

Interner Bericht

DESY F41

HASYLAB 82-05

JULI 1982

Photoemissionsspektroskopie der Rumpfniveaus von
Natrium, Magnesium, Aluminium und Lithium:
Verschiebung der Bindungsenergie an der Oberfläche

Eigentum der Property of	DESY	Bibliothek library
Zugang: Accession:	20. SEP. 1982	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

von

Reinhard Kammerer

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 filing application for or grant of patents.

**“Die Verantwortung für den Inhalt dieses
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“**

Photoemission Spectroscopy of Core Levels of
Na, Mg, Al and Li:
Surface Shifts of the Binding Energy

Photoemissionsspektroskopie der Rumpfniveaus von
Natrium, Magnesium, Aluminium und Lithium:
Verschiebung der Bindungsenergie an der Oberfläche

Abstract

A thorough investigation of core level spectra from the four simple metals is reported. The improved FLIPPER station at the HASYLAB - Laboratory allowed to obtain results of much higher quality than previously possible. A careful analysis, especially of the 2p levels of Na, Mg and Al based on the Doniach Sunjic line shape equation allowed to extract accurate values for the surface shifts of the binding energy. For Na and Mg this phenomenon is reported for the first time. The values are correlated with the surface energies of these metals. The good agreement demonstrates the validity of the Johansson-Martensson theory also for simple metals.

Experimentelle physikalische Diplom-Arbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Reinhard Kammerer

Hamburg 1982

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>		<u>Seite</u>
Einleitung	1	5.	Diskussion 86
1. Theorie	3	5.1	Vergleich der Meßergebnisse mit dem Johansson-Mårtensson - - Modell 86
1.1 Die elektronische Struktur eines einfachen Metalls	3	5.2	Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen 91
1.2 Die Viel-Elektronenreaktion auf das plötzlich erzeugte Rumpfloch	8	5.3	Die Temperaturabhängigkeit der Resultate 93
1.3 Die Theorie der Bindungsenergieverschiebungen	12	6.	Die Auswertprogramme DONFIT und SURFIT 98
2. Die Oberflächenenergie	16	7.	Konzeption und Bau einer mikroprozessorgestützten Experimentsteuerung 102
2.1 Die technologische Bedeutung der Oberflächenenergie	16	7.1	Tastatur- und Anzeigeneinheit 103
2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie	18	7.2	Interface zur Einstellung der kinetischen Energie und Vielkanalanalysatorsteuerung 107
2.3 Theoretische Berechnung der Oberflächenenergie	20	Zusammenfassung	109
3. Experimente	25	Anhang A: Zur Erklärung der oberflächenempfindlichen Verbreiterung der Al (100) - 2p - Spektren	111
3.1 Natrium	26	Anhang B: Thermodynamische Erklärung der Natriumanreicherung an der Lithiumoberfläche	113
3.1.1 Energieverteilungskurven	26	Literaturverzeichnis	115
3.1.1.1 Hochauflösende Messungen	29		
3.1.1.2 Valenzband, Augerlinie und Plasmonen	36		
3.1.2 Constant-Final-State Spektren	42		
3.1.3 Prüfung der Probenqualität	46		
3.2 Magnesium	55		
3.3 Aluminium	60		
3.3.1 Energieverteilungskurven	62		
3.3.1.1 Al (100) - Einkristall	62		
3.3.1.2 Al (111) - Einkristall	68		
3.3.2 Constant-Final-State Spektren	70		
4. Messungen am Lithium	74		
4.1 Anreicherung von Natrium an der Oberfläche	74		
4.2 Energieverteilungskurven und Constant-Final-State Spektren	81		

Einleitung

Für die Wechselwirkung eines Materials mit seiner Umgebung spielen die physikalischen und chemischen Eigenschaften seiner Oberfläche eine entscheidende Rolle. Die Erforschung der Oberfläche nimmt daher in der Festkörperphysik eine bedeutende Stellung ein. Insbesondere hat sich die Photoelektronenspektroskopie mit einer kinetischen Energie der Photoelektronen um 50 eV in den letzten Jahren zu einem sehr wirkungsvollen Werkzeug der Oberflächenphysik entwickelt. Mit der Synchrotronstrahlung und geeigneten Monochromatoren steht eine leistungsfähige, durchstimmbare Lichtquelle zur Anregung der Photoelektronen zur Verfügung. Für diese Arbeit wurde Synchrotronstrahlung aus dem Speicherring DORIS, die mit dem Grazing-Incidence-Monochromator FLIPPER monochromatisiert wurde, verwendet.

In zahlreichen Untersuchungen (CWB 76, DGLLJV 79, BSJR 80, KBGFJ 82) an Übergangsmetallen, Seltenen Erden und Edelmetallen wurde eine Verschiebung der Bindungsenergie von Rumpfniveaus der Oberflächenatome gegenüber jenen des Volumens gefunden. Johansson und Mårtensson (JM 80) haben ein Modell entwickelt, das die Bindungsenergieverschiebungen mit der Oberflächenenergie der Metalle korreliert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Rumpfniveaus der wichtigsten einfachen Metalle Na, Mg und Al daraufhin, ob Bindungsenergieverschiebungen auftreten und ob sie ggf. ebenfalls im Rahmen des Johansson/Mårtensson-Modells erklärt werden können. Dieses Modell wird neben den allgemeinen Grundlagen der Theorie der einfachen Metalle im Kapitel 1 vorgestellt. Johansson und Mårtensson verknüpfen die Bindungsenergieverschiebungen an der Oberfläche mit der Oberflächenenergie. Auf die Bedeutung dieser auch technologisch wichtigen Größe wird im Kapitel 2 eingegangen.

Im Kapitel 3 werden die Messungen am Natrium, dem Schwerpunkt dieser Arbeit, sowie am Magnesium und Aluminium vorgestellt. Wegen der Sonderstellung des Lithiums in der Reihe der untersuchten einfachen Metalle werden die Meßergebnisse an diesem Metall getrennt von jenen der übrigen Materialien im Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Es zeigt sich, daß sich Erkenntnisse über das Verhalten von Natrium-Verunreinigungen im Lithium gewinnen lassen, die im Anhang B mit einer einfachen thermodynamischen Rechnung erklärt werden. Zur Auswertung und Diskussion im Kapitel 5 werden vornehmlich Energieverteilungskurven (EDC), also Spektren der Energieverteilung mit monochromatischer Strahlung angeregter Photoelektronen herangezogen. Die Auswertung der Energieverteilungskurven erforderte die Erstellung eines Rechnerprogramms, dessen Arbeitsweise im Kapitel 6 erklärt wird.

Aus verschiedenen, auch prinzipiellen Gründen eignen sich Constant-Final-State (CFS) - Spektren, bei denen mit unterschiedlicher Photonenenergie angeregt wird während Elektronen konstanter kinetischer Energie spektroskopiert werden, mindestens ebenso gut zur Auswertung von Bindungsenergieverschiebungen wie Energieverteilungskurven. Am FLIPPER - Meßplatz war es bislang nicht möglich, derartige Spektren mittels Vielkanalanalysator zu registrieren, was aber für eine zuverlässige Auswertung der mit höchster Auflösung aufgenommenen Daten erforderlich ist. Deshalb wurden zu dem bereits am Experiment arbeitenden Mikroprozessor zwei neue Interface-Einheiten entwickelt und gebaut, die in Zukunft u.a. die Datennahme auch von CFS-Spektren mit dem Vielkanalanalysator erlauben. Dieses Konzept wird im Kapitel 7 beschrieben.

1. Theorie

Die Grundlagen der Photoemission (Drei- und Vierstufenbild) und die allgemeine Theorie der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie sind in zahlreichen Diplom- und Doktorarbeiten der Hamburger Synchrotronstrahlungsgruppe beschrieben worden (e.g. Pet 76, E 78, B 79, G 79, B 82). Hier sollen die theoretischen Modelle zum Verständnis der Erscheinungen vorgestellt werden, die bei der plötzlichen Entfernung eines Elektrons aus dem Rumpfniveau eines Metalls auftreten. Diese Grundlagen sind

- die Mahan - Nozières - deDominicis - Theorie (MND) des metallischen Vielelektronensystems,
- die darauf aufbauende Arbeit von Doniach und Sunjić zur Erläuterung der beobachteten Linienform und
- die Theorie der Oberflächenbindungsenergieverschiebungen.

1.1 Die elektronische Struktur eines einfachen Metalls

Zu den "einfachen Metallen" zählen u.a. Alkali- und Erdalkalimetalle, Aluminium, Zink und Blei. Der englische Begriff des "free-electron-metal" gibt das Kriterium, das ein Metall zum "einfachen Metall" werden läßt: Die Wechselwirkung des Elektronengases im Valenzband^{+) mit den Ionenrümpfen darf nur so gering sind, daß die Wellenfunktionen der Elektronen in guter Näherung durch die Wellenfunktionen freier Elektronen dargestellt werden}

+) Die Bezeichnung hängt vom Standpunkt des Betrachters ab. Das oberste besetzte Band im Metall ist nur teilweise gefüllt. Diese Elektronen (strenggenommen nur ein Bruchteil unmittelbar an der Fermikante) bewirken die elektrische Leitung. Dies würde die Bezeichnung "Leitungsband rechtfertigen. Andererseits wird das oberste Band aus den äußeren "Valenz"-elektronen der beteiligten Atome aufgebaut. Daher die Bezeichnung "Valenzband", die im Folgenden verwandt werden soll.

können. Der damit zu erwartende parabolische Verlauf von $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ ist z.B. beim Natrium gut erfüllt. (Abb. 1.1) Außerdem liegt die Fermi-Kugel vollständig innerhalb der 1. Brillouin-Zone, so daß die Wirkung der Bandlücke auf die besetzten Zustände sehr gering ist.

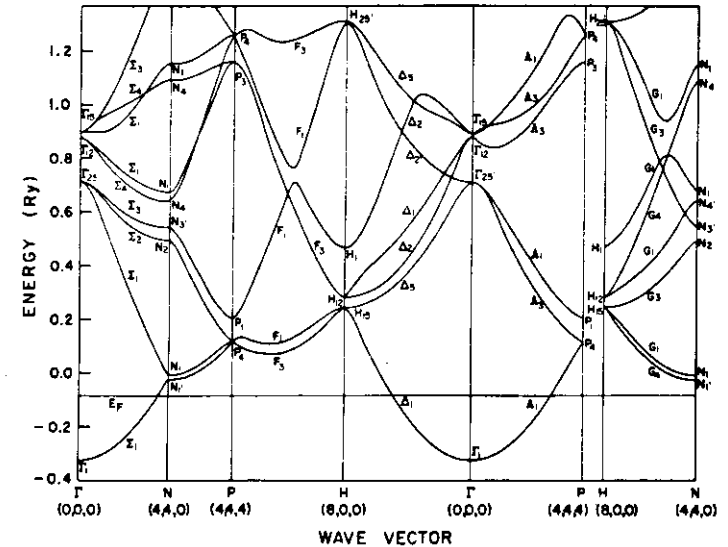


Abb. 1.1: Errechnete Bandstruktur von Natrium (aus CC 75). Der parabolische Verlauf von $E(k)$ zwischen Valenzbandboden und Fermikante ist deutlich zu erkennen.

Eine andere Situation ist beim Aluminium gegeben. Die 1. Brillouin-Zone ist ein Oktaeder mit abgeschnittenen Spitzen und einem Abstand von $1,34 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ vom Mittelpunkt zur nächstgelegenen Zonengrenze. Aus der hohen Elektronendichte (drei Elektronen pro Atom im Valenzband) ergibt sich jedoch ein Radius der Fermikugel von $1,75 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Ein Schnitt durch

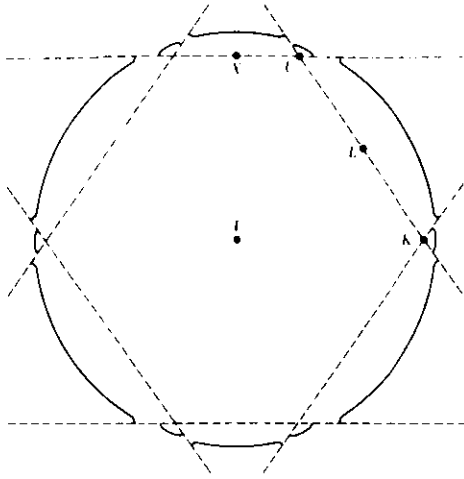


Abb. 1.2: Schnitt durch die Fermikugel des Aluminiums in (110)-Richtung (aus H 70, fig. 2.30). Die Störungen durch die Brillouin-Zonengrenzen sind nur gering.

die (110)-Ebene zeigt deutlicher als eine räumliche Darstellung, daß die Brillouin-Zonen bis hin zur 4. Zone zumindest teilweise besetzt sind. (Abb. 1.2) Daß das Aluminium dennoch durch das Modell des freien Elektronengases beschrieben werden kann liegt daran, daß die Störungen durch das Gitter an der Grenze der Brillouin-Zonen nur klein sind.

Wird durch Photoemission ein Rumpfloch erzeugt, so werden die Elektronen im Leitungsband eine Abschirmung bewirken. Der Vorteil einer Beschreibung durch freie Elektronen kommt nun zum Tragen: Das Problem der Abschirmung des Rumpfloches kann analog der Streuung freier Elektronen an einer positiven Ladung behandelt werden. Die dabei verwandte Streuphasenmethode ist in vielen Lehrbüchern (z.B. M 76, H 70, F 76) ausführlich beschrieben. Sie soll hier nur kurz skizziert werden:

Seien E die Energie, $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ der Impuls des gestreuten Teilchens. Gesucht wird die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$(1) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

deren Verhalten für $r \rightarrow \infty$ von der Form

$$(2) \quad e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

ist. Die Richtung des Wellenvektors \vec{k} ist dabei Symmetrieachse des Problems und wird als z-Achse gewählt. Die allgemeine Lösung von (1) lautet nach Legendre-Polynomen entwickelt

$$(3) \quad \psi = \sum_l (2l+1) i^l \frac{\chi_l(r)}{kr} P_l(\cos \theta),$$

da keine Abhängigkeit von φ vorliegt. Die Radialfunktion $\chi_l(r)$ genügt der Differentialgleichung

$$(4) \quad \frac{d^2}{dr^2} \chi_l + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \chi_l = 0$$

und verhält sich asymptotisch wie

$$(5) \quad \chi_l \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \alpha_l \right).$$

Zur Erfüllung von (2) entwickelt man auch die ebene Welle nach Kugelfunktionen und verwendet die asymptotische Form der Besselfunktion $J_{l+1/2}(kr)$:

$$(6) \quad e^{ikz} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_l (2l+1) i^l \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) P_l(\cos \theta).$$

Die auslaufende Streuwelle wird dann

$$(7) \quad f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = t - e^{ikz}$$

Die linke Seite von (7) stellt eine auslaufende Kugelwelle dar. Die bisher freien Faktoren a_l in Ψ müssen daher so bestimmt werden, daß auch die rechte Seite von (7) nur eine auslaufende Welle ist. Daraus folgt

$$(8) \quad a_l = e^{i\delta_l}.$$

Damit wird die asymptotische Form des Entwicklungskoeffizienten zu festem l der Reihe (3) zu

$$(9) \quad \frac{(2l+1)}{2ikr} \{(-1)^{l+1} e^{-ikr} + e^{ikr} e^{2i\delta_l}\}.$$

während der gleiche Koeffizient der Entwicklung der ungestörten Welle

$$(10) \quad \frac{(2l+1)}{2ikr} \{(-1)^{l+1} e^{-ikr} + e^{ikr}\}$$

lautet. Der bei beiden Koeffizienten gleiche, erste Summand stellt offenbar die einlaufende Welle dar. Die auslaufende Welle unterscheidet sich durch den Phasenfaktor $e^{2i\delta_l}$, die Wirkung des Streupotentials besteht in einer Phasenverschiebung jeder auslaufenden Partialwelle.

Im vorliegenden Fall der Abschirmung eines Rumpfloches durch Leitungselektronen sind die δ_l jedoch nicht unabhängig voneinander. Anschaulich kann man sich die Abschirmung so vorstellen, daß alle Elektronen durch die Streuwechselwirkung mit einem Bruchteil ihrer Ladung daran teilnehmen. Dieser Bruchteil δ_n kann aus der asymptotischen Form der Lösung von (1) errechnet werden (H 70, p. 183ff):

$$(11) \quad \delta_n = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kL - l\pi + \delta_l) \right)$$

mit L als Radius des betrachteten Systems, der groß genug sein muß, um die asymptotische Form (5) zu rechtfertigen. Um die abschirmende Gesamtladung

zu erhalten, muß über alle besetzten Zustände summiert werden: Jedes l ist $(2l+1)$ -fach entartet, $\frac{L}{\pi} dk$ Werte für k im Intervall dk von $k=0$ bis k_F und dies für beide Spin-Zustände. Daraus folgt:

$$(12) \quad \Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^{k_F} dk \left(\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kL - l\pi + \delta_l) \right)$$

Vernachlässigt man den oszillatorischen Term in (12), so ist die abschirmende Gesamtladung

$$(13) \quad \Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l.$$

Da bei einem Rumpfloch immer eine Elementarladung abzuschirmen ist, folgt mit $\Delta N = 1$ die Friedel'sche Summenregel:

$$(14) \quad 1 = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l.$$

1.2 Die Viel-Elektronenreaktion auf das plötzlich erzeugte Rumpfloch

In den späten sechziger Jahren wurde eine theoretische Verknüpfung zwischen dem Streuprozeß der Leitungselektronen und der experimentell meßbaren Linienform der Photoemission aus Rumpfniveaus hergestellt. Anderson zeigte, daß der Streuzustand der Abschirmelektronen orthogonal zum Grundzustand des ungestörten Metalls ist (A 67):

Sei ϕ_1 die radiale Wellenfunktion eines Leitungselektrons im ungestörten Metall und ϕ_2 die am Rumpfloch gestreute Welle. Wie oben gezeigt wurde, resultiert der Streuvorgang in einer Phasenverschiebung der gestreuten

Wellenfunktion. Damit wird der Überlapp von ϕ_1 mit ϕ_2 :

$$(15) \quad U_1 = \iiint \phi_1 \phi_2 d^3r < 1$$

Da die Gesamtwellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 Produkte der Eielektronenwellenfunktionen ϕ_1 und ϕ_2 von $\sim 10^{23}$ Elektronen sind, führt das zum Verschwinden des Überlapps der Gesamtwellenfunktionen

$$(16) \quad U_{ges} = \iiint \psi_1 \psi_2 d^3r \approx 0$$

und zur Orthogonalität der beteiligten Zustände.

Hopfield (H 69) hat gezeigt, daß die Anregungswahrscheinlichkeit der Elektronen an der Fermikante, die den Abschirmprozeß bewirkt, unendlich groß wird, wenn die Anregungsenergie infinitesimal ist. Daraus folgt der Verlauf $I(E) = E^{\alpha-1}$ für das beobachtete Spektrum, wenn die Lebendauerverbreiterung $\gamma = 0$ ist. α ist der Anderson'sche Singularitätsindex. Mahan (M 67), Nozières und de Dominicis (ND 69) ist es gelungen, den Zusammenhang zwischen den Streuphasen δ_1 und dem Singularitätsindex durch die Beziehung

$$(17) \quad \alpha = 2 \int_0^1 (2l+1) \left(\frac{\delta_1}{\pi} \right)^2$$

herzustellen. Da die Streuphasen der Friedel'schen Summenregel (14) unterliegen, ergibt sich für α die Beschränkung

$$(18) \quad 0 < \alpha \leq 0,5 .$$

$\alpha = 0,5$ wird erreicht, wenn ausschließlich s-Wellen-Streuung vorliegt, d.h. $\delta_1 = 0$ für alle $l > 0$ und damit $\delta_0 = \frac{\pi}{2}$ wird. Mit der Zulassung auch höherer Streuwellen nimmt der Asymmetrieindex in Abhängigkeit vom Anteil der verschiedenen Partialwellen ab; er ist $0,5 > \alpha \geq 0,125$ für

ausschließliche s- und p-Streuung und $\alpha \geq 0,055$ für s-, p- und d-Streuung.

Durch Einbeziehung der Lorentz-Verbreiterung haben Doniach und Sunjić (DS 70) einen Ausdruck für die tatsächlich vorliegende Linienform gefunden:

$$(19) \quad I(\epsilon) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\epsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left(\frac{\epsilon}{\gamma} \right) \right\}$$

mit

$\epsilon = E - E_0$ Energie relativ zum Maximum E_0 bei $\alpha = 0$,

Γ : Gamma-Funktion

γ : HWHM halbe Halbwertsbreite.

Die Form (19) ist allerdings an zwei Voraussetzungen gebunden:

- (1) Das Rumpfloch muß so weit unterhalb des Valenzbandbodens liegen, daß es als lokalisiert angesehen werden kann und
- (2) das Rumpfloch muß so rasch erzeugt werden, daß die Näherung des "plötzlichen Einschaltens der Störung" verwandt werden kann.

Während (1) bei den beobachteten Niveaus sicherlich erfüllt ist, bedarf (2) der näheren Prüfung. Gadzuk und Sunjić (GS 75) setzen für den zeitlichen Verlauf des Einschaltvorgangs des Rumpfloches die Form

$$(20) \quad V(\vec{r}, t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ V(\vec{r}) (1 - e^{-\eta t}) & t \geq 0 \end{cases}$$

an, wobei $t = 0$ der Anregungszeitpunkt durch das Photon ist. Die Linienform (19) ergibt sich als Grenzfall für $\eta \rightarrow \infty$, jedoch zeigt eine detaillierte Untersuchung in (GS 75), daß sich die Linienform zwischen $\frac{\hbar\eta}{E_F} \approx 2$ und $\frac{\hbar\eta}{E_F} \rightarrow \infty$ nur noch unwesentlich ändert (Abb. 1.3). Für die Einschaltzeit η kann in erster Näherung die Verweildauer des angeregten Elektrons innerhalb der Abschirmlänge des Lochpotentials (ca. 2 \AA) verwandt werden. Der

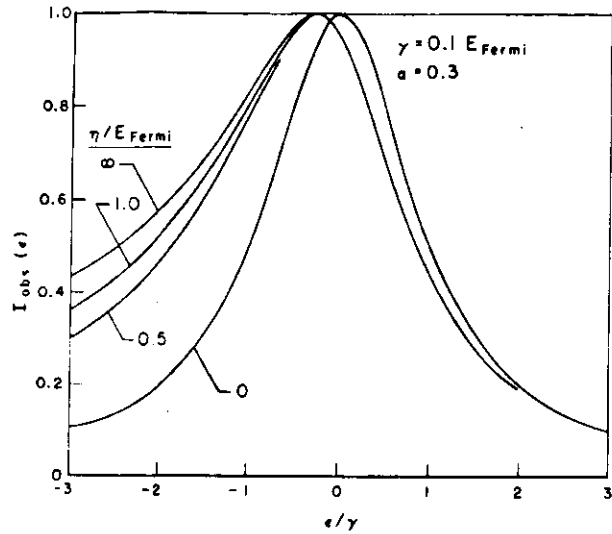


Abb. 1.3: Beispiel für die Abhängigkeit der Linienform von der Einschaltzeit η des Lochpotentials (aus GS 75). Im Grenzfall $\eta \rightarrow \infty$ wird die Doniach-Sunjić Linienform (19) anwendbar.

Nullpunkt der kinetischen Energie des Elektrons liegt hier am Boden des Valenzbandes. Es können erst Elektronen in Zustände oberhalb der Fermikante angeregt werden; der Beobachtung unterliegen sie erst bei einer Energie von $E_F + \phi$ (Austrittsarbeit) oberhalb der Unterkante des Valenzbandes. Das bedeutet eine Energie von mindestens 6 eV (beim Natrium) und damit $\frac{h\eta}{E_F} = 9,3$. Dieses Ergebnis rechtfertigt die Annahme des "plötzlichen Einschaltens" der Störung und die Verwendung der Doniach-Sunjić-Linienform (19).

1.3 Die Theorie der Bindungsenergieverschiebungen

Erst kürzlich wurde ein vergleichsweise einfaches Modell für die Erklärung von Oberflächen-Bindungsenergieverschiebungen entwickelt (JM 80, J 79, RJ 80), dessen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten an 5d-Übergangsmetallen (DGLLJV 79, vdVHE 80, ACG 80) und seltenen Erden (J 79, GBKFJ 82) stehen. Grundlage dieses Modells ist die Beschreibung der Emission aus einem Rumpfniveau durch einen thermodynamischen (Born-Haber-) Kreisprozeß. Dabei geht als entscheidende Voraussetzung ein, daß das Rumpfloch von den Valenzelektronen vollständig abgeschirmt wird. Als wesentliches Ergebnis gelangtes Johansson mit diesem Modell, einen Zusammenhang zwischen den elektronischen Bindungsenergien in Atom und Festkörper und den phänomenologisch zugänglichen Kohäsionsenergien herzustellen. Der von Johansson ausführlich dargelegte Gedankengang soll anhand Abb. 1.4 erläutert werden:

Die dabei verwendeten Begriffe sind folgendermaßen definiert:

E_{coh}^Z : Energie pro Atom, die durch Einführung eines Atoms aus dem Unendlichen in den Festkörper gewonnen wird. Um Verwechslungen mit der Bindungsenergie der Elektronen im Atom/Festkörper zu vermeiden, soll der Begriff "Kohäsionsenergie" verwendet werden.

E_C^A : Bindungsenergie eines Rumpfelektrons im Atom.

I^Z : "Ionisationsenergie", die gewonnen wird, wenn ein einfach geladenes Ion der Massenzahl Z durch Zufügen eines Elektrons in den untersten freien Valenzzustand neutralisiert wird.

$E_Z^{\text{imp}}(Z^*)$: Lösungswärme eines Z^* - Metalls in einem Z - Metall.

$E_{C \rightarrow f}^M$: Bindungsenergie eines Metallelektrons im Rumpfniveau bezüglich der Fermikante.

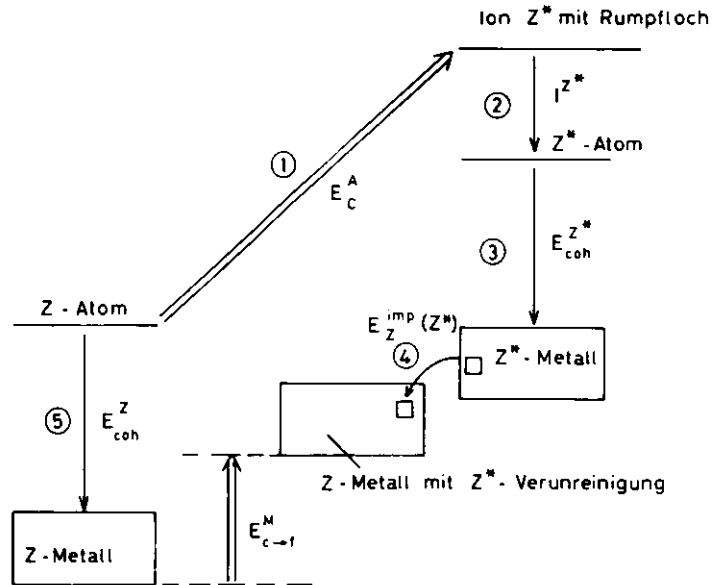


Abb. 1.4: Born-Haber-Kreisprozess zur Erklärung der Bindungsenergie E_{c-f}^M (aus JM 80)

Ausgehend von einem neutralen Atom Z regt man ein Elektron aus einem Rumpfniveau ins Vakuumniveau an (Schritt (1)). Dazu bringt man die Energie E_C^A auf und erhält ein Ion Z^* mit Rumpfloch. Um die elektrische Ladung auszugleichen, fügt man ein Elektron in den untersten Valenzzustand hinzu und gewinnt die Energie $I_Z^{Z^*}$ (Schritt (2)). Hat man dies genügend oft ausgeführt, so stehen ausreichend viele Z^* -Atome zur Verfügung, um ein (hypothetisches) Z^* -Metall zu bilden (Schritt (3)). Pro Atom gewinnt man $E_{coh}^{Z^*}$. Schließlich löst man dieses Z^* -Metall in einem Z -Metall (Schritt (4)) auf und wendet dabei die Lösungswärme $E_Z^{imp}(Z^*)$ auf. Der erreichte Endzustand ist ein Z -Metall mit einer Anzahl Rumpflöcher. Diese sind durch Valenzladungen abgeschirmt. Die zu den Rumpflöchern gehörigen Elektronen sind in freie

Zustände infinitesimal oberhalb des Fermi-niveaus angeregt. Die Energiebilanz Atom \rightarrow Endzustand ist $E_C^A - I_Z^{Z^*} - E_{coh}^{Z^*} + E_Z^{imp}(Z^*)$.

Andererseits kann man die Z -Atome unmittelbar zu einem Z -Metall im Grundzustand zusammenführen (Schritt (5)) und pro Atom E_{coh}^Z gewinnen. Die Energiedifferenz pro angeregtem Atom zwischen diesen beiden Zuständen ist die Bindungsenergie des Rumpfelektrons im Metall E_{c-f}^M :

$$(21) \quad E_{c-f}^M = E_C^A - I_Z^{Z^*} - E_{coh}^{Z^*} + E_Z^{imp}(Z^*) + E_{coh}^Z$$

Im Schritt (2) wurde die Abschirmung des Rumpfloches durch Valenzelektronen beschrieben. Diese Abschirmung eines Z -Kerns mit Rumpfloch ist aber äquivalent mit der Abschirmung eines $(Z+1)$ -Kerns. Deshalb werden in Johanssons Modell in den Schritten (2) bis (5) die Z^* - durch $(Z+1)$ -Ausdrücke ersetzt, wodurch wieder meßbare Größen in die Rechnung eingehen.

Die Bindungsenergie wird damit:

$$(22) \quad E_{c-f}^M = E_C^A - I^{Z+1} - E_{coh}^{Z+1} + E_Z^{imp}(Z+1) + E_{coh}^Z$$

Vollkommen analog kann die Bindungsenergie für Oberflächenatome bestimmt werden:

$$(23) \quad E_{c-f}^M(\text{Oberfl.}) = E_C^A - I^{Z+1} - E_{coh}^{Z+1}(\text{Oberfl.}) + E_Z^{imp}(Z+1)(\text{Oberfl.}) + E_{coh}^Z(Z+1)(\text{Oberfl.})$$

Die Bindungsenergieverschiebung ist

$$(24) \quad \Delta E_{c-f}^M = E_{c-f}^M(\text{Oberfl.}) - E_{c-f}^M(\text{Volumen}) \\ = E_{coh}^{Z+1}(\text{Vol.}) - E_{coh}^{Z+1}(\text{Oberfl.}) - (E_{coh}^Z(\text{Vol.}) - E_{coh}^Z(\text{Oberfl.})) \\ - (E_Z^{imp}(Z+1)(\text{Oberfl.}) - E_Z^{imp}(Z+1)(\text{Vol.}))$$

Bei Vernachlässigung der Differenz der Lösungswärmen folgt mit Einführung der Oberflächenenergie $\sigma := E_{\text{coh}}(\text{Vol.}) - E_{\text{coh}}(\text{Oberfl.})$

$$(25) \quad \Delta E_{c \rightarrow f}^M = \sigma(Z + 1) - \sigma(Z)$$

2. Die Oberflächenenergie

Durch die in Abschnitt 1.3 beschriebene Theorie ist es gelungen, die beobachteten Bindungsenergieverschiebungen mit der Oberflächenenergie zu verknüpfen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, durch Einsetzen theoretisch berechneter oder experimentell bestimmter Oberflächenenergien das Modell und die eigenen Messungen zu prüfen. Es wird sich jedoch als wichtiger Aspekt herausstellen, daß umgekehrt auf dem Umweg über die Bindungsenergieverschiebung die Oberflächenenergie im Festkörper bestimmt werden kann. Ehe ich die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie vorstelle, möchte ich daher auf die technologische Bedeutung dieser Größe eingehen.

