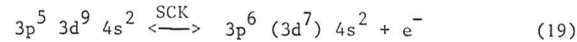


Abb. 5.20: $3p \rightarrow n1$ Anregung unter Berücksichtigung von Abschirmungseffekten in Ni.

liegt und ca. 4eV breit ist. Ob die in Abb. 5.18 dargestellte Struktur bei $E_i \sim -16\text{eV}$ ebenfalls resonanzartig überhöht ist, ist aus den Spektren schwer zu entnehmen (Zählraten-Problem). Bei einem Vergleich der Spektren bei $h\nu = 68.5\text{eV}$ und 65.9eV (unterhalb der Resonanz) sieht man jedoch, daß sich die resonante Struktur bis ca. $E_i = -16\text{eV}$ erstreckt. In Kap. 4.2 hatten wir schon dargestellt, daß sich die 3d-Emission gut mit gerechneten Daten für ein atomares $3d^8$ -Multiplet (Wo79) vergleichen läßt. Der Vergleich mit Photoelektronen-Spektren von Ni-Einkristallen ist sicher nicht zulässig, da diese Spektren durch die Bandstruktur beeinflusst werden. Das ist in polykristallinem Ni-Pc nicht möglich. Es ist nur ein Vergleich mit der resonanten Struktur möglich, die auch im Ni-Einkristall atomaren Ursprungs ist. Entscheidend für die Prozesse in Ni-Pc ist, daß die benachbarten Ni-Atome nicht wechselwirken können; es gibt also keine metallische Abschirmung. Daher wird folgender Prozeß für die Resonanz verantwortlich gemacht:



Der folgende Super-Koster Kronig-Übergang ergibt:



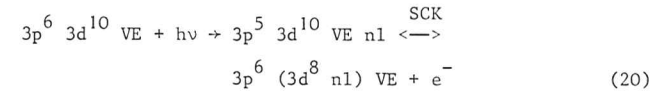
Dieser Zwei-Loch-Zustand wird wiederum nur durch die Polarisierung der Liganden abgeschirmt. Das zusätzliche 4s-Elektron am Ni-Atom sorgt wieder wie beim Cu-Pc dafür, daß die effektive Coulombenergie U für den Satelliten kleiner wird (ca. 1,5eV); d.h. daß der Zwei-Loch Zustand effektiver als der Ein-Loch Zustand $3d^8 4s$ abgeschirmt wird. Zusammen mit der Struktur bei $E_i \sim -16\text{eV}$ erhält man hervorragende Übereinstimmung mit den Rechnungen von Wolff (Wo79), der ebenfalls für das freie Atom eine Resonanzüberhöhung des $3d^7$ -Endzustandes mit Strukturen ca. 6eV und 12eV unterhalb des $3d^8$ -Hauptmaximums erhält.

Da die Spektren bei hohen Energien offensichtlich die Struktur bei $E_i \sim -16\text{eV}$ zeigen, erhält man einen Hinweis auf eine Konfigurationsmischung. Mit geringer Wahrscheinlichkeit (aufgrund der schwachen Intensität in Abb. 5.18) gibt es auch einen $3d^8$ -Grundzustand. Man kann somit eine Resonanzüberhöhung des $3d^7$ -Zustandes durch Anregung in leere 3d-Zustände erreichen ($3d^9 \xrightarrow{\text{SCK}} 3d^7$). Die Frage bleibt offen, warum man nicht von $3d^9$ nach $3d^{10}$ resonant anregen kann. Um diese Frage zu beantworten, müßte man sicher bei besseren Meßbedingungen die EDC's neu aufnehmen und in der gleichen Weise wie für Cu-Pc Differenz-Spektren bilden, um etwaige Aussagen über eine Resonanzüberhöhung des 3d-Bandes machen zu können.

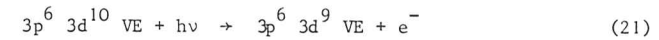
Zum Schluß sei noch bemerkt, daß ähnlich wie fürs Ni-Pc auch für Ni-Metall die $3d^8$ -Konfiguration zum Grundzustand beimischen kann. Das würde den $3d^8$ bzw. $3d^7$ -Satelliten (mit bzw. ohne Abschirmung) verstärken).

Zn und Zn-Phthalocyanin

Der Grundzustand für ein freies Zn-Atom ist $3d^{10} 4s^2$ (innere Schalen vernachlässigt). Folglich sind resonante $3p \rightarrow 3d$ oder $3p \rightarrow 4s$ Anregungen nicht möglich. Durch Bandstruktureffekte im Zn und Hybridisierung im Zn-Pc können auch leere 4s-Zustände entstehen. Da die 3d-Elektronen im Zn sehr tief liegen ($E_i \sim -10\text{eV}$), nehmen wir eine reine $3d^{10}$ -Konfiguration an. Der Grundzustand wird dann $3d^{10} 4s^{2-x} 4p^x$ sein. Aufgrund der leeren 4s-Zustände ist eine resonante Anregung des $3d^8$ -Multipletts am 3p-Einsatz möglich. Im folgenden werden wir die Valenzbandelektronen mit VE abkürzen. Die Resonanzanregung läuft folgendermaßen ab:



Dabei ist hauptsächlich $n1 = 4s$. (20) beschreibt den resonanten Shake-Up Prozeß, während die Hauptlinie folgendermaßen beschrieben wird:



Das Auger-Spektrum läßt sich wieder wie beim Cu beschreiben. Wie schon mehrfach erwähnt, kann die $M_{23}M_{45}M_{45}$ -Struktur (Abb. 5.9 und 5.16) wieder in zwei $3d^8$ -Multipletts zerlegt werden, und zwar in 3F , 1D und 1G . Dabei ist wieder berücksichtigt, daß 3P und 1S vernachlässigbare Intensität haben (AJS77).

Im Zn-Metall ist U für Satellit und Auger-Struktur wieder ungefähr gleich, während im Zn-Pc für das Auger-Multiplett U ca. 1.2 eV größer als für das Satelliten-Multiplett ist. Aufgrund des lokalen n1-Elektrons wird der Satellit im Zn-Pc effektiver abgeschirmt.

Betrachtet man die partiellen Wirkungsquerschnitte für die Zweielektronen-Resonanz (Abb. 5.15), erkennt man zwei Maxima bei $h\nu = 89.8\text{eV}$ und 92.6eV (Zn). Die Aufspaltung von 3.0 eV (Zn-Pc) bzw. 2.8 eV (Zn) gibt die 3p Spinaufspaltung wieder. Die Linienform der Kurve für Zn-Pc gleicht exakt einem XPS-Spektrum der 3p-Emission in Zn-Atomen (Ha77) bzw. in Zn-Pc (IK80).

Innerhalb eines Einelektronen-Modells tritt der für die Resonanz verantwortliche leere Zustand in Zn-Pc 1.2eV oberhalb E_F ($\phi_A = 4.6\text{eV}$ aus HGHM76 bzw. GK79, E_F liegt nach HGHM76 am Boden des Leitungsbandes) bzw. 2.8eV oberhalb des Valenzband-Maximums auf. Durch das Rumpf-Loch tritt ein anderes Potential als im Grundzustand auf, so daß quasidiskrete Zustände auch oberhalb E_F möglich sind (IK78). Die Linienform des partiellen Wirkungsquerschnitts legt es nahe, die Resonanz als ein Exziton aufzufassen. Die in diesem Fall mögliche direkte Rekombination ist sehr unwahrscheinlich, da sonst eine resonante Überhöhung der 3d-Emission zu beobachten wäre. Die kleine Struktur im partiellen 3d-Wirkungsquerschnitt (Anhang I) scheint dafür nicht signifikant genug zu sein, da ebenso Fehler im Subtraktions-Verfahren (Zn-Pc minus H_2 -Pc) kleine Strukturen verursachen können. Das bedeutet, daß der SCK-Zerfall dominant ist, während das exzitonische nl-Elektron mit dem Kontinuum durch Autoionisation wechselwirken kann (s.e.g. IK78 für NaCl).

Das Fehlen einer nicht resonanten Shake-Up Struktur ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die $3d^8$ und $3d^9$ Wellenfunktionen im Endzustand nur schwach koppeln (in einem CI-Modell).

Leider stehen keine spektroskopischen Daten für Zn-Atome zur Verfügung, so daß ein quantitativer Vergleich nicht möglich ist. Aus Moore's Tabellen (Mo58) kann man zumindest den Trend herauslesen, daß nl = 4s wahrscheinlicher ist als nl = 4d, 5s. Die zuletzt genannten Zustände haben eine ca. 10eV höhere Anregungsenergie als 4s.

