

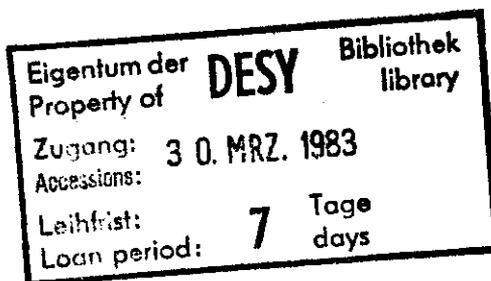
Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 82-08
November 1982

Photoemissions-Spektroskopie an dünnen Pb-Phthalocyanin-Filmen

auf einem Cu(100) - Einkristall :

Orientierung der f -Orbitale aus winkelaufgelösten Messungen

und thermische Desorption



von

Thomas Permien

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

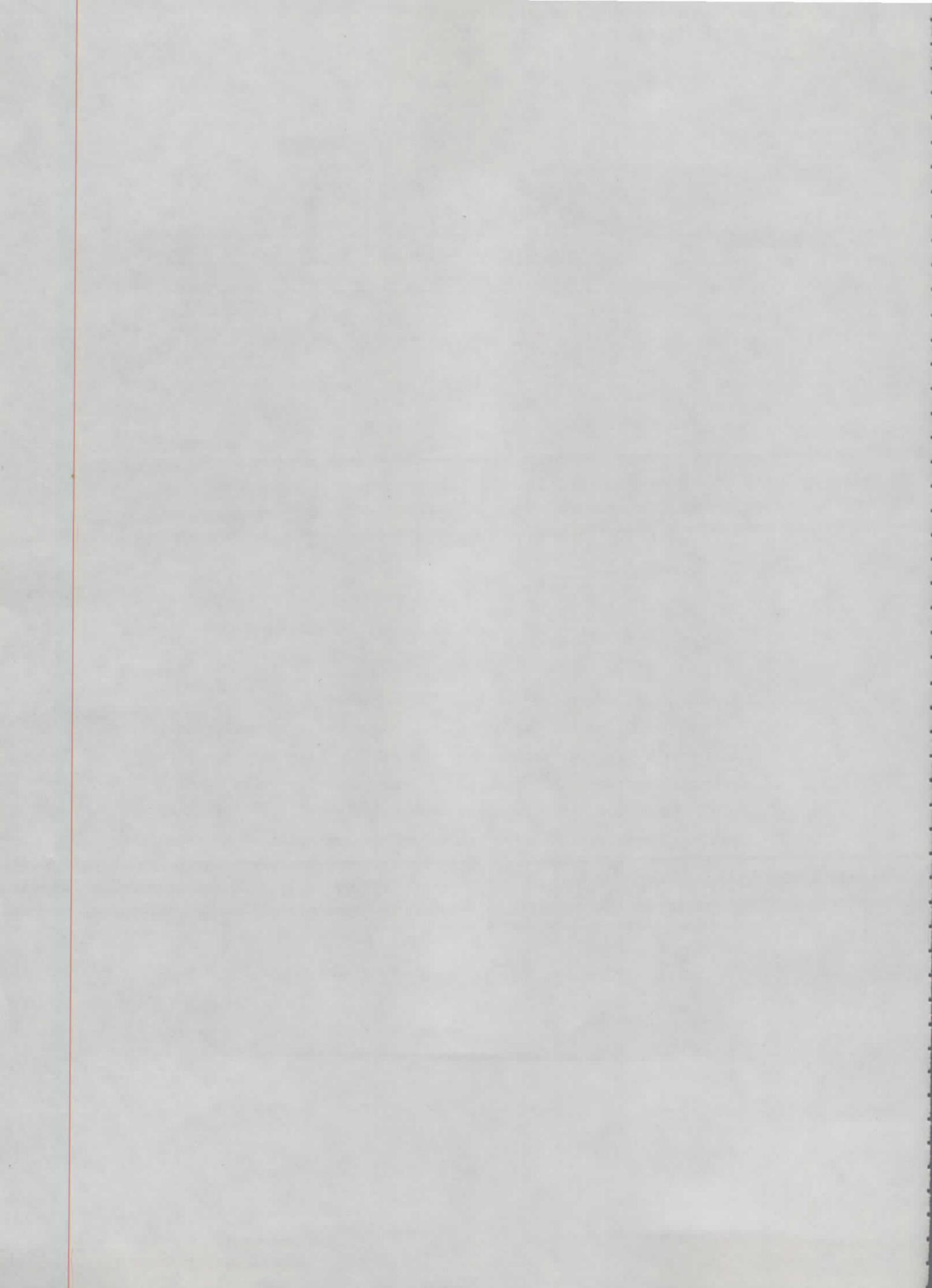
DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

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

Photoemission - Spectroscopy on Thin Lead - Phthalocyanine - Films
on a Cu (100) Single Crystal: Orientation of π - Orbitals from
Angle Resolved Measurements and Thermal Desorption

Abstract

The in situ preparation of thin Pb - Phthalocyanine films on a Cu (100) surface is described. Angle resolved photoelectron energy distribution curves from these films have been measured using synchrotron radiation in the photon energy range $20 \text{ eV} \leq h\nu \leq 45 \text{ eV}$. On the basis of these measurements the π - character of the uppermost valence band peaks has been established in excellent agreement with theoretical calculations. Upon thermal desorption ($T \approx 560^\circ \text{ K}$) the Pb - atoms remain on the surface while the lighter atoms of the ligand evaporate.