2.1 Die technologische Bedeutung der Oberflächenenergie

Die Bedeutung der Begriffe "Oberflächenenergie" und "Oberflächenspannung" ist gleich, wobei ersterer mehr im Bereich der Theoretischen Physik mit der Bezeichnung σ üblich ist (LK 70). Das Wort "Oberflächenspannung" mit der Bezeichnung γ rührt von den üblichen Meßverfahren her und ist in der Technik gebräuchlich (z.B. EST 77). Ich werde im Folgenden die Bezeichnung σ verwenden. In jedem Fall handelt es sich um die Energie, die pro Flächeneinheit zur Schaffung einer Grenzfläche aufzuwenden ist. Die Angabe in Kraft/Länge ist dem äquivalent.

Zur Bestimmung des Verhaltens der Materie muß dieser Energieterm den maßgeblichen thermodynamischen Potentialen hinzugefügt werden. Die hier betrachteten Systeme befinden sich unter konstantem Druck und konstanter Temperatur in diffusivem Kontakt, so daß zur Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen das Gibbs'sche Potential G zu verwenden ist. Dessen Differential

ist unter Berücksichtigung des Oberflächenterms dA :

$$(26) \quad dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i + \sigma dA.$$

Beispiel: Für den Fall von Teilchen in der Phase α , die vollständig von Teilchen der Phase β eingeschlossen sind und Diffusion möglich ist, ist die allgemeine Bedingung für das Gleichgewicht nicht nur

$$(27) \quad \mu^\beta = \mu^\alpha \quad \text{sondern} \quad \mu^\beta = \mu^\alpha + \sigma \frac{dA}{dn}$$

da eine Vermehrung der Teilchen in der Phase α um dn eine Vergrößerung der Grenzfläche um dA zur Folge hat (S 70).

Das verschieden starke Bestreben der Materie, Grenzflächen zu verkleinern, ist in der Metallurgie ein wichtiger Parameter bei so unterschiedlichen Prozessen wie

- Kristallisationskeimbildung beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest (T 70).
- Kristallisationskeimbildung von Beimischungen an Korngrenzen im Festkörper (Ch 70).
- reversiblen Veränderungen der Kristallstruktur bei ausgedehntem Tempern unter kontrollierter Atmosphäre. Bereits 1963 (SR 63) wurde so eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der betrachteten Oberflächenorientierung (Differenzen zwischen 3 und 30%) festgestellt (Ca 70)
- der Vergrößerung von Rissen im Festkörper, die bei Belastung zum Bruch führen (B 70)
- beim Sintern. Hier sollen Poren des Materials durch Diffusion längs der Korngrenzen aus dem Festkörper entfernt werden. Die Größe der Kristallite, ihre Wachstumsrate und damit die Wirksamkeit des Sinterns werden wesentlich von der Oberflächenenergie bestimmt (Ca 70).

2.2 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie

Die älteste Methode zur Bestimmung der Oberflächenenergie ist das Tröpfchen-Volumen-Verfahren (Drop Volume Technique), das bereits 1868 von Quincke (Q 68) angewandt wurde. Hierbei wird das Volumen eines aus einer Kapillare austretenden Tröpfchens beim Abreißen gemessen und aus der Dichte des Materials und der Geometrie der Kapillare die Oberflächenenergie bestimmt (AAKL 55). Fast alle heute üblichen Meßmethoden benutzen dasselbe Prinzip: Unter Nutzung des Eigengewichts des Tropfens oder durch einstellbaren äußeren Druck wird ein Gleichgewicht zwischen dem Tropfen bei definierter Oberflächengestalt und einer Umgebung hergestellt. Aus den Gleichgewichtsbedingungen kann die Oberflächenenergie ermittelt werden. Heute üblich sind außer dem Volumenverfahren

- die Kapillarmethode, bei der der Anstieg bzw. Abfall einer benetzenden bzw. nichtbenetzenden Flüssigkeit zur Bestimmung der Oberflächenenergie verwendet werden (B 77, EST 77)
- die "sessile drop"- oder "zero-creep"-Methode. Ein Tropfen wird hierbei auf eine horizontale, polierte Unterlage gebracht. Durch sein Eigengewicht tritt eine Verformung ein, die zusammen mit dem Winkel zwischen Oberflächentangente und Unterlage die Bestimmung der Oberflächenenergie ermöglicht (OJ 63, EST 77). In ähnlicher Form wird das Verfahren von Jordan et al (JL 65) angewandt.
- die Gasblasendruckmethode (bubble pressure), bei der in einem heat-pipe-Ofen gasförmiges Probenmaterial erzeugt und durch eine Kapillare unter bestimmtem Druck in die Flüssigkeit eingeleitet wird (BS 67).

Damit sind jedoch die Ergebnisse auf die Oberflächenenergien flüssiger Materialien beschränkt. Viele technologisch wichtige Prozesse finden hingegen im Festkörper statt, so daß die experimentellen Ergebnisse hier nur eingeschränkten Wert besitzen. Tyson (TM 77) hat deshalb ein Modell vorgestellt, bei dem die Oberflächenenergie im Festkörper aus Daten in der flüssigen Phase errechnet wird. Unter Nutzung der thermodynamischen Relation $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -S$ (S ist die Entropie) wird die Oberflächenenergie bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes berechnet. Wesentliche Annahme ist dabei eine lineare Abhängigkeit der Entropie S(T) von der Temperatur, die nur teilweise begründet wird. Da es ein genaueres Modell jedoch noch nicht gibt, habe ich Tysons Korrektur an die experimentellen Ergebnisse aus Messungen an Flüssigkeiten angebracht und die Resultate in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Es gibt jedoch auch einige Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenenergie unmittelbar am Festkörper. Gilman (G 60) ermittelte die Oberflächenenergie aus der Energie, die zur Spaltung eines Kristalls aufzuwenden ist, allerdings nicht für die Metalle, die hier untersucht werden. Eine Zusammenfassung der bis dahin verwandten Methoden ist von Kusnetzov (K 57) veröffentlicht worden. Eine neuere Methode ist von Wawra (W 72, W 73) entwickelt worden, bei der ein Zusammenhang zwischen den elastischen Konstanten eines Kristalls und der Oberflächenenergie zur Messung mittels Ultraschalls ausgenutzt wird. Die so am Festkörper unmittelbar gemessenen Werte der Oberflächenenergien sind ebenfalls in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tab. 2.1: Theoretisch oder experimentell ermittelte (auf den Schmelzpunkt T_M bezogene) Oberflächenenergien σ (J/m²)

	$\sigma_{\text{exp}}(T_M)^1$	$\sigma_{\text{exp}}(100K)^2$	σ_{theor}^3	$\sigma_{\text{exp}}(100K)^4$
Li	0,397	0,442	0,467 ± 0,015	
Be	1,100	1,423		
Na	0,200 ± 0,007	0,222 ± 0,007	0,285 ± 0,010	0,261
Mg	0,544 ± 0,024	0,634	0,790 ± 0,065	
Al(100)	0,883 ± 0,034	0,997 ± 0,034	1,130 ± 0,010	1,159
Al(111)	0,883 ± 0,034	0,997 ± 0,034	1,430 ± 0,010	1,159
Si	0,747 ± 0,057	0,940		1,405

¹ Werte aus CRC 77

² Werte aus Spalte 1, korrigiert nach dem in TM 77 erklärten Verfahren

³ Werte aus LK 76 und RSGR 76

⁴ Werte aus W 75 I und W 75 II

2.3 Theoretische Berechnung der Oberflächenenergie

Eine richtungweisende Methode zur theoretischen Berechnung der Oberflächenenergie ist von Lang und Kohn (LK 70) veröffentlicht worden. Grundlage der Betrachtungen über die elektronische Struktur der Metalloberfläche ist hierbei das sog. "Uniform Positive Background"- oder "Jellium"-Modell. Da, wie in Abschnitt 1.1 bemerkt, die Wechselwirkung der Ionenrümpfe mit dem Elektronengas gering ist, stellt man sich die positive Ladung gleichmäßig über den "Hintergrund" verteilt vor, während die Elektronen das freie Elektronengas bilden.

Der physikalische Inhalt der von Lang und Kohn in selbstkonsistenten Berechnungen ermittelten Verhältnisse an der Oberfläche kann in einem eindimensionalen Bild anschaulich dargestellt werden: An der Oberfläche muß die Elektronendichte $\rho(x)$ von ihrem Wert im Innern des Festkörpers auf Null im Außenraum abfallen. Dabei gilt $\rho(x) = \langle \Psi(x) | \Psi(x) \rangle$, wenn $\Psi(x)$ die Wellenfunktionen der Elektronen im Ortsraum sind. Diese Stufenfunktion $\rho(x)$ muß durch Fourier-Synthese aus den durch ihre Wellenzahl k charakterisierten ebenen Wellen gewonnen werden. Das dazu auszuführende Fourierintegral

$$\Psi(x) = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \phi(k) dk$$

ergibt aber nur für $-k_F < k < k_F$ einen Beitrag, da außerhalb dieser Grenzen die Zustände unbesetzt sind, d.h. $\phi(k) = 0$ ist. Dadurch entstehen Schwankungen der Ladungsdichte an der Oberfläche, die sogenannten Friedel-Oszillationen. Es läßt sich sofort ableiten, daß ein früher Abbruch der Fourier-Synthese durch kleines k_F (Na: $k_F = 0,92 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$) ausgeprägtere Friedel-Oszillationen bewirkt als Synthese bis zu höheren k_F (Al: $k_F = 1,75 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Mit den Schwankungen der Ladungsdichte sind Schwankungen des elektrostatischen Potentials unmittelbar verknüpft, die zu einem $E_{\text{coh}}(\text{Vol}) - E_{\text{coh}}(\text{Oberfl}) := \sigma \neq 0$ führen (Abb. 2.1) (LK 70).

Es zeigt sich jedoch, daß das Uniform Positive Background Model nur für Metalle geringer Valenzelektronendichte (Tabelle 2.2) zu befriedigenden Ergebnisse führt während sich für hohe Elektronendichte nicht sinnvolle negative Oberflächenenergien ergeben (Abb. 2.2). Lang und Kohn haben deshalb eine Verfeinerung mit Hilfe des "Ion Lattice Model" vorgenommen, bei dem der Einfluß der Ionenrümpfe durch ein Pseudopotential beschrieben wird.

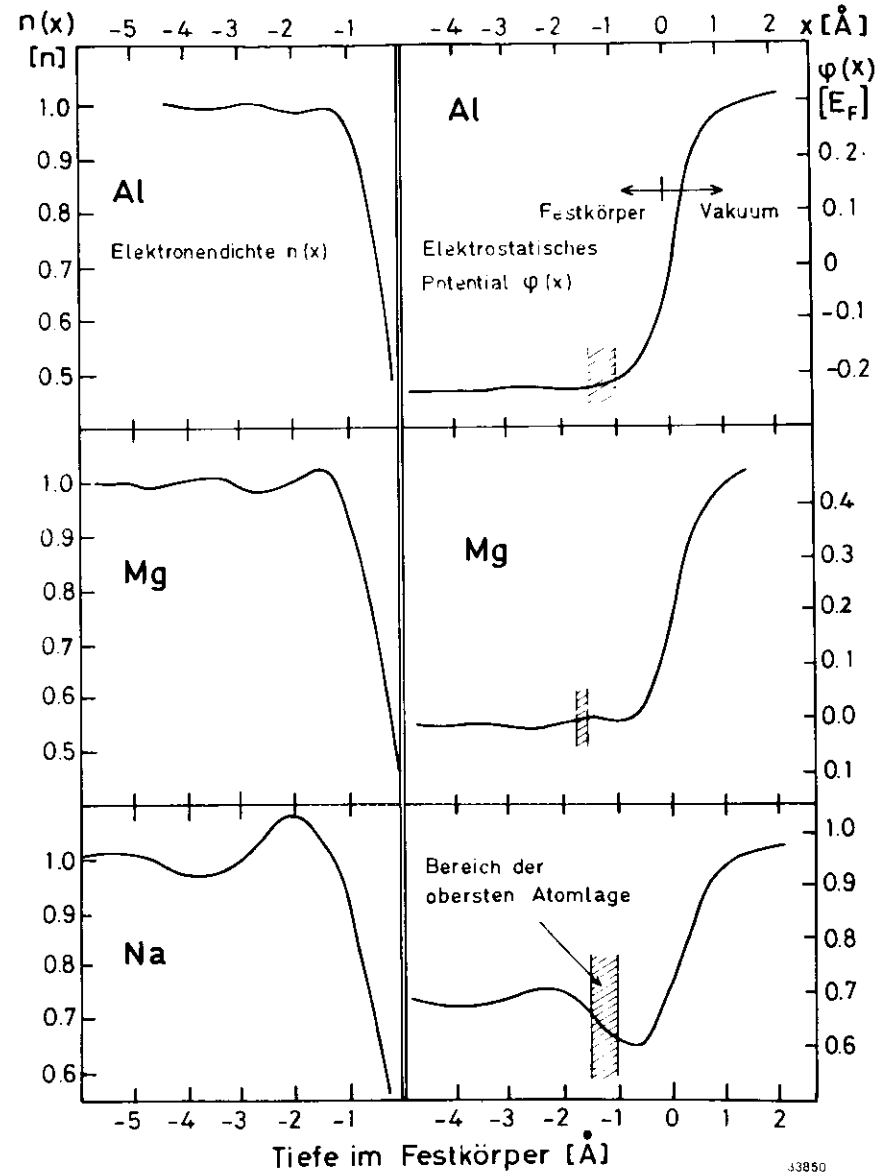
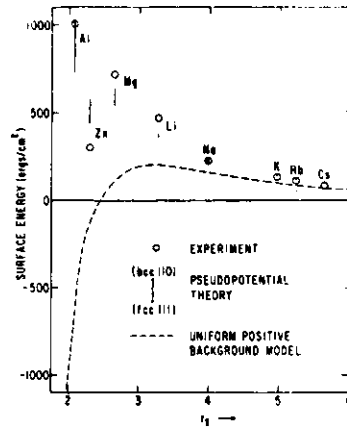


Abb. 2.1: Graphische Darstellung der Friedel-Oszillationen an der Oberfläche (Elektronendichte $n(x)$ in Einheiten von \bar{n} , dem Wert tief im Inneren des Festkörpers) und der daraus resultierenden Schwankungen des elektrostatischen Potentials $\phi(x)$ (in Einheiten der Fermienergie E_F). Graphik nach tabellierten Werten aus LK 70.

Abb. 2.2: Vergleich theoretisch errechneter Werte der Oberflächenenergie mit aus dem Experiment an flüssigen Metallen extrapolierten Daten. Die gestrichelte Kurve stellt die theoretischen Ergebnisse aus dem Uniform Positive Background Model dar, die senkrechten Balken die Resultate aus dem Ion Lattice Model (Aus LK 70).



Durch spätere Arbeiten sind die Ergebnisse durch Einführung nicht-lokaler Korrekturen (LK 76) und verbesserter numerischer Berechnungen der Austauschenergie (RSGR 76) verbessert worden. Die theoretischen Resultate sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Zur Oberflächenenergie aus dem Uniform Positive Background Model treten noch zwei Korrekturterme:

- Der erste Korrekturterm beinhaltet den Energiebetrag, der für die Spaltung aufgebracht wird, wenn man annimmt, daß die elektronische Struktur unverändert bleibt.
- Der zweite Korrekturterm repräsentiert die Energiebilanz der Einstellung der Elektronen auf die neugewonnene Oberfläche.

Tab. 2.2: Grundlegende Materialgrößen der betrachteten Metalle

	Kristallstruktur	Gitterkonstante (Å)	$k_F (10^8 \text{ cm}^{-1})$	$E_F (\text{eV})$	Radiusparameter r_s^*
Li	bcc	3,491	1,11	4,72	3,25
Na	bcc	4,225	0,92	3,23	3,93
Mg	hcp	3,21/5,21	1,37	7,13	2,65
Al	fcc	4,05	1,75	11,63	2,07

* Der Radiusparameter r_s ist ein Maß für die Elektronendichte des Materials. Er ist definiert als $r_s = r_0/a_0$ mit a_0 erster Bohr'scher Radius und r_0 Radius der Kugel, die ein Elektron enthält. (Alle Daten aus K 76)

3. Experimente

Die Experimente wurden am Photoemissionsmeßplatz FLIPPER im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (DESY F 41) durchgeführt. Der FLIPPER ist ein hochauflösender grazing-incidence Monochromator für den Photonenenergiebereich von 20 - 500 eV. Der FLIPPER-Maßplatz wurde von Eberhardt (E 76) und Kalkoffen (Ka 78, EKK 78) ausführlich beschrieben. Jedoch machte erst die nach dem Wiederaufbau im Jahre 1980 erfolgte Leistungssteigerung in der Intensität um etwa einen Faktor 100 (B 82) hochauflösende Messungen der vorliegenden Qualität möglich.

Die Mehrzahl der Messungen wurde zur Verringerung der Temperaturverbreiterung bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde flüssiger Stickstoff durch eine Kapillare gesaugt, die über eine Kupferflasche am Probenhalter befestigt war. Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Cu-Konstantan-Thermoelements gemessen.

Die durch s-polarisierte Synchrotronstrahlung angeregten Photoelektronen wurden mit einem kommerziellen Energieanalysator (Ka 78) (zweistufiger cylindrical mirror analyser) spektroskopiert. Das Signal wurde verstärkt und entweder über ein ratemeter (Hersteller ORTEC) auf einen XY-Schreiber oder unmittelbar auf den Vielkanalanalysator übertragen. Es konnten jedoch keine Constant Initial State (CIS-) oder Constant Final State (CFS-) Messungen mit dem Vielkanalanalysator aufgenommen werden, was die Auswertung der CFS-Spektren erschwerte. Der zweistufige Energieanalysator bietet eine Möglichkeit der Verbesserung der Auflösung, von der bei fast allen hochaufgelösten Spektren Gebrauch gemacht wurde: Durch Einschalten einer kleineren Blende zwischen den Stufen wird die Auflösung des Analysators von $\Delta E/E = 0.016$ auf $\Delta E/E = 0.006$ verbessert,

die Intensität sinkt jedoch auf etwa 1/10 des ursprünglichen Wertes ab (PEI 74). Die gesamte instrumentelle Auflösung (Monochromator und Analysator, aller hochaufgelösten Messungen ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

3.1 Natrium

Die Messungen am Natrium stellen den Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchung dar. Das zu 99,93% reine Natrium (Herst. Merck, angegebene Verunreinigungen: 0,05% Ca, 0,01% K) wurde in situ aus Schiffchen (0,1mm Ta) auf Unterlagen aus OFHC (oxygen free high conductivity) - Kupfer aufgedampft. Die Schichtdicke wurde mit einem geeichten Schwingquarz-Schichtdickenmesser gemessen und betrug zwischen 300 und 500 Å. Die saubersten Schichten wurden bei einer hohen Aufdampfrate von ca. 1000 Å/min und einem Druck von etwa 10^{-6} Torr in der Probenkammer während des Aufdampfvorgangs erreicht. Im Laufe von 1 min betrug der Druck wieder $5 \cdot 10^{-9}$ Torr und fiel dann zügig auf Werte zwischen $8 \cdot 10^{-11}$ und $2 \cdot 10^{-10}$ Torr ab, bei denen die hochauflösenden Messungen an den Rumpfniveaus durchgeführt wurden.

3.1.1 Energieverteilungskurven

Abbildung 3.1 zeigt ein Übersichtsspektrum von Natrium. Die hochauflösenden Messungen wurden an dem in diesem Maßstab überaus scharfen 2p-Niveau durchgeführt und durch Messungen an dem breiteren 2s-Niveau erweitert. Anhand der Übersichtsspektren können außerdem verschiedene andere Phänomene (s. Abschnitt 3.1.1.2) diskutiert werden.

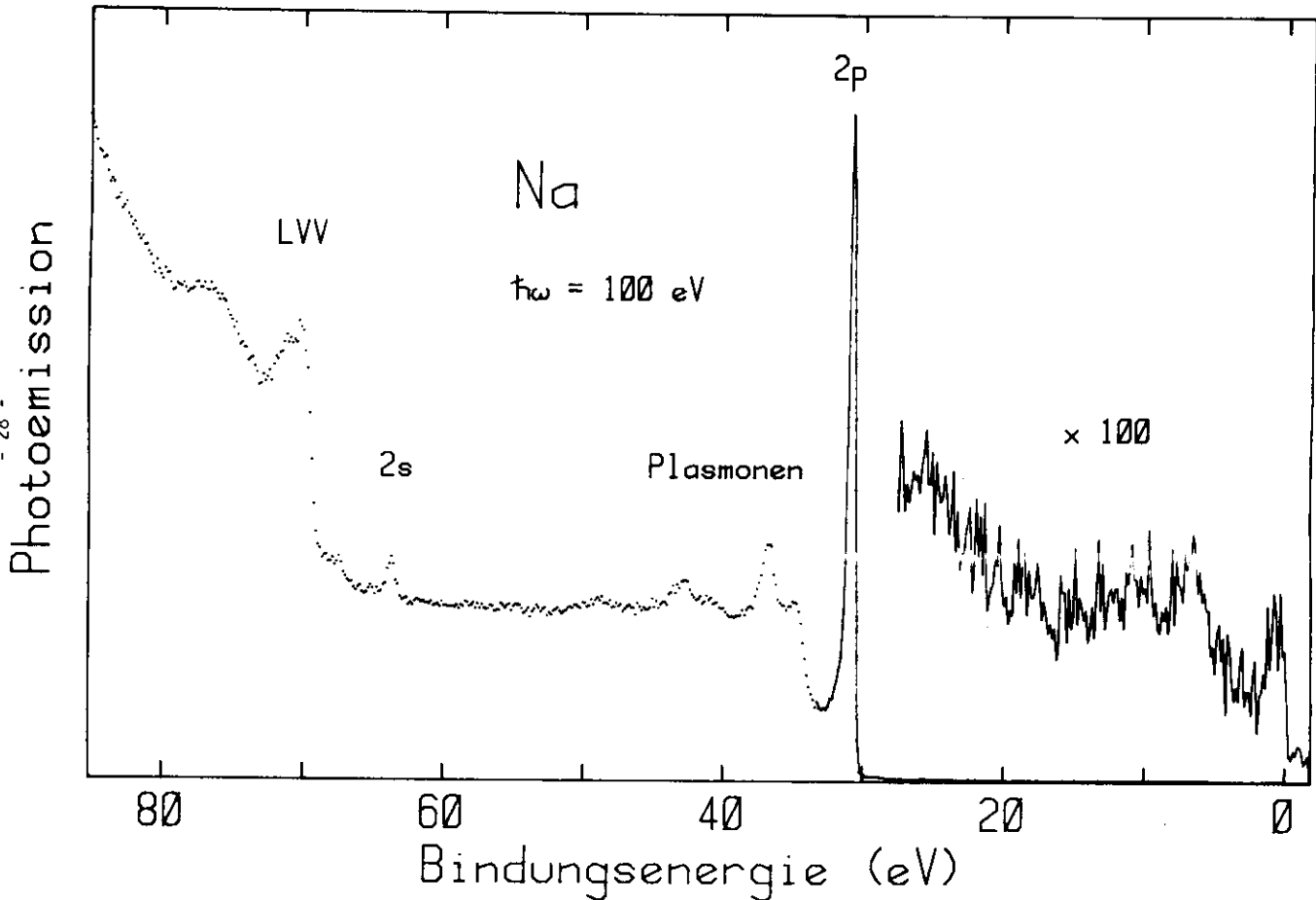


Abb. 3.1: Energieverteilungskurve von Natrium bei $\hbar\omega = 100$ eV

Tab. 3.1: Instrumentelle Auflösung aller hochauflösenden Messungen (in meV). Die angegebenen Werte für die EDC wurden durch die Auswertung der Daten ermittelt. Sie stimmen mit Ergebnissen überein, die nach der Gleichung $(\frac{\Delta E}{E})_{ges} = ((\frac{\Delta E}{E})_{Monochr.}^2 + (\frac{\Delta E}{E})_{Anal.}^2)^{1/2}$ gewonnen wurden. Die Werte für CFS-Spektren sind der Eichtafel des Monochromators entnommen.

		Energieverteilungskurven															
Anregungsenergie (eV)		36	42	46	55	57	66	70	75	82	85	100	105	120	140	200	240
Na	2p	100	88	93	137		125	140			145	150		190	210	450	600
Na	2s											190		230	250	470	
Mg	2p (300K)					110			170				170				
Mg	2p (100K)					100			150				180				
Al	2p (300K)									130		200		190			
Al	2p (100K)									130		200		180			
Al	(100)									160		170		190			
Al	(111)									130		190		190			
Li	1s											200					

Constant Final State - Spektren (nur Monochromatorauflösung)			
Na $L_{II/III}$	Mg $L_{II/III}$	Al $L_{II/III}$	Li K
30	28	30	110

3.1.1.1 Hochauflösende Messungen

In Abb. 3.2 sind die Energieverteilungskurven der 2p-Niveaus über den Photonenenergiebereich von 36 bis 240 eV dargestellt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung von 140 meV ist im 36-eV-Spektrum klar zu erkennen. Die Spektren, die mit einer Photonenenergie von 42 bis etwa 100 eV angeregt sind, zeigen einen Verlauf, der nicht durch ein einfaches Spin-Bahn-Dublett erklärbar ist. Bei diesen Spektren bewegen sich die Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 10 bis 70 eV durch den Festkörper. Aus anderen Untersuchungen ist bekannt (z.B. G 75), daß die freie Weglänge der Elektronen in diesem Bereich ein flaches Minimum durchläuft. Die Hypothese liegt nahe, die beobachtete Struktur der Energieverteilungskurven durch einen Effekt der Oberfläche zu erklären. Dazu habe ich die Meßkurven mit Hilfe des in Kapitel 6 näher erklärten Auswerteprogramms reproduziert, indem ich zu dem Volumen-Dublett ein energieverschobenes Oberflächen-Dublett addierte (Abb. 3.3). Die Parameter des Volumen-Anteils sind aus XPS-Messungen (CWB 77) bekannt. Als Fit-Parameter stehen damit

- die Bindungsenergieverschiebung
- Breite und Asymmetrie des Oberflächenanteils und
- das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächensignal zur Verfügung.

Durch die physikalische Problemstellung ist die Variation der Parameter jedoch stark eingeschränkt. Die Gesamtheit der Meßkurven von 36 - 240 eV soll nämlich mit

- fester, energieunabhängiger Bindungsenergieverschiebung,
- einer Breite und Asymmetrie, die sich nur geringfügig und erklärbar von den Parametern im Volumen unterscheidet und

- einem Anteil des Oberflächensignals am Gesamtergebnis, der durch die variierende mittlere Austrittstiefe bestimmt ist, reproduziert werden. Dies ist mit den in Tabelle 3.2 angegebenen Parametern gelungen. Die gute Übereinstimmung zwischen Meßkurve und Fit (Abb. 3.4) ist ein deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit der Interpretation durch ein energieverschobenes Oberflächendublett.

Abb. 3.5 zeigt das Verhältnis von Volumen- zu Oberflächensignal in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen im Festkörper. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Erwartung auf Grund der mittleren freien Weglänge entspricht, dieser Punkt wird jedoch im Abschnitt 5.2 noch ausführlicher diskutiert.

Tab. 3.2: Ergebnis der Auswertung der hochaufgelösten Natrium 2p- und 2s-Spektren und Vergleich mit anderen Messungen. Alle Energien in meV, Bindungsenergie in eV. Die XPS-Daten sind CWB 77 entnommen, die Absorptionsdaten HKSSK 69

	diese Arbeit		XPS		Absorp.
	2p	2s	2p	2s	
Bindungsenergie Vol. 3/2:	30,6±0,04	63,6±0,04	30,6±0,05	63,6±0,04	
Spin/Bahn-Aufspaltung :	140-22		nicht aufgelöst		140
Breite (FWHM) Vol. 3/2:	20- 2				
	1/2:	28- 6	240	20:20	280:30
	Oberfl. 3/2:	90: 8			
	1/2:	90: 7	240		
Asymmetrie Volumen :	0,188 ± 0,007	0,19	0,198±0,015		
	Oberfläche :	0,237 ± 0,024	0,23		
Bindungsenergieverschiebung :	217±23				

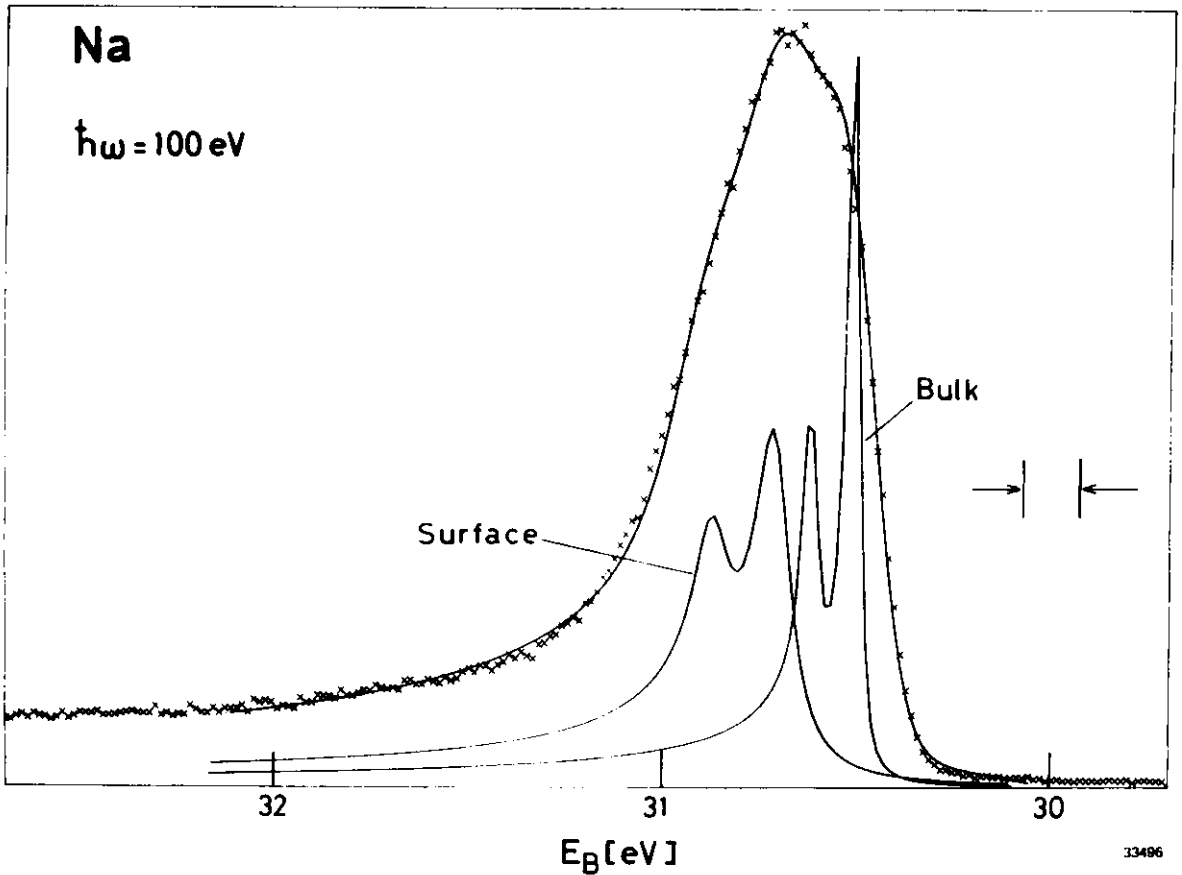


Abb. 3.3: Reproduktion der Meßkurve durch zwei energiewersobene Dubletts. Das Hinauswachsen des $2p_{3/2}$ -Volumen-Peaks über die Summenkurve liegt an der hier noch nicht durchgeführten Faltung und Normierung.