Die Argumente für Zn-Pc können auch für Zn im wesentlichen übernommen werden. Da U für die Auger-Strukturen und Satelliten-Strukturen etwa gleich ist, überlappen diese im Photoelektronen-Spektrum (Abb. 5.8) an der 3p-Schwelle. Daher ist es nicht möglich, im Bereich $89\text{eV} < h\nu < 92$ den partiellen Wirkungsquerschnitt für den Zwei-Loch Zustand zu bestimmen. Die durchgezogene Linie (Abb. 5.15 unten) ist daher die Verbindungslinie der Meßpunkte, ergänzt durch eine dem Zn-Pc ähnliche Kurve in dem genannten Spektralbereich. Aus der Lage der Intensitätsmaxima ($h\nu = 90\text{eV}, 92.8\text{eV}$) kann der Schluß gezogen werden, daß die exzitonischen Zustände ca. 1.5eV oberhalb E_F liegen (s.a. Tab. 5.3).

Für Zn-Metall beträgt U (1G) ca. 10.4eV, während in Zn-Pc U (1G) ca. 11.6eV beträgt. Alle anderen Linien verschieben sich um die Multiplett-Aufspaltung.

Tabelle 5.3

Anfangsenergien E_i der 3d- und 3p-Orbitale, der 1G und 3F Shake-Up Satelliten und die effektive Coulombenergie U für Zn und Zn-Pc. Die kinetische Energie der $^1G, ^3F$ Auger-Elektronen E_{kin}^A nach Zerfall des $3p_{3/2}$ -Loches ist angegeben. Alle Energien sind in eV angegeben und auf $E_{\text{VAC}} = 0$ bezogen mit $\phi_A(\text{Zn}) = 4.4\text{eV}$ und $\phi_A(\text{Zn-Pc}) = 4.6\text{eV}$

	Zn-Metall	Zn-Pc	Zn-Atom (Ha77)
E_i (3d)	- 14.2	- 15.2	
E_i (3F)	- 31.0	- 34.1	
E_i (1G)	- 34.4	- 37.5	
E_{kin}^A (3F)	58.6	55.4	44.7
E_{kin}^A (1G)	55.2	52.0	41.7
E_i ($3p_{3/2}$)	- 92.8	- 95.3 \pm 0.3	- 96.1 \pm 0.5
E_i ($3p_{1/2}$)	- 95.4	- 98.1 \pm 0.3	- 98.7 \pm 0.6
U_{SAT} (1G)	\sim 10	\sim 11	
U_{AUGER} (1G)	\sim 10	\sim 12.2	

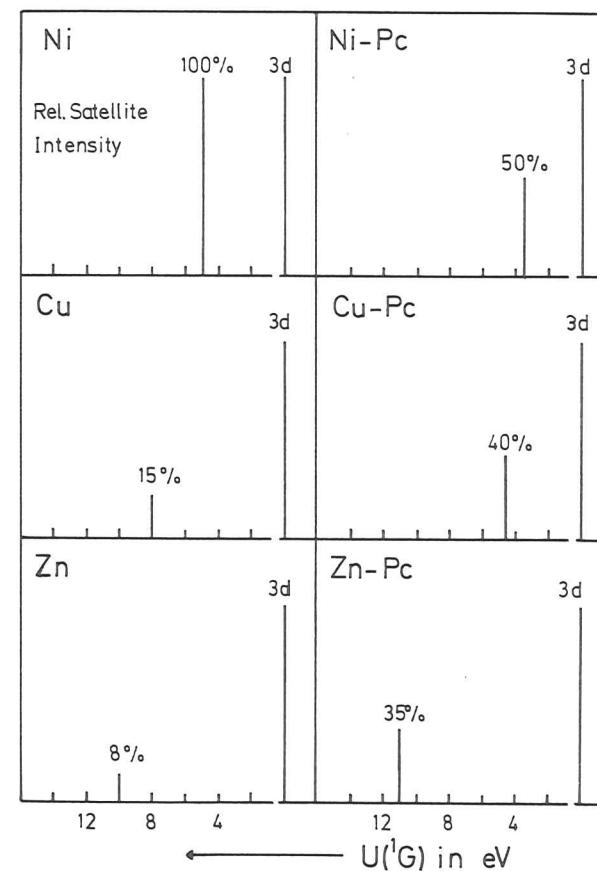
Betrachtet man die Reihe Ni-Pc, Cu-Pc und Zn-Pc, so ist allein im Zn-Pc das U größer als im metallischen Zn. In den anderen Fällen verhält es sich umgekehrt. Für Cu-Pc fand sich eine einleuchtende Erklärung dadurch, daß bei der Satelliten-Anregung ein zusätzliches atomares 4s-Elektron am Atom lokalisiert ist, während bei der Auger-Anregung nur die Polarisierung der Umgebung abschirmt. Dieses Modell hat solange Gültigkeit, wie es sich um ein im wesentlichen atomares 4s-Elektron handelt. Für Cu in Cu-Pc z.B. ist $h\nu_{\text{Res}} = 75\text{eV}$. Der energetische Abstand zwischen $3p_{3/2}$ und dem Boden des Leitungsbandes (aus Daten HGHM76) beträgt jedoch 77.2eV (s. Abb. 5.19 mit $\phi_A = 4.6\text{eV}$); d.h. die Resonanz wird durch ein stark lokalisiertes Exziton mit einer Bindungsenergie von 2.2eV unterhalb des Leitungsband-Bodens verursacht. Dieses stark lokalisierte 4s-Elektron verursachte eine Verringerung des U von ca. 3eV in Cu-Pc gegenüber dem Metall. Im Zn-Pc dagegen ist U ca. 1eV größer als im Metall. Daraus kann man schließen, daß sowohl im Zn als auch im Zn-Pc das resonant angeregte Elektron nl delokale Anteile zur Wellenfunktion besitzt (Resonanzenergie oberhalb E_p). Die $3p \rightarrow nl$ Anregung muß man sich dann genähert so vorstellen, daß im Moment der Anregung ein Wellenpaket mit hoher Lokalität erzeugt wird, das jedoch sehr schnell zerfließen kann.

5.4 Intensitätsbetrachtung der $3d^8$ -Endzustände und Zusammenfassung von Kap. 5

In Tabelle 5.4 und Abb. 5.21 sind die Intensitäten der resonanten Satelliten bei der Resonanzenergie für die verschiedenen Materialien relativ zur Intensität des $3d$ -Maximums angegeben. Der Vergleich ist aufgrund der ähnlichen $3d$ -Wirkungsquerschnittsverläufe gerechtfertigt. In Abb. 5.21 ist zusätzlich U für die Satelliten aufgetragen. Der Vergleich von Ni mit Ni-Pc ist streng genommen nicht zulässig, weil in Ni-Pc noch nicht geklärt ist, bei welcher Energie die $(3d^8)$ -Shake-Up Struktur liegt, wenn es sie überhaupt gibt. Den Vergleich führen wir trotzdem, weil der sogenannte "6eV-Peak" in beiden Materialien $(3d^7)$ -Konfigurationsanteile besitzen kann (Wo79).

Tabelle 5.4

Metall	Ni	Cu	Zn
	100 %	15 %	8 %
Metall-Pc	Ni-Pc	Cu-Pc	Zn-Pc
	./.	40 %	30 %



29815

Abb. 5.21 $U(^1G)$ in eV und relative Intensität $I(^1G)/I(3d)$ in %.

Tabelle 5.5

Metall	Ni	Cu	Zn
	0.6 ^a	0.6 ^a	./.
Metall-Pc	Ni-Pc	Cu-Pc	Zn-Pc
	./.	1.8 ^b	1.7 ^b

a) WL 78 b) HB 79

In Tabelle 5.5 zeigen wir die Zahl der leeren 4s-Zustände für die Metalle und Metall-Pc's.

Der Vergleich zwischen Ni und Cu zeigt, daß leere 4s-Zustände für den Ni-Satelliten nicht allein verantwortlich sein können. Der Vergleich Cu mit Cu-Pc und Cu-Pc mit Zn-Pc zeigt, daß das Verhältnis der leeren 4s-Zustände den Intensitätsverhältnissen der Shake-Up Satelliten entspricht. Daraus schließen wir, daß die Zahl der leeren 4s-Zustände im Zn-Metall ca. 0.3 beträgt. Betrachtet man eine 3d \leftrightarrow 4s, 4p Hybridisierung und stellt einen ähnlichen Vergleich für leere 3d-Zustände an, kommt man nicht zu einem ähnlich konsistenten Ergebnis.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Natur der resonanten Shake-Up Satelliten für Ni, Cu und Zn qualitativ verstanden ist. Es konnte zum ersten Mal experimentell gezeigt werden, daß auch leere 4s-Zustände zur Shake-Up Intensität beitragen. Ferner wurde gezeigt, daß bei atomaren Effekten in Festkörpern dynamische Prozesse wie Relaxation nicht vernachlässigt werden können.

Anhang I

Partielle Wirkungsquerschnitte von Rumpfniveaus der Metallatome in Zn-, Pb-, Pt-Pc.