Photoemissions-Spektroskopie an dünnen Pb-Phthalocyanin-Filmen

auf einem Cu(100) - Einkristall :

Orientierung der π -Orbitale aus winkelaufgelösten Messungen

und thermische Desorption

Experimentelle physikalische Diplomarbeit

des Fachbereichs Physik

der Universität Hamburg

vorgelegt von

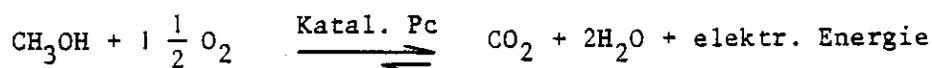
Thomas Permien

Hamburg 1982

1. Einleitung

Die Phthalocyanine (Pc's) sind eine wichtige metall-organische Stoffklasse. In der Vergangenheit fanden sie vielfach als Farbstoffe Verwendung. Sie gelten als Modellsubstanz für Chlorophyll (Blattgrün) und Hämoglobin (Blutfarbstoff) und zeichnen sich besonders durch ihre katalytischen Eigenschaften bei Oxidationen, Hydrierung und Zerfallreaktionen aus (SJ 78).

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß man neuerdings reges Interesse an Pc's als Brennstoffzellen gefunden hat (JSZ 76). Dabei läuft ein elektrochemischer Vorgang ab, bei dem die chemische Energie der Brennstoffzelle direkt in elektrische Energie umgesetzt wird, ohne erst in "Wärme-Energie" umgesetzt zu werden. Als Brennstoff kann z.B. Methanol verwendet werden, welches unter hinzufügen von Sauerstoff und dem Pc als Katalysator zu Kohlendioxid, Wasser und elektrischer Energie umgewandelt wird. Die Reaktionsgleichung sieht folgendermaßen aus :



Die Pc's sind organische Halbleitermaterialien und haben, abhängig vom implantierten Zentralatom (z.B. alle Übergangsmetalle), die verschiedensten elektronischen Eigenschaften und damit verbunden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten (LS 79).

Bei epitaktischer Präparation zeigt Pb-Pc eindimensionale Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen (Uk 76). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch andere organische Substanzen wie TCNQ, TTF und $(\text{SN})_x$ ähnliches Verhalten zeigen und vielfach diskutiert werden (FCWP 73, WPL 73).

Es deutet sich auch schon eine gute Verwendungsmöglichkeit der Pc's in der Halbleiter- und Störstellenphysik an, denn mit fremddotierten Pc's ist es gelungen, funktionstüchtige Photozellen herzustellen (CC 79). Das physikalische Prinzip beruht auf einer zwischen fremddotiertem Pc und Aluminium sich aufbauenden "Schottky - Barriere", die durch optisch angeregte Elektronen überwunden wird. Der sehr viel größere temperaturabhängige Wirkungsgrad hat einen entscheidenden Vorteil gegenüber den anorganischen Photozellen (LH 80). Inwieweit die Pc's als Halbleiter im organischen Baukastensystem Erfolg haben werden, wird uns die Zukunft zeigen.

Vielfach sind die in Verbindung mit den Pc's stehenden Effekte noch nicht bzw. nur teilweise verstanden.

Grundlage zum Verständnis sind vor allem die elektronischen Zustände der Pc's, wobei ihre Eigenschaften durch die an den inneren Stickstoffliganden angelagerten Zentralatome entscheidend geprägt werden. Eine hierfür wie geschaffene Untersuchungsmethode bietet uns die Photoemissions-Spektroskopie.

An polykristallinen Pc's sind bisher schon eine Reihe von Photoemissionsuntersuchungen durchgeführt worden. Wesentliche Resultate unserer Arbeitsgruppe sind bisher die Aufklärung der Valenzbandstruktur der 3d-Metall Pc's und von Pt-Pc (KIHB 81, TIK 81), die Beobachtung und Deutung resonanter Valenzbandsatelliten (IK 79) und die Untersuchung von Rumpfniveausatelliten und Abschirmeffekten in XPS-Experimenten (E 81).

Im Winter 1981, kurz vor Ende einer Meßperiode und dem daran anschließenden 6-monatigen "Shutdown", ist es uns noch gelungen, die neu aufgebaute Synchrotronstrahlführung mit durchstimmbarem Im-Seya-Namioka-Monochromator zum Meßplatz für winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie in Betrieb zu nehmen.

Winkelaufgelöste Photoemissions-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung bietet den Vorteil, an geordneten Schichten oder Einkristallen weitere Aussagen über Art, Symmetrie und Dispersion der Orbitale bzw. Bänder zu erhalten.