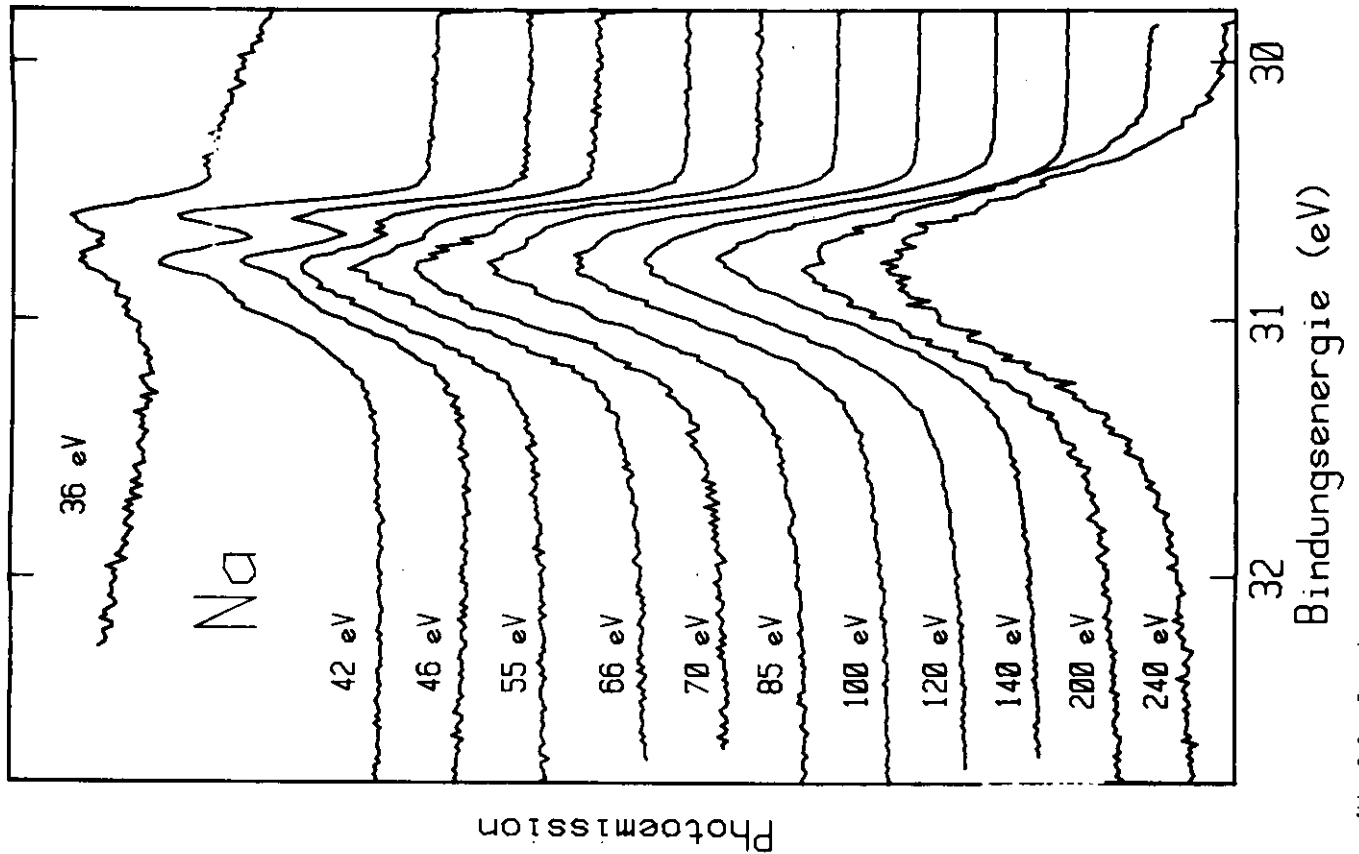


Abb. 3.2: Energieverteilungskurven von Na bei 100K von $\hbar\omega = 36$ bis 240 eV. Das Auftreten des Oberflächendubletts ist klar zu erkennen.

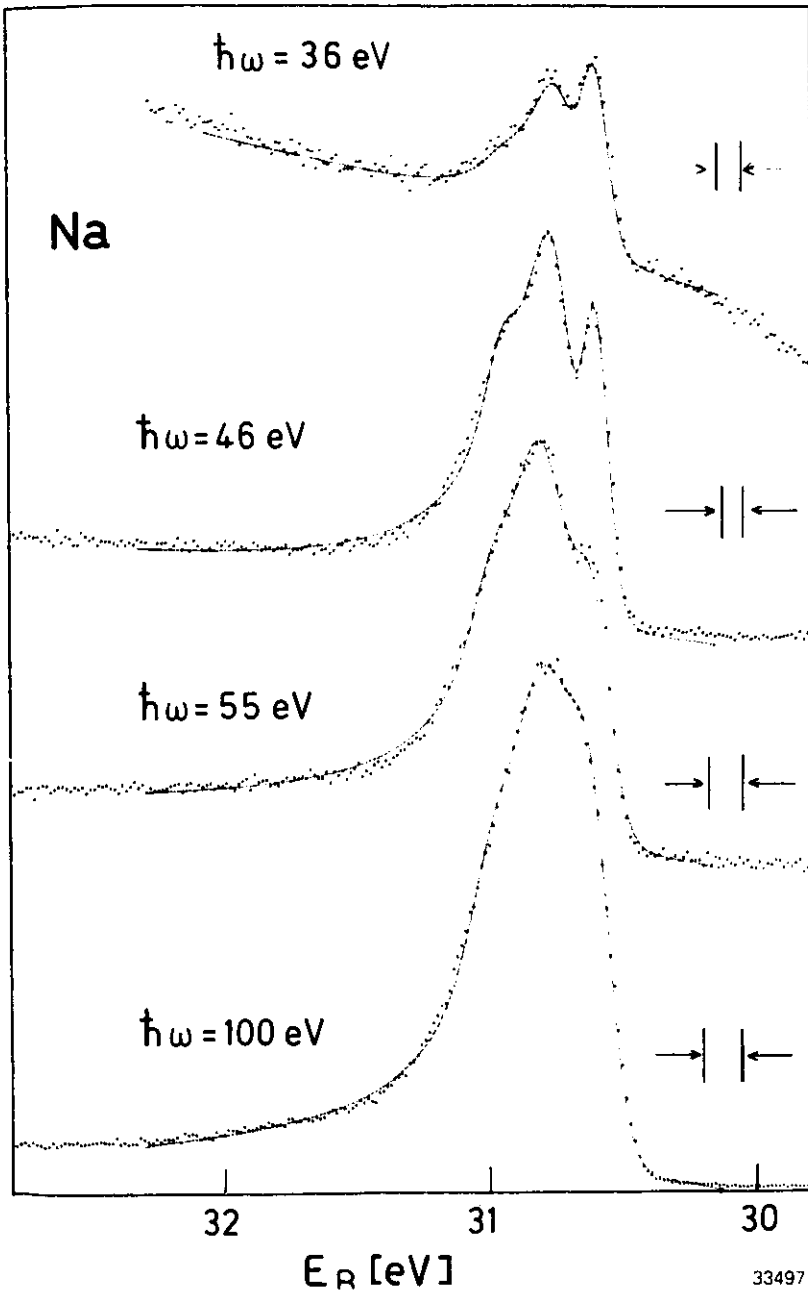


Abb. 3.4: Energieverteilungskurven von Na bei $T = 100\text{K}$ zur Demonstration der Qualität der Filtergebnisse.

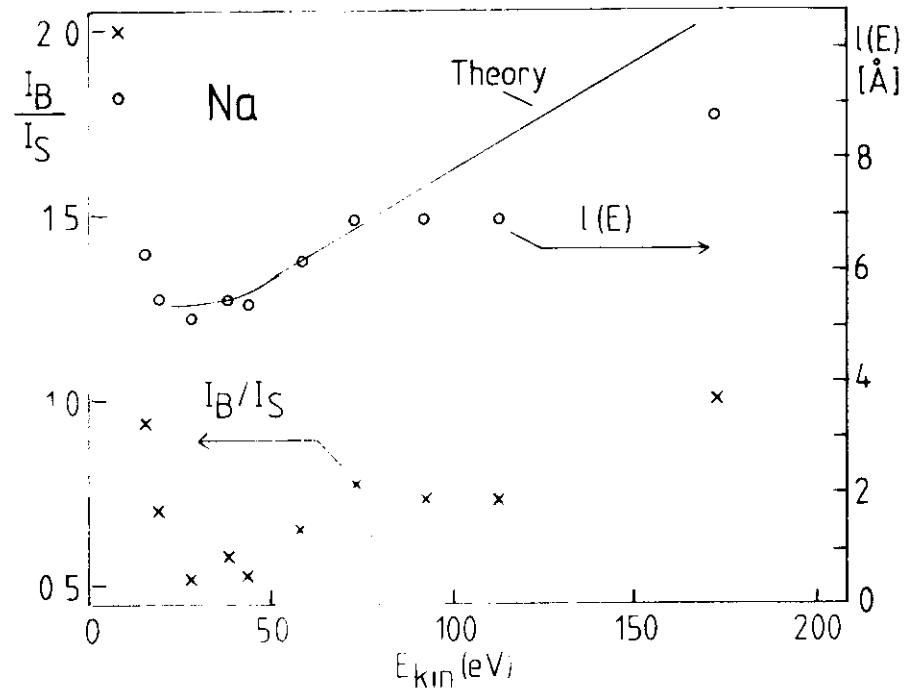


Abb. 3.5: Aus den Fits ermittelte Verhältnisse von Volumen- zu Oberflächen-signal (x), daraus errechnete (siehe Abschnitt 5.2) mittlere freie Weglänge (o) der Photoelektronen und Vergleich mit einer Theorie von Penn (Pen 76). Der Energienullpunkt ist der Boden des Valenzbandes, der Abstand a (Formel 28) beträgt 3 Å.

Die Messungen am 2s-Niveau des Natrium beinhalten keinen so klaren Hinweis auf einen Oberflächeneffekt wie die 2p-Spektren. Dies liegt an der um einen Faktor 4 höheren Breite und der um einen Faktor 10 geringeren Intensität der Linie (Abb. 3.6). Die Konsistenz der Ergebnisse mit denen der 2p-Spektren ist aber ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit des zugrunde liegenden Modells. Es kann auch entschieden werden, ob der beobachtete Oberflächeneffekt eine Abhängigkeit vom Drehimpuls des Ausgangsniveaus

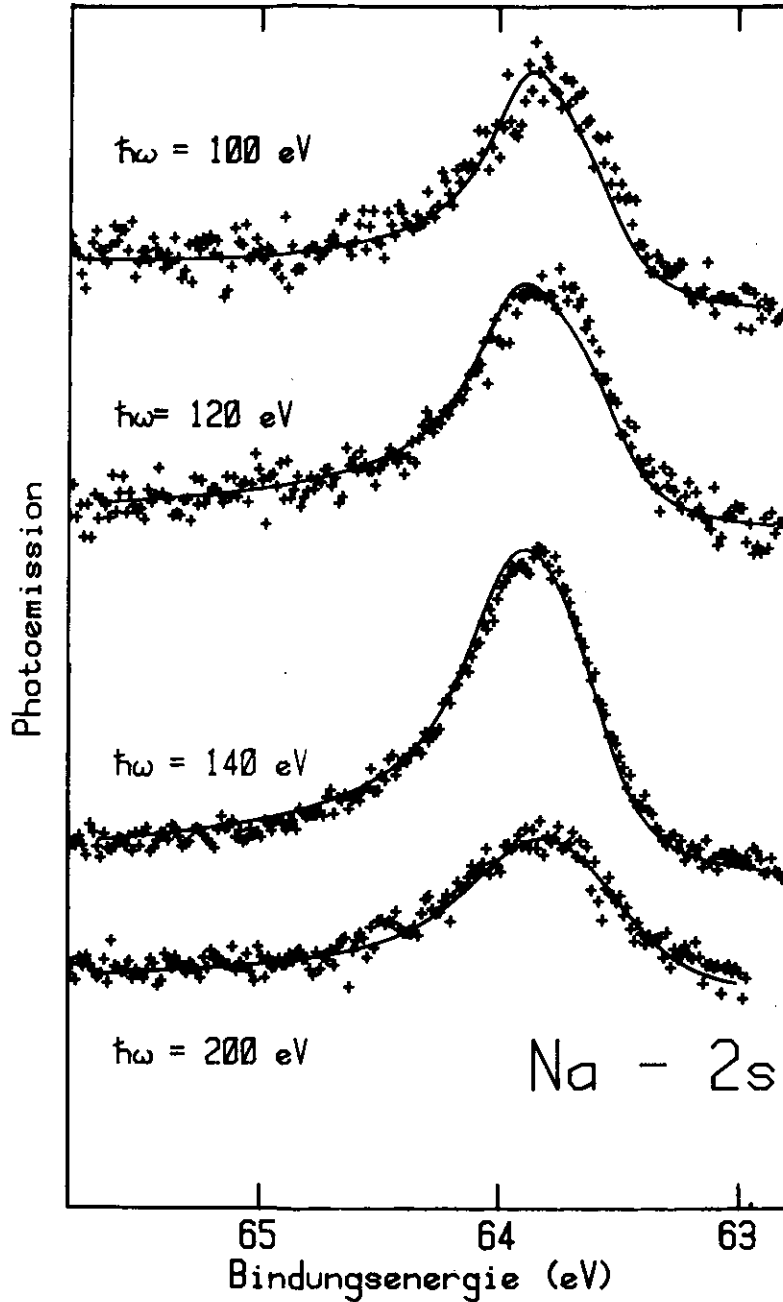


Abb. 3.6: Energieverteilungskurven und Fits des Na 2s-Niveaus bei 100k zur Kontrolle der aus Messungen am 2p-Niveau ermittelten Parameter.

besitzt. Die Auswertung zeigt, daß auch die 2s-Niveaus mit den Parametern gefittet werden können, die aus den 2p-Niveaus ermittelt wurden. Lediglich eine höhere, XPS-Messungen entnommene Breite (CWB 78) wurde verwendet (Tab. 3.2).

3.1.1.2 Valenzband, Augerlinie und Plasmonen

Die Energieverteilungskurven geben ferner einen Aufschluß über die Zustandsdichte des Valenzbandes. Nimmt man nämlich an, daß bei einer Anregungsenergie von 55 eV die Endzustände bereits praktisch im Kontinuum liegen, so gibt das Valenzbandspektrum die Zustandsdichte des Valenzbandes wieder. Im Idealfall eines freien Elektronengases gilt $n(E) = \sqrt{E}$. Dieser parabolische Verlauf sollte im Spektrum sichtbar werden (Abb. 3.7).

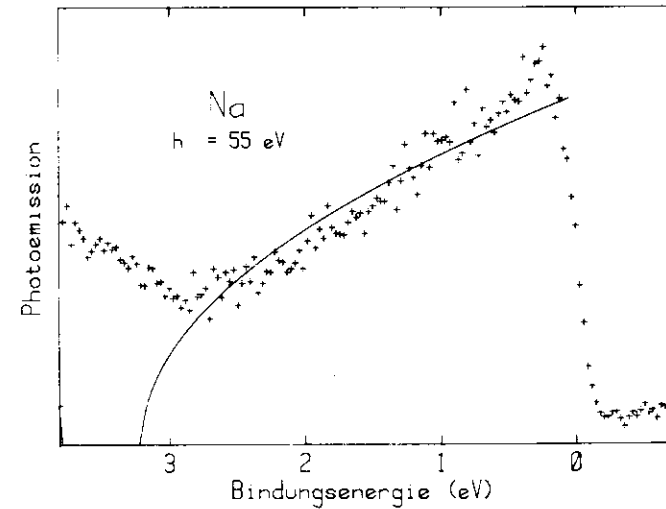


Abb. 3.7: Valenzbandspektrum von Na mit theoretisch erwarteter $E^{1/2}$ -Abhängigkeit der Zustandsdichte. Die Energiedifferenz zwischen Valenzbandboden und E_F beträgt 3,23 eV.

In fast allen Übersichtsspektren (Abb. 3.8) ist der LVV - Auger - Übergang bei einer kinetischen Energie von 24 eV zu erkennen. Eine grobe Abschätzung der Energie und Breite des Auger-Peaks ist anhand Abb. 3.9 leicht möglich: Die beobachtete Energie ist die Bindungsenergie des Rumpfniveaus abzüglich der zweifachen "mittleren" Bindungsenergie der beteiligten Valenzelektronen abzüglich der Austrittsarbeit. Nimmt man an, daß $\epsilon_{2p} \approx E_F$ gilt, so sollte die Linienform der Auger-Linie eine Selbstfaltung des Valenzbandes sein und $\Gamma_{FWHM}(\text{Auger}) \approx 2\epsilon_F$. Das trifft im vorliegenden Fall annähernd zu. Im übrigen sind Auger-Zerfälle ausführlich bei Gerken (G 79) behandelt worden.

Die Serie der EDC (Abb. 3.8) erlaubt es, eine nähere Untersuchung der Plasmonensatelliten vorzunehmen. Plasmonen sind kollektive, longitudinale Schwingungen des Elektronengases. Im Idealfall des freien Elektronengases haben sie die Energie

$$\hbar\omega_p = \left(\frac{\hbar^2 n e^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2}$$

mit n der Dichte des Elektronengases. Das Plasmon kann bei der Anregung des Photoelektrons selbst erzeugt werden (intrinsisches Plasmon) oder beim Weg des Photoelektrons durch den Festkörper (extrinsisches Plasmon). Tabelle 3.3 zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem Resultat der einfachen Rechnung für das freie Elektronengas. Die in Photoemission gemessenen Werte von $\hbar\omega_p$ liegen bei allen Materialien systematisch etwas höher als die Ergebnisse aus Elektronenverlustspektroskopie (Tab. 3.3 und 4.1). Der Grund dafür ist die Plasmonendispersion $\omega_p(k)$, die in erster Näherung

$$\omega_p(k) = \omega_p(0) \left(1 + \frac{3k^2 v_F^2}{10\omega_p(0)^2} \right)$$

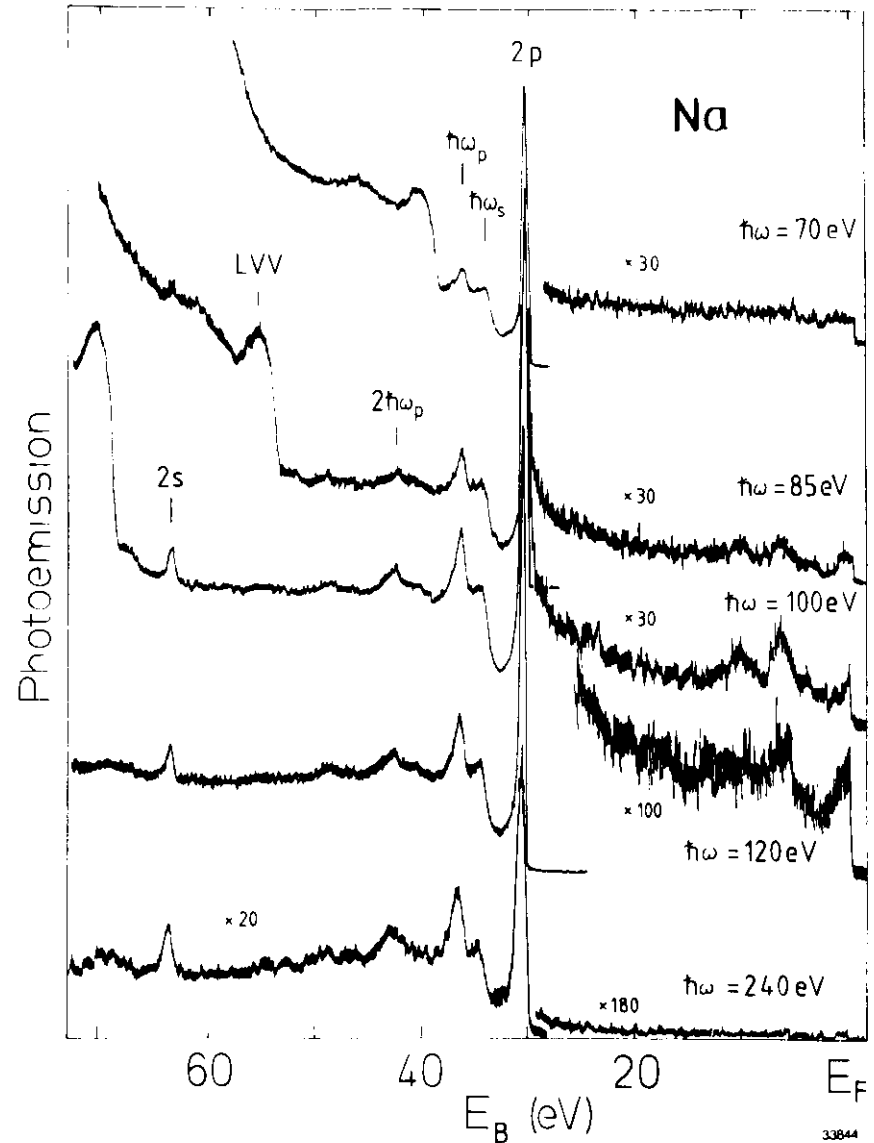
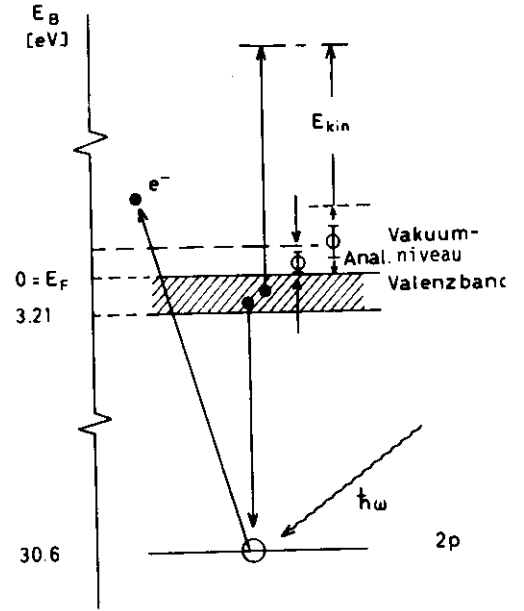


Abb. 3.8: Einige Übersichtsspektren von Na zwischen 70 und 240 eV Anregungsenergie. Der LVV - Auger-Übergang ist nur zwischen 70 und 100 eV zu sehen.

Abb. 3.9: Schematische Darstellung des LVV - Augerübergangs im Natrium. ϕ ist die Austrittsarbeit der Probe (2,75 eV) und ϕ_{Anal} die Austrittsarbeit des Analysators (4,7 eV)



mit v_F der Fermi-Geschwindigkeit lautet (K 76). In der Elektronenenergieverlustspektroskopie werden typisch Elektronen mit $E_{kin} = 34$ keV in Vorwärtsrichtung spektroskopiert. Der Impulsübertrag an das Plasmon ist dann $\vec{k} = 0$. In Photoemission tragen alle Streuwinkel zum beobachteten Verlust bei. Es muß über alle \vec{k} integriert werden wodurch sich ω_p gegenüber den Werten aus der Elektronenenergieverlustspektroskopie vergrößert.

Die Plasmaschwingung ist eine Lösung der Laplace-Gleichung $\Delta\phi = 0$. An der Oberfläche als Grenzschicht zwischen Medien unterschiedlicher Polarisierbarkeit sind die Stetigkeitsbedingungen für \vec{D} und \vec{E} zu beachten. Dies führt zur Plasmonenfrequenz der Grenzschicht zwischen den Medien 1 und 2:

$$\omega_G = \left(\frac{1}{2} (\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2) \right)^{1/2}$$

An der Oberfläche ist $\omega_{p2} = 0$ (Vakuum), das Oberflächenplasmon hat die Energie $\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$.

Tab. 3.3: Charakteristische Energieverluste durch Anregung von Volumiplasmonen $\hbar\omega_p$ (eV) und Oberflächenplasmonen $\hbar\omega_s$ (eV), theoretische Werte für das freie Elektronengas und Vergleich mit anderen Messungen.

	diese Arbeit		fr. Elektronengas		andere Messungen		Quelle
	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	
Na	$6,02 \pm 0,08$	$3,92 \pm 0,08$	6,04	4,27	$6,1 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,3$	(P 76)
					$5,8 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,2$	(KLMPs 73)
					$5,8 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	(GMB 77)
					5,72	3,85	(K 66)
Mg	$10,9 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,3$	10,89	7,70	10,7	7,3	(FPH 76)
					10,5	7,2	(K 66)
Al	$16,0 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,5$	15,78	11,16	15,7	10,4	(FPH 76)
					15,5	10,5	(E 78)
					15,0	10,2	(K 66)

Es existieren bereits Untersuchungen über die Intensität der Plasmonenverluste relativ zur Hauptlinie für Si und Al (FBBMH 77). Eine Auswertung der vorliegenden Spektren bestätigt den an diesen Substanzen gefundenen Trend:

- Die Intensität des Oberflächenplasmaverlustes relativ zum Volumenverlust nimmt mit steigender Oberflächenempfindlichkeit zu.
- Die Intensität des Volumenplasmons steigt mit wachsender kinetischer Energie der Photoelektronen.

Der steile Abfall auf Null, den Flodström et al (FBBMH 77) aus ihren Daten extrapolieren (Abb. 3.10a), kann am Natrium nicht nachgewiesen werden (Abb. 3.10b).

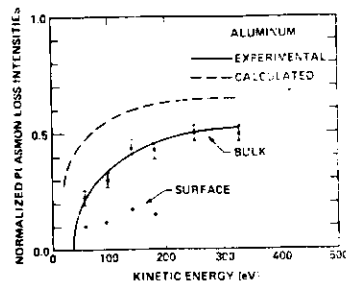
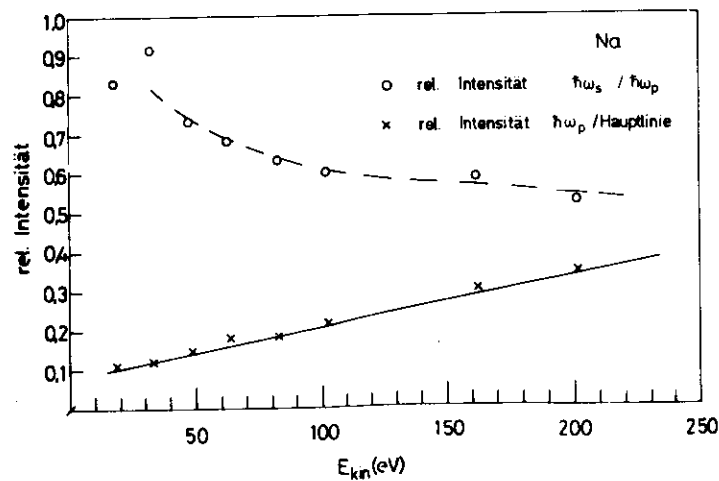


Abb. 3.10a: Relative Intensität des Volumenplasmaverlustes zur Al 2p - Hauptlinie zum Vergleich (aus FBBMH 77)

Abb. 3.10b: Relative Intensitäten des Volumenplasmaverlustes zur Na 2p - Hauptlinie (x) und Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenplasmaverlust (o) in Abhängigkeit von der kinetischen Energie.



Diese Kurven werden von folgenden Faktoren bestimmt:

- Energieabhängigkeit intrinsischer Plasmonenanregung
- Anteil der extrinsischen Plasmonenerzeugung an den verschiedenen möglichen Energieverlusten des Elektrons auf seinem Weg an die Oberfläche in Abhängigkeit von der Energie
- freie Weglänge der Elektronen.

Da es sich hierbei um sehr verwickelte Prozesse handelt, für die bislang keine umfassende Theorie besteht, möchte ich mich auf die Gegenüberstellung meiner Ergebnisse zu denen Flodstroms beschränken.

3.1.2 Constant-Final-State - Spektren

Seit durchstimmbare Strahlungsquellen zur Verfügung stehen, gibt es in der Photoelektronenspektroskopie neben der Aufnahme von Energieverteilungskurven die Constant-Final-State (CFS, Yield- oder Ausbeute-) und die Constant-Initial-State (CIS) - Spektroskopie, die in früheren Arbeiten ausführlich erklärt worden sind (z.B. G 79).

Zur Untersuchung oberflächenabhängiger Effekte ist die CFS-Spektroskopie geeignet. Wie bei der Auswertung der EDC nutzt man hierbei aus, daß die freie Weglänge (und damit die mittlere Austrittstiefe) von der kinetischen Energie der Photoelektronen im Festkörper abhängt. Abb. 3.11a zeigt ein CFS-Spektrum, bei dem Elektronen mit einer kinetischen Energie von $2 \pm 1,76$ eV spektroskopiert wurden. Dies bedeutet, daß die Elektronen eine kinetische Energie von $E_F + E_{kin} + \Phi_{Anal} = 9,8$ eV im Festkörper besessen haben und daher (s. Abb. 3.5) mit hoher Wahrscheinlichkeit aus den tieferen Lagen des Festkörpers stammen. Bei dem Spektrum in Abb. 3.11b

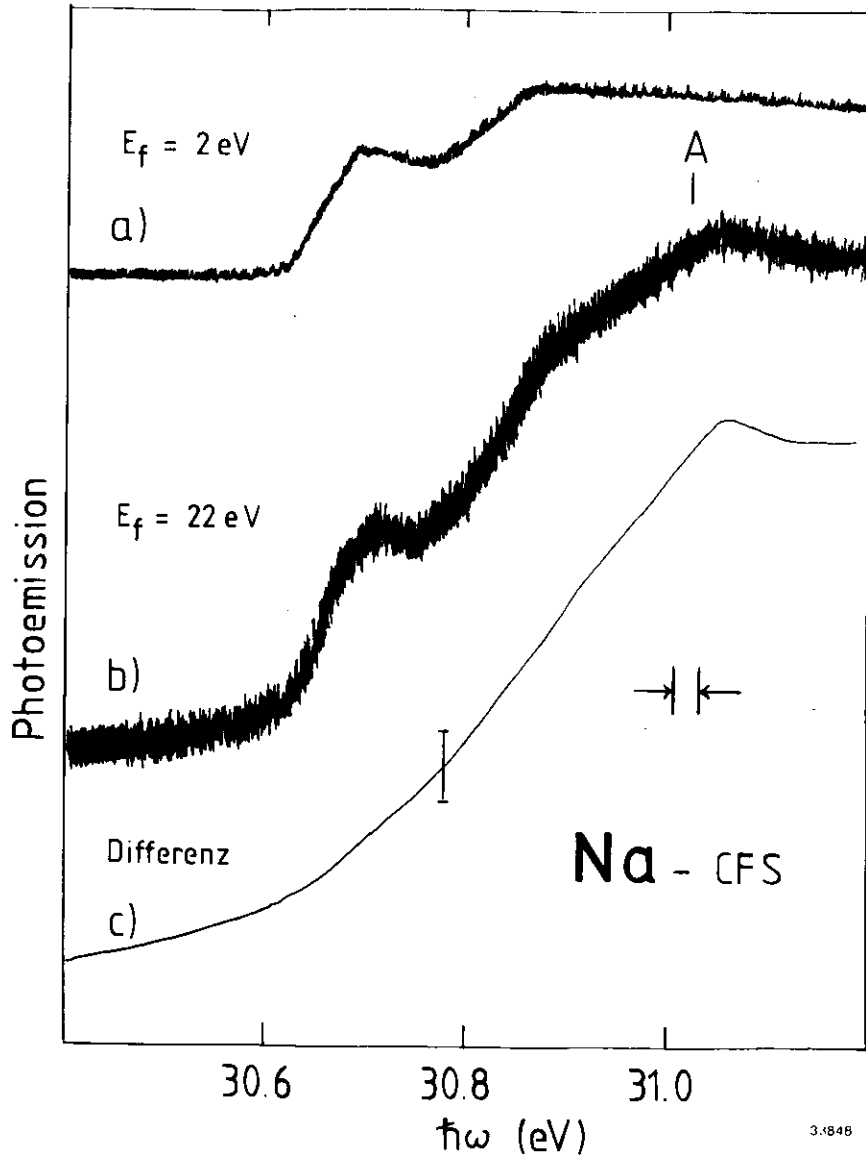


Abb. 3.11: Constant-Final-State (CFS) - Spektren von Na. $E_f = 2\text{eV}$ ist charakteristisch für große Austrittstiefe, bei $E_f = 22\text{eV}$ findet sich eine Oberflächenbeimischung (A). In (c) ist die rechnerisch ermittelte Differenz $b) - 0,3 \cdot a)$ aufgetragen.

wurde die kinetische Energie auf $21 \pm 1,48\text{ eV}$ eingestellt, so daß die Elektronen aus den obersten Atomlagen stammen. Deutlich ist hier gegenüber dem Spektrum mit $E_f = 2\text{ eV}$ die Struktur A zu erkennen. Sie ist qualitativ dadurch zu erklären, daß das 2p - Niveau der Oberflächenatome eine höhere Bindungsenergie besitzt und daher erst durch höhere Photonenenergie angeregt wird. Auch das oberflächenempfindliche Spektrum enthält jedoch zu etwa einem Drittel Elektronen aus tieferen Atomlagen. Um Aussagen über Lage und Form der Oberflächen - $L_{II/III}$ -Kante zu machen, muß daher von Abb. 3.11b der entsprechende Anteil ($\sim 0,5$) von Abb. 3.11a subtrahiert werden. Das Ergebnis ist in Abb. 3.11c dargestellt. Die Ermittlung von Lage und Breite ist jedoch wegen des unklaren Kanteneinsatzes (Untergrund) unsicher. Die Ergebnisse der Auswertung und der Vergleich mit früheren Messungen sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Die CFS-Spektroskopie, für die, wenn sie wie hier beschrieben verwandt wird, auch der Ausdruck "partial yield" üblich ist, hat gegenüber der Aufnahme von EDC einen prinzipiellen Vorteil. Dort führen nämlich die

Tab. 3.4: Auswertung der CFS-Spektren der $L_{II/III}$ -Kante am Na. Die Messungen wurden bei 100K durchgeführt, die Breite (10% - 90%) der Fermikante beträgt dann 38 meV

	diese Arbeit		andere Messungen (P75)
	L_{III}	L_{II}	$L_{III}(77K)$
Energielage (eV)	$30,65 \pm 0,01$	$30,82 \pm 0,01$	
Breite (10%-90%)(meV):	56 ± 1	68 ± 2	72
Bindungsenergieverschiebung (meV)	170 ± 20		

Auflösung des Monochromators und des Analysators zur Unschärfe des beobachteten Signals aus dem Niveau. bei der CFS-Spektroskopie hingegen wird ein relativ großes "Fenster" in der kinetischen Energie gestreuter (Sekundär-) Elektronen beobachtet. Es kommt damit nur auf die Auflösung des Monochromators und die Breite der Fermikante an, die man durch die Temperatur festlegen kann. Da außerdem die Zahl der Sekundärelektronen zumindest für kleine Endzustandsenergien höher ist als die der in EDCs beobachteten Primärelektronen, ist in diesen Fällen meist die Statistik der CFS-Spektren besser.