Abbildung A1 zeigt für Pb-Pc eine Familie von Photoelektronen-Spektren bei verschiedenen Photonenenergien sowie zum Vergleich ein Spektrum für H₂-Pc bei $h\nu = 49.5\text{eV}$. Die Spektren sind über der Bindungsenergie ($E_{\text{VAC}} = 0$) aufgetragen. Sie sind korrigiert auf einen angenommenen Untergrund gestreuter Elektronen sowie auf die Transmission des Elektronen-Energieanalysators und den Photonenfluß. In Kap. 4.2 wurden schon für Zn-Pc drei verschiedene Photoelektronen-Spektren dargestellt. Abbildung A2 zeigt ein Spektrum für Pt-Pc bei $h\nu = 150.1\text{eV}$.

Obwohl die PC's ziemlich große Moleküle sind, sieht man in den Valenzband-Spektren sehr deutliche Strukturen (s.a. Kap. 4). Zusätzlich zu den Valenzbandstrukturen kann man in den Spektren prominente Strukturen erkennen, die durch direkte Emission aus den äußeren Rumpf-Niveaus der Metall-Atome hervorgerufen werden. Als Kriterien der Zuordnung dienten dabei die Bindungsenergie sowie die Aufspaltung der Strukturen. Wir waren in der Lage, die Variation der Emissionsintensität aus den Rumpfniveaus 3d (Zink), 5d (Blei) und 4f (Platin) über einen großen Photonenenergie-Bereich zu verfolgen. Außerdem konnte die Bindungsenergie dieser Niveaus sowie die des Pb-4f-Niveaus bestimmt werden. In Tabelle AI-1 sind die Bindungsenergien aller uns zugänglichen Rumpfniveaus in Pb- und Pb-Pc zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Werte für das reine Metall und - soweit möglich - für das freie Atom mit angegeben. Eine Diskussion der Bindungsenergie in Zn-Pc wurde bereits in Kap. 5 gegeben.

In vorherigen Kapiteln ist schon mehrfach auf den quasiautomaren Charakter der Metallatome hingewiesen worden. Dazu wurden experimentelle Befunde gezeigt. An dieser Stelle muß der atomare Charakter nicht besonders hervorgehoben werden, da Rumpfniveaus in allen Festkörpern atomaren Charakter haben. In unserem Experiment konnte jedoch zum ersten Mal der partielle Wirkungsquerschnitt der Pt-4f, Pb-5d und Zn-3d-Niveaus über einen Energiebereich von $> 100\text{eV}$ bestimmt werden (IEKK79).

In Kap. 2 ist schon auf die Methode der Einelektronen-Näherung eingegangen worden. In dieser Näherung haben Jaeglé und Mitarbeiter (JFDC69) den totalen Wirkungsquerschnitt einiger schwerer Elemente einschließlich Platin

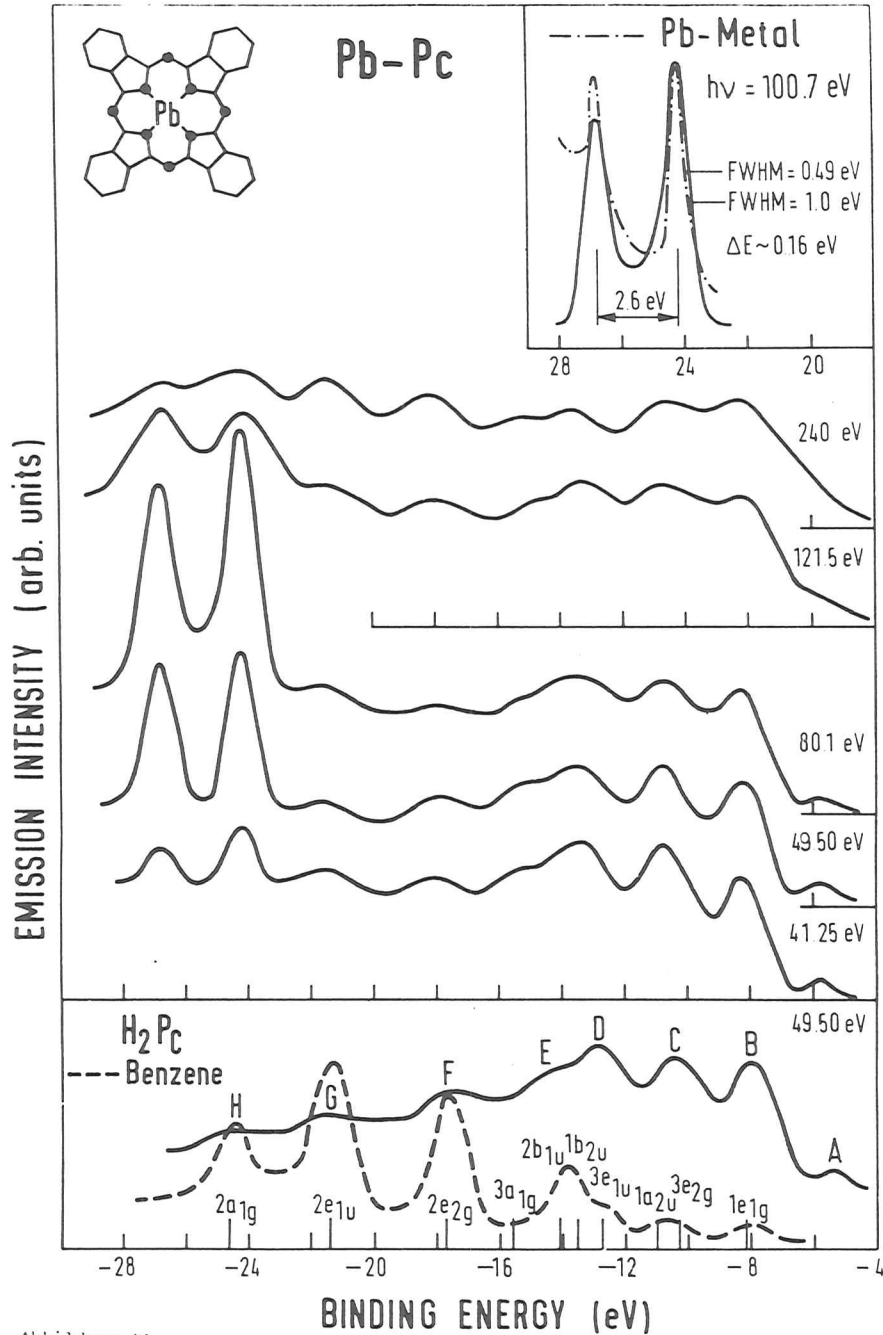


Abbildung A1. Serie von EDC's bei verschiedenen Photonenenergien. Zum Vergleich sind Spektren von Benzol und H₂-Pc dargestellt. Das Insert zeigt die 5d Linienform im Vergleich zum Metall.

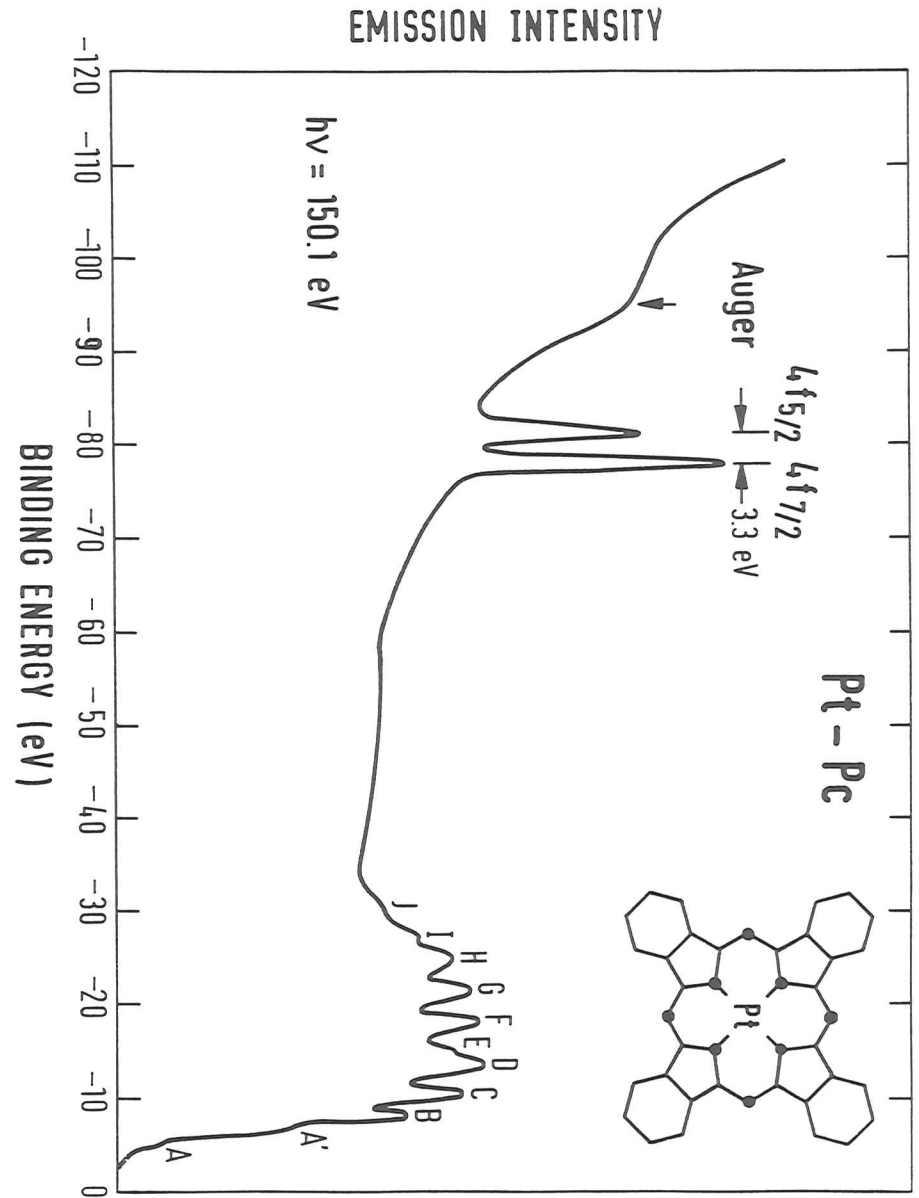


Abbildung A2. EDC für Pt-Pc bei $h\nu = 150.1 \text{ eV}$. Die prominenten Maxima bei einer Anfangsenergie von ca. 80 eV stellen die Emission aus dem 4f-Niveau dar.