Arbeiten anderer Autoren (BS 77) zeigen, daß Pc's auch als dünne, geordnete Mono- oder Mehrfachschichten auf Einkristallen hergestellt werden können, wobei die ebenen Moleküle flach auf der Unterlage liegen - im Gegensatz zu den Verhältnissen in der kristallinen monoklinen Struktur der Pc's. Durch in situ-Sublimation und Optimierung der Aufdampfparameter ist es uns nun gelungen, solche aus mehreren Monolagen bestehenden Schichten von Pb-Pc auf Cu(100) Einkristall in der ebenfalls neu konstruierten Präparationskammer (E 81) herzustellen.

Die an dünnen, geordneten Filmen durchgeführten winkelaufgelösten Photoemissions-Experimente mit Synchrotronstrahlung sind Gegenstand dieser Arbeit. Diese Experimente stellen damit die ersten winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen an Pc's dar.

Damit können wichtige Aussagen zur Elektronstruktur und der damit in Verbindung stehenden, vielfach diskutierten eindimensionalen Leitfähigkeit gewonnen werden.

Die Fragestellung nach der Wechselbeziehung zwischen dem Pb-Pc Adsorbat und seiner Unterlage wird durch thermische Desorptionsexperimente untersucht.

Zunächst werden im Kap. 2 die wichtigsten Merkmale der Pc's erläutert. Im Kap. 3 sind wesentliche Gesichtspunkte zur Beschreibung der Adsorbatsystemen dargestellt. Im Kap. 4 werden wir einige spezielle theoretische Vorbemerkungen machen, die für die Diskussion der experimentellen Daten erforderlich sind. Kap. 5 und 6 behandeln den experimentellen Aufbau sowie die Probenpräparation. Im Kap. 7 stellen wir die experimentellen Meßdaten vor, mit jeweils daran anschließender Diskussion. Kap. 8 gibt nochmals eine Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse wider.

2. Kristallaufbau und Eigenschaften der Phthalocyanine.

Die Phthalocyanine (Pc's) sind ebene organische Moleküle, die im allgemeinen in zwei Klassen eingeteilt werden : Metallorganische- und metallfreie Pc's.

Bei einem metallorganischen Pc wird hauptsächlich ein Atom aus der Reihe der Metalle oder der Übergangsmetalle in das Zentrum des Molekülgerüsts implantiert. Metallfreie Pc's enthalten kleine Moleküle wie zum Beispiel Wasserstoff beim H_2 -Pc (Le 65). Siehe hierzu Abb. 2.1. Die allgemeine chemische Summenformel lautet $C_{32} H_{16} N_8$ - Zentralatom. Grundsätzlich besteht das Pc-Molekül aus einem inneren planaren Porphyrin-Ring (Kohlenstoff-Stickstoff-Brücken), an dem vier Benzol-Ringe angelagert sind.

Das Zentralatom bzw. Molekül wird dabei über vier zum Liganden (Bindungslänge ca. $1,8 \text{ \AA}$)gehörige Stickstoffatome des Porphyrin-Rings überwiegend kovalent gebunden (Le 65). Für die Metall-Pc's liegt die lokale Ionizität am Metall zwischen 0,4 und 0,8 (Le 65). Das bedeutet, daß nur 0,1-0,2 Elektronen zu jedem Stickstoff-Atom transferiert werden. Die chemische Bindungsenergie des zentralen Metallatoms liegt bei 0,5 eV (He 79). Diese Energie ist im Vergleich zur chemischen Bindungsenergie im Blei-Festkörper ($E_B = 2 \text{ eV}$, Ki 80) um einen Faktor 4 kleiner.

Trotz der vielen verschiedenen Atome, besitzt das Molekül eine sehr hohe Symmetrie (Metall-Pc's : D_{4h} Symmetrie, H_2 -Pc : D_{2h} Symmetrie) (siehe Abb. 2.1).

Insgesamt enthält das Molekül 266 Elektronen, davon sind allein 186 Valenzelektronen im Bereich von Bindungsenergien zwischen $5 \leq E_B \leq 25 \text{ eV}$ zu finden. 42 Valenzelektronen aus den p-Orbitalen hybridisieren zu dem konjugierten π -Ring-System. Die sp^2 -hybridisierten Orbitale bilden lokalisierte σ -Bindungen. Abb. 2.2 zeigt für Pt-Pc die elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der π -Elektronen und des zentralen 5d-Orbitals des Platins. Die σ -Bindungen sind der Übersicht halber weggelassen.

Die durchgezogenen Linien stellen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten gleicher Dichte dar.

Die Pc-Moleküle können bei Raumtemperatur als Einkristalle im monoklinen Gitterverband vorliegen (Abb. 2.3). Die Stapelung der ebenen Moleküle erfolgt längs der b-Achse, wobei pro Einheitszelle 2 Moleküle enthalten sind.

Die geometrischen Abmessungen der Gitterstruktur lassen sich aus Tabelle 2.1 entnehmen.