Die Brauchbarkeit von CFS-Spektren am FLIPPER ist jedoch eingeschränkt, wenn eine präzise Auswertung kleiner Effekte erforderlich wird, weil bislang nur Daten mit dem XY-Schreiber aufgenommen werden konnten. Für die weitere Auswertung müßten diese Daten zunächst von Hand digitalisiert werden. Damit geht auch die wichtige Information über die Statistik verloren. Deshalb sind für diese Arbeit zwei Konsequenzen zu ziehen:

- 1) Die Qualität der EDC und ihres Auswerteverfahrens ist trotz prinzipieller Nachteile höher als die der CFS-Spektren.
- 2) Es muß zur verbesserten Datenauswertung die Aufnahme von CFS- und CIS- Spektren mit dem Vielkanal-Analysator möglich gemacht werden. Dies ist die Motivation für die in Kap. 7 beschriebene Mikroprozessorsteuerung des Monochromators.

3.1.3 Prüfung der Probenqualität

Bei hochreaktiven Materialien wie Natrium kommt der Bestimmung der Reinheit der Probe besondere Bedeutung zu. Zudem galt es, Bindungen an den obersten Atomlagen zu untersuchen, die gegenüber Oberflächenbelegungen mit adsorbierten Gasmolekülen empfindlicher sind als Atome tief im Inneren des Festkörpers. Zur Prüfung der Reinheit der Probe kommen am FLIPPER folgende Methoden in Frage:

- 1) Aufnahme von Spektren mit 30 - 40 eV Anregungsenergie und Nachweis der Photoelektronen bis zu einer Bindungsenergie von ca 20 eV. Bei dieser Photonenenergie durchläuft der Wirkungsquerschnitt des 2p - Niveaus von Sauerstoff ein Maximum. Dies ermöglicht einen äußerst empfindlichen Nachweis der Oberflächenbelegung mit O₂, CO, CO₂, H₂O etc. durch Vergleich der 2p - Emission zwischen Adsorbat und Probe. Dabei wird ein identischer Verlauf des Wirkungsquerschnitts der 2p - Anregung in Abhängigkeit von der Energiedifferenz zur Anregungsschwelle vorausgesetzt.
- 2) Aufnahme von Spektren mit so hoher Photonenenergie, daß die Plasmonensatelliten hinter einem scharfen Rumpfniveau erkennbar werden. Die Deutlichkeit der Oberflächenplasmonen ist ein Maß für die Sauberkeit der Oberfläche (FBBMH 77)
- 3) Aufnahme von Auger-Spektren. Dies hat den Vorteil einer schnellen Identifizierung der Elemente, die die Verunreinigung verursachen (Abb. 3.12)
- 4) Aufnahme von XPS-Spektren: Auch hier ermöglichen die charakteristischen Linien (C 1s, O 1s) eine Identifizierung aller am Photoelektronenspektrum beteiligten Elemente.

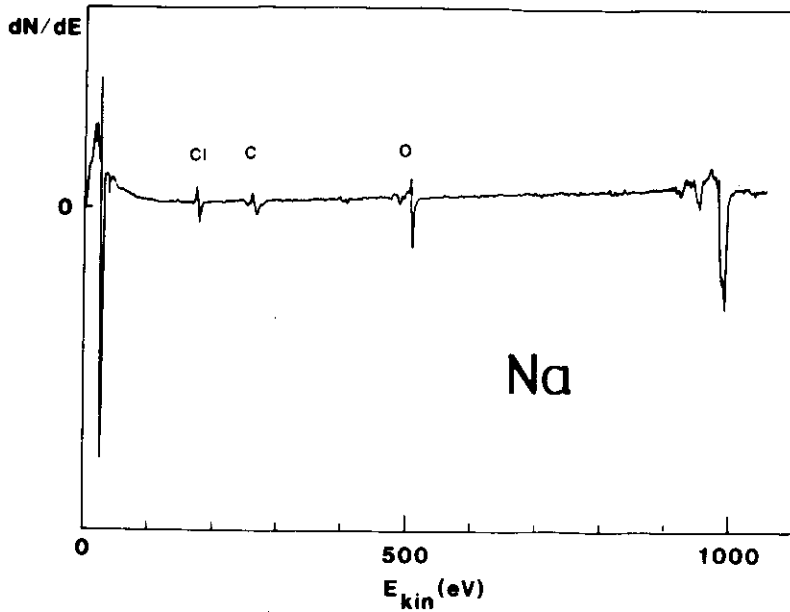
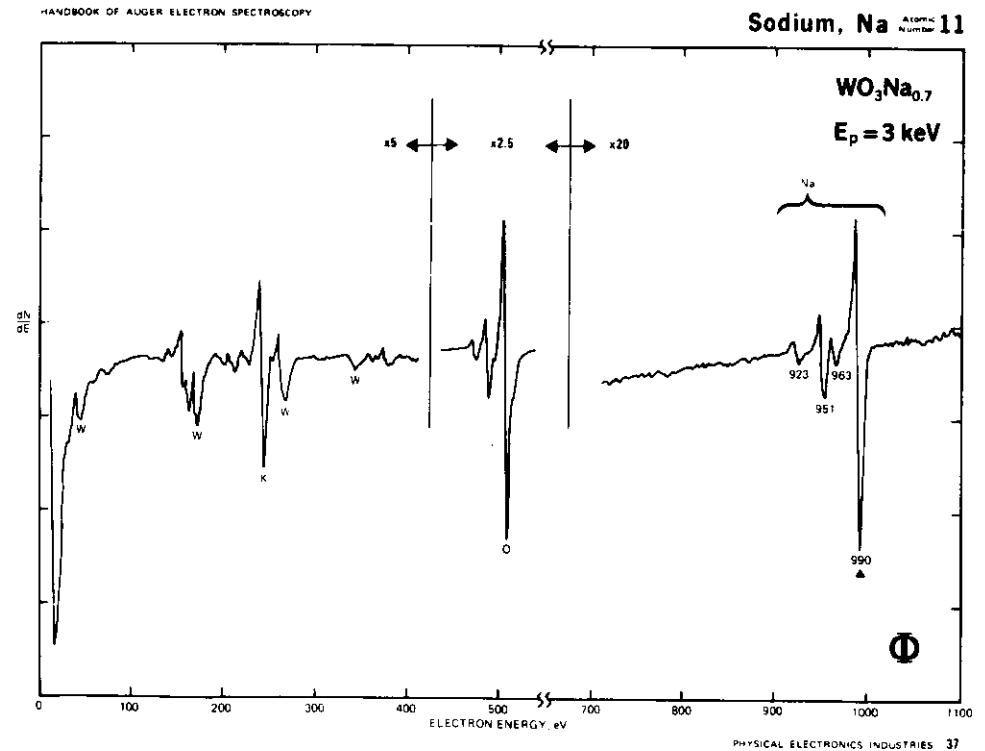


Abb. 3.12a: Auger-Spektrum von metallischem Natrium. Die Cl-Verunreinigung wird durch die Auger-Elektronenkanone verursacht und spielt bei den Photoemissionsmessungen keine Rolle.

Um eine Verbindung von Methode 1 und 2 zu erhalten, habe ich zur Prüfung der Sauberkeit Energieverteilungskurven mit einer Anregungsenergie von 55 eV und einem Nachweisintervall bis zu $E_B = 43$ eV gewählt (Abb. 3.13). Damit konnten die Erkenntnisse beider Methoden mit nur einer Messung bei geringer Einbuße der Nachweisempfindlichkeit gegenüber Adsorbaten gewonnen werden. Um einen Anhalt für die Wirkung einer Verunreinigung auf Valenzband und Rumpfniveauspektrum zu erhalten, habe ich eine Probe kontrolliert mit reinem Sauerstoff belegt. Als Maß für die Belegung verwendet man

das "Langmuir (L) ($1L = 10^{-6}$ Torr · sec). (Abb. 3.14) Bereits in dem als "sauber" bezeichneten Spektrum sind in Valenzbandnähe Strukturen zu erkennen, deren Bindungsenergie 7,5, 9 und 10,3 eV beträgt. Belegt man die Probe mit Sauerstoff, so ist bereits bei minimaler Bedeckung das Herauswachsen des Peaks mit $E_B = 3,3$ eV zu beobachten. Über die Oxidation von Natrium sind mir bislang keine theoretischen oder experimentellen Ergebnisse bekannt, mit denen ich meinen Befund vergleichen könnte. Deshalb möchte ich

Abb. 3.12b: Zum Vergleich mit Abb. 3.12a ein Auger-Spektrum einer Natriumverbindung (aus PRWD 72).



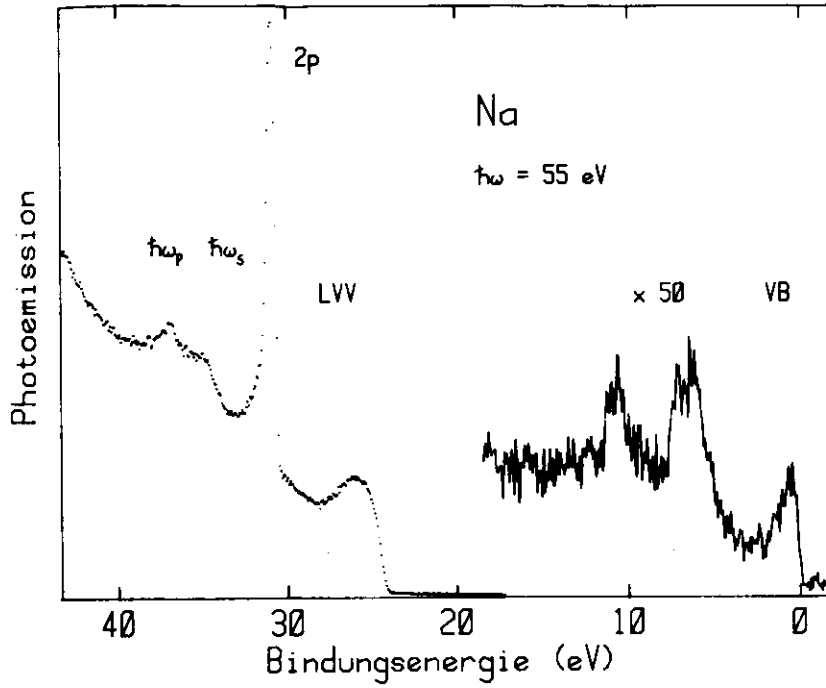


Abb. 3.13: Energieverteilungskurve von Na bei $h\nu = 55 \text{ eV}$ zur Prüfung der Probenqualität anhand des Oberflächenplasmons ($h\nu_s$) und der Strukturen zwischen 5 und 15 eV Bindungsenergie.

den Versuch einer qualitativen Deutung machen, der sich an der bereits vielfach untersuchten Adsorption von Sauerstoff auf Aluminium orientiert. Dieser Ansatz wird durch das Ergebnis einer Rechnung von Lang und Williams (LW 77) gestützt, die für eine Ersetzung des Al durch Na als Substrat eine Abweichung der berechneten Werte um $\sim 10\%$ voraussagt. D.R. Salahub et al. (SRM 78 I) haben eine Molecular Orbital Cluster - Rechnung für Sauerstoff auf

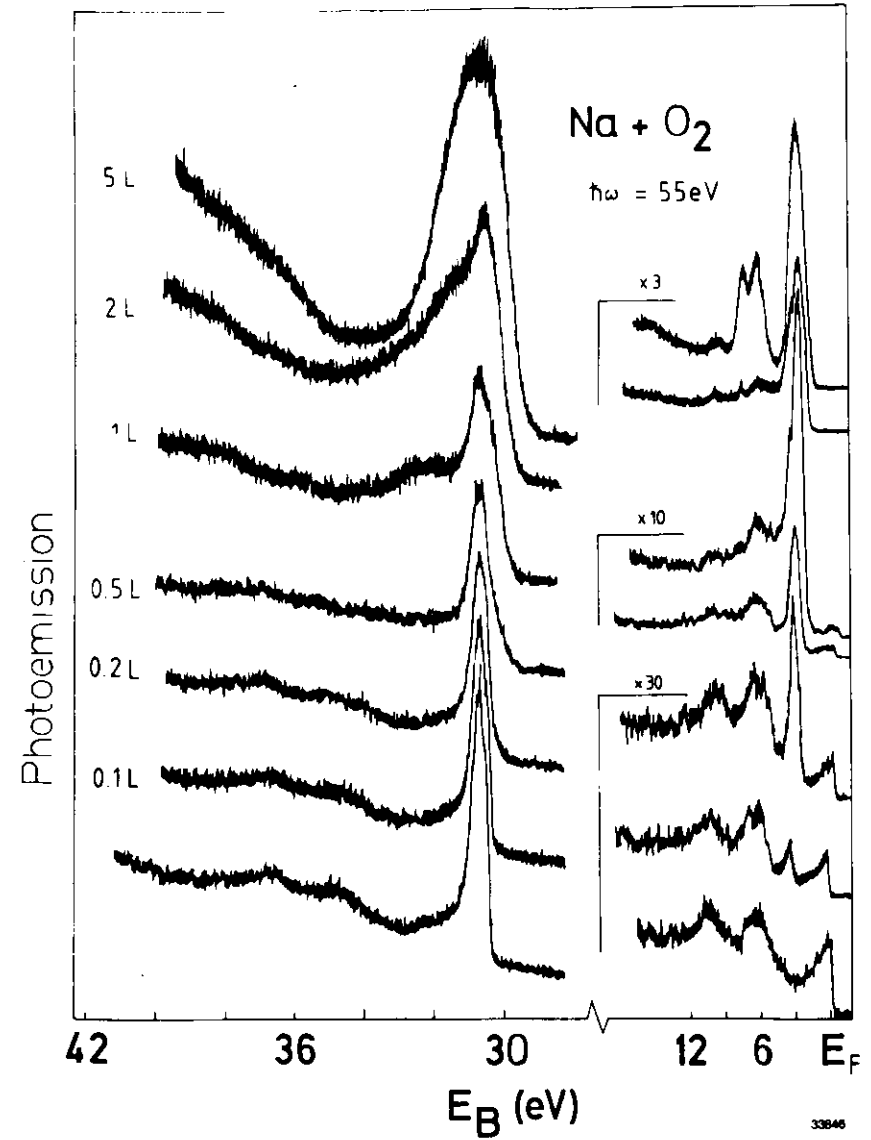


Abb. 3.14 Kontrollierte Belegung von Na mit Sauerstoff. Bis zu einer Bedeckung von 0,2L bleibt das Rumpfniveau fast unverändert während unterhalb des Valenzbandes dramatische Änderungen im Spektrum eintreten.

Al (111) durchgeführt, nachdem eine analoge Rechnung von Al (100) (SRM 77) eine gute Übereinstimmung mit Experimenten von Eberhardt (E 78) erbracht hatte. Die Rechnung für Al (111) erscheint mir für den Vergleich mit Natrium geeigneter, da ich für die Oberfläche eine maximale, mit der bcc-Kristallstruktur verträgliche Packungsdichte annehme. Salahub et al. erwarten drei Maxima der Zustandsdichte des Sauerstoffs (3,1 eV, 7,2 eV und 9,2 eV unterhalb E_F) in qualitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat. Trägt man die Emission aus den betreffenden Peaks gegen das Sauerstoffangebot auf, so bietet sich folgende Erklärung an: Der scharfe Peak bei 3.1 eV ist adsorbiertem Sauerstoff zuzuordnen. Auf der sauberen Oberfläche ist seine Zuwachsrate bei zunehmendem Angebot sehr groß. Einem Angebot von 5L entspricht eine Bedeckung von 10% einer Monolage, so daß eine weitere Anlagerung von Sauerstoff allmählich erschwert wird und die Zuwachsrate abnimmt. Die Strukturen bei 7,5, 9 und 10,3 eV ordne ich dem Sauerstoff zu, der bereits eine chemische Bindung mit den Natriumatomen eingegangen ist. Dafür spricht die gleichmäßige Zuwachsrate und die Tatsache, daß Reste dieser Strukturen stets zu beobachten sind. Ein gewisser Anteil der Struktur bei 7,5 eV ist sicherlich auch einer Plasmonenanregung der Valenzbandemission zuzuordnen, die in XPS regelmäßig beobachtet wird (HSH 78), hier aber nicht abgetrennt werden kann. Eine vergleichbare Untersuchung der Oxidation von Cs wurde von Gregory et al. (GCSS 75) vorgenommen. Zwei wesentliche Ergebnisse können aus der Oxidation gewonnen werden:

- 1) Selbst bei der für diese Zwecke zu hohen Anregungsenergie von 55 eV ist die Spektroskopie aus den Sauerstoffniveaus im Valenzbandbereich eine wesentlich empfindlichere Methode zur Prüfung der Oberflächenbelegung mit Adsorbaten als die Kontrolle der Oberflächenplasmonen am

Rumpfniveau. Diese verschwinden nämlich erst bei 0,5 L.

- 2) Die Messungen an den Rumpfniveaus wurden bei einer Oberflächenbelegung von weniger als 0,3% einer Monolage durchgeführt.

Zum Schluß ist noch zu klären, ob das Natrium eine Legierung mit der Unterlage, OFHC - Kupfer, eingeht. Diese Unterlage war statt der sonst üblichen V₂A - Stahl - Unterlagen verwandt worden, weil sich im Experiment zeigte, daß die Aufdampfschichten, besonders bei tiefen Temperaturen, sauberer wurden. Obwohl in der Literatur (H 58) nichts über Cu-Na - Legierungen bekannt ist, habe ich doch eine Kontrollmessung mit XPS durchgeführt. Dazu habe ich eine ca. 24 h alte Aufdampfschicht benutzt, um einer möglichen Legierung bei Zimmertemperatur ausreichend Zeit zur Bildung zu lassen. Ein Vergleich des gemessenen Spektrums (Abb. 3.15a) mit einem Referenzspektrum am Cu (Abb. 3.15b) zeigt das völlige Fehlen der prominenten charakteristischen Auger LMM- und 2p - Strukturen des Kupfers bei 300 - 500 und 932 bzw. 954 eV Bindungsenergie. Der deutliche Sauerstoff 1s - Peak bei 512 eV ist auf das Alter der Probe zurückzuführen.

Photoemission

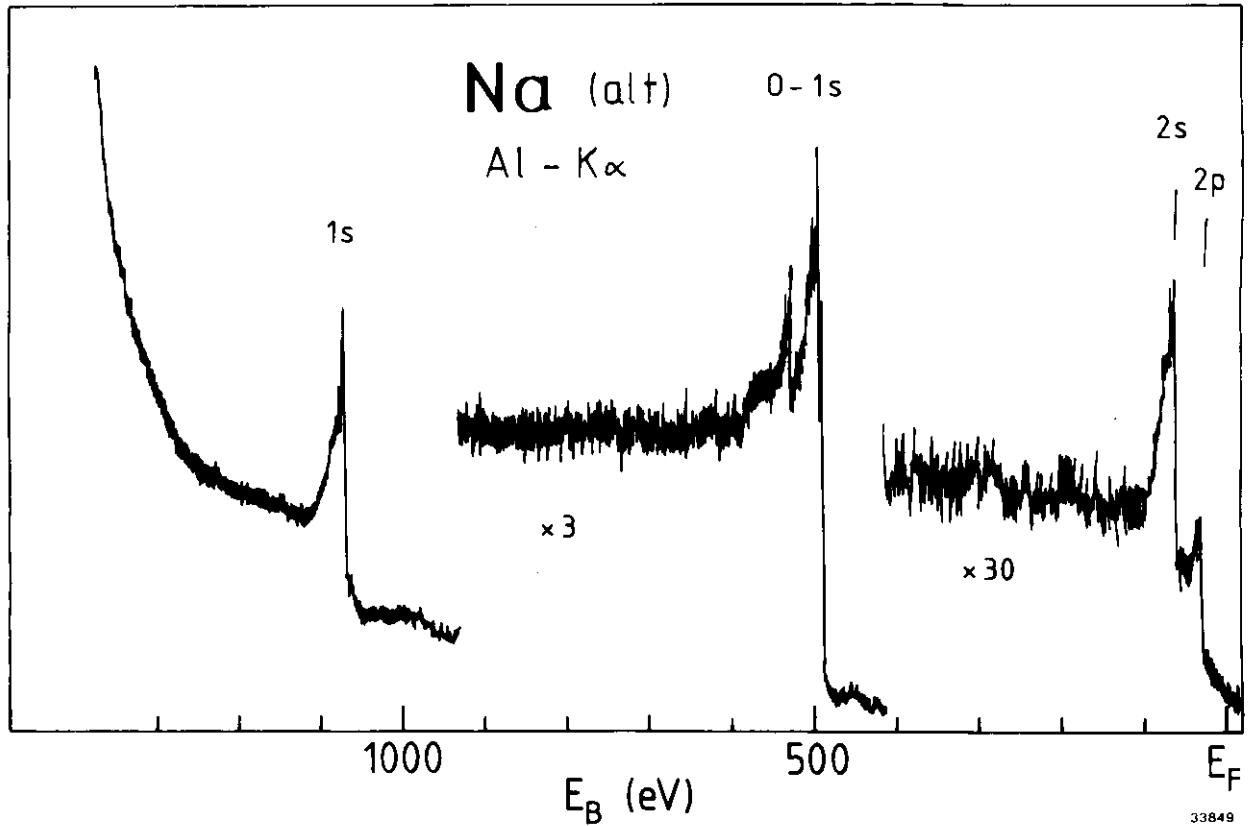


Abb. 3.15a: XPS-Spektrum (Al $K\alpha$) einer ca. 24h alten Na-Probe. Es sind keine Strukturen vom Kupfer zu sehen, die auf eine Legierungsbildung deuten würden.

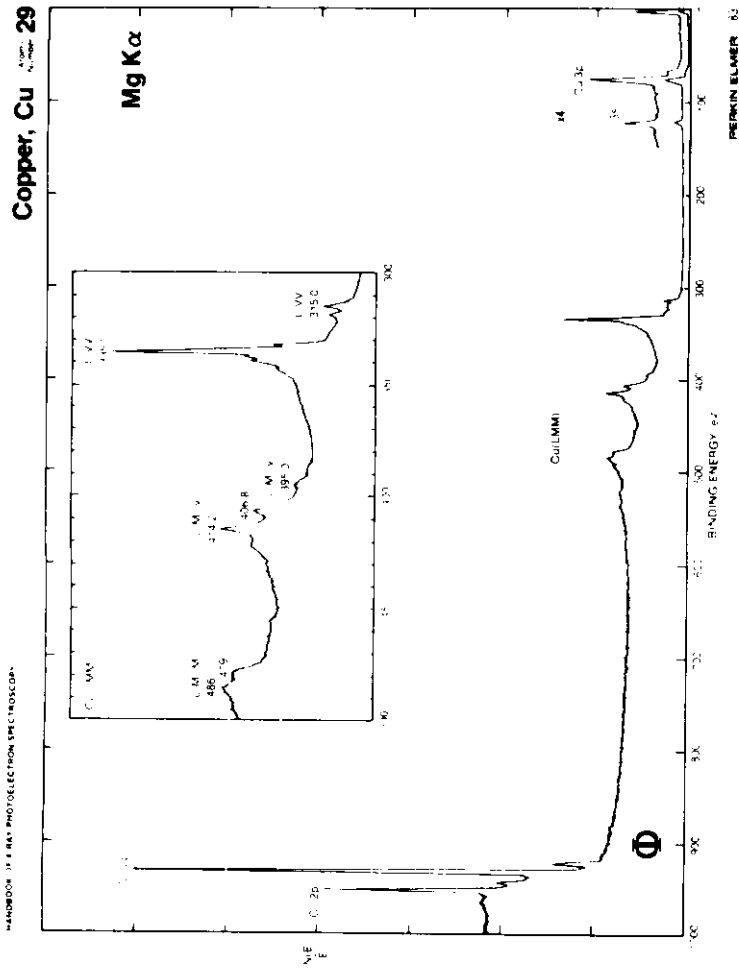
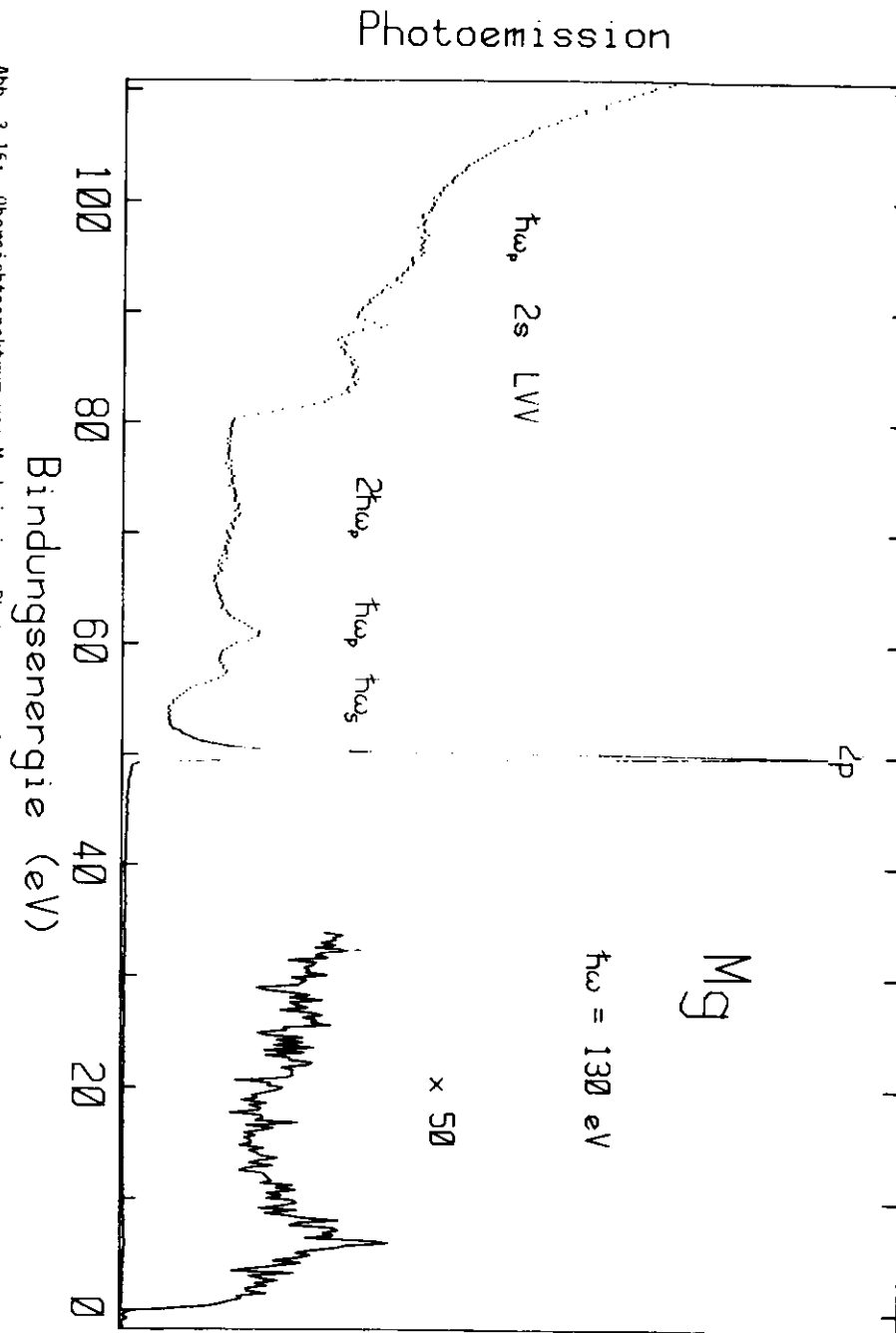


Abb. 3.15b: Vergleichsspektrum von Cu zu 3.15a um festzustellen, wo mit Cu-Signal zu rechnen ist (aus WGDMM)

3.2 Magnesium

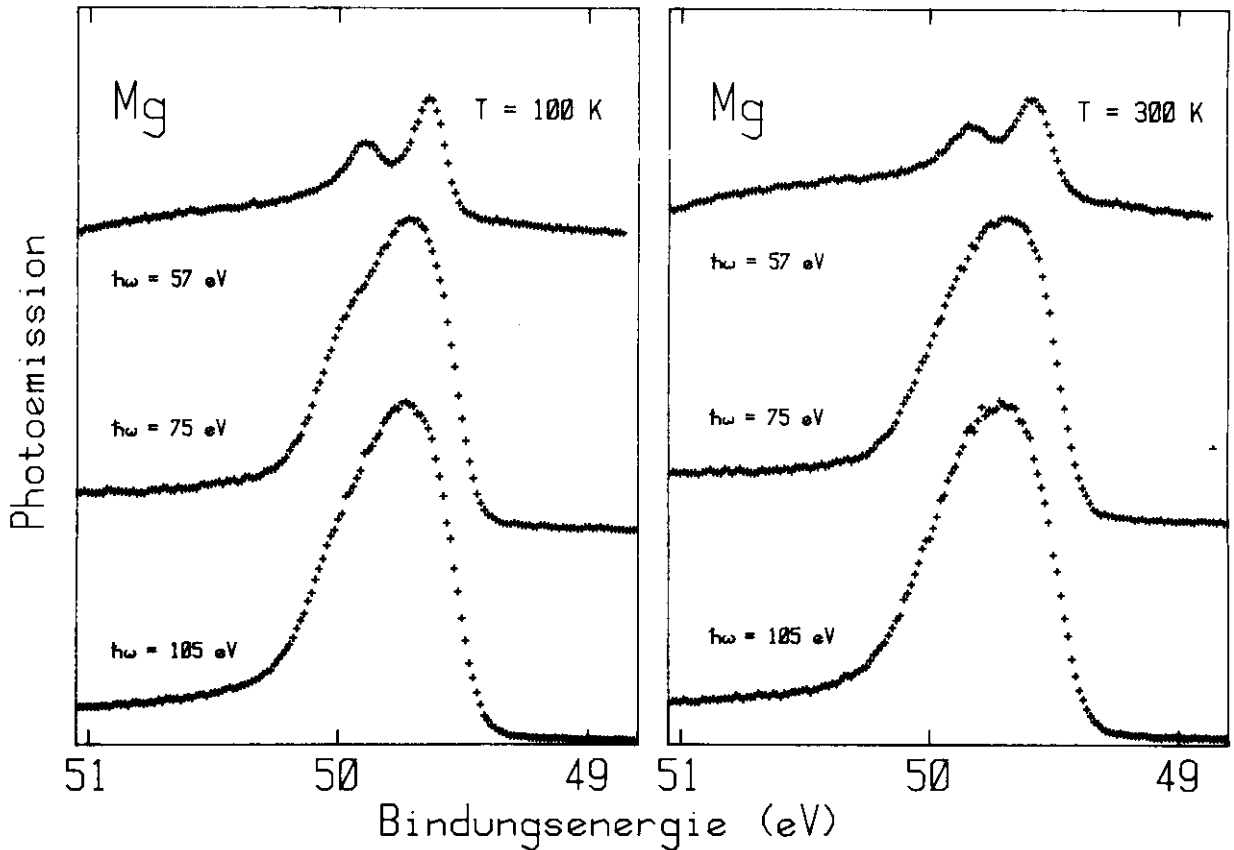
Das Magnesium wurde aus einer Wolframwendel im UHV auf Unterlagen aus Edelstahl aufgedampft. Die Schichtdicken betragen etwa 100 \AA . Abb. 3.16 zeigt eine Übersichts-EDC, in der die beim Natrium ausführlich diskutierten Strukturen wiederum zu sehen sind (Tab. 3.3). Auf die Intensität des $2p$ -Niveaus (Faktor 100 über dem Streuuntergrund vom Valenzband) möchte ich an dieser Stelle besonders hinweisen. Von diesem Niveau wurden je drei hochauflösende Spektren bei 100K und bei Zimmertemperatur aufgenommen (Abb. 3.17). Die durch Bindungsenergieverschiebung zusätzlich erzeugten Linien sind beim Mg nicht so deutlich wie beim Natrium zu erkennen. Dies liegt an der größeren Spin-Bahn-Aufspaltung in Verbindung mit einer verringerten Bindungsenergieverschiebung (Tab. 3.5), wodurch die Dubletts "ineinandergeschoben" werden. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wird auf Phononenkopplung zurückgeführt und im Auswerteprogramm (Kap. 6) berücksichtigt. Der Vollständigkeit halber sind in Abb. 3.18 noch zwei CFS-Spektren dargestellt, deren Qualität jedoch für eine zuverlässige Auswertung nicht ausreicht.