berechnet. Sie benutzten die Gleichungen von Manson und Cooper (MC68) unter Verwendung der von Herman und Shillman (HS63) tabellierten Potentiale. Im unteren Teil der Abb. AI-3 ist der partielle Wirkungsquerschnitt des $Pt-4f_{7/2}$ -Niveaus dargestellt (Kreise mit durchgezogener Kurve). Zum Vergleich sind der totale atomare Wirkungsquerschnitt (unterbrochene Linie) als auch die Absorptionsmessung an dünnen Pt-Filmen (strichpunktiierte Linie) dargestellt. Das $4f_{5/2}$ -Niveau zeigt übrigens das gleiche Absorptionsverhalten.

Der partielle Wirkungsquerschnitt zeigt ein Maximum bei ca. $h\nu = 200\text{eV}$, also weit entfernt vom Einsatz der $4f$ -Übergänge (Tabelle AI-1).

Tabelle AI-1

Bindungsenergien und Linienbreite (FWHM) in eV der äußeren Rumpfniveaus der zentralen Metall-Atome. Der Fehler für die relativen Energien ist $\leq 0.1\text{ eV}$. Die Werte werden verglichen mit Daten fester und atomarer Metalle.

	Pc a)	fwhm a)	Pb atom b)	Pb metal c) Pt metal
Pb $5d_{5/2}$	24.2	1.0	24.8	21.7
$5d_{3/2}$	26.8	1.0	27.8	24.3
Pb $4f_{7/2}$	142.9	1.3		140.4
$4f_{5/2}$	147.7	1.3		145.2
Pt $4f_{7/2}$	77.5	1.2		76.9
$4f_{5/2}$	80.8	1.2		80.2

a) Diese Arbeit

b) SKSM77

c) From ref. BACE76

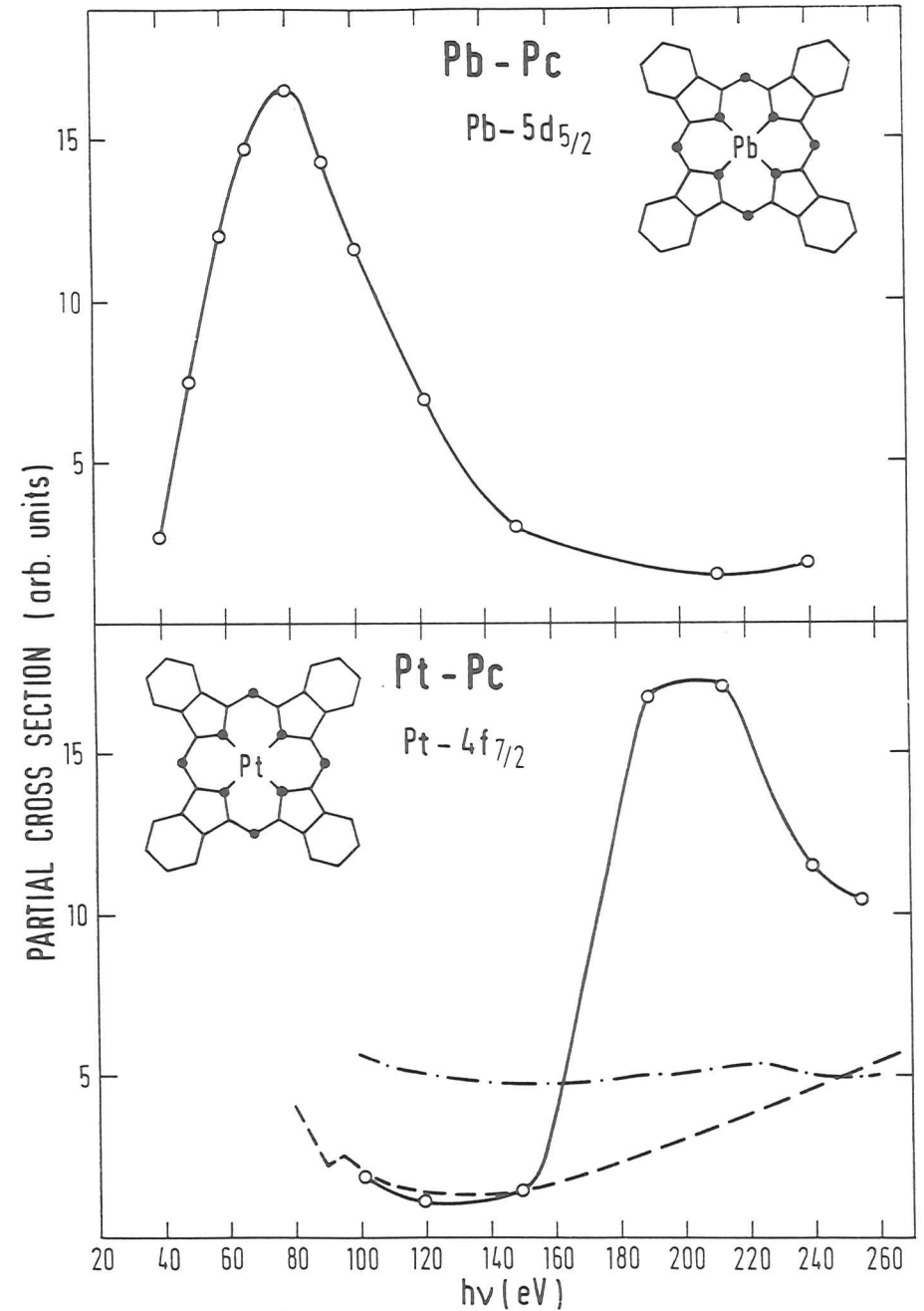


Abbildung AI-3

Partielle Wirkungsquerschnitte für die Pb 5d und Pt 4f Elektronen im Pc.

Der gerechnete Wirkungsquerschnitt zeigt dieses Maximum auch, jedoch zu ca. $h\nu = 260\text{eV}$ verschoben. Das ist nicht im Einklang mit beiden experimentellen Resultaten. Dieses Resultat ist jedoch bei Verwendung der Hartree-Fock-Näherung (JFDC69) in der Zentralfeld-Näherung nicht erstaunlich (s. a. Kap. 2), da Elektron-Elektron Korrelationseffekte (offene $5d^9$ -Schale) nicht mit einbezogen sind. Wie wichtig diese Effekte sind, konnte bei den Seltenen Erden ($4d \rightarrow 4f$, ϵf Übergänge) gezeigt werden, wo die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie sehr gut ist (einen Überblick gibt S. T. Manson (MA79)).

Auf den ersten Blick ist es erstaunlich, daß der Anstieg des partiellen $4f$ -Wirkungsquerschnitts sehr viel steiler ist als die Metall-Absorption im Bereich $150\text{eV} \leq h\nu \leq 190\text{eV}$. Das kann nicht an einem Fehler unserer Intensitäts-Kalibrierung liegen, denn auch das Verhältnis der $4f$ -Intensität zeigt im Vergleich zur Valenzband-Intensität ein ähnliches Verhalten. Wir nehmen an, daß beim Metall ein starker Untergrund der $5d$ -Absorption vorhanden ist. Fehler präparativer Art für die Metall-Filme lassen wir dabei außer acht.