Die Aufsicht (Abb. 2.3b) verdeutlicht nochmal die Orientierung der Molekül-Ebenen innerhalb des Kristalls. Sie sind um 45° bzgl. der b-Achse geneigt. Außerdem zeigt die Skizze, daß der minimalste Abstand zwischen den Metall-Atomen um 5 \AA entlang der b-Achse beträgt. Dieser ist aber immer noch sehr viel größer als der Gittervektor im Metall-Festkörper (Pb-Metall : $R = 3,48 \text{ \AA}$).

Der Erwartungswert für die 5d-Elektronen des Bleis beträgt ca. $0,6 \text{ \AA}$, so daß bei dieser Konstellation eine starke Wechselwirkung zwischen den Metall-Atomen ausgeschlossen werden kann. Dies zeigt sich auch nochmal im Vergleich der Atomdichte des Bleis im Pc zu der im Festkörper, die nur ca. $1/50$ so groß ist.

Um im Kristall den Einfluß der Nachbaratome auf das Zentralatom mit zu berücksichtigen, reicht es in 1. Näherung aus, die Umgebung durch die am nächsten liegenden 6 Stickstoffatome in gestreckter Oktaedergitterstruktur zu beschreiben. Das hierfür zu entwickelnde Störpotential kann vereinfacht in einem Punktladungsmodell dargestellt werden (SG 67). Näherungsweise erzeugt nur die Ligandenladung dieses Potential, bei der man sich die Ladung gleichmäßig auf einer Kugeloberfläche verteilt vorstellen kann. Daraus läßt sich ableiten, daß der Störoperator mit dem Hamilton-Operator stark kommutieren muß. Dadurch wird das Pc-Molekül zur Matrix und das Zentralatom behält "quasiatomaren" Charakter.

Dies ist zwar eine sehr vereinfachte Näherung, aber es wurde vielfach experimentell gezeigt, daß sich die Metall-Spektren der Metall-Pc's in erster Näherung gut mit atomaren Daten erklären lassen (I 80).

Die Probenpräparation für diese Arbeit hatte nun das Ziel, anders als in der monoklinen Struktur, epitaktisch ebene Pc-Schichten auf der Substratoberfläche zu erzeugen. Die Stapelung längs der Probennormalen sollte so geschehen, daß sich die Schichten näher als normalerweise kommen und dadurch stärkere Wechselwirkung zwischen den Metallatomen längs der Kette hervorrufen (s. Kap. 6,7). Hierbei spielt der Einfluß des Substrats auf das Adsorbat die entscheidene Rolle (s. Kap. 3).

Ob sich eine mögliche Hauptorientierung der Moleküle ausgebildet hat, kann experimentell mit der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (s. Kap. 4.3) überprüft werden. Dabei müssen die elektronischen Zustände