Tab. 3.5: Ergebnis der Auswertung der hochaufgelösten Mg 2p - Energieverteilungskurven und Vergleich mit anderen Messungen. Alle Energien in meV, Bindungsenergie in eV.

	diese Arbeit	(CWB 77)	(SHH 79)
Bindungsenergie Volumen ($2p_{3/2}$):	$49,60 \pm 0,05$	$49,5 \pm 0,1$	$49,8 \pm 0,3$
Spin-Bahn-Aufspaltung :	248 ± 18	280	290
Breite (FWHM) Volumen $3/2$:	58 ± 8	30 ± 20	50 ± 50
$1/2$:	78 ± 8	30 ± 20	50 ± 50
Oberfläche $3/2$:	100 ± 10		
$1/2$:	100 ± 10		
Asymmetrie :	0,13	$0,128 \pm 0,015$	$0,12 \pm 0,01$
Bindungsenergieverschiebung :	139 ± 18		

- 58 -



- 57 -

Abb. 3.17: Hochaufgelöste Energieverteilungskurven von Mg. Die Temperaturverbreiterung führt zur Verschmierung der im linken Bild noch andeutungsweise erkennbaren Dreierstruktur der Peaks.

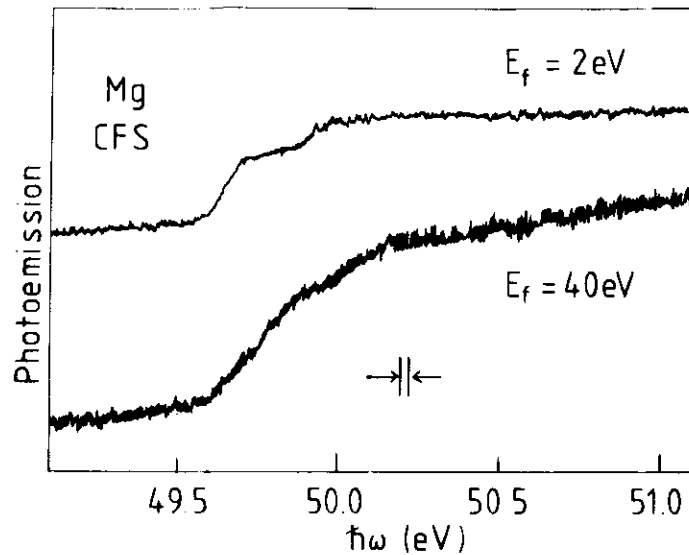


Abb. 3.18: Oberflächen- und Volumenempfindliche Constant-Final-State-Spektren von Magnesium

3.3 Aluminium

Am Aluminium wurden Einkristalle mit (100)- und (111)-Oberflächen und Aufdampfschichten auf V₂A - Stahlunterlagen untersucht. Die Al-Einkristalle wurden freundlicherweise von Dr. S.A. Flodström (Univ. Linköping, Schweden) zur Verfügung gestellt. Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur nach mehrstündigem Argon-sputtering und anschließendem Ausheilen. Die Messungen an den Aufdampfschichten erfolgten bei Zimmertemperatur und bei 100 K. Die bei Zimmertemperatur genommenen Spektren zeigen den gleichen Verlauf wie die Al (100) - Einkristalle.

Zur Präparation der Al - Aufdampfschichten wurden drei Methoden angewandt:

- 1) Aufdampfen aus einem speziell für Al von Dr. Kobayashi hergestellten Bornitrid - Aufdampföfen (Ko 78).
- 2) Aufdampfen aus einer Elektronenkanone (Firma VG). Die so präparierten Proben waren qualitativ minderwertig und wurden nicht verwandt.
- 3) Aufdampfen von drei parallelen, ebenen, keramikummantelten Wolframdrähten aus. Diese Methode erforderte große Vorsicht, um ein Herunterfließen des Materials zu verhindern, lieferte jedoch die bei Aufdampfschichten besten Ergebnisse. Die Schichten von $\sim 70 \text{ \AA}$ wurden bei $3 \cdot 10^{-10}$ Torr aufgedampft, der Druck fiel im Anschluß an die Präparation auf $1,5 \cdot 10^{-10}$ Torr ab. An diesen Schichten wurden die CFS-Spektren aufgenommen.

Abb. 3.19a zeigt die Sauerstoffstrukturen zwischen 5 und 11 eV Bindungsenergie am Al (111) - Einkristall. Ein Intensitätsvergleich wie beim Natrium ergibt eine Verunreinigung der Oberfläche von 14% einer Monolage. Abb. 3.19b zeigt denselben Bindungsenergiebereich eines weiter gereinigten Einkristalls, bei dem Emission aus Sauerstoff-induzierten Niveaus

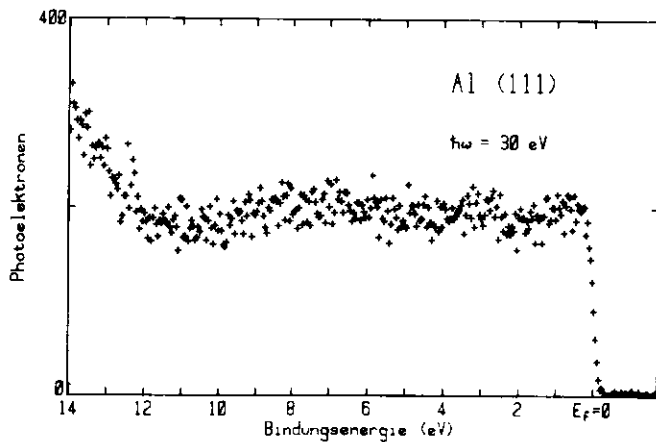
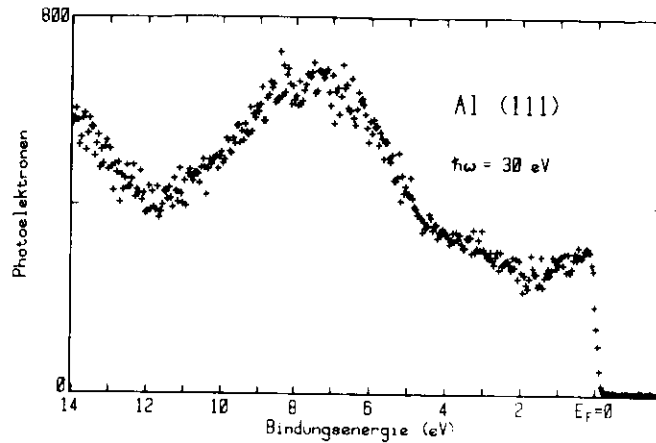


Abb. 3.19a/b: Valenzbandspektren des Al (111) - Einkristalls bei höchster Sauerstoffempfindlichkeit ($h\nu = 30 \text{ eV}$) Abb. 3.19b (unten) zeigt keine nachweisbare Emission aus sauerstoffinduzierten Niveaus.

nicht mehr nachweisbar ist. Der Anstieg unterhalb 12 eV Bindungsenergie gehört bereits zum "Streuberg" inelastisch gestreuter Photoelektronen. An dieser Probe wurden die hochauflösenden Messungen durchgeführt.

Die Qualität der Aufdampfschichten liegt zwischen der von Abb. 3.19a und b, wobei die nach Methode 3) präparierten Schichten gegenüber 1) eine um ca. einen Faktor 2 geringere Sauerstoffemission zeigte. Frühere Messungen am Al mit dem FLIPPER wurden von Eberhardt (E 78) durchgeführt; die vorliegenden Messungen können damit verglichen werden.

3.3.1 Energieverteilungskurven

3.3.1.1 Al (100) - Einkristall

Abb. 3.20 zeigt ein Übersichtsspektrum von Al bei einer Photonenenergie von 120 eV. Die Spin-Bahn-Aufspaltung erscheint hier nur als Schulter im 2p - Niveau. Eine auch von Eberhardt beobachtete Struktur bei einer kinetischen Energie von 10 eV ist ebenfalls zu sehen. Sie ist auf den Zerfall von Plasmonen zurückzuführen. Beim Mg und Na ist mit dem Auftreten dieser Struktur auf dem Anstieg des Streuberges wegen der geringeren Plasmonenenergie nicht zu rechnen.

Die hochaufgelösten Spektren des 2p - Niveaus vom Al (100) - Einkristall (Abb. 3.21) zeigen eine schon bei Eberhardt (E 78) beobachtete Verbreiterung, wenn die Photonenenergie von 80 auf 120 eV erhöht wird. Zur Erklärung dieser Verbreiterung sind verschiedene experimentelle und theoretische Resultate vorgebracht worden:

- Eberhardt (E 78, EKK 79) findet keine Bindungsenergieverschiebung ($\Delta E_B < 40 \text{ meV}$) sondern führt eine Kristallfeldaufspaltung an. Nach

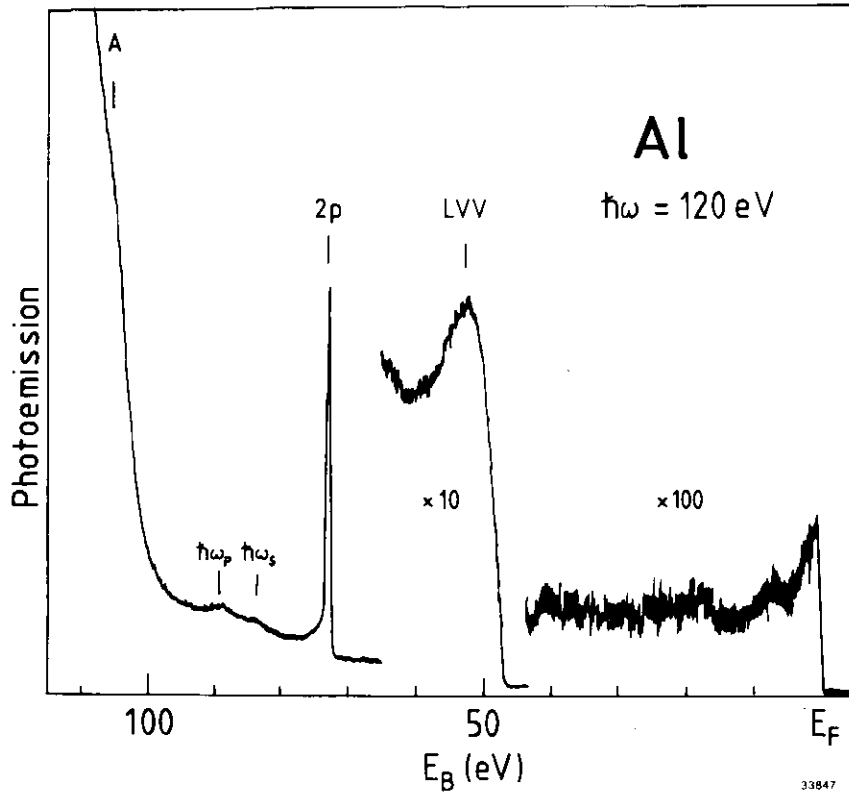


Abb. 3.20: Übersichtsspektrum von Al bei einer Photonenenergie von $h\nu = 120 \text{ eV}$. Die Schulter A im Streuberg ist auf den Zerfall von Plasmonen zurückzuführen.

seiner Rechnung spaltet die $j = 3/2$ - Komponente um 65 meV auf, was als Verbreiterung beobachtet wird.

- Chiang und Eastman (CE 81) messen in CFS-Spektroskopie (partial yield) eine Bindungsenergieverschiebung von -57 meV . Eine zusätzliche, kleine

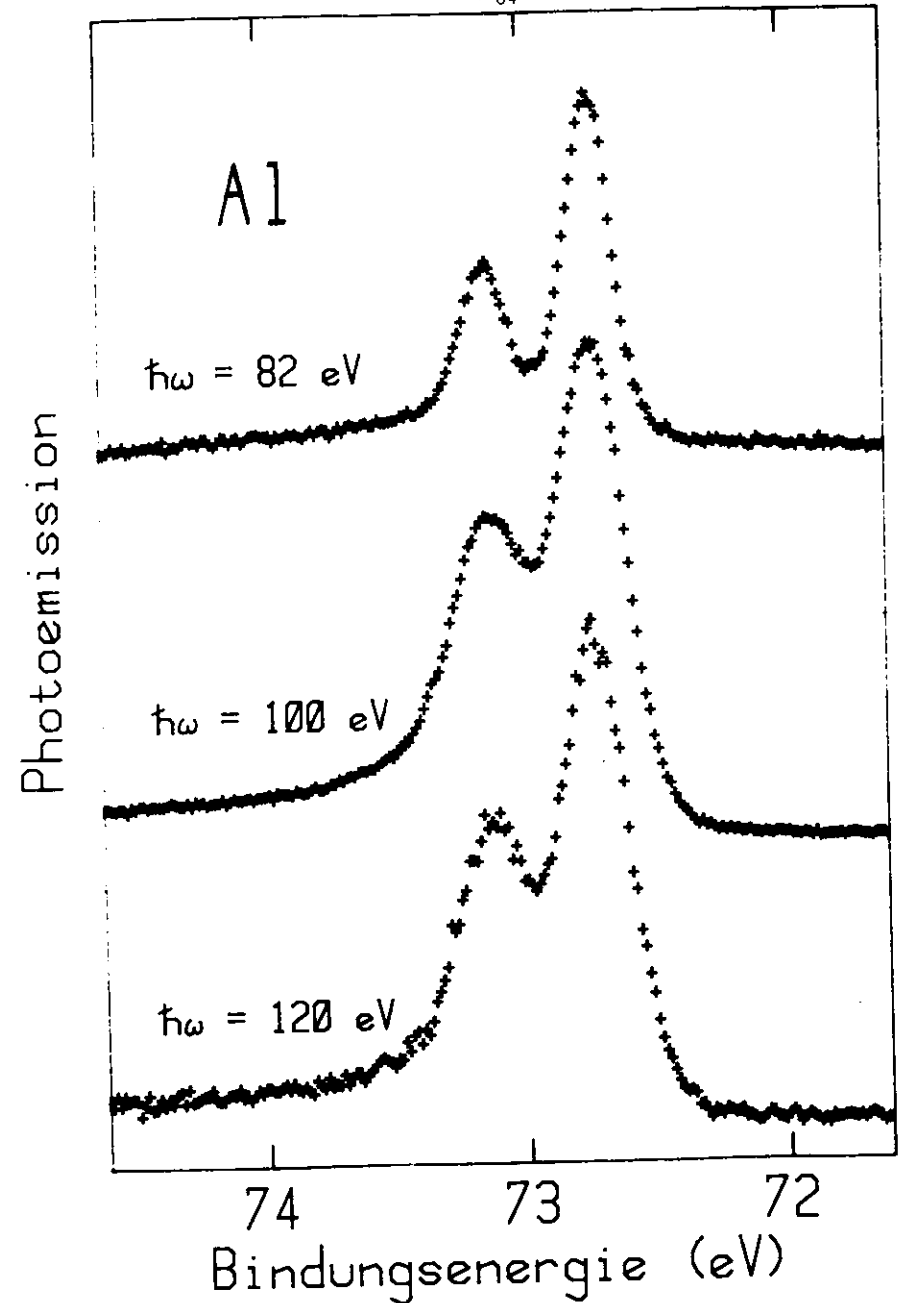


Abb. 3.21: Das Al 2p-Niveau (100K) zeigt eine auch schon bei Eberhardt (E78) beobachtete Verbreiterung mit Verminderung der freien Weglänge der Photoelektronen.

Verbreiterung des Oberflächensignals erklären sie durch geringere Bindungsenergieverschiebungen der tieferen Lagen.

- E. Wimmer et al. (WWFK 81) errechnen aus der elektronischen Struktur von 9 Atomlagen eines Al (100) - Kristalls sowohl eine Bindungsenergieverschiebung von -120 meV für die oberste Lage, kleine Verschiebungen für die tieferen Lagen und eine Kristallfeldaufspaltung der obersten Lage von 38 meV.

Meine vorliegenden Messungen können zu diesem Zeitpunkt in der Frage keine Entscheidung bringen. Sowohl mit einer oberflächenempfindlichen Verbreiterung um 50 meV als auch mit einem um -118 meV verschobenen Oberflächendublett gelingt es, alle Meßkurven zu reproduzieren (Tab. 3.6). Man kann behaupten, daß die Kurve mit Bindungsenergieverschiebung das Meßspektrum geringfügig besser fittet (Abb. 3.22). Damit muß zunächst offen bleiben, ob es sich um eine Bindungsenergieverschiebung (Chiang u. Eastman) oder um eine zusätzliche Verbreiterung (Wimmer et al.) handelt. Eberhardts Deutung durch eine ausschließliche Verbreiterung ist haltlos geworden, weil sich herausgestellt hat, daß sie auf einem fehlerhaften Ansatz beruht (Anhang A). Außerdem wird die Verbreiterung bei beiden Spin-Bahn-Partnern beobachtet, während eine Kristallfeldaufspaltung nur die $j = 3/2$ - Komponente betrifft. Auch die Behauptung, seine Daten seien nicht durch eine Bindungsenergieverschiebung $\Delta E_c > 40$ meV erklärbar, erscheint mir zu einschränkend. Durch die um einen Faktor 100 geringere Intensität zur Zeit seiner Messungen gegenüber heute besaß Eberhardt nicht die Möglichkeit einer hinlänglich präzisen Bindungsenergiebestimmung, die ich im Folgenden umreißen will:

Wenn die Oberflächenbindungsenergieverschiebung nicht mehr wie beim Natrium klar sichtbar ist, sondern lediglich eine Verbreiterung der Niveaus

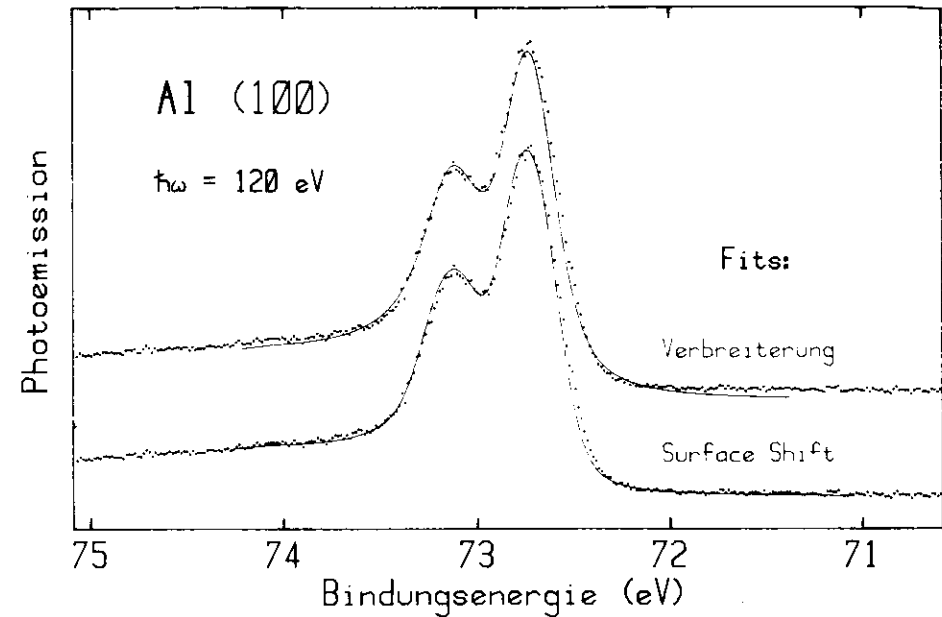


Abb. 3.22: Fitbeispiele für das Al (100) - 2p - Niveau. Die obere Kurve wurde mit einem oberflächenverbreiterten Dublett reproduziert, die untere durch ein zweites, energieverschobenes (Oberflächen-) Dublett.

beobachtet wird, kann man zwischen "Verschiebung" und "Verbreiterung" nur durch Auswertung des "Kurvenschwerpunktes" auf der Energieskala unterscheiden. Meine Ergebnisse streuen jedoch in ihrer Energielage geringfügig. Dies führe ich auf Ungenauigkeiten der Eichung und der Einstellung des direkten Bildes am Monochromator zurück. Geht man nämlich von einer festen Austrittsarbeit des Analysators aus, so wirken sich Fehler in der Photonenenergie unmittelbar als Fehler der Bindungsenergie aus. Um dies zu verhindern, muß man in unmittelbarem Zusammenhang mit der hochauflösenden Messung eine EDC des Valenzbandes aufnehmen. Nur dann kann die

Bindungsenergie unmittelbar über die Fermikante bestimmt werden und die Fehlerquellen der Größen $\hbar\omega$ und ϕ in der Gleichung

$$\hbar\omega = E_{kin} + E_B + \max(\phi_{Probe}, \phi_{Anal.})$$

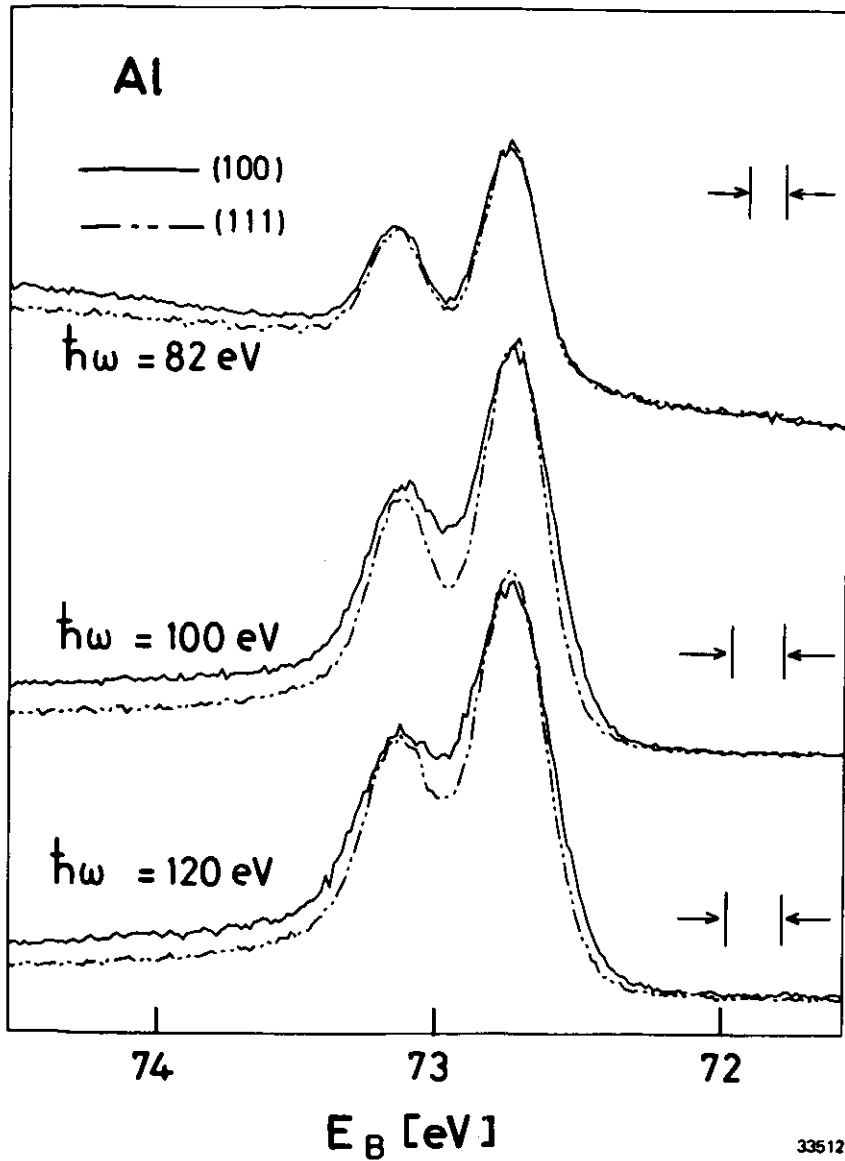
fallen weg. Da das Valenzband bei höheren Photonenenergien nur mehr sehr schwach ist (Faktor 1:250 für Valenzband:2p-Niveau, s. Abb. 3.20) und auch mit optimaler Auflösung aufgenommen werden sollte, ist dieses Verfahren überaus zeitaufwendig. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt, stellt aber m.E. den besten Weg dar, die Diskussion um Verschiebung und/oder Verbreiterung zu beenden.

3.3.1.2 Al (111) - Einkristall

Ein vollkommen überraschendes Ergebnis erbringt die Auswertung der Al (111) - Spektren. Eine Steigerung der Oberflächenempfindlichkeit bewirkt keine Änderung der Linienform zwischen 82 und 120 eV. Mit Ausnahme des unterschiedlichen Untergrundes können alle Spektren mit denselben Parametern reproduziert werden. Eine Gegenüberstellung mit den Messungen am Al (100) - Einkristall zeigt sofort die fehlende Verbreiterung der Spektren bei 100 eV und 120 eV Photonenenergie (Abb. 3.23). Eine theoretische Deutung der Ergebnisse am Al (100) muß auch eine Erklärung der so andersartigen Resultate am Al (111) geben. Eine Wimmer et al (WWFK 81) vergleichbare Rechnung zum Al (111) existiert noch nicht. Da Eberhardts Modell aus der Diskussion ausscheiden mußte, bietet sich nur das Johansson/Martensson - Modell zur Erklärung an, die in Kapitel 5 vorgenommen wird.

Tab. 3.6: Ergebnis der Auswertung der hochaufgelösten Al 2p - Energieverteilungskurven (300 K) und Vergleich mit anderen Messungen. Die Al (100) - Spektren können sowohl bei Annahme einer Oberflächenbindungsenergieverschiebung als auch durch eine reine Verbreiterung reproduziert werden. Die Spektren der Aufdampfschichten gleichen den Ergebnissen der (100) - Oberfläche, wobei für die Reproduktion der die 100 K aufgenommenen Spektren lediglich eine geringere Phononenverbreiterung (siehe Tab. 5.4) verwendet wurde. Alle Energien in meV, Bindungsenergie in eV.

	diese Arbeit		andere Messungen (Quelle)	
	Al (100)	Al (111)	Al (100)	
Bindungsenergie	72,76 ± 0,07	72,71 ± 0,03	72,72 ± 0,06	(E 78)
Volumen 2p 3/2			72,8 ± 0,3	(SHH 79)
Spin-Bahn-Aufspaltung :	425 ± 37	405 ± 20	412 ± 20	(E 78)
			395 ± 30	(CMB 77)
			440	(SHH 79)
Breite (FHM) Vol. 3/2:	166 ± 22	72 ± 12	170 ± 40	(E 78)
Vol. 1/2:	186 ± 24	80 ± 10	190 ± 30	(E 78)
Oberfläche:	----	110 ± 24	----	
Asymmetrie :	0,11	0,11	0,115	(CMB 77)
Bindungsenergie- verschiebung :			0,11 ± 0,01	(SHH 79)
			-120 ± 17	



33512

Abb. 3.23: Die Gegenüberstellung von Al (100) - und Al (111) - Spektren zeigt die fehlende Verbreiterung bei der (111)-Oberfläche.

3.3.2 Constant-Final-State - Spektren

Wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert wurde, hat die CFS-Spektroskopie prinzipielle Vorteile gegenüber der Aufnahme von EDC. Diese Vorteile werden jedoch ausgeglichen, wenn äußerst kleine Verschiebungen der Bindungsenergie zu messen sind, da bislang nur der XY - Schreiber zur Aufnahme der Daten zur Verfügung stand. Zum Vergleich der eigenen Spektren stehen hier die Messungen von Chiang et al (CE 81) zur Verfügung (Abb. 3.24). Die Kantenmittelpunkte des oberflächenempfindlichen CFS-Spektrums ($E_f = 48$ eV) sind dort um nur -21 meV gegenüber der Volumenkurve ($E_f = 3$ eV) verschoben. Die in Wahrheit höhere Verschiebung (nach CE 81: -57 meV) wird dadurch reduziert, daß auch im oberflächenempfindlichen Spektrum zu etwa 60% (Volumen/Oberfläche = 1,5) Elektronen aus tieferen Lagen beobachtet werden. Die Auswertung der eigenen Spektren (Abb. 3.25 und Tab. 3.7) zeigt, daß für die L_{III} -Kante eine Verschiebung um -11 meV; für die L_{II} -Kante um -4 meV beobachtet wird. In Abb. 3.25 sind Original-Maßspektren abgebildet, um das Ausmaß des statistischen Fehlers zu zeigen. Eindeutig läge damit auch eine reine Verbreiterung innerhalb der Fehlergrenzen. Die CFS-Spektren können also nur als Hinweis auf die Existenz einer Oberflächen-Bindungsenergieverschiebung betrachtet werden. Hier zeigt sich erneut, welche Bedeutung der Ausbau der Experimentsteuerung zur Aufnahme von CFS-Spektren mit Vielkanalanalysator hat.