Der grobe Verlauf des Wirkungsquerschnitts kann mit einfachen Einelektronen-Argumenten plausibel gemacht werden: Für kleine Werte von ϵ (Kap.2.2) nahe der Ionisationsgrenze überlappen die g -ähnlichen Kontinuumsendzustände mit den $4f$ -Anfangszustands-Wellenfunktionen sehr wenig (MC68). Der Endzustand wird durch eine starke Zentrifugalbarriere vom Atom-Rumpf verdrängt ($-\frac{l(l+1)}{r^2}$ im Hamilton-Operator). Erhöht man ϵ , dringen die g -ähnlichen Wellen näher zum Rumpf vor und g - und $4f$ -Wellen haben einen wachsenden Überlapp. Das Maximum ist so zu erklären, daß ab einer bestimmten Energie ϵ die g -Wellen im Bereich der $4f$ -Wellen oszillieren, was zu einer Abnahme im Wirkungsquerschnitt führt. Das leichte Anwachsen des partiellen Wirkungsquerschnitts für $h\nu \leq 120\text{eV}$ ist auf Übergänge in d -symmetrische Endzustände zu erklären. Unser Ergebnis zeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für Übergänge in d -symmetrische Endzustände ca. eine Größenordnung kleiner ist.

Der obere Teil der Abb. AI-3 zeigt den partiellen Wirkungsquerschnitt des Pb $5d_{5/2}$ -Niveaus. Derselbe Mechanismus, wie wir ihn für Pt - $4f$ diskutiert haben, führt zu einem Maximum weit oberhalb der Anregungsschwelle. In Abb. AI-4 ist der partielle Wirkungsquerschnitt für das Zn - $3d$ -Niveau dargestellt. Da es sich um Systeme mit abgeschlossener $4f$, $5d$ bzw. $3d$ Schale handelt,

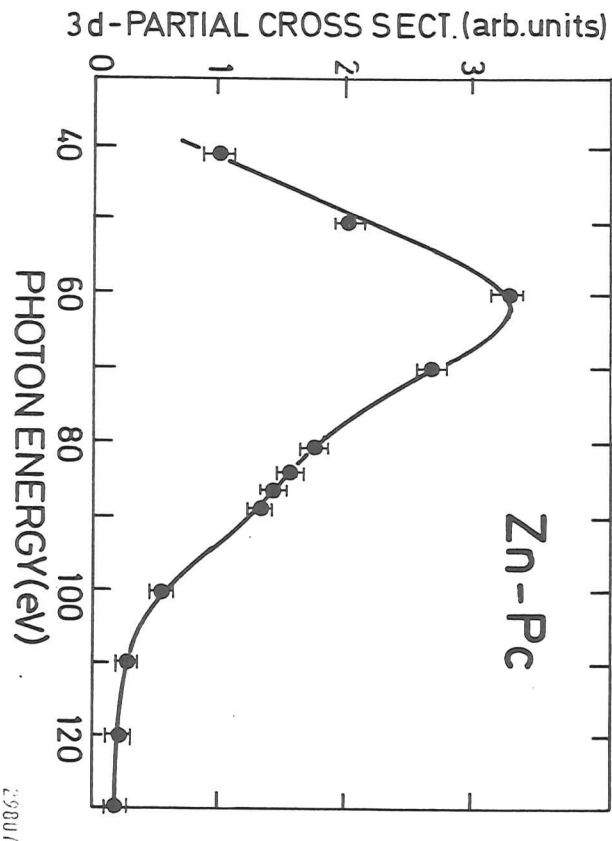


Abbildung AI-4

Partieller Wirkungsquerschnitt für die Zn - $3d$ Elektronen im Zn - Pc .

sind Hartree-Fock Rechnungen eine gute Näherung. Die Pb-5d-Kurve stimmt sehr gut mit Rechnung von Sandner et al. (SKSM77) überein. Die Zn-3d-Kurve ist gut mit Rechnungen an Krypton vergleichbar und zeigt einen ähnlichen Verlauf (KM72).

Anhang II

Wir stellen ein Beispiel eines kompliziert aufgebauten PC's, nämlich (AlCl)₂-Pc, vor und zeigen, daß die Methode der Differenz-Spektroskopie auch dafür zu vernünftigen Resultaten führt. Abb. AII-1 enthält EDC's für (AlCl)₂-Pc und H₂-Pc bei einer Photonenenergie $h\nu = 22.5\text{eV}$. Die Spektren sind wieder auf den Photonenfluß normiert. Im unteren Teil der Abbildung ist wieder das Differenzspektrum zweifach verstärkt dargestellt. Dabei ist die Struktur bei einer Bindungsenergie von 16eV vernachlässigt. Das Differenzspektrum zeigt in der Linienform, der Breite und in der Bindungsenergie eine deutliche Ähnlichkeit mit den Cl-3p-Valenzbandspektren (e.g. Iw76). Das dargestellte Spektrum wirft somit Zweifel auf, ob die Cl-3p Valenzbänder mit Metallhalogeniden durch eine Einelektronen-Bandstruktur beschrieben werden können.

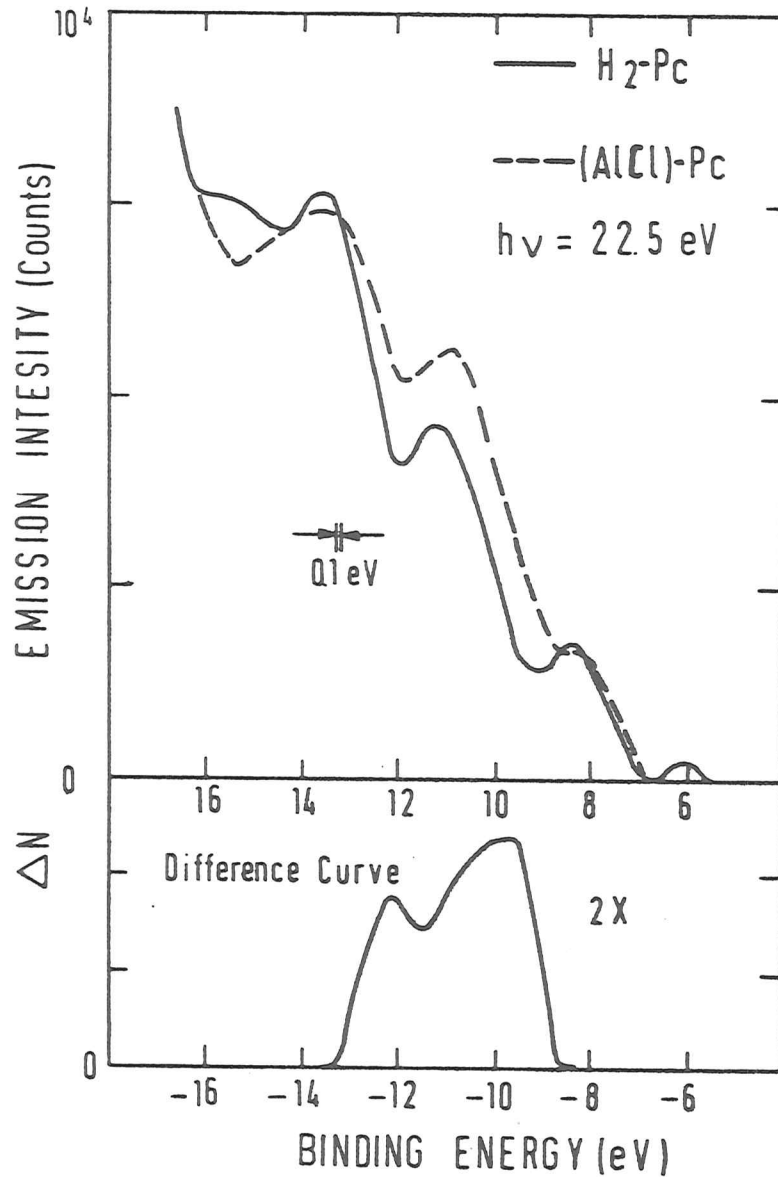


Abb. AII-1: EDC's für AlCl-Pc und H_2 -Pc bei $h\nu = 22.5\text{eV}$.
Im unteren Teil ist das Differenzspektrum ΔN dargestellt.

6. Zusammenfassung

Die Metalle Zink, Kupfer und Nickel sowie Zn-, Cu- und Ni-Phthalocyanine wurden mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung im Photonenenergie-Bereich $15\text{ eV} < h\nu < 150\text{ eV}$ untersucht, um partielle 3d-Zustandsdichten und Beiträge der Zweielektronen-Anregung zu den EDC's zu bestimmen. Mit der gleichen Methode wurde die Valenzbandstruktur (VB) von H_2 -, Mg-, Pb-, Pt-, Fe- und (AlCl)-Phthalocyanin ermittelt. Zusätzlich wurde der partielle Wirkungsquerschnitt für das 3d-Niveau in Zink-, das 5d-Niveau in Blei- und das 4f-Niveau in Platin-Phthalocyanin bis zu Photonenenergien von ca. 250 eV gemessen.

In Kapitel 4 haben wir gezeigt, daß sich eine Metall-Pc-EDC in erster Näherung als eine Superposition der VB-Zustandsdichten des Metallatoms und des metallfreien Pc's darstellen läßt. Daraus wurde direkt die Zustandsdichte - Verteilung der 3d-Elektronen von Fe, Ni, Cu und Zn, sowie der 5d-Elektronen von Pt im Phthalocyanin-Verband gewonnen und anhand der Multiplett-Aufspaltung die Zahl der 3d-Elektronen am Metallatom abgeleitet.