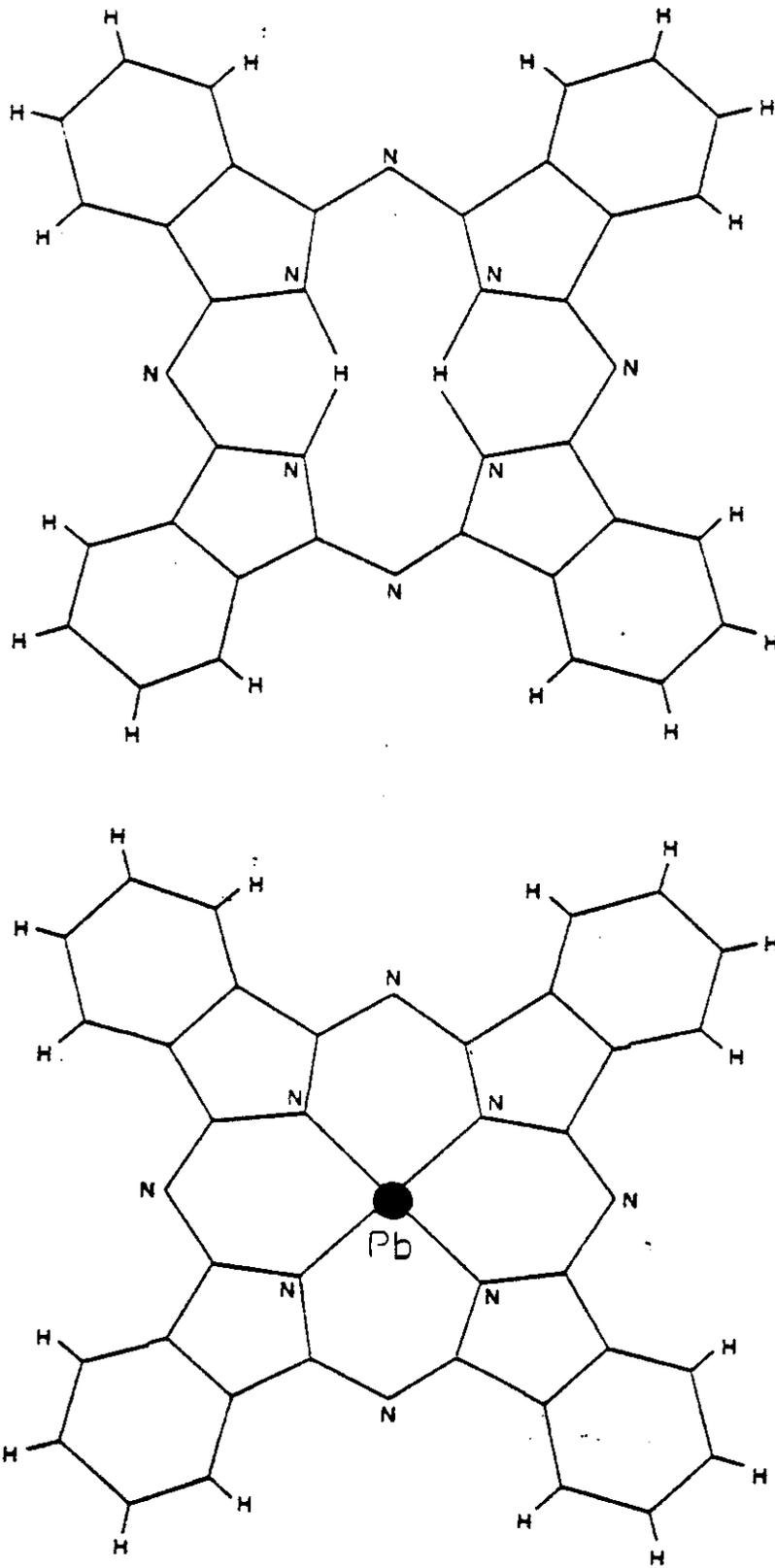
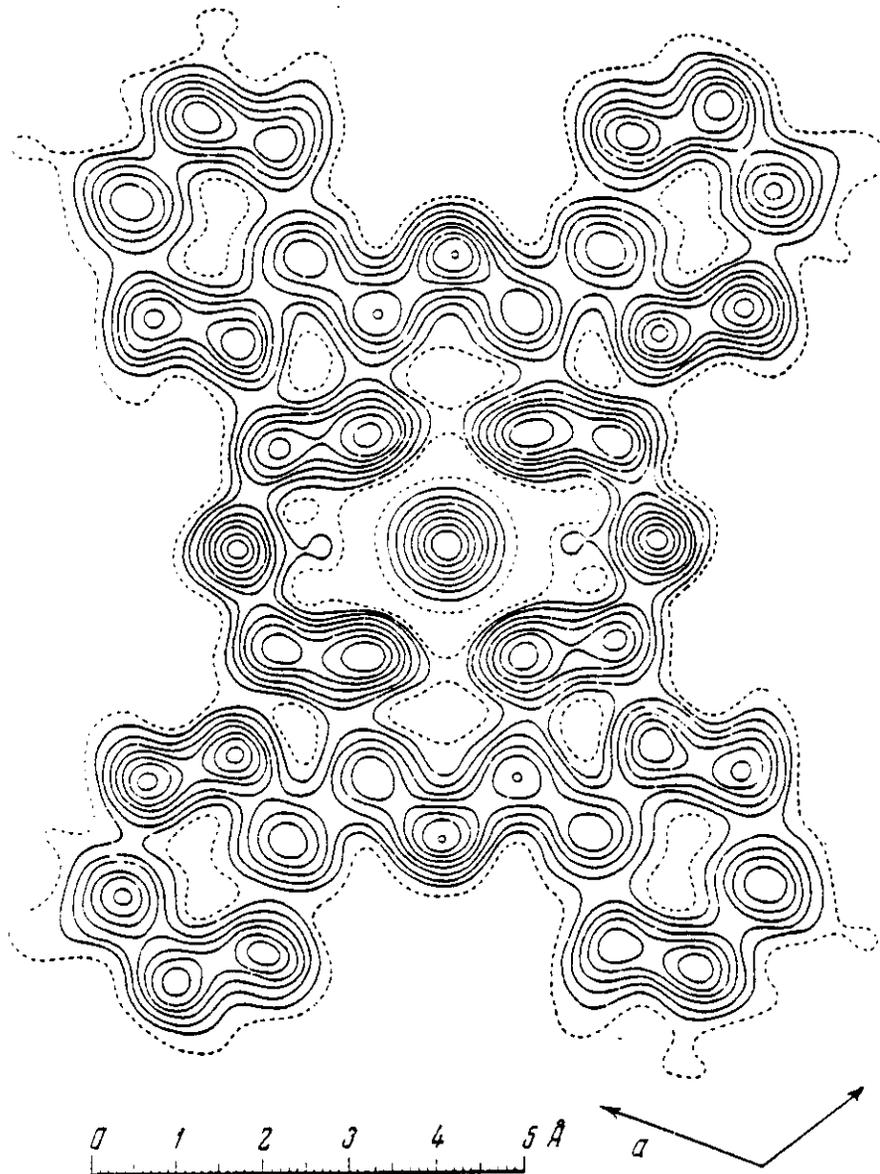


Abb. 2.1 Molekülstruktur des H_2-Pc 's und des $Pb-Pc$'s.