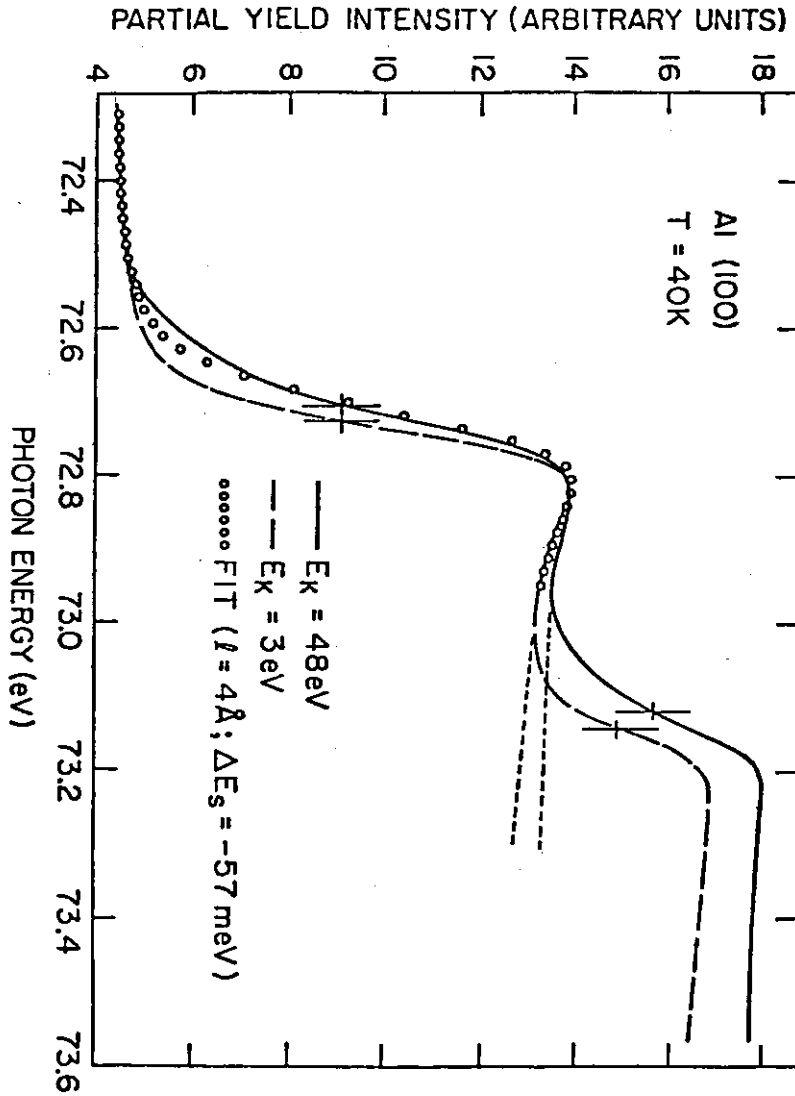


Abb. 3.24: CFS-Spektren (aus CE 81), aus denen eine Oberflächenbindungsenergieverschiebung von $\Delta E = -57$ meV ermittelt wurde.

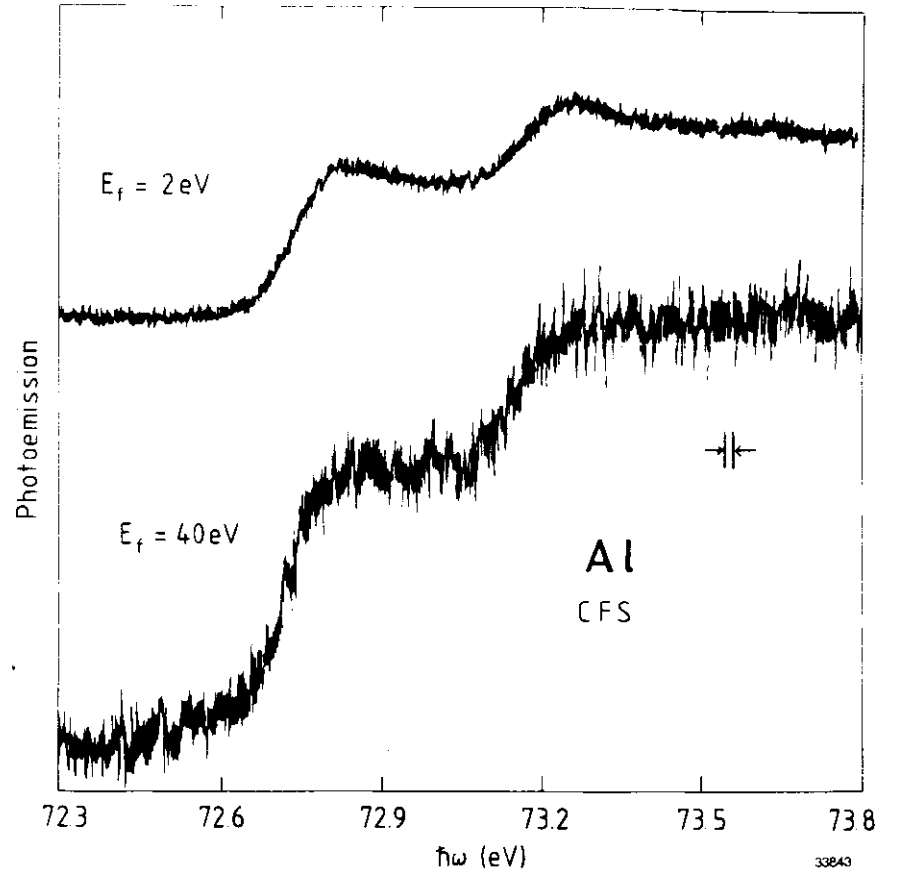


Abb. 3.25: Mit Abb. 3.24 vergleichbares eigenes CFS-Spektrum ($T = 100$ K) einer Aufdampfschicht. Die Statistik der Oberflächenkurve verhindert die zuverlässige Bestimmung (± 10 meV) der Energie-lage der Kante.

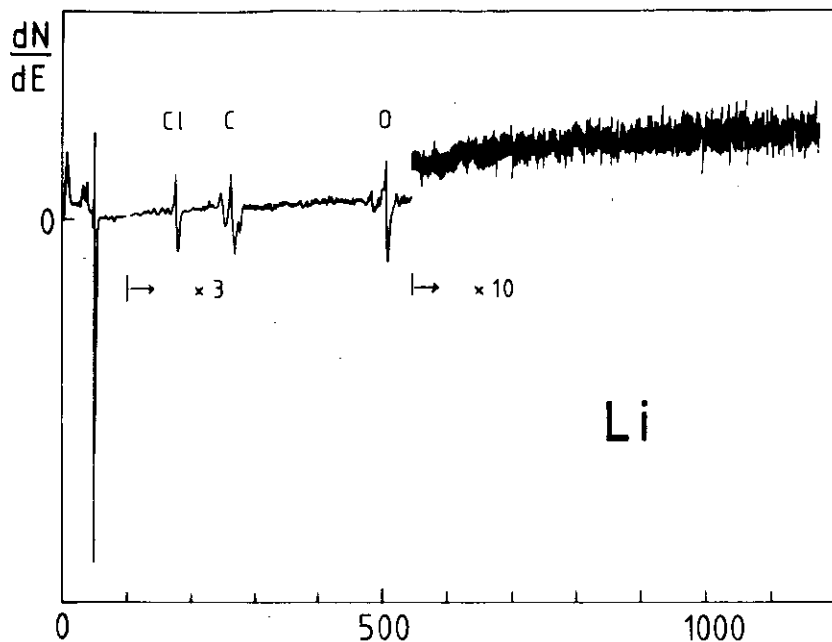


Abb. 4.1a: Auger-Spektrum von Li-Metall. Die Cl - Verunreinigung ist von der Elektronenkanone verursacht und bei Photoemissionspektren ohne Bedeutung.

Auger-Spektrum von Li-Metall dargestellt, daneben zum Vergleich ein der Literatur entnommenes Spektrum von LiF (Abb. 4.1b), da mir keine Auger-Messungen am Li-Metall bekannt sind. Im Auger-Spektrum (Abb. 4.1a) ist keine Verunreinigung mit Na (vgl. Abb. 3.12) zu erkennen. Die Energieverteilungskurve bei 100 eV Photonenenergie (Abb. 4.2a) zeigt jedoch deutliche Photoemission aus dem Na 2p - Niveau mit etwa 22% Intensität des Li 1s - Niveaus. Daraus ergibt sich ein Natriumanteil an emittierenden Atomen von 0,6%.

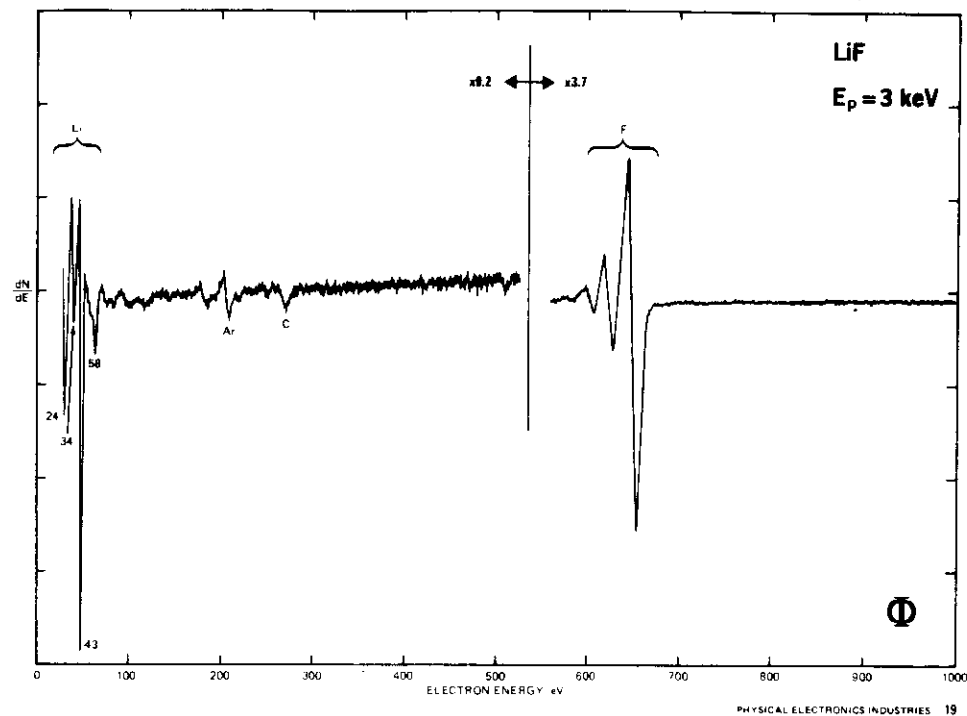


Abb. 4.1b: Ein Auger-Spektrum von LiF aus der Literatur (PRWD 72) zum Vergleich mit Abb. 4.1a.

Eine weitere Beobachtung gibt Aufschluß über die Ursache dieser starken Natriumanreicherung: Bei mehreren, unmittelbar aufeinanderfolgenden Aufdampfvorgängen nimmt der Natriumanteil jedesmal zu, wie in Abb. 4.3 dargestellt wird. Um die Natriumverunreinigung zu verringern, wurde für die Messungen später Lithium der Firma LITHCOA (Bessemer City, N.C.) mit einem angegebenen Natriumgehalt von 0,005% verwendet. Bei geringerem Natriumanteil blieb der bisher beobachtete Trend jedoch unverändert.

Anregungsenergie (eV)

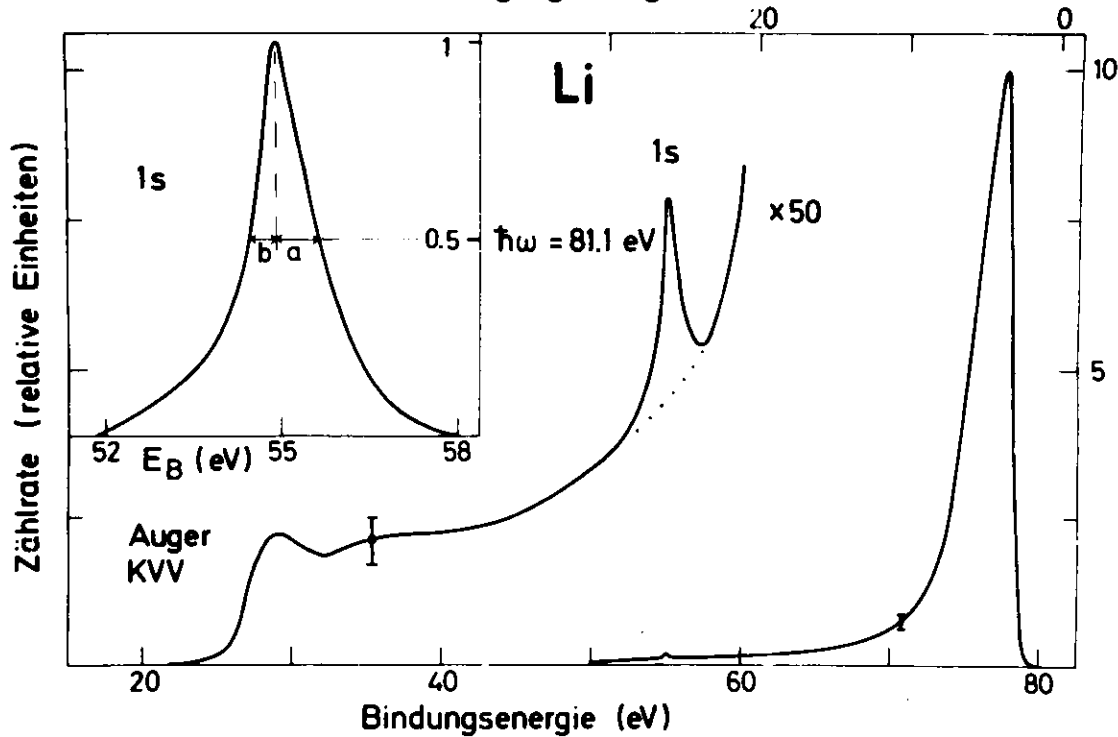


Abb. 4.2b: Zum Vergleich mit Abb. 4.2a ein älteres Li-Obersichtsspektrum (aus Pet 76). Die Zählrate im 1s-Maximum betrug etwa 20/sec. Es ist jedoch zu beachten, daß bei $h\nu = 81,1\text{eV}$ die 1s-Intensität geringer ist als bei $h\nu = 100\text{eV}$

Photoemission

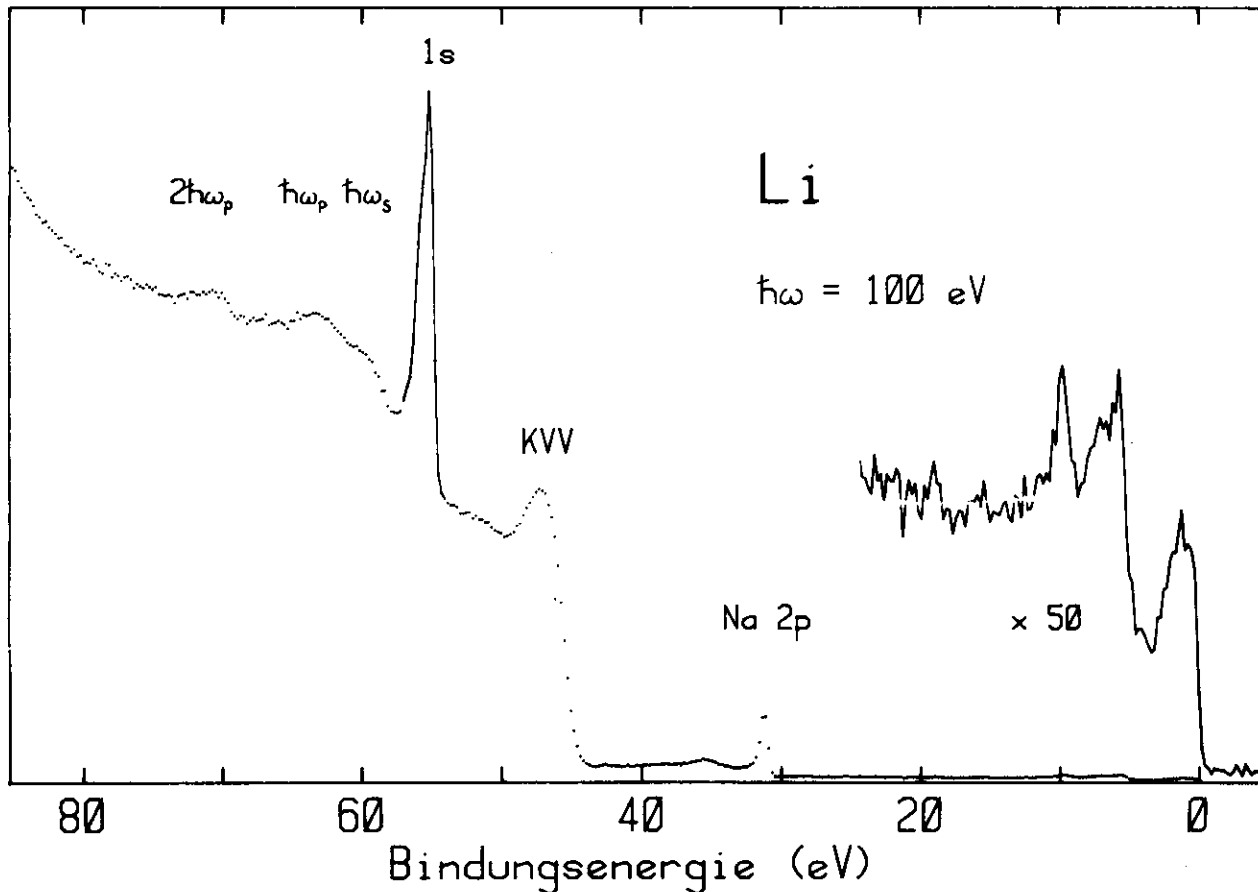


Abb. 4.2a: Übersichtsspektrum von Li bei $h\nu = 100\text{eV}$

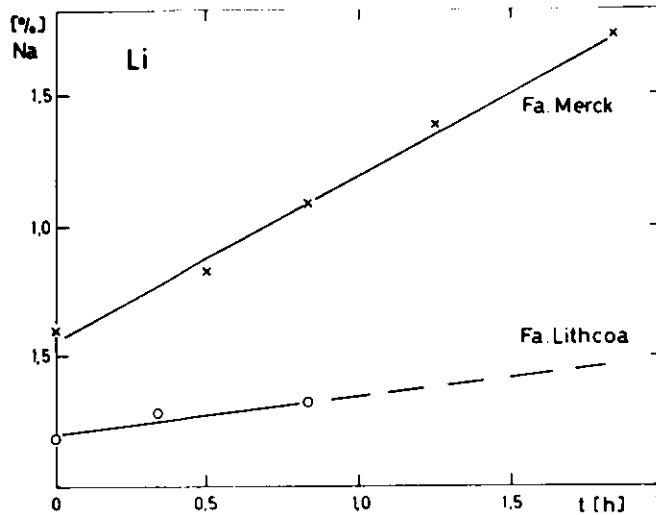


Abb. 4.3: Anteil emittierender Na-Atome gegenüber der Zeit. Die Meßpunkte bedeuten aufeinanderfolgende Aufdampfvorgänge. Das "Low-Sodium" - Li der Fa. Lithcoa zeigt dasselbe Verhalten auf niedrigerem Niveau.

Eine mögliche Ursache sind die unterschiedlichen Verdampfungspunkte von Na und Li. Verdampft man ein Gemisch aus Na ($T_D = 883^\circ\text{C}$) und Li ($T_D = 1370^\circ\text{C}$), so erhält man zu Beginn einen höheren Natriumanteil. Das führt jedoch zu einer Verarmung des Lithiums an Na, wenn schon mehrfach gedampft wurde. Folglich müßte die beobachtete Anreicherung davon abhängig sein, ob man die ersten oder die letzten Verdampfungen aus einem Ofen durchführt. Eine solche Abhängigkeit wurde aber nicht beobachtet.

Ich erkläre dieses Verhalten durch eine Anreicherung des Na an der Oberfläche einer Na-Li - Legierung analog zur bekannten Cu-Anreicherung an der Oberfläche einer Ni-Cu - Legierung (NTL 79). Im Anhang B wird gezeigt,

daß eine Na - Anreicherung an der Oberfläche für eine Na-Li - Legierung energetisch günstig ist. Ein starkes experimentelles Argument für diese Erklärung kann der EDC bei 100 eV Photonenenergie (Abb. 4.2a) entnommen werden: Deutlich sind hinter dem Li 1s - Peak die Energieverluststrukturen durch Plasmonenanregung zu erkennen (Tab. 4.1). Hinter dem Na 2p - Peak ist ebenfalls eine Verluststruktur mit $\Delta E = 4,2$ eV zu erkennen. Dieser Wert kann nicht durch ein Na-Plasmon erklärt werden ($\hbar\omega_p = 6,02$ eV). Die gute Übereinstimmung mit dem Oberflächenplasmaperlust des Li legt den Schluß nahe, daß es sich ebenfalls um eine Oberflächenplasmaschwingung des Li - Elektronengases handelt, die durch die Emission aus einem in die Oberfläche eingebetteten Na - Atom angeregt wird. Das Fehlen des zugehörigen Volumenplasmons deutet darauf hin, daß die Natriumemission fast ausschließlich aus der Oberfläche kommt. Diese Erklärung wird durch Messungen von Bradshaw et al gestützt (BDC 77). Dort wurde auf Al (111) adsorbierter Sauerstoff untersucht und hinter dem O 1s - Peak auch nur ein Aluminium-Oberflächenplasmaperlust gefunden.

Tab 4.1: Charakteristische Energieverluste durch Anregung von Volumenplasmonen $\hbar\omega_p$ (eV) und Oberflächenplasmonen $\hbar\omega_s$ (eV), theoretischer Wert für das freie Elektronengas (siehe Abschnitt 3.1.1.2) und Vergleich mit anderen Messungen.

	diese Arbeit		fr. Elektronengas		andere Messungen	
	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$	$\hbar\omega_p$	$\hbar\omega_s$
Li	7,68	4,2	8,05	5,69	7,20	4,15 (CWB 77)
					7,12	4,20 (K 66)

Die vorgestellten Ergebnisse stimmen mit bisherigen Experimenten also gut überein, insbesondere

- die Anreicherung von Natrium an der Oberfläche (CWB 77)
- die Verkleinerung des Wertes von $\hbar\omega_s$ unter den theoretisch erwarteten Wert von $\hbar\omega_p/\sqrt{Z}$ (K 66).

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch auf zwei Ergebnisse hingewiesen werden, die sich im Rahmen dieser Messungen gezeigt haben:

- Das Auger-Spektrum von Li zeigte keinerlei Signal von Na - Übergängen, während das 2p - Niveau des Na in den EDC deutlich hervortrat. Das zeigt die erheblich bessere Empfindlichkeit von Photoemissionsmessungen im UPS-Bereich gegenüber Auger-Messungen beim Nachweis von Oberflächenverunreinigungen.
- Die Gegenüberstellung der EDC (Abb. 4.2a) mit einer EDC von Petersen (Abb. 4.2b, aus Pet 76) zeigt die große Leistungssteigerung des FLIPPER-Meßplatzes gegenüber früheren Photoemissionsexperimenten.

4.2. Energieverteilungskurven und Constant-Final-State - Spektren

Vom Li 1s - Niveau wurden einige Spektren mit besserer Auflösung bei 100 eV Anregungsenergie aufgenommen (Abb. 4.4). Wegen der schwachen Intensität konnte die instrumentelle Auflösung jedoch nicht unter 200 meV verbessert werden. Auch eine Verminderung der Anregungsenergie auf 80 eV verringerte die Intensität über dem ansteigenden Streuuntergrund so stark, daß eine aussagekräftige Auswertung unmöglich wurde. Die aus Abb. 4.4 gewonnenen Fitergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengestellt.

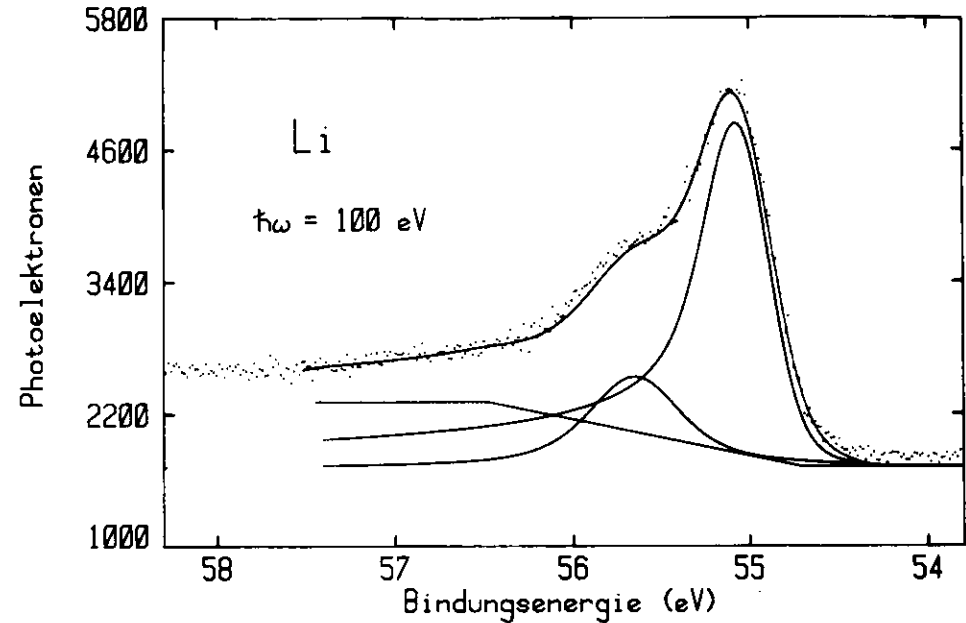


Abb. 4.4: Mit 0,2 eV instrumenteller Auflösung gemessene Energieverteilungskurve des Li 1s Niveaus und Fitkurven einschließlich Untergrund.

In Abb. 4.4 ist deutlich das Auftreten einer zusätzlichen Struktur auf der Flanke höherer Bindungsenergie ($\Delta E_B = 660$ meV) zu erkennen. Mehrere Erklärungsmodelle bieten sich an:

- 1) Auch am Li tritt wie bei den übrigen betrachteten Metallen eine Oberflächenbindungsenergieverschiebung auf. Nach dem Johansson-Mårtensson-Modell (Oberflächenenergien aus Tabelle 5.2) ist eine Bindungsenergieverschiebung von +159 meV zu erwarten, die bei der vorliegenden Auflösung und nur einer Photonenenergie nicht erkennbar wird.

- 2) Chemische Verschiebung des Li 1s Niveaus durch Natriumverunreinigung an der Oberfläche. Ein deutlicher Rückgang der fraglichen Struktur bei der Verwendung des reineren LITHCOA-Lithiums wurde nicht beobachtet, so daß diese Erklärung nur teilweise Anwendung finden kann.
- 3) Chemische Verschiebung des Li 1s Niveaus durch Oxidbildung. Zur Klärung dieser Hypothese wurde eine kontrollierte Oxidation vorgenommen (Abb. 4.5). Die Auswertung ergibt, daß der dem Oxid zuzuordnende Peak eine Bindungsenergieverschiebung von +880 meV und eine vierfach größere Breite hat als die um 660 meV verschobene, fragliche Struktur.

Durch weitere Messungen mit unterschiedlicher Photonenenergie und kontrollierter Natrium-Belegung wird zu klären sind, ob die Struktur mit der Natriumanreicherung an der Oberfläche zusammenhängt oder auf eine

Tab. 4.2: Ergebnis der Auswertung der mit $h\nu = 100$ eV angeregten Energieverteilungskurven des Li (100 K) und Vergleich mit XPS-Messungen. Alle Energien in meV, Bindungsenergie in eV.

	diese Arbeit	CWB 77
Bindungsenergie 1s	: $55,02 \pm 0,08$	$54,78 \pm 0,1$
Breite (FWHM)	: 60 ± 10	40 ± 20
Asymmetrie	: $0,24$	$0,23 \pm 0,02$
Phononenverbreiterung (FWHM):	370	260 ± 30
Parameter der zusätzlich auftretenden Struktur		
Bindungsenergieverschiebung gegenüber Li 1s	: 660	
Breite (FWHM)	: 400	
Asymmetrie	: 0	

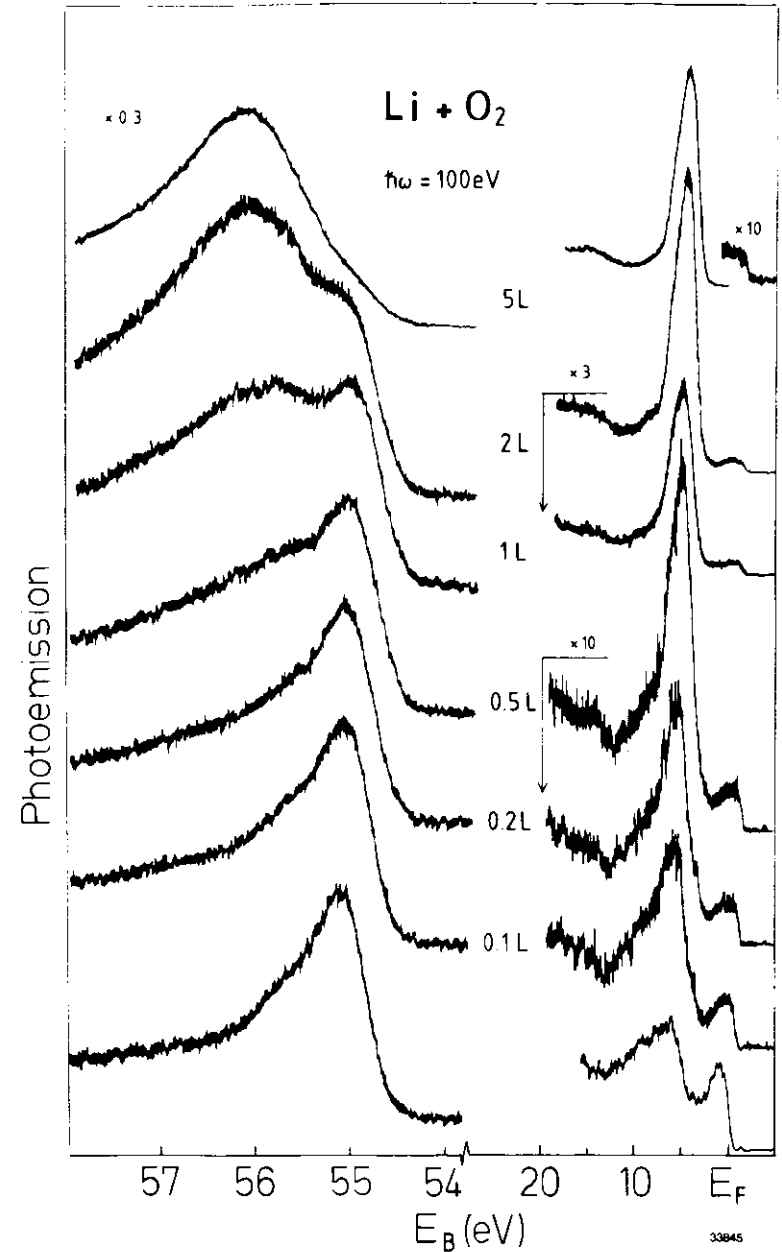


Abb. 4.5: Die kontrollierte Oxidation von Li zeigt wie beim Natrium die hohe Empfindlichkeit der Strukturen am Valenzband auf Verunreinigung. Die Schulter im sauberen 1s - Niveau ist nicht sauerstoffbedingt.

Bindungsenergieverschiebung zurückzuführen ist.

Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 4.6 ein CFS - Spektrum der Li - K - Kante bei 100 K dargestellt, die von Petersen (Pet 76) ausführlich diskutiert wurde. Die ermittelte Kantenbreite (10%-90%) von 370 meV steht in guter Übereinstimmung mit Absorptionsmessungen (KHKSS 71) bei 77 K. Die gleiche Höhe der Strukturen A und B mit deutlicher Einsattelung dazwischen ist nach Petersen ein weiteres Anzeichen für die Oxidfreiheit der Probe.