Dabei zeigte sich, daß Cu und Zn eine $3d^{10}$ -Grundzustandskonfiguration im Pc haben müssen. Das ist im Widerspruch zu Theorien, die für Cu-Pc eine $3d^9$ -Cu-Konfiguration vorhersagen. Den gleichen Widerspruch finden wir für Ni und Fe. Aus unseren Meßergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß, ähnlich wie beim festen Metall, im Pc ein Übergang $3d^n \rightarrow 3d^{n+1}$ ($n < 10$) stattfindet.

Einen ähnlichen Effekt wie für die 3d-Metalle beobachten wir für Pt, dessen 5d-Beitrag zum Valenzbandspektrum gut durch eine $5d^9$ -Grundzustandskonfiguration erklärt werden kann. Bei Metallen, die keine d-symmetrischen Elektronen im VB-Bereich haben (z.B. Mg, Pb) finden wir keine meßbaren Unterschiede in den EDC's im Vergleich zum metallfreien Pc.

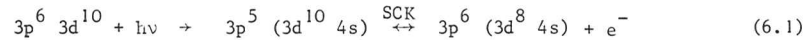
Mit der ergänzenden Methode der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie konnte der Beitrag des C-N-H-Gerüsts zu den Valenzbandspektren nach atomarer 2p- und 2s-Symmetrie charakterisiert werden. Zusätzlich konnte zwischen den N-2p und C-2p Elektronen differenziert werden (Kap. 4).

Als weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit wurden in Kap. 5 die Existenz resonanter Shake-Up Satelliten gezeigt und eine phänomenologische Erklärung für ihren Ursprung dargestellt. Zur Erhärtung des quasiautomaren Charakters

der Shake-Up Anregungen wurden zusätzliche Untersuchungen an denselben quasiautomaren Metallen im Phthalocyanin-Verband vorgenommen.

Cu und Cu-Pc

Bei Cu besteht am 3p-Einsatz bei $h\nu = 75.2$ eV folgende Anregungsmöglichkeit unter Annahme einer lokalen $3d^{10}$ -Konfiguration (4s-delokal):



Dieser Prozeß interferiert mit der Einelektronen-Anregung



Die Beobachtung der 5-fachen resonanten Verstärkung eines $(3d^8 4s)$ -Shake-Up Satelliten ca. 10 eV unterhalb des 3d-Bandes ($3d^9$) ist in der Linienform und Energielage in sehr guter Übereinstimmung mit Rechnungen für ein $3d^8$ -Multipllett und mit der Interpretation spektroskopischer Daten für $(3d^8 4s)$ - und $3d^9$ -Konfigurationen.

In Cu-Pc muß man von einer lokalen $3d^{10} 4s^x$ ($x \sim 1$) Grundzustandskonfiguration ausgehen. Daraus folgt, daß mit dem vorher beschriebenen Mechanismus der $(3d^8 4s^2)$ -Endzustand ca. 8 eV unterhalb des 3d-Bandes resonant angeregt werden kann. Aus den unterschiedlichen effektiven Coulombenergien (im Cu-Pc ist U kleiner) kann der Einfluß des zusätzlichen lokalen 4s Elektrons am Cu im Pc abgeleitet werden, das eine ca. 2.4 eV größere Abschirmungsenergie des $(3d^8)$ -Zweiloch-Zustandes bewirkt. Für die unterschiedlichen effektiven Coulombenergien muß man zusätzlich davon ausgehen, daß der $3d^9$ -Endzustand im reinen Metall durch ein atomares 4s-Elektron (atomares 4s-Orbital wird von den Nachbarn aufgrund der Leitfähigkeit aufgefüllt), abgeschirmt werden kann. Im Metall wird man dann die Energiedifferenz von $(3d^9 4s)$ und $(3d^8 4s)$ betrachten, während man im Pc die $(3d^9 4s)$ und $(3d^8 4s^2)$ -Endzustände vergleicht. Ein zusätzliches 4s-Abschirmungselektron kann nicht aufgrund fehlender Leitfähigkeit den $(3d^9 4s)$ -Zustand abschirmen.

Zn und Zn-Pc

Da aufgrund von Hybridisierung und Bindungseffekten auch im Zn-Metall und Zn-Pc abweichend von der $3d^{10} 4s^2$ -Konfiguration leere 4s-artige atomare Zustände vorhanden sind, ist die Beobachtung einer resonanten $3d^8$ -Shake-Up Struktur nicht überraschend und kann analog zum Cu und Cu-Pc betrachtet werden.

Für die Beobachtung der Shake-Up Satelliten weit weg von der Resonanz-Schwelle machen wir Konfigurationswechselwirkung im Endzustand verantwortlich. Der Gesamtendzustand ψ_f setzt sich, vereinfacht ausgedrückt, folgendermaßen zusammen:

$$\psi_f = a_1 \phi (3d^9) + a_2 \phi (3d^8) + \dots \quad (6.3)$$

Wir weisen darauf hin, daß natürlich auch Grundzustands-Konfigurationswechselwirkung der Art

$$\psi_i = b_1 \phi (3d^{10}) + b_2 \phi (3d^9) + \dots \quad (6.4)$$

Ursache der Satelliten sein kann. Wir geben jedoch (6.3) den Vorzug, weil erst bei der Erzeugung eines Lochzustandes atomartige 4s-Orbitale entstehen.

Ni und Ni-Pc

Die Existenz leerer 3d-Zustände im Nickel erschwert die Situation. Die Linienform des resonanten Shake-Up-Satelliten ist von uns zum ersten Mal bestimmt worden. Sie erstreckt sich von E_F bis ca. 7 eV unterhalb E_F und zeigt eine weitere Struktur ca. 14 eV unterhalb E_F . Die Linienform der Satelliten ist typisch für ein verbreitertes atomares $3d^8$ -Multipllett. Das ist auch aus $L_{23} M_{45} M_{45}$ Auger-Messungen bekannt, obwohl man ein $3d^7$ -Multipllett erwartet, wenn man von einer $3d^9$ Grundzustandskonfiguration ausgeht. Das bedeutet, daß sich neben atomaren 4s-Orbitalen auch atomare (lokale) 3d-Orbitale bilden können, die auch wieder durch Leitfähigkeit von den Nachbarn aufgefüllt werden können. Die resonante 3p-Anregung in die atomartigen 3d-Abschirmungsorbitale führt dann über den Super-Coster-Kronig (SCK)-Prozeß zu einer quasiautomaren $(3d^8)$ -Konfiguration. Daß dieser $3p \rightarrow 3d$ Prozeß sehr viel wahrscheinlicher als die $3p \rightarrow 4s$ Anregung ist, zeigt die 7mal stärkere Absolutintensität des Satelliten im Vergleich zum Cu. Die $3p \rightarrow 4s$ Anregung führt jedoch über den SCK-Prozeß wahrscheinlich zu der Struktur 14 eV unterhalb E_F und stellt den $3d^7$ -Endzustand dar. Da in diesem Fall das 3d-Abschirmungsorbital noch unbesetzt ist, kann auch über Abschirmung die $3d^8$ -Multipllett-Struktur aufgrund von $3p \rightarrow 4s$ -Anregungen verstärkt werden.

Die Existenz der Satelliten-Struktur in Ni auch weit weg von der Resonanz zeigt, daß bei der $3d^9 + h\nu \rightarrow 3d^8$ -Anregung auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit existiert, daß das quasiautomare 3d-Orbital leer bleibt, d.h. daß zwei korrelierte 3d-Löcher existieren, die eine lange Lebensdauer in einem Atom

haben, jedoch als Zwei-Loch Anregung durch den Festkörper wandern können (Penn-Modell). Im Falle der vollen Abschirmung durch ein 3d-Elektron heißt der Endzustand ($3d^9$), der sich jedoch durch seinen quasiautomaren Charakter vom $3d^9$ -Grundzustand unterscheidet. In diesem Fall wandert das Loch mit einem atomaren 3d-Abschirmungselektron durch den Festkörper. Auf diese Weise wird auch das sogenannte "Band Narrowing" im Ni plausibel.

Der Vergleich der Linienform resonanten Shake-Up-Satelliten mit Auger-Spektren nach der Erzeugung von L_{23} -Rumpfniveaus zeigt, daß man ähnliche Abschirmungsmechanismen berücksichtigen muß. Das führt dazu, daß am Einsatz der 3p-Resonanz Auger-Zerfall und Shake-Up-Satelliten nicht unterscheidbar sind, weil an der Schwelle beide Mechanismen zu denselben Endzuständen führen.

Die Beobachtung einer resonanten Satellitenstruktur in Ni-Pc erhärtet wieder den quasiautomaren Charakter. Die genaue Analyse der Endzustände bedarf hier jedoch weiterer Untersuchungen.