Abb. 2.2

Elektronische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des π - Elektronen-Ringsystems und dem Zentralen 5d-Orbital des Pt-Pc's.



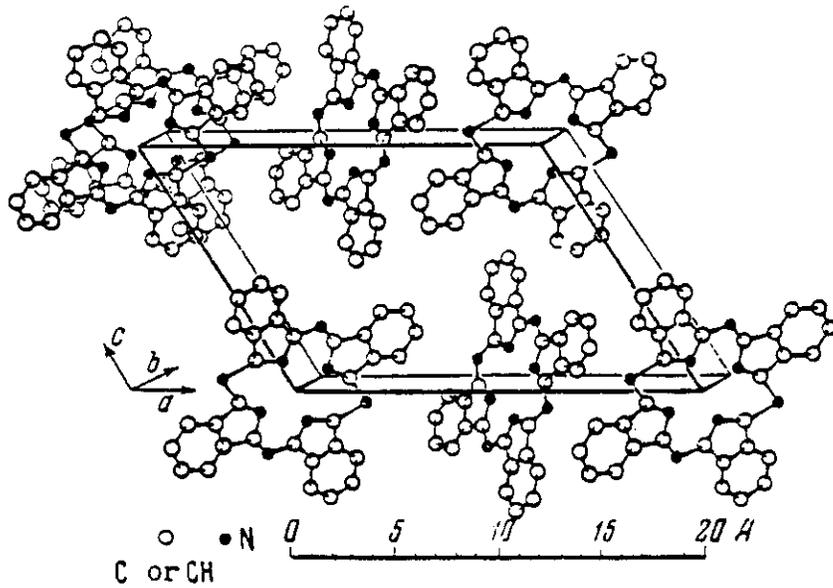


Abb. 2.3 Kristallstruktur der Metall-Pc's.

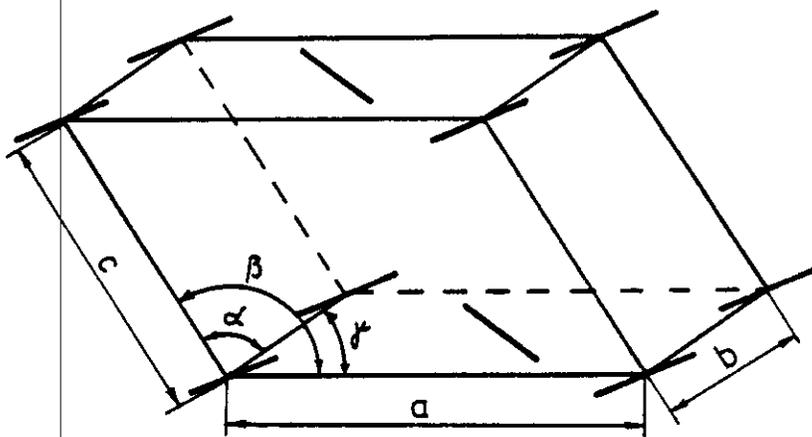


Abb. 2.3 a Gitterstruktur der Pc's
 ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 122^\circ 12'$).

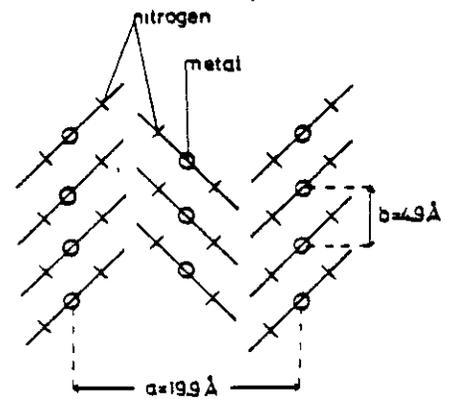


Abb. 2.3b Aufsicht
 auf eine (001)-Einkristall-
 Oberfläche eines Metall-Pc's.

Tabelle 2.1 Gitterkonstanten von Fe-Pc, Ni-Pc
 und von Cu-Pc aus (Le 65).

Gitterkonstante (Å)	Fe-Pc	Ni-Pc	Cu-Pc
a	20,2	19,9	19,6
b	4,77	4,71	4,79
c	15,0	14,9	14,6

winkelabhängiges Verhalten zeigen.

Wie sieht nun ein Photoemissionsspektrum für Pc aus ?

Durch die hohe Molekülsymmetrie entstehen für die 186 Valenzelektronen im Bindungsenergie-Bereich $5 \leq E_B \leq 25$ eV viele eng beieinanderliegenden Elektronenzustände, die nur 9 aufgelöste Valenzbandstrukturen (A-I) in einem winkelintegrierenden EDC-Spektrum (s. Kap. 4.1) liefern.

Für H_2 -Pc sind in Abb. 2.4 mitte EDC-Spektren bei verschiedenen Anregungsenergien gezeigt, wobei alle 9 Peaks erst bei der Photonenenergie $h\nu = 100$ eV zu erkennen sind (I 80).