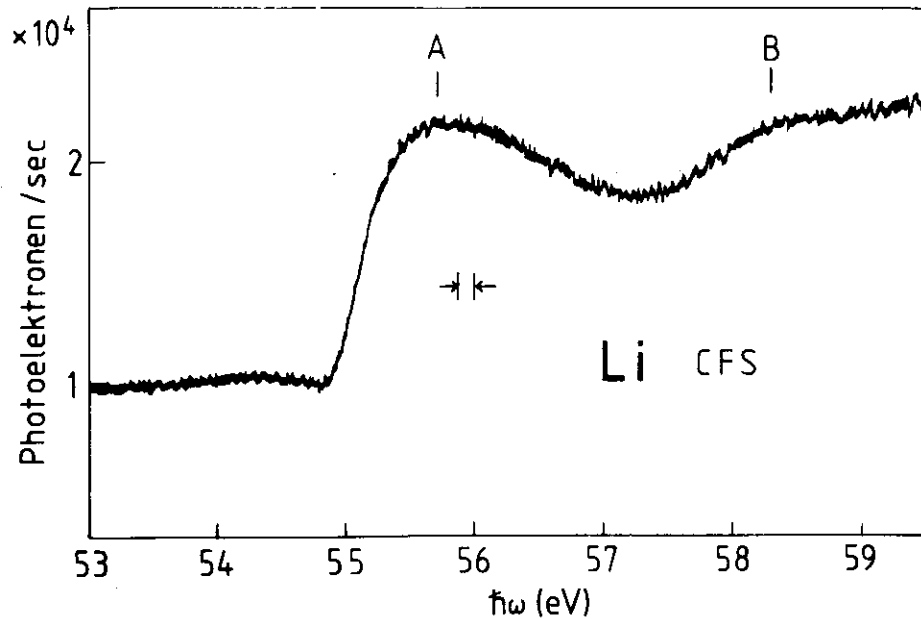


Abb. 4.6: Li K-Kante bei 100 K. Die Einsattelung zwischen A und B ist ein Hinweis auf die gute Qualität der Probe (Pet 76).

5. Diskussion

Zu Beginn der Diskussion sollen die wesentlichen Meßergebnisse am Natrium, Magnesium und Aluminium in Tabelle 5.1 zusammengefaßt werden. Es gilt dann, zu verschiedenen Fragen Stellung zu nehmen:

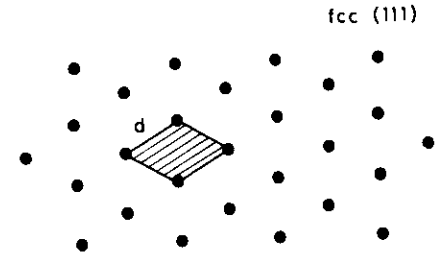
- 1) Wie ist der Trend der Bindungsenergieverschiebung vom Na zum Al zu erklären?
- 2) Warum ist das Oberflächendublett besonders beim Natrium stark verbreitert?
- 3) Warum wird am Al (111) - Kristall kein Oberflächeneffekt gefunden?
- 4) Gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Volumen/Oberflächen - Signal-Verhältnis der Meßkurven und der freien Weglänge?
- 5) Stimmt die so ermittelte freie Weglänge mit bekannten Resultaten überein?
- 6) Wie wird der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite Rechnung getragen?

5.1 Vergleich der Meßergebnisse mit dem Johansson-Martensson - Modell

Um die Voraussagen des Johansson-Martensson - Modells mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können, müssen die Oberflächenenergien der betrachteten Substanzen aus den im Abschnitt 1.4 zusammengestellten Werten berechnet werden. Die Rechnung am Aluminium soll stellvertretend für alle vorgestellt werden:

Um die Oberflächenenergie aus der üblichen Angabe in Energie/Fläche in den benötigten Wert Energie/Atom umzurechnen, muß die einem Oberflächenatom zuzuordnende Fläche berechnet werden. Eine (111) - Fläche eines

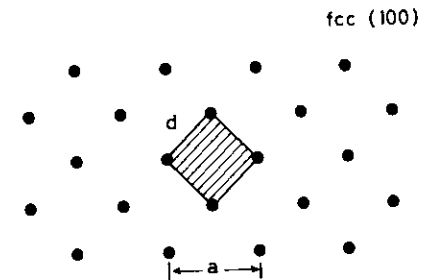
fcc - Kristalls (Al) hat die Geometrie



wobei einem Atom die schraffierte Fläche zuzuordnen ist. Legt man den Koordinatennullpunkt in das Aufatom, so sind die Koordinaten der nächsten Nachbarn $(a/2, a/2, 0)$ und $(0, a/2, a/2)$ (a = Gitterkonstante). Der Abstand zweier Nachbarn ist damit $d = a/\sqrt{2}$ und die schraffierte Fläche

$$A = d^2 \cdot \sin 60^\circ = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4}$$

Die (100) - Fläche des fcc - Kristalls hat die Geometrie



wiederum mit $d = a/\sqrt{2}$, die schraffierte Fläche beträgt jedoch $A = a^2/2$. Man muß also berücksichtigen, daß sowohl der Wert der Oberflächenenergie (in J/m^2) als auch die einem Atom zuzuordnende Fläche von der betrachteten Oberfläche abhängt. In Tabelle 5.2 sind die für die Errechnung der Oberflächenenergie maßgeblichen Größen zusammengestellt. In Tabelle 5.3 sind

Tab. 5.1: Zusammenfassung der wesentlichen experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 3.

	Na	Na	Mg	Al (100)	Al (100)	Al (111)
Bindungsenergie $2p_{3/2}$ Volumen (eV) :	30,6 ± 0,04		49,6 ± 0,05	72,76 ± 0,07	72,71 ± 0,03	72,71 ± 0,03
Bindungsenergie $2s$ Volumen (eV) :		63,6 ± 0,04				
Oberflächen-Bindungsenergie-Verschiebung (meV) :	217 ± 23	217 ± 23	139 ± 18	---	-120 ± 17	0 ± 20
Breite (FHM) Volumen (meV) :	26 ± 8	240	68 ± 18	176 ± 30	76 ± 16	83 ± 16
Breite (FHM) Oberfläche (meV) :	90 ± 8	240	100 ± 10	---	110 ± 24	---

Tab. 5.3: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse aus Kap. 3 und der nach der Johansson-Mårtensson-Theorie zu erwartenden Bindungsenergieverschiebungen. (Energien in meV)

	Experiment	Theorie
Na	217 ± 23	178 ... 215
Mg	139 ± 18	61 ... 157
Al (100)	-120 ± 17	-150
Al (111)	0 ± 20	18

zum Vergleich die gemessenen Bindungsenergieverschiebungen den aus Oberflächenenergiedaten mit Hilfe des Johansson-Mårtensson-Modells errechneten gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung so gut ist, wie es wegen der schwierigen Bestimmung der Oberflächenenergie und der fehlenden Daten aus Festkörpern zu erwarten ist. Ein starkes Argument für das Johansson-Mårtensson-Modell ist hierbei die richtige Voraussage des negativen Vorzeichens der Bindungsenergieverschiebung am Al (100) und der fehlenden Bindungsenergieverschiebung der Al (111) Oberfläche. Einschränkend muß aber an dieser Stelle festgestellt werden, daß wegen der Einbeziehung des Siliziums in die Berechnung der Bindungsenergieverschiebung die Johansson-Mårtensson-Theorie nur begrenzt gültig ist. Es ist eine Theorie für Metalle, während Silizium kovalent ist. Die Voraussagen der Theorie treffen auch in diesem Fall zu; dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß auch im Silizium eine wirksame Abschirmung des Rumpfloches stattfindet. Bei der Lösung einzelner Si-Atome in Aluminium, wie sie im Johansson-Modell (Abschnitt 1.3) vorgenommen wird, erscheint dies als durchaus möglich.

Tab. 5.2: Geometrische Größen, die zusammen mit den Oberflächenenergien σ (J/m^2) aus Tab. 2.1 die Errechnung der Oberflächenenergie pro Atom σ (meV/Atom) zum Vergleich mit Meßdaten ermöglichen. Bei bcc-Kristallen wird die dichteste Oberfläche (110) angenommen.

	Kristallstruktur	Gitterkonst. (\AA)	Fläche pro Atom (\AA^2)	σ (J/m^2)		σ (meV/Atom)	
				exp.	theor.	exp.	theor.
Li	bcc	3,491	8,62	0,442	0,467	237	251
Be	hcp	2,27	4,46	1,423		396	
Na	bcc	4,225	12,62	0,222	0,285	175	224
Mg	hcp	3,21	8,92	0,634	0,790	353	439
Al (100)	fcc	4,05	8,20	0,997	1,430	510	717
Al (111)	fcc	4,05	7,10	0,997	1,130	442	500
Si	Diamant	5,430	7,85	0,940		460	

Ein metallischer Charakter des Siliziums an der Oberfläche auf Grund der gestörten Periodizität wurde auch am amorphen Si bereits beobachtet (R 82).

Während die Johansson-Mårtensson-Theorie eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten zeigt, kann die physikalische Ursache der beobachteten Erscheinungen anhand des bereits im Abschnitt 2.3 vorgestellten Potentialbildes von Lang und Kohn anschaulich dargestellt werden (Abb. 2.1). Die schwachen Oszillationen des Potentials bei den Metallen hoher Elektronendichte (A_1) lassen nur geringe oder keine Oberflächenbindungsenergieverschiebungen entstehen, während die geringe Elektronendichte des Natriums zu ausgeprägten Potentialschwankungen und damit Bindungsenergieverschiebungen führt. Auch ist deutlich, daß eine starke Abhängigkeit der Bindungsenergieverschiebung beim Natrium von der tatsächlichen Entfernung des betrachteten Atoms von der Oberfläche besteht. Zu Metallen höherer Elektronendichte hin nimmt diese Abhängigkeit ab. Da ich -- insbesondere bei Aufdampfschichten -- davon ausgehen muß, daß die Atome der obersten Lage in unterschiedlichen Tiefen sitzen, wird so die Verbreiterung der Oberflächendubletts am Na verständlich. Die Verbreiterung, die also durch lagenabhängige Bindungsenergieverschiebung erklärt wird, nimmt auch mit größerer Elektronendichte ab.

5.2 Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen

Es ist bekannt, daß die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper im Energiebereich zwischen 1 eV und 1 keV stark von ihrer kinetischen Energie abhängt (G 7b). Diese Tatsache ist ausgenutzt worden, um die beobachteten Strukturen der Oberfläche zuzuordnen. Ein einfaches Modell von Barth (KBGFJ 82) stellt einen quantitativen Zusammenhang zwischen der

mittleren freien Weglänge $l(E_{kin})$ in Einheiten der Stärke einer Atomlage und dem Verhältnis des Volumen-/Oberflächensignals I_B/I_S her:

$$\frac{I_B}{I_S} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\phi}{E_{kin}} \right) l(E_{kin})$$

ϕ : Austrittsarbeit der Probe

E_{kin} : kinetische Energie der Elektronen im Festkörper oberhalb der Fermienergie

Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Formel ist die Annahme, daß der Elektronenenergieanalysator alle aus der Probe emittierten Elektronen (unabhängig vom Raumwinkel) mit gleicher Wahrscheinlichkeit akzeptiert und daß unabhängig von der Energie die Hälfte aller an der Oberfläche angeregter Photoelektronen den Festkörper verläßt (keine Oberflächenbrechung). Eine Modellrechnung von Gerken (unveröffentlicht) hat jedoch gezeigt, daß die erste einfache Annahme bei der am FLIPPER vorliegenden Geometrie so nicht zutrifft. Eine ausführliche Diskussion dieses Problems wird von Barth (Dissertation, noch unveröffentlicht) vorgenommen. Daraus geht hervor, daß die Oberflächenbrechung nicht vernachlässigt werden darf. Der Zusammenhang zwischen I_B/I_S und $l(E_{kin})$ lautet dann unter Berücksichtigung dieser Korrekturen

$$(28) \quad \frac{I_B}{I_S} = \frac{l(\epsilon)}{a} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon} \right)^{1/2} \cdot \frac{A}{B} \quad \text{mit}$$

$$A = \int_0^{\pi/2} d\theta f(\theta) (\sin \theta) \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{a}{l \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon} \right)^{1/2} \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1} \right)^{1/2}} \right)$$

$$B = \int_0^{\pi/2} f(\theta) \sin \theta \, d\theta \quad \text{und}$$

a : Dicke einer Oberflächenlage

θ : Winkel zwischen Probennormaler und Austrittsrichtung der Elektronen

$f(\theta)$: Winkelabhängige Analysatorakzeptanz

ϵ : $(E_{kin} + \phi + E_F) / (\phi + E_F)$

ϕ : Austrittsarbeit

Abb. 3.5 zeigt am Beispiel des Natriums eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der theoretische erwarteten (Pen 76) und der aus den Meßdaten errechneten freien Weglänge der Photoelektronen. Diese Übereinstimmung ergibt eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Interpretation des zusätzlich beobachteten Dubletts als bindungsenergieverschobene Niveaus der Oberflächenlagen.

Andererseits zeichnet sich hier eine neue Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der freien Weglänge an Substanzen ab, bei denen die Herstellung dünner Schichten zur Messung mittels herkömmlicher Methoden problematisch ist.

5.3 Die Temperaturabhängigkeit der Resultate

In Abb. 3.17 sind je 3 Magnesiumspektren bei 100K bzw. bei 300K dargestellt, die mit gleicher instrumenteller Auflösung gemessen wurden. Die Temperaturverbreiterung ist klar zu erkennen. Citrin et al (CWB 77) führen die auch in XPS - Spektren erkennbare Verbreiterung auf Phononenankopplung zurück, die ausführlich diskutiert wird. Man unterscheidet zwei Beiträge:

- Die elektronische Verbreiterung Γ_{ph}^{el} durch Zugang zu verschiedenen Vibrationsniveaus des Ausgangszustandes und
- Die Rückstoßverbreiterung Γ_{ph}^{rec} durch den Impulsübertrag des angeregten Photoelektrons auf das Ion.

Die Beiträge werden beschrieben durch (CWB 77):

$$\Gamma_{ph}^{el} = \Gamma_0 (1 + (\delta kT / 3\hbar\omega_D)^2)^{1/4}$$

im Debye - Modell mit Γ_0 als Nullpunktsverbreiterung und ω_D Debye-Frequenz und

$$\Gamma_{ph}^{rec} = 2 (\ln 2)^{1/2} \left(\frac{p^2 \cdot \max(kT, \epsilon_0)}{2M_0} \right)^{1/2}$$

mit ϵ_0 der Nullpunktsenergie ($\sim \hbar\omega_D/2$), M_0 der Ionenrumpfmasse und $|p|$ dem Impuls des Photoelektrons. Bei

Bei meinen Messungen beträgt $\Gamma_{ph}^{rec} = 8$ meV und kann vernachlässigt werden.

Die von mir verwendeten Halbwertsbreiten für die Phononenverbreiterung sind im allgemeinen etwas kleiner als die in der Literatur angegebenen Werte (Tab. 5.4). Angesichts der starken Vereinfachung der verwendeten Modelle, auf die auch bei Eberhardt (E 78) hingewiesen wird und der großen Abweichungen anderer theoretischer und experimenteller Ergebnisse voneinander wird diese Tatsache verständlich.

Tab. 5.4: Elektronische Phononenverbreiterung Γ_{ph}^{el} (FWHM der Gaußkurve), mit der jede einzelne Linie vor der Addition gefaltet wurde (s. Kap. 6) und Vergleich mit Literaturdaten (CWB 77). Alle Energien in meV.

	diese Arbeit	Literatur
Na (100K)	25	50 ... 100
Mg (300K)	75	100 ... 200
Mg (100K)	20	50 ... 180
Al (300K)	50	0 ... 100
Al (100K)	20	40 ... 80

Jedenfalls ist es nicht in jedem Falle möglich, die Phononenverbreiterung einfach als zusätzliche Verbreiterung der Doniach-Sunjić-Kurve zu berücksichtigen, wie es von Eberhardt vorgeschlagen wurde. Auf der Seite niedriger Bindungsenergie entspricht die Doniach-Sunjić-Kurve einem Lorenz-Profil. Bei einer Lorenzkurve gegebener Halbwertsbreite Γ stehen das Maximum der 1. Ableitung und die Maxima der 2. Ableitung, d.h. der Anstieg der Flanke und die Krümmungen am Einsatz und in der Spitze in einem festen Verhältnis zueinander. Die Meßkurven zeichnen sich aber durch sehr scharfe Einsätze, steile Flanken und runde Maxima aus.

In Abb. 5.1 wird demonstriert, wie sehr durch Einbeziehung der Phononenverbreiterung die Fitqualität verbessert wird: Im oberen Bild ist die instrumentelle Auflösung auf dem durch Monochromator- und Analysatorstellung gegebenen Wert von $\Gamma_{Instr.} = 0,2$ eV festgehalten. Es zeigt sich, daß die Meßkurve im Anstieg durch eine reine Doniach-Sunjić-Kurve nicht zu reproduzieren ist. Im unteren Bild von Abb. 5.1 wird die instrumentelle Auflösung bei fester Lebensdauererbreiterung variiert. Es zeigt sich, daß mit einem $\Gamma_{Instr.} = 0,4$ eV die Meßkurve einigermaßen reproduziert wird. Die naheliegende Annahme, daß eine Auflösung von $\Gamma_{Instr.} = 0,2$ eV zu optimistisch sei, kann anhand Abb. 5.2 sofort widerlegt werden. Abb. 5.2 zeigt eine Natrium-EDC, die mit derselben instrumentellen Auflösung wie das Lithiumspektrum in Abb. 5.1 aufgenommen wurde. Ein $\Gamma_{Instr.} = 0,4$ eV ohne Phononenverbreiterung vermag die Meßkurve nicht zu reproduzieren während $\Gamma_{Instr.} = 0,2$ eV die Kurve richtig wiedergibt. Der richtige Fit für das Lithiumspektrum mit den Parametern $\Gamma_{Instr.} = 0,2$ eV; $\Gamma_{ph} = 0,37$ eV und $\Gamma_{nl} = 0,03$ eV ist in Abb. 4.4 dargestellt.

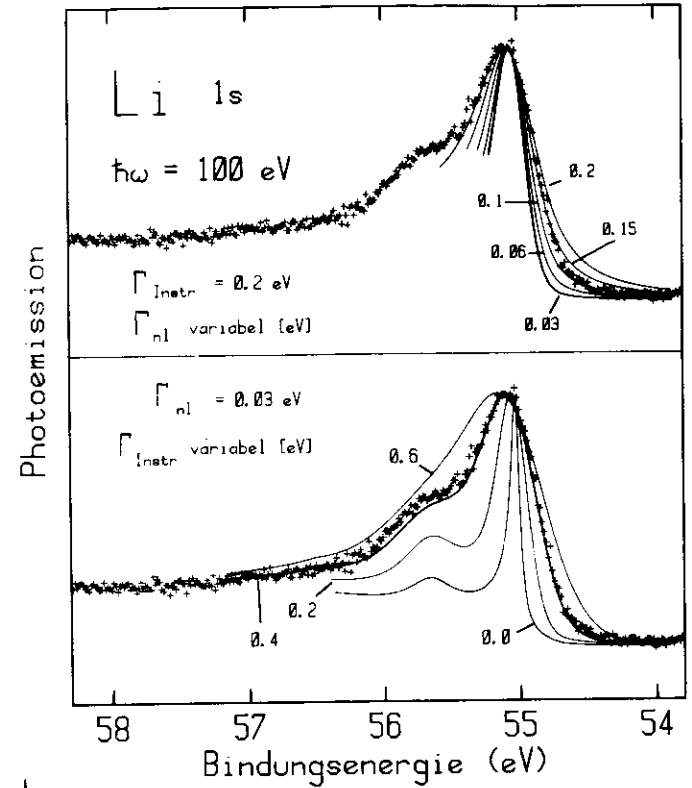


Abb. 5.1: Demonstration der Wirkung der Phononenverbreiterung am Beispiel des Li 1s - Niveaus. $\Gamma_{Instr.}$ ist die gesamte instrumentelle Auflösung und Γ_{nl} die Lebensdauererbreiterung.

Die Phononenverbreiterung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Meßkurven. Sie ist insbesondere dann wichtig, wenn wie am Beispiel des Li gilt: $\Gamma_{ph} \approx \Gamma_{Instr.} \gg \Gamma_{nl}$.

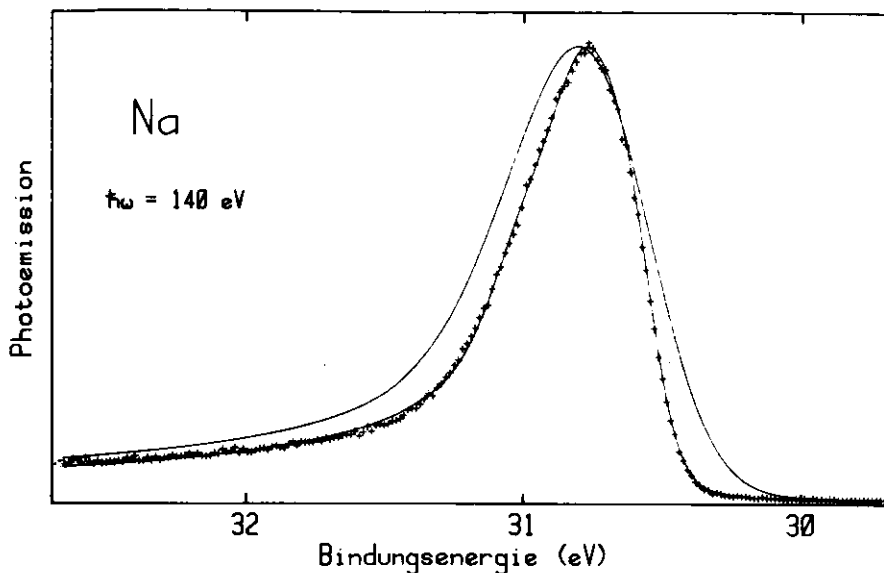


Abb. 5.2: Die Anwendung der aus Abb. 5.1 als möglich ermittelten Auflösung $\Gamma_{Instr.} = 0,4$ eV führt bei einem mit gleicher Auflösung gemessenen Na-Spektrum zu unbefriedigendem Ergebnis (obere Kurve).

6. Die Auswertprogramme DONFIT und SURFIT

Um aus den Meßergebnissen die maßgeblichen Parameter zu ermitteln, war es zweckmäßig, ein Fitprogramm zu erstellen. Tatsächlich handelt es sich dabei um ein Programm, das Kurven nach manuell eingegebenen Parametern erzeugt. Als Parameter für die Auswertung z.B. einer Natrium-Meßkurve standen zur Verfügung:

- Energielage, Breite, Asymmetrie, rel. Intensitäten und Phononenverbreiterung aller 4 Linien (Volumen $2p_{3/2,1/2}$, Oberfläche $2p_{3/2,1/2}$).
- Breite der Gaußkurve, mit der das Endergebnis gefaltet wurde (instr. Auflösung).
- Untergrunda.

Bei einer derartigen Vielzahl von Parametern ist die Herstellung eines echten Fitprogramms, das selbsttätig die Parameter ermittelt, mit angemessenem Programmier- und Rechenzeitaufwand nicht zu verwirklichen.

Grundsätzlich ist denkbar, daß bei voller Freiheit der Parameterwahl eine Vielzahl von Parametersätzen eine gegebene Meßkurve zu reproduzieren vermag. Im vorliegenden Problem ist jedoch die Freiheit der Parameterwahl durch eine Anzahl physikalischer Randbedingungen so stark eingeschränkt, daß die angegebenen Werte im Rahmen der Fehlergrenzen als eindeutig gelten können.

Als Randbedingung habe ich angewandt:

- Energielage, Breite und Asymmetrie des dem Volumen zugeordneten Dubletts sollen mit XPS-Messungen übereinstimmen.
- Breite und Asymmetrie des Oberflächendubletts dürfen nur in physikalisch begründeten Grenzen von den Parametern des Volumendubletts abweichen.
- Das Intensitätsverhältnis der Spin-Bahn-Partner darf nur in engen Grenzen vom Wert 2 : 1 abweichen.

- Die Phononenverbreiterung muß für alle Linien gleich sein und im Rahmen bekannter Werte liegen. Hier ist anzumerken, daß die Verwendung einer anderen Phononenverbreiterung für das Oberflächendublett gerechtfertigt wäre. Im Interesse einer möglichst kleinen Parameterzahl wurde darauf verzichtet.
- Die instrumentelle Auflösung ist als der Monochromator- und Analysator-Einstellung bekannt.

Das Auswerteprogramm JGNFIT schränkt die Parameterwahl nicht ein und ist so allgemein und benutzerfreundlich ausgelegt, daß es bereits auch bei anderen Experimenten zur Auswertung verschiedener Daten gebraucht wurde (z.B. KBGFJ 82, GBKFJ 82, GBK 81, JFHJBG 82). Es ist in FORTRAN geschrieben und auf allen DIGITAL PDP 11/03 bzw. 11/23 Rechnern im HASYLAB mit Hewlett-Packard - Plotter - Anschluß verwendbar. Das Programm ist modular aufgebaut, was die Ergänzung oder Erweiterung wesentlich erleichtert. Aus dem Hauptprogramm können folgende Module angewählt werden:

- ENTRY: Festlegung der Grenzen, Anzahl der diskreten Schritte
- EINEJ: Einlesen der Energie und relativen Intensität von Multiplettlinien (z.B. für seltene Erden)
- EINST: Einstellung der Plott-Grenzen am HP - Plotter
- MULTI: Errechnen von Doniach-Sunjić - Multiplettlinien nach mittels EINEJ eingegebenen Parametern
- DONJA: Errechnen einer einfachen Doniach-Sunjić-Kurve. Die in der Formel von Doniach und Sunjić (US 71) auftretende Γ -Funktion wird durch den Ausdruck

$$\Gamma(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^{x-1}}{x (x + 1) (x + 2) (x + 3) \dots (x + n - 1)}$$

approximiert, wobei die Folge bei $n = 100$ abgebrochen wird. Der Fehler ist dann kleiner als 10^{-4} .

- FALT : Faltung einer erzeugten Kurve mit einer Gaußkurve
- MULTF: Durch automatische Kombination von MULTI und FALT wird jede errechnete Multiplettlinie einzeln mit einer Gaußkurve gefaltet (Phononenverbreiterung)
- UNTER: Willkürliche Generierung eines linearen oder parabolischen Untergrundes
- INTEG: Integration einer Kurve mittels der Rechteckformel. Dieses Modul wird zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse (Fläche!) gebraucht.
- STREU: Errechnung eines Streuuntergrundes aus freier Weglänge, Absorptionskoeffizient, Gitterkonstante, Austrittstiefe und Austrittsarbeit mit Hilfe eines einfachen Monte-Carlo - Programms (von F. Gerken erstellt)
- PLOT : Zeichnen eines Spektrum auf dem HP - Plotter.

Außerdem stehen eine Reihe Module zum Umspeichern, Addieren und Skalieren zur Verfügung. Der Speicherplatz läßt maximal 500 diskrete Stützpunkte für eine Kurve zu. Vier Kurven können im Kernspeicher aufbewahrt und jederzeit bearbeitet werden; für weitere 20 ist Speicherplatz auf Magnetplatte (FLEXY-Disk) vorgesehen. Die Länge des Programms zwang zur Anwendung der Overlay - Technik. Das bedeutet, daß während des Programmablaufs stets nur die gerade gebrauchten Module in den Kernspeicher geladen werden. Dadurch werden die Möglichkeiten der Querverbindung zwischen verschiedenen Modulen eingeschränkt, was in der Programmstruktur berücksichtigt werden muß.

Aus dem allgemeineren DONFIT-Programm sind die problembezogenen Auswerteprogramme SURFIT und 75FIT entwickelt worden. Die oben für die Auswertung von Oberflächenbindungsenergieverschiebungen dargelegten Beschränkungen der Parameter werden in diesen Programmen selbsttätig eingehalten, was die Datenauswertung erheblich vereinfacht. Nach Eingabe von Energielage, Breite und Asymmetrie der Kurven und einer gemeinsamen Phononenverbreiterung sowie dem Volumen-/Oberflächenverhältnis und der instrumentellen Auflösung

- errechnet das Programm die Kurven,
- faltet jede Kurve mit einer Gaußkurve der angegebenen Phononenbreite,
- skaliert die Spin-Bahn-Partner im Intensitäts- (Flächen-) Verhältnis 2 : 1 (SURFIT für p - Niveaus) bzw. 7 : 5 (75FIT für f - Niveaus),
- skaliert das Volumen- und Oberflächendublett im gewünschten Volumen-/Oberflächenverhältnis,
- addiert den Untergrund
- faltet das Ergebnis mit der instrumentellen Auflösung (Gaußkurve) und
- zeichnet das Ergebnis auf dem HP-Plotter.

Alle vorgestellten Daten wurden mit diesem Programm ausgewertet.

7. Konzeption und Bau einer mikroprozessorgestützten Experimentsteuerung

Seit Jahren wird am FLIPPER erfolgreich ein Mikroprozessor eingesetzt, dessen Aufbau und Peripherie von Barth (B 79) und ausführlicher von Gerken (G 79) beschrieben wurden. Programm und Interface waren bislang zur Bearbeitung folgender Aufgaben ausgelegt:

- Errechnung der Photonenenergie aus der mechanischen Stellung des Gitter-Hebelarms am Monochromator mit Hilfe der Gitterformel nach Eingabe der Spiegelnummer.
- Errechnung eines vierstelligen DAC - Wertes (Eingabewert in einen Digital-Analog-Wandler) aus der eingegebenen Spreizung derart, daß die Transmissionsenergie des Analysators mit konstanter Differenz zur Photonenenergie vom Anfangswert bis zum Anfangswert \pm Spreizung variiert wird. Diese Rechnung ermöglicht die Aufnahme von CIS-Spektren.

Der Monochromator wurde dabei jedoch von Hand bedient. Im Kapitel 3 hatte ich mehrfach betont, welche Bedeutung der Datennahme mit Hilfe des Vielkanalanalysators bei hochauflösenden Messungen auch bei CFS- und CIS-Spektren zukommt. Die inzwischen vollzogene Anschaffung eines eigenen Experimente-Rechners PDP 11/23 steigert diese Bedeutung noch weiter. Die rechnergestützte Datenverarbeitung von Schreiberspektren erfordert den Zwischenschritt des manuellen Digitalisierens, durch den eine gewisse Willkür in den Spektrenverarbeitungsprozeß eingeht und die Information über die Statistik verloren geht. Die Aufnahme von CFS- und CIS-Spektren bedingt die Notwendigkeit, den Monochromator automatisch vom Energiewert eines Kanals zum nächsten zu verfahren und das Eingangsgate des Vielkanalanalysators während des Einstellvorgangs zu schließen. Zur Durchführung

dieser Aufgabe bietet sich der Mikroprozessor an.