Abschließend kann gesagt werden, daß Theorien für resonante Satelliten in 3d-Metallen mit leeren 3d-Zuständen erweitert werden müssen, um die quasiautomaren Anregungen in Metallen mit hochkorrelierten 3d-Elektronen wie z.B. Cu ebenfalls erklären zu können. Weiter ist zu betonen, daß am 3p-Einsatz Auger- und Satelliten-Emission sich kohärent überlagern, mit dem Unterschied, daß bei den Satelliten die Anregung in leere, stationäre Abschirmungorbitale erfolgt, während beim Auger-Prozeß in Kontinuumszustände angeregt wird und die Abschirmorbitale von den Nachbarn aufgefüllt werden können.

Literatur

- AJS77 E. Antonides, E.C. Janse and G.A. Sawatzky
Phys. Rev. B15, 1669 and 4596 (1977)
- AVA74 S. Aksela, J. Väyrynen and H. Aksela
Phys. Rev. Lett. 33, 999 (1974)
- Ba79 J. Barth, Diplomarbeit 1979, Univ. Hamburg
- BACE77 G.M. Bancroft, I. Adams, D.K. Creber, D.E. Eastman and W. Gudat
Chem. Phys. Lett. 38, 83 (1976)
- BB66 R.B. Barker, H.W. Berry, Phys. Rev. 151, 14 (1966)
- BDE76 U. Berg, G. Dräger, O. Brümmer
phys.stat.sol. (b)74, 341 (1976)
- Be79 J. Berkowitz, J.Chem.Phys. 70, 2819 (1979)
- BFS73 P.S. Bagus, A.J. Freeman, F. Sasaki
Phys. Rev. Letts. 30, 850 (1973)
- BGK71 F.C. Brown, C. Gähwiller, A.B. Kunz
Sol. State Comm. 9, 487 (1971)
- BGK77 F.L. Battye, A. Goldmann, L. Kasper
phys. stat. sol. 80, 425 (1977)
- BGKS80 J. Barth, F. Gerken, K.L.I. Kobayashi, B. Sonntag
J. Phys. C, im Druck
- BHIK79 P.S. Bagus, K. Hermann, M. Iwan, E.E. Koch
wird veröffentlicht
- BKK79 J. Barth, G. Kalkoffen and C. Kunz
Phys. Lett. 74A, 360 (1979)
- Br79 R. Bruhn, Doktorarbeit Univ. Hamburg (1979)
- BS64 C.N. Berglund, W.E. Spicer, Phys.Rev. A136, 1030 (1964)
- BS77 J.C. Buchholz, G.A. Somorjai, J.Chem.Phys. 66, 573 (1977)
- BSR75 A.M. Baro, M. Salmeron and J.M. Rojo, J.Phys. F5, 826 (1975)
- BSW79 R. Bruhn, B. Sonntag and H.W. Wolff, J.Phys. B12, 203 (1979)
- Ca67 T.A. Carlson, Phys.Rev. 156, 142 (1967)
- CL79 M. Cardona, L. Ley in Photoemission in Solids, Vol. II
ed. M. Cardona und L. Ley, Topics in Applied Physics, Vol.27,
Springer Verlag, Berlin, 1979
- DF76 L.C. Davis and L.A. Feldkamp, Solid State Comm.19, 413 (1976)
- DG27 C.J. Davisson and L.H. Germer, Phys.Rev.30, 705 (1927)
- DMYC74 R.E.Dietz, E.G.McRae, Y.Yafet and C. W. Caldwell
Phys. Rev. Lett. 33, 1372 (1974)

- Ea72 D.E. Eastman in Techniques of Metal Research VI
Hrsg. E. Passaglia, Interscience (1972), S. 413
- Eb78 W. Eberhardt, Dissertation 1978, Univ. Hamburg
- EDHH79 D.E. Eastman, J.J. Donelon, N.C. Hien, F.J. Himpfel
Nucl. Instr. and Methods im Druck
- EG70 L. Edwards, M.Gouterman, J.Mol.Spectr. 33, 292 (1970)
- EKK78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen and C. Kunz
Nucl.Instr. and Methods 152, 81 (1978)
- EKK78a W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz
Phys. Rev. Letts. 41, 156 (1978)
- EP80 W. Eberhardt, E.W. Plummer, wird veröffentlicht
- Fa61 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
- FD79 L.A. Feldkamp, L.C. Davis
Phys. Rev. Letts. 43, 151 (1979)
- Fo30 V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930 und 62, 795 (1930)
- GBPL77 C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigne, J.Lecante, K.P.Jain,
P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff and L.M. Falicov,
Phys. Rev. Lett. 39, 1632 (1977)
- Ge74 U. Gelius, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 5, 985 (1974)
- GH68 D.L. Greenaway, G. Harbeke in Optical Properties and
Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press 1968
- GK79 W.D. Grobman, E. E. Koch in Photoelectron Spectroscopy of
Solids, Vol. 2, ed. by L. Ley and M. Cardona, Topics in
Applied Physics, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New
York 1979
- GL67 F. Gutmann, L.E. Lyons, Organic Semiconductors, Wiley,
New York 1967
- Gr78 W.D. Grobman, Phys. Rev. B17, 4573 (1978)
- Gu74 W. Gudat, Dissertation 1974, Univ. Hamburg
- Ha28 D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil.Soc. 24, 89 (1928)
- HB77 K. Hermann, P.S. Bagus, Phys.Rev. B16, 4195 (1977)
- He79 K. Hermann, private Mitteilung, wird veröffentlicht
- HE78 F.J. Himpfel, D.E. Eastman, Phys. Rev. B18, 5236 (1978)
- HEK80 F.J. Himpfel, D.E. Eastman, E.E. Koch, Phys. Rev. Letts. 44,
214 (1980)
- HFV76 R. Hoogewijs, L. Fiermans and J. Vennik
Chem. Phys. Lett. 37, 87 (1976)

- HGHM76 H.Hoechst, A. Goldmann, S. Hüfner, H. Malter
phys. stat. sol. (b) 76, 559 (1976)
- HGK74 H.J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz
DESY Report SR-74/7, Hamburg 1974
- HJ69 L. Hedin, A. Johansson, J. Phys. B2, 1336 (1969)
- HK67 R. Haensel, C. Kunz, Z. Angew. Phys. 23, 276 (1967)
- HKE79 F.J. Himpfel, J.A. Knapp, D.E. Eastman
Phys. Rev. B19, 2919 (1979)
- HS63 F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations,
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963
- HS72 A. Henrikson, M. Sundbom
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 27, 213 (1972)
- Hu63 J. Hubbard, Proc. R. Soc. A276, 238 (1963; 277, 237 (1964)
und 281, 401 (1964)
- HW75 S. Hüfner and G.K. Wertheim, Phys. Lett. 51A, 299 (1975)
- IEKK79 M. Iwan, W. Eberhardt, G. Kalkoffen, E.E. Koch and C. Kunz
Chem. Phys. Lett. 62, 344 (1979)
- IHE79 M. Iwan, F.J. Himpfel, D.E. Eastman, Phys. Rev.Lett.43,
1829 (1979) - IBM Internal Report July 1979
- IK77 M. Iwan, C. Kunz, Phys.Lett. 60A, 345 (1977)
- IK79 M. Iwan and E.E. Koch, Sol.State Comm. 31, 261 (1979)
- IK80 M. Iwan und E.E. Koch, wird veröffentlicht
- IKCE79 M. Iwan, E. E. Koch, T.C. Chiang, D.E. Eastman, F.J.Himpfel
Sol.Stat.Comm. 34,57 (1980)
- IKCH79 M. Iwan, E.E.Koch, T.C.Chiang, F.J. Himpfel
Phys. Lett. 76A,177 (1980)
- ITK80 M. Iwan, E. Tegeler, E. E. Koch wird veröffentlicht
- Iw76 M. Iwan, Diplomarbeit 1976, Univ. Hamburg
- JFDC69 P. Jaeglé, F.C. Farnoux, P. Dhez, M. Cremonese, G. Ouori
Phys. Rev. 188, 30 (1969)
- JM80 B. Johansson, N. Martensson wird veröffentlicht
- Ka78 G. Kalkoffen, Dissertation 1978, Univ. Hamburg
- KG77 E. E. Koch, W.D. Grobman, J.Chem.Phys. 67, 837 (1977)
- KGW76 K.S. Kim, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd
Phys. Rev. B14, 2281 (1976)
- Ki57 A.J. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography,
Consultants Bureau, New York (1957)