Zur Aufklärung der Strukturen werden verschiedenste Meßmethoden genutzt, deren Ergebnisse wie ein Puzzle zusammengesetzt und wenn möglich mit der Theorie verglichen werden. In Abb. 2.4 oben sind XPS-Messungen von H_2 -Pc und festen Benzol miteinander verglichen. Die gute Übereinstimmung der Strukturen F-I (auch intensitätsmäßig), sowie die Berücksichtigung des Verhältnisses von C zu N mit 4:1, erlaubt den Schluß, daß dieser Teil der H_2 -Pc Spektren hauptsächlich durch Emission aus den Kohlenstoff 2s-Orbitalen hervorgerufen wird (KG 77, GK 79). Die Wirkungsquerschnitte für die Kohlenstoff und Stickstoff 2s-Elektronen sind bei $h\nu = 1487$ eV etwa 30 mal so groß wie die Wirkungsquerschnitte der 2p-Elektronen, wodurch sich die relative Erhöhung der Struktur F-I gegenüber den restlichen Valenzbandstrukturen erklären läßt und die Annahme des 2s-Charakters sich nachdrücklich erhärtet (HGHM 76, NSBT 73).

Die Strukturen A-E ergeben sich durch die Überlagerung der Photoemission aus Kohlenstoff und Stickstoff 2p-Orbitalen.

Abb. 2.4 unten zeigt, wie durch weiche Röntgenfluoreszenz-Messungen aus Kohlenstoff und Stickstoff K-Schalen die Höhe der einzelnen Beiträge qualitativ bestimmt werden kann.

In anderen Experimenten werden die optisch-erreichbaren Zustände für verschiedene Pc's und im Vergleich dazu auch für Porphyrine bestimmt (SS 68).

Alle Photoemissionsspektren zeigten bei einer Einstrahlungsenergie von $h\nu = 10,6$ eV für die Peaks A,B,C eine verblüffende Ähnlichkeit. Dieses Phänomen wurde durch Photoemission aus dem inneren konjugierten π - Ring erklärt (SS 68).

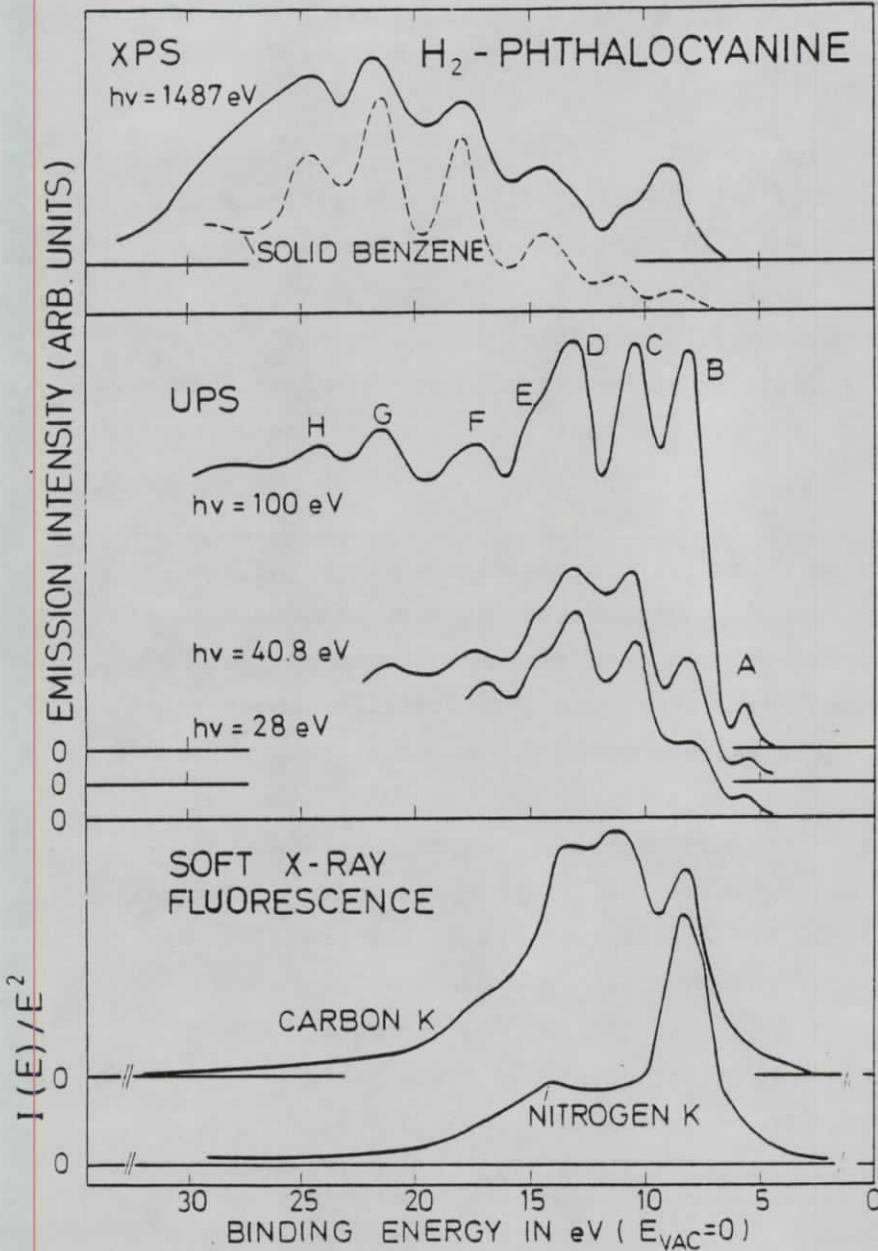


Abb. 2.4
(I 80)