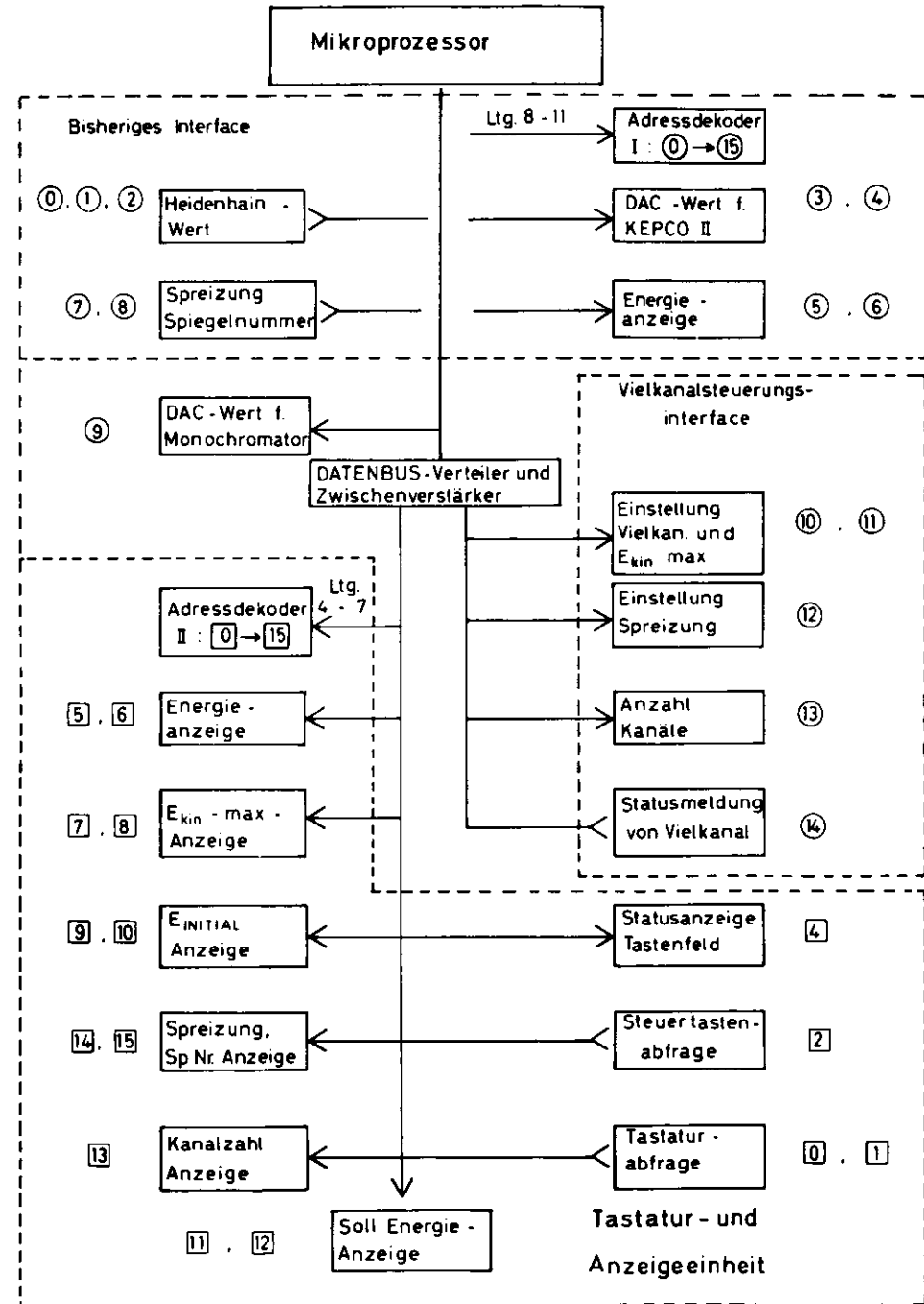
Da durch den Einbau von 4k PROMs (programmed read-only memories) in den Mikroprozessor auch Programmkapazität frei geworden war, wurde die Aufgabe auf den Bau einer gesamten Experimentsteuerung erweitert, an die folgende Forderungen gestellt wurden:

- Volle Kompatibilität mit dem bisher vorhandenen Mikroprozessorinterface
- Eingabe aller für die Messung wichtiger Daten (Photonenenergie, kinetische Energie, Spreizung etc.) außer der Pass-Energie mit einer gemeinsamen Tastatur.
- Anzeige aller eingegebenen Parameter
- Selbsttätige Einstellung aller Startwerte und Fertigmeldung an den Experimentator.
- Eingabemöglichkeit neuer Parameter während einer laufenden Messung. Dadurch wird die Zeit zwischen den Messungen verringert und die wertvolle Strahlzeit besser genutzt.

Zur Realisierung dieses Konzepts wurde das bestehende Interface um zwei weitere Einheiten ergänzt. Die gesamte Schaltung ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt, auf die einzelnen Komponenten wird in den Abschnitten 7.1 und 7.2 eingegangen.

7.1 Tastatur und Anzeigeneinheit

Die Bedienungsplatte der Tastatur- und Anzeigeneinheit ist in Abb. 7.2 dargestellt. Die Funktionsweise kann in folgendem Ablaufbeispiel umrissen werden:



Experimentator

Interface
(fest verdrahtet)

Mikroprozessor

1. Wahl des Eingabeprogramms mit Hilfe der Programmwahltasten
 2. Drücken der Taste "Neue Eingabe"
 3. Anforderung des ersten Wertes (meist $n_{w, soll}$) durch LED.
 4. Eingabe des gewünschten Wertes auf dem Tastenfeld
 5. Anzeige des eingegebenen Wertes über dem Tastenfeld. Hier Korrekturmöglichkeit von Fehleingaben. Bereitstellung des angezeigten Wertes zum Abruf durch den Mikroprozessor
 6. Abspeicherung des eingegebenen Wertes und Ausgabe auf der richtigen Anzeige. Anforderung des nach der Programmwahl folgenden Wertes durch LED.
- Die Schritte 4 - 6 werden wiederholt, bis alle zur Ausführung des gewünschten Meßprogramms erforderlichen Eingaben erfolgt sind. Anschließend:
7. Anzeige durch Aufleuchten der grünen Starttaste, daß das Programm vollständig eingegeben ist.
 8. Drücken der Taste "START" Einstellung der eingegebenen Werte und Beginn der neuen Messung.

Es soll betont werden, daß die Schritte 1 - 6 parallel zu einer laufenden Messung erfolgen können. Eine Messung kann jederzeit durch Drücken der "STOP"-Taste angehalten werden.

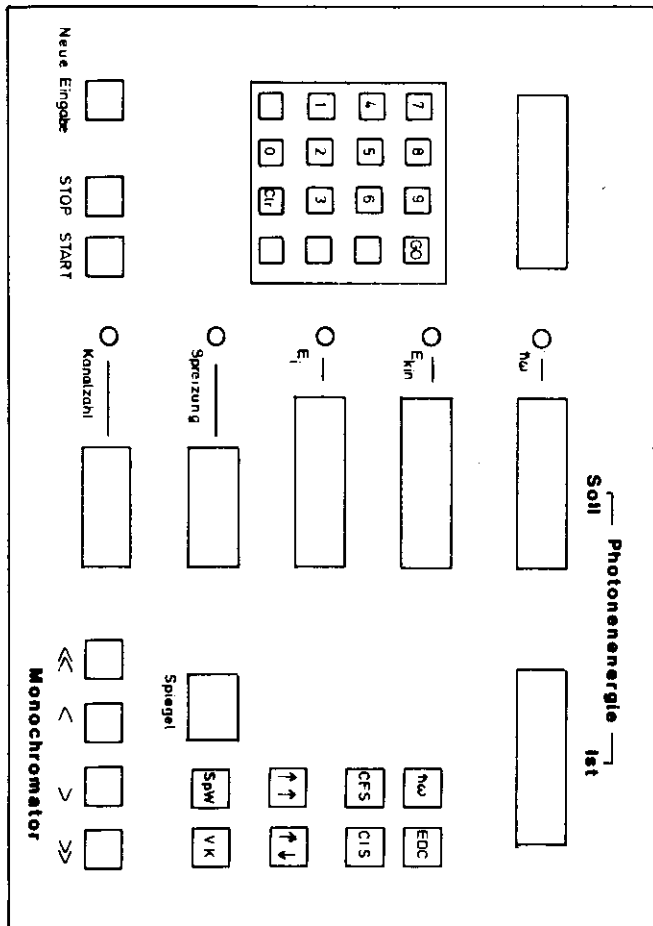


Abb. 7.2: Frontansicht der Tastatur- und Anzeigeneinheit

Abb. 7.1 (Seite 104): Übersichtsdiagramm der neuen Experimentesteuerungs-Hardware mit Angabe der jeweiligen Adressen

Die übrigen Tasten dienen

- der Festlegung der Laufrichtung von CIS-Messungen,
- der Eingabe einer neuen Spiegelnummer,
- der Anmeldung von Vielkanalmessungen und
- dem manuellen Verfahren des Monochromators.

7.2 Interface zur Einstellung der kinetischen Energie und Vielkanal-analysatorsteuerung

Während in der im Abschnitt 7.1 beschriebenen Tastatur vornehmlich 6-stellige Daten nach dem bereits bisher verwendeten Muster aus- und eingegeben werden, müssen zur Einstellung der kinetischen Energie und Spreizung programmierbare Spannungsquellen angesteuert werden. Dazu ist in Abb. 7.3 ein Ausschnitt der bei Gerken (G 79) abgebildeten Analysatorsteuerung dargestellt. An der programmierbaren Spannungsquelle "KEPCO I" wird die der maximalen kinetischen Energie entsprechende Spannung E_{01} über den Regelwiderstand R_1 nach der Gleichung

$$E_{01} = \text{const.} \cdot R_1$$

eingestellt. R_1 kann deshalb durch eine lineare Kette 22 hintereinandergeschalteter Widerstände aufgebaut werden, die bit-weise über Relais von dem in binärer Form ausgegebenen Sollwert angesteuert werden. Das höchstwertige Bit entspricht einer Energie von 512 eV, so daß der gesamte Verstärkungsbereich mit einer Auflösung von 2^{-12} eV = 0,24 meV quasi-kontinuierlich abgedeckt werden kann.

Am "KEPCO II" wird die Ausgangsspannung E_{02} von 0 V bis zum Wert der vollen Spreizung variiert, wenn am Steuereingang die durch den Regelwiderstand R_{02} geteilte Ausgangsspannung des DAC E_{DAC} anliegt. Die

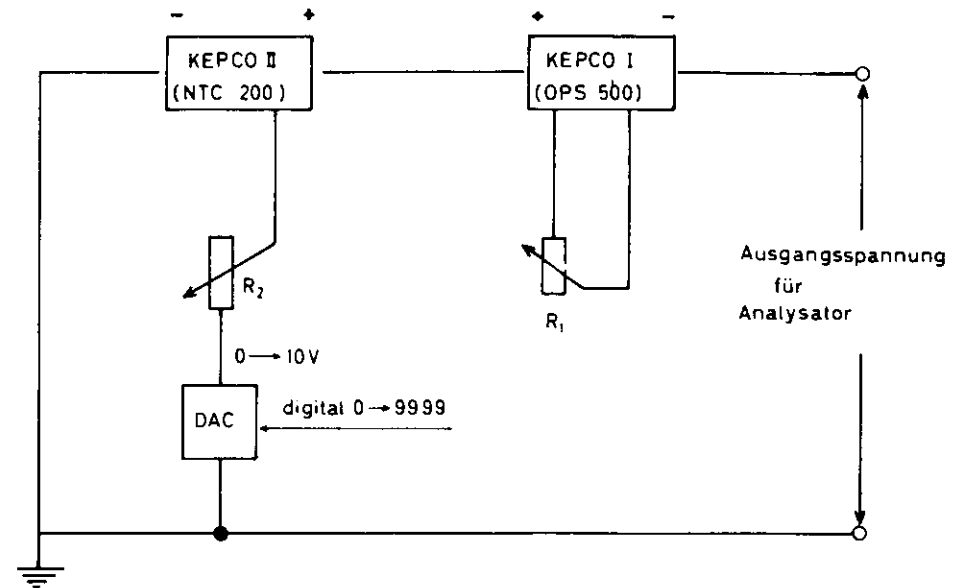


Abb. 7.3: Ausschnitt der Experimente-Stuerelektronik. Die Regelwiderstände R_1 und R_2 können mittels Relaisketten unmittelbar vom Mikroprozessor angesprochen werden.

Spannung E_{02} wird durch die Gleichung $E_{02} = E_{DAC}/R_2$ bestimmt. R_2 kann deshalb durch 12 parallelgeschaltete Widerstände aufgebaut werden, die über Relais unmittelbar binär angesprochen werden. Damit sind alle Spreizungswerte bis 511,9 eV mit einer Auflösung von 0,1 eV einstellbar.

Beim Test dieses Interface hat sich gezeigt, daß das Driften der Netzgeräte um ~ 100 meV im Laufe eines Tages eine ständige Nachjustierung der Regelwiderstände erforderlich macht. Diese Schwäche könnte durch eine Rückkopplung des tatsächlichen Wertes der kinetischen Energie mittels Analog-Digital-Wandler und Soll-Ist-Vergleich im Mikroprozessor in Zukunft beseitigt werden.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie an den einfachen Metallen Na, Mg, Al und Li vorgestellt. Neben den physikalischen Ergebnissen zeigen diese Messungen, daß der sieben Jahre alte FLIPPER-Meßplatz nach seinem Wiederaufbau im Jahre 1980 wesentlich verbessert werden konnte und hochauflösende VUV-Photoelektronenspektroskopie einer Qualität möglich macht, die deutlich über das hinausgeht, was an den einfachen Metallen bisher erreichbar war.

Die Messungen, insbesondere am Lithium, zeigen die hohe Empfindlichkeit synchrotronstrahlungsangeregter Photoelektronenspektroskopie gegenüber Verunreinigungen der Oberfläche. Es zeigt sich die Überlegenheit dieser Methode gegenüber der Auger-Elektronen-Spektroskopie bei den betrachteten Substanzen.

Am Natrium (2p- und 2s - Niveau) und Magnesium (2p - Niveau) wurden erstmals Bindungsenergieverschiebungen der Oberflächenatome gegenüber dem Volumen beobachtet und mit Hilfe eines eigenen Fitprogramms ausgewertet. Betrag und Vorzeichen stimmen gut mit Werten überein, die nach einer Theorie von Johansson und Mårtensson zu erwarten sind. Mit der vorhandenen Instrumentierung konnte eine Bindungsenergieverschiebung am Aluminium (2p - Niveau) nicht mit hinreichender Sicherheit gemessen werden. Ein früher angeführtes Erklärungsmodell der gemessenen Verbreiterung konnte widerlegt werden. Die Abhängigkeit der Verbreiterung von der betrachteten Oberfläche des Einkristalls steht in Obereinstimmung mit dem Johansson-Mårtensson-Modell; es gibt also deutliche Hinweise auf die Existenz von Bindungsenergieverschiebungen auch am Aluminium.

Um in Zukunft auch Constant-Final-State- und Constant-Initial-State-Spektren zur genaueren Auswertung mit dem Vielkanalanalysator aufnehmen zu können, wurde eine mikroprozessorgestützte Experimentsteuerung konzipiert und gebaut.

Die Johansson-Mårtensson-Theorie verknüpft die Bindungsenergieverschiebung durch einen thermodynamischen Kreisprozeß mit der Oberflächenenergie (oder Oberflächenspannung). Die theoretische oder experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie ist schwierig; es gibt nur wenige und voneinander stark abweichende Resultate. Andererseits ist die Oberflächenenergie eine wichtige Größe für die Kontrolle vieler metallurgischer Prozesse und daher von großer technischer Bedeutung.

Da die Johansson-Mårtensson-Theorie bereits durch Messungen der Oberflächenbindungsenergieverschiebungen an 5d-Metallen und seltenen Erden gestützt wurde und nun durch die Ergebnisse an einfachen Metallen erneut bestätigt wird, folgt eine vielversprechende Anwendungsmöglichkeit: Durch Messung von Oberflächenbindungsenergieverschiebungen kann umgekehrt die Oberflächenenergie jedes Metalls bestimmt werden. Dies ist unmittelbar im Festkörper bei allen Temperaturen möglich und stellt eine neue Meßmethode einer technologisch wichtigen Größe dar.

Anhang A: Zur Erklärung der oberflächenempfindlichen Verbreiterung der Al (100) - 2p - Spektren

Eberhardt erklärt die Oberflächenverbreiterung durch eine Kristallfeldaufspaltung. Er berechnet die Aufspaltung störungstheoretisch (E 70, Anhang 2) und erhält als Energieverschiebung der einzelnen Niveaus im elektrischen Feld E

für j = 3/2, |m_j| = 3/2 → ΔE = 6,54 · 10⁻⁶ a₀²E² (eV)

für j = 3/2, |m_j| = 1/2 → ΔE = -1,72 · 10⁻³ a₀²E² (eV)

für j = 1/2 → ΔE = -8,53 · 10⁻⁴ a₀²E² (eV).

Damit ist nur noch das elektrische Feld E an der Oberfläche zu errechnen (E 78, S. 69). Ein Atom auf der (100)-Oberfläche hat in der darunter liegenden Ebene vier äquivalente nächste Nachbarn mit dreifach positiv geladenen Rumpfen im Abstand von 2,86 Å. Diese Ladung wird durch die Leitungselektronen exponentiell abgeschirmt (Thomas-Fermi-Modell). Die Abschirmlänge l_{TF} beträgt beim Al l_{TF} = 0,487 Å (nicht 3 Å wie in E 78). Auf der Vakuumseite des Oberflächenatoms befindet sich nur negative Elektronenladung, die spiegelbildlich zur abgeschirmten Ladung angenommen wird. Das abgeschirmte Potential lautet

$$\phi(r) = \frac{q \cdot \exp(-r/l_{TF})}{4\pi\epsilon_0 r}$$

das elektrische Feld also

$$\frac{d\phi}{dr} = - \frac{q \cdot \exp(-r/l_{TF})}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{l_{TF}} + \frac{1}{r} \right).$$

Daraus ergibt sich mit

$$r = 2,06 \text{ \AA}$$

$$E_z = E/\sqrt{2}$$

$$q = 4 \cdot 2 \cdot 3e = 24e$$

a₀ = Bohr'scher Radius insgesamt für E_z am Aufatom:

$$E_z = 5,78 \cdot 10^9 \text{ (V/m)} = 0,306 \text{ (V/a}_0\text{)}$$

gegenüber E_z = 6,1 (V/a₀) bei E 78.

Die Energieverschiebung wird damit

$$E_{3/2,3/2} = 0,0 \text{ \mu eV}$$

$$E_{3/2,1/2} = - 0,161 \text{ meV}$$

$$E_{1/2,1/2} = - 0,07 \text{ meV}$$

und die Aufspaltung der (j = 3/2) - Komponente beträgt 0,162 meV gegenüber 65 meV bei E 78.

Anhang B: Thermodynamische Erklärung der Natriumanreicherung an der Lithiumoberfläche

Im Gleichgewicht hat das in Abschnitt 2.1 eingeführte Gibbs'sche Potential G ein Minimum. Gibt man also einen willkürlichen Anfangszustand vor, so bestimmt das Vorzeichen von dG die Richtung, in der das System ins Gleichgewicht einläuft.

bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist das Differential

$$dG = \left(\frac{\partial G_B^{Li}}{\partial N_B^{Li}} \right) dN_{B \rightarrow S}^{Li} + \left(\frac{\partial G_S^{Li}}{\partial N_S^{Li}} \right) dN_{S \rightarrow B}^{Li} + \left(\frac{\partial G_B^{Na}}{\partial N_B^{Na}} \right) dN_{B \rightarrow S}^{Na} + \left(\frac{\partial G_S^{Na}}{\partial N_S^{Na}} \right) dN_{S \rightarrow B}^{Na} + \sigma^{Li} dA^{Li} + \sigma^{Na} dA^{Na}$$

mit dN : Teilchenzahldifferential

dA : Oberflächenveränderung

σ : Oberflächenenergie

μ : chemisches Potential,

wobei im Subskript bedeutet

B: Volumen

S: Oberfläche

und der Superskript das betrachtete Material angibt.

Es ist per definitionem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right) := \mu$$

$$\sigma = E_{coh} (Vol) - E_{coh} (Oberfläche)$$

$$\mu = E_{coh}$$

Der Ausgangszustand sei so gewählt, daß das Verhältnis von Li- zu Na-Atomen in Volumen und Oberfläche gleich ist. Die Annahme, daß die Gesamtzahl der Atome an der Oberfläche konstant bleiben soll, führt zu folgenden Bedingungen:

$$dN_{B \rightarrow S}^{Li} = - dN_{S \rightarrow B}^{Li}$$

$$dN_{B \rightarrow S}^{Na} = - dN_{S \rightarrow B}^{Na}$$

$$dN_{B \rightarrow S}^{Li} = - dN_{B \rightarrow S}^{Na}$$

Durch Einsetzen erhält man

$$dG = \mu_B^{Li} dN_{B \rightarrow S}^{Li} - \mu_S^{Li} dN_{B \rightarrow S}^{Li} + \mu_B^{Na} dN_{B \rightarrow S}^{Na} - \mu_B^{Na} dN_{B \rightarrow S}^{Na} + \sigma^{Li} dA^{Li} + \sigma^{Na} dA^{Na} = (\sigma^{Na} - \sigma^{Li}) dN_{B \rightarrow S}^{Na} + \sigma^{Li} dA^{Li} + \sigma^{Na} dA^{Na}$$

Da $\sigma^{Na} < \sigma^{Li}$ gilt (siehe Tab. 5.2), ist der erste Summand negativ, wenn Na-Atome vom Volumen an die Oberfläche diffundieren. Nimmt man für die einem Atom zuzuordnende Fläche $dA = \pi R^2$ an (R ist der Ionenradius), so ist wegen $dA^{Li} = -dA^{Na}$

$$\sigma^{Li} dA^{Li} + \sigma^{Na} dA^{Na} \approx 0$$

Damit ist dG negativ, wenn ein Natriumatom ein Lithiumatom an der Oberfläche ersetzt. Das System befindet sich also im Gleichgewicht, wenn mehr Natrium- als Lithiumatome sich an der Oberfläche befinden. Wann sich das Gleichgewicht einstellt, kann aus dieser Überlegung nicht ermittelt werden, da die chemischen Potentiale in den einzelnen Phasen konzentrationsabhängig sind.

Literaturverzeichnis

- A 67 P.W. Anderson, Phys.Rev.Lett. 18, 1049 (1967),
Phys.Rev. 164, 352 (1968)
- AAKL 55 C.C. Addison, W.E. Addison, D.H. Kerridge und J. Lewis,
J. Chem. Soc. 2262 (1955)
- ACG 80 S.F. Alvarado, M. Campagna und W. Gudat,
J.Elec.Spec.Rel.Phenomena 18, 43 (1980)
- B 70 W.D. Biggs in: Metallurgical Thermodynamics, ed. R.W. Cahn
North Holland, Amsterdam 1970
- B 77 G.M. Barrow, Physical Chemistry, 3rd Edition, p. 526
McGraw Hill, New York 1977
- B 79 J. Barth, Diplomarbeit Universität Hamburg 1979
- B 82 J. Bahrdt, Diplomarbeit Universität Hamburg 1982
- BDC 77 A.M. Bradshaw, W. Domcke und L.S. Cederbaum,
Phys.Rev. B 16, 1480 (1977)
- BS 67 J. Bodanski und H.E.J. Shins, J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 2173 (1967)
- BSJR 80 S. Brennan, J. Stöhr, R. Jaeger und J.E. Rowe,
Phys.Rev.Lett. 45, 1414 (1980)
- Ca 70 R.W. Cahn in: Metallurgical Thermodynamics, ed. R.W. Cahn
North Holland, Amsterdam 1970
- Ch 70 J.W. Christian in: Metallurgical Thermodynamics, ed. R.W. Cahn
North Holland, Amsterdam 1970
- CC 75 W.Y. Ching und J. Callaway, Phys.Rev. B 11, 1324 (1975)
- CE 81 T.-C. Chiang und D.E. Eastman, Phys.Rev. B 23, 6836 (1981)
- CRC 77 CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. R.C. Weast
CRC Press Inc., West Palm Beach 1977
- CWB 77 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer,
Phys.Rev. B 16, 4256 (1977)
- CWB 78 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys.Rev.Lett. 41, 1425 (1978)

- DGLLJV 79 T.M. Duc, C. Guillot, Y. Lasailly, J. Lecante, Y. Jugnet und
J.C. Venardine, Phys.Rev.Lett. 43, 789 (1979)
- DRC 73 J.D. Dow, J.E. Robinson, T.R. Carver, Phys.Rev.Lett. 31, 759 (1973)
- DS 70 S. Doniach und M. Sunjić, J. Phys. C 3, 285 (1970)
- E 78 W. Eberhardt, Dissertation Universität Hamburg 1978
- EKK 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz,
Nucl.Instr. & Meth. 152, 81 (1978)
- EKK 79 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz,
Solid State Comm. 32, 901 (1979)
- EST 77 McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology,
Vol. 13, p. 333ff., McGraw Hill, New York 1977
- F 76 S. Flügge, Rechenmethoden der Quantenmechanik, Springer Verlag
Berlin 1976, p 118ff.
- FöBMMH 77 S.A. Flodström, R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, J.C. McMenamin
und S.B.M. Hagström, J.Vac.Sci.Technol. 14, 303 (1977)
- FPH 76 S.A. Flodström, L.-G. Petersson und S.B.M. Hagström,
Solid State Comm. 19, 257 (1976)
- G 60 J.J. Gilman, J. Appl. Phys. 31, 2208 (1960)
- G 75 W. Gudat, Dissertation Universität Hamburg 1975
- G 79 F. Gerken, Diplomarbeit Universität Hamburg 1979
- GBK 81 F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 47, 993 (1981)
- GBKFJ 82 F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, S.A. Flodström und
L.I. Johansson, Tagungsbeitrag ECOSSE IV
(Sept. 1981 in Münster), wird veröffentlicht
in Surface Science.
- GCSS 75 P.E. Gregory, P. Chye, H. Sunami und W.E. Spicer,
J. Appl. Phys. 46, 3525 (1975)
- GH 76 S.M. Girvin und J.J. Hopfield, Phys.Rev.Lett. 37, 1091 (1976)

- GS 75 J.W. Gadzuk und M. Sunjić, Phys.Rev. B 12, 524 (1975)
- H 58 E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf in:
Constitution of Binary Alloys, ed. M. Hansen
McGraw Hill, New York 1958
- H 69 J.J. Hopfield, Comm. on Solid State Phys. 2, 40' (1969)
- H 70 W. Harrison, Solid State Theory, McGraw Hill, New York 1970
- HKSSK 69 R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, B. Sonntag und C. Kunz,
Phys.Rev.Lett. 23, 528 (1969)
- HSK 78 H. Höchst, P. Steiner und S. Hüfner, Z. Physik B 30, 145 (1978)
- J 79 B. Johansson, Phys.Rev. B 19, 6615 (1979)
- JFHJBG 82 L.I. Johansson, S.A. Flodström, S.E. Hörnström, B. Johansson,
J. Barth und F. Gerken,
Solid State Comm. 41, 427 (1982).
- JL 65 D.O. Jordan und J.E. Laue, Austr. J. Chem. 18, 1711 (1965)
- JM 80 B. Johansson und N. Mårtensson, Phys.Rev. B 21, 4427 (1980)
- K 57 V.D. Kusnetzov, Surface Energy of Solids, transl. f. Russian
Her Majesty's Stationary Office, London 1957
- K 66 C. Kunz, Z. Physik 196, 311 (1966)
- K 76 Charles Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4. Auflage
Oldenbourg Verlag, München 1976
- Ka 78 G. Kalkoffen, Dissertation Universität Hamburg 1978
- Ko 78 K.L.I. Kobayashi, unveröffentl. Konstruktionsunterlagen
- KBGFJ 82 R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, S.A. Flodström und
L.I. Johansson, Solid State Comm. 41, 435 (1982)
- KLMP5 73 S.P. Kowalczyk, L.Ley, F.R. McFeely, R.A. Pollak und
D.A. Shirley, Phys.Rev. B 8, 3583 (1973)
- LK 70 N.D. Lang und W. Kohn, Phys.Rev. B 1, 4555 (1970)

- LK 76 K.H. Lau und W. Kohn, J.Phys.Chem.Solids 37, 99 (1976)
- LW 77 N.D. Lang und A.R. Williams, Phys.Rev. B 16, 2408 (1977)
- M 67 G.D. Manan, Phys.Rev. 163, 612 (1967)
- M 76 A. Messiah, Quantenmechanik Bd. 1, p. 344 ff., de Gruyter,
Berlin, New York 1976
- ND 69 P. Nozières und C.T. deDominicis, Phys.Rev. 178, 1079 (1969)
- NTL 79 Y.S. Ng, T.T. Tsong und S.B. McLane, Phys.Rev.Lett. 42, 588 (1979)
- OJ 63 D.A. Olsen und D.C. Johnson, J.Phys.Chem. 67, 2529 (1963)
- P 74 Physical Electronics Industries Inc., Precision Electron
Energy Analyzer PHI Mod. 15-255G
Instruction Manual p.5ff, Edina, Minn. 1974
- Pen 76 D.R. Penn, Phys.Rev. B 13, 5248 (1976)
- Pet 75 H. Petersen, Phys.Rev.Lett. 35, 1363 (1975)
- Pet 76 H. Petersen, Dissertation Universität Hamburg 1976
- PRWD 72 P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber und N.C. McDonald,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy
Phys. Elec. Ind. 1972
- Q 68 Quincke, Ann. Physik 135, 621 (1868)
- R 82 J. Reichardt, priv. Mitteilung
- RJ 80 A. Rosengren und B. Johansson, Phys.Rev. B 22, 3706 (1980)
- RSGR 76 J.H. Rose, H.B. Shore, D.J.W. Geldart und M. Rasolt,
Solid State Comm. 19, 619 (1976)
- S 70 P.G. Shewmon in: Metallurgical Thermodynamics, ed. R.W. Cahn
North Holland, Amsterdam 1970
- SHH 79 P. Steiner, H. Höchst und S. Hüfner in: Photoemission in
Solids, Bd. 2 p. 360 ff., ed. L. Ley und
M. Cardona, Springer, Berlin 1979

- SR 63 P.G. Shewmon und W.M. Robertson, 1963, Metal Surfaces
(ASM Cleveland) 67
- SRM I D.R. Salahub, M. Roche und R.P. Messmer, Phys.Rev. B. 16,
3415 (1977)
- SRM II D.R. Salahub, M. Roche und R.P. Messmer, Phys.Rev. B. 18,
6495 (1978)
- T 70 W.A. Tiller in: Metallurgical Thermodynamics, ed. R.W. Cahn
North Holland, Amsterdam 1970
- TM 77 W.R. Tyson und W.A. Miller, Surf.Sci. 62, 267 (1977)
- vdVHE 80 J.F. van der Veen, F.J. Himpfel und D.E. Eastman,
Phys.Rev.Lett. 44, 189 (1980)
- WGDMM C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder und
G.E. Muilenberg (ed.): Handbook of X-Ray
Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.,
Eden Prairie, Minn.
- W 72 H.H. Wawra, Materialprüfung 14, 413 (1972)
- W 73 H.H. Wawra, Acta Phys. et. Chem. 19, 41 (1973)
- W 75 I H.H. Wawra, Z. Metallkunde 66, 395 (1975)
- W 75 II H.H. Wawra, Z. Metallkunde 66, 492 (1975)
- WWFK 81 E. Wimmer, M. Weinert, A.J. Freeman und H. Krakauer,
Phys.Rev. B 24, 2292 (1981)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (Gruppe F 41 des Deutschen Elektronen-Synchrotrons).

Herrn Professor Dr. C. Kunz gilt mein besonderer Dank für die Aufgabenstellung, die Förderung der Arbeit und die damit verbundene Möglichkeit, viele Messungen am FLIPPER durchzuführen.

Herzlich danken möchte ich den Herren Friedrich Gerken und Jochen Barth für ihre Kameradschaft. Sie haben mich nicht nur in die sachgerechte Handhabung des Meßplatzes und die Geheimnisse der Photoelektronenspektroskopie eingeführt sondern mich auch wieder aufgerichtet, wenn nach langen Meßschichten nur Oxide statt einfacher Metalle zu senen waren.

Herrn Dr. S.A. Flodström (Univ. Linköping, Schweden) danke ich für die bereitstellung der Al-Einkristalle und für sein Interesse am Fortschritt dieser Arbeit. Seine reiche Erfahrung hat mir oft weitergeholfen.

Herrn Dr. Lengeler (KfA Jülich) danke ich für die rasche Bereitstellung reineren Lithiums.

Vielen Mitgliedern der Gruppe F 41 bin ich dankbar für ihre Unterstützung bei der Lösung technischer und physikalischer Probleme. Besonders verbunden bin ich den Herren O. Beimgraben, Dr. G. Sprüssel und H. Zeiger sowie V. Heynen (F 58) und F. Huebler (F 51).

Auch möchte ich Herrn J. Wiese danken. Er hat als Praktikant das Gros der Knochenarbeit beim Bau der Tastatur- und Anzeigeneinheit geleistet.

Herrn Knaut und Frau B. Kaufner danke ich für die rasche und zuverlässige Anfertigung vieler Zeichnungen.