- Ki73 C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München, Wien (1973)
- KLPM73 S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, D.A. Shirley Phys. Rev. B7, 4009 (1973)
- KM72 D.J. Kennedy, S.T. Manson, Phys. Rev. A5, 227 (1972)
- Ko61 H. Kobayashi, J.Chem.Soc.Jap., pure chem. Sect. 82, 272 (1961)
- Ko72 E.E. Koch, Dissertation 1972, Univ. München
- KPLM73 S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak, F.R. McFeely, L. Ley, D.A. Shirley Phys. Rev. B8, 2387 (1973)
- KS73 H. Kropf, F. Steinbach (Herausgeber), Katalyse an Phthalocyaninen, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973
- KT78 A. Kotani, Y. Toyozawa, in Synchrotron Radiation I, Kap. 4, ed. C. Kunz, Topics in Current Physics, Springer-Verlag, Heidelberg (1978)
- KTWF78 N. Kosuch, E. Tegeler, G. Wiech, A. Faessler Nucl. Instr. Methods 152, 113 (1978)
- Ku79 C. Kunz in Photoemission in Solids, Vol. II, ed. M. Cardona, L. Ley, Topics in Applied Physics, Vol. 27, Springer-Verlag, Berlin 1979
- LC79 L. Ley and M. Cardona, Topics in Applied Physics, Vol. 27 (I und II), Springer-Verlag, Berlin 1979
- LDKM77 L. Ley, O.B. Dabboni, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, D.A. Shirley Phys. Rev. B16, 3572 (1977)
- Le65 G. Lewin, Fundamentals of Vacuum Science and Technology, McGraw Hill Book Company, New York (1965)
- Le65a A.B.P. Lever, Adv. Org.Chem. and Radiochem. 7, 27 (1965)
- LFBK78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen, C. Kunz Phys. Rev. Letts. 41, 1185 (1978)
- Li77 A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 38, 248 (1977)
- Li79 A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 43, 1431 (1979)
- LKMP73 L. Ley, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, R.A. Pollak, D.A. Shirley Phys. Rev. B8, 2392 (1973)
- Ma76 H. Malter, phys. stat. sol. (b) 74, 627 (1976)
- Ma79 S.T. Manson, The Calculation of Photoionization Cross-Sections in "Photoemission in Solids I", ed. by M. Cardona and L. Ley, Springer Verlag 1979
- MBH77 W. Mehlhorn, B. Brenckmann, D. Hansamann, Physica Scripta 16, 177 (1977)

- MC68 S. T. Manson, J.W. Cooper, Phys. Rev. 165, 126 (1968)
- MD79 J.-M. Mariot, G. Dufour, Chem. Phys. Lett. 50, 218 (1977)
- MDPS80 K.A. Mills, D. Denley, P. Perfetti, D.A. Shirley wird veröffentlicht
- Me74 H. Meier, Organic Semiconductors, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- MLS77 A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan, Röntgenspektren und chemische Bindung, Akad. Verlagsges. Leipzig 1977
- Mo58 C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", U.S. National Bureau of Standards, Circular No. 467 (U.S. GPO, Washington, D.C. 1958) Vol. 3
- MS71 S.C. Mathur, J. Singh, phys. stat. sol. 48, 843 (1971)
- MS76 R.L. Martin, D.A. Shirley, Phys.Rev. A13, 1475 (1976)
- Na76 H.D. Nagel, Diplomarbeit Univ. Hamburg 1976 und Interner Bericht DESY F41 - 77/01
- Ni78 P. Nielsen, Sol. State Comm. 26, 835 (1978)
- NP79 T. Novakow, R. Prins, preprint 1979
- NSET73 V.I. Nefedov, N.P. Sergushin, I.M. Band, M.B. Trzhaskovskaya, J. of Electr. Spect. and Rel. Phen. 2, 383 (1973)
- OW79 M. Ohno and G. Wendin, J.Phys. B12, 1305 (1979)
- P79 D. R. Penn, Phys. Rev. Lett. 42, 921 (1979)
- Pa74 P.W. Palmberg, J. Electr. Spectr. 5, 691 (1974)
- RPV77 J. Riga, J.J. Pireaux, J.J. Verbist, Mol.Phys. 34, 131 (1977)
- RWJ75 E.D. Robert, P. Weightman and C.E. Johnson J. Phys. C8, L301 (1975)
- RWTS79 R.A. Rosenberg, M.G. White, G. Thornton, D.A. Shirley Phys. Rev. Lett. 43, 1384 (1979)
- SA70 W.L. Schaick, N.W. Ashcroft, Sol. State Comm. 8, 1959 (1970)
- SA71 W.L. Schaick, N.W. Ashcroft, Phys.Rev. B3, 2452 (1971)
- Sa77 G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39, 504 (1977)
- Sa80 G.A. Sawatzky, private Mitteilung
- SBS75 S. Süzer, M.S. Banna, D.A. Shirley, J.Chem.Phys. 63, 3473 (1975)
- SG67 H.L. Schläfer and G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsges. Frankfurt Main 1967
- Sh72 D.A. Shirley, Chem. Phys. Lett. 16, 220 (1972)
- SH80 N.V. Smith, F.J. Himpsel wird veröffentlicht
- SHK69 B. Sonntag, R. Haensel and C. Kunz, Solid State Comm. 7, 597 (1969)
- Si70 E.N. Sicasus, Surf. Sci. 19, 181 (1970)
- SKB77 F.C. Schouten, E.W. Kaleveld, G.A. Bootsma Surf. Sci. 63, 460 (1970)
- SKJ80 N. Schwentner, E. E. Koch, J. Jortner, wird veröffentlicht

- SKSM77 N. Sandner, S. Krummacher, V. Schmidt, W. Mehlhorn,
F. Wuilleumier, M.Y. Adam
5th Int. Conf. on VUV Radiation Physics, ext. abstracts,
eds. M.C. Castex, M. Pouey, Montpellier 1977, p. I-105
- SKU77 H. Saijo, T. Kobayashi, N. Uyeda
J. of Crystal Growth 40, 118 (1977)
- Sl60 J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (McGraw-Hill,
New York, 1960), Vol. 2
- SMKM77 D.A. Shirley, R.L. Martin, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley
Phys. Rev. B15, 544 (1977)
- Sp58 W.E. Spicer, Phys. Rev. 112, 114 (1958)
- SS67 M. Skibowski, W. Steinmann, J. Opt. Soc. Am. 57, 112 (1967)
- SSLL71 R.M. Stevens, E. Switkes, E.A. Laws, W.N. Lipscomb,
J. Am. Chem. Society 93, 2603 (1971)
- St61 A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists
J. Wiley & Sons, New York 1961
- Ta66 R. Taube, Z. Chem. 6, 8 (1966)
- Te78 E. Tegeler, Dissertation Univ. München 1978 und Interner
Bericht DESY F41 - 78/06
- TE78 G. G. Tibbetts and W.F. Egelhoff, Phys. Rev. Lett. 41, 188 (1978)
- To80 B.P. Tonner, Nucl. Instr. Methods im Druck
- Uk76 K. Ukei, J. Phys. Soc. Jap. 40, 140 (1976)
- UTK73 K. Ukei, K. Takamoto, E. Kanda, Phys. Lett. A45, 345 (1973)
- WC77 C.S. Wang, J. Callaway, Phys. Rev. B15, 298 (1977)
- WD60 G.W. Watt, J.W. Dawes, J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 32 (1960)
- We75 G.K. Wertheim, J. Electr. Spectr. 6, 239 (1975)
- We79 G. Wendin, private Mitteilung
- Wo79 H.W. Wolff, wird veröffentlicht
- Wo79a H.W. Wolff, Thesis 1979, Universität Hamburg
- WEW79 G. Wendin, D.E. Eastman, A.R. Williams, wird veröffentlicht
- WL78 A.R. Williams, N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. 40, 954 (1978)
- YMS75 K.Y. Yu, J.C. McMenamin, W.E. Spicer, Surf. Sci. 50, 149 (1975)
- YTA77 L.I. Yin, T. Tsang and I. Adler, Phys. Rev. B15, 2974 (1977)

Danksagung

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Privatdozent Dr. E.E. Koch (DESY). Für seine intensive Betreuung, seinen persönlichen Einsatz und viele Diskussionen in freundschaftlicher Atmosphäre bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Vielen Mitgliedern des II. Instituts für Experimentalphysik bin ich für Diskussionen und experimentelle Hilfe dankbar. Insbesondere möchte ich Prof. C. Kunz für die Experimentiermöglichkeit am Flipper danken sowie den Herren J. Barth, W. Eberhardt und G. Kalkoffen für ihre Unterstützung bei diesen Experimenten. Herrn H.W. Wolff bin ich für kritische Fragen in Diskussionen dankbar.

Herrn D.E. Eastman (IBM, Yorktown Heights) danke ich für die freundschaftliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bei meinem dreimonatigen Aufenthalt am Synchrotron Radiation Center in Stoughton. Ihm sowie F.J. Himpsel und T.C. Chiang danke ich für Hilfe beim Experiment und für wertvolle Diskussionen.

Weiterer Dank gilt insbesondere Frau Lehmann, Frau Steusloff, Herrn Zeiger, Herrn J. Schmidt und Mitarbeitern und Herrn Knaut und Mitarbeitern für die Hilfe beim Anfertigen des Manuskripts, der Herstellung von Proben und Fotografien.

Herrn Dr. E. Tegeler danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme der Röntgenfluoreszenz-Spektren.