Photoelektronen-Spektren bei $h\nu = 1487 \text{ eV}$, 100 eV , $40,8 \text{ eV}$ und 28 eV im Vergleich mit Röntgenfluoreszenz-Spektren.

Daß die Peaks A,B π -Charakter haben, konnte durch Messungen der optischen Übergänge mit $h\nu \leq 4 \text{ eV}$ bestätigt werden. Sie werden als Anregung zwischen bindende und nichtbindende π -Orbitale (π - π^* Anregung) gedeutet (WKG 65).

Theoretische Berechnungen der elektronischen Struktur des Pc-Moleküls im MO-Modell (Ma 76, Ta 66) :

Bei diesem Berechnungsverfahren betrachtet man die Elektronen der äußeren Schalen als Teilchen des Gesamtsystems. Analog zu den Atomzuständen werden die Elektronenzustände des Moleküls oder des Kristalls berechnet und die verfügbaren Elektronen darauf unter Beachtung des Pauli-Prinzips so unter-

gebracht, daß ein minimaler Energiezustand des Systems herauskommt. Für die Berechnung der einzelnen Atomorbitale sind Näherungsmethoden wie das Hartree-Fock-Verfahren anzuwenden, sowie für die Berechnungen der Austausch- und Überlappintegrale starke Vereinfachungen zu treffen. Trotzdem werden mit dieser Näherungsmethode beachtliche Erfolge erzielt.

Entsprechend diesem Verfahren wird das Pc-Molekül in 8 gleiche Sektoren aufgeteilt und die verschiedenen Bindungstypen durchnummeriert. Die Gesamtheit der Bindungsorbitale in der nicht-reduzierbaren Darstellung der Punkt-Gruppe D_{4h} kann bei der Verwendung von Symmetrie-Orbitalen, daß heißt geeigneter Linearkombination der Ausgangsorbitale, in verschiedene Komponenten zerlegt und berechnet werden. Die Berechnung der Wechselwirkung zwischen den Bindungspartnern ist ein Säkularproblem der allgemeinen Form (S 61) :

$$\sum_k C_{ik} (H_{kj} - E_i S_{kj}) = 0 \quad \text{Gl. 2.1 a}$$

mit der Säkulardeterminante

$$\det | H_{kj} - E_i S_{kj} | = 0 \quad \text{Gl. 2.1 b}$$

H_{kj} : Matrixelement, wobei H_{ii} das Coulombintegral und H_{ij} das Resonanzintegral ist.

S_{kj} : Überlappungsintegral mit $S_{kj} = \int \phi_k \phi_j d\tau$, ϕ : Atomorbitale.

E_i : Energie-Eigenwerte der Zustände.

C_{ik} : Koeffizienten der molekularen Eigenfunktion $\psi_i = \sum_k C_{ik} \phi_k$, als Linearkombination der Atomorbitale ϕ_k

Die dazu erforderlichen Integrale können nach einer vereinfachten Methode (WH 52) berechnet werden, bei der die Coulombintegrale H_{kk} , den entsprechenden Ionisierungspotentialen der Atome gleichgesetzt und die Resonanzintegrale H_{ki} gemäß der Beziehung :

$$H_{ki} = S_{ki} \cdot K (H_{kk} + H_{ii})/2 \quad \text{Gl. 2.2}$$

K : Proportionalitätskonstante

den Überlappungsintegralen S_{ki} proportional gesetzt werden.

Trotz dieser extremen Vereinfachung liefert diese Methode brauchbare Ergebnisse.

Da jedoch alle Integrale stark vom Bindungszustand der Atome (Elektronen-Konfiguration, Hybridzustand, effekt. Ladung usw.) abhängen, können sie nicht ohne weiteres in der angegebenen Weise bestimmt werden ; und man ist im allgemeinen darauf angewiesen, die entscheidenden Coulomb- und Resonanzintegrale anhand entsprechender experimenteller Kriterien in geeigneter Weise empirisch festzulegen.

Im Fall der Pc-Moleküle sind 53 Bindungorbitale zu berücksichtigen, für die ein Säkularproblem 53. Grades auf ein Säkularproblem 3.

Grades (a_{1g}) und zwei Probleme 2. Grades (b_{1g}, e_u) für die Berechnung der σ -Wechselwirkung und je ein Problem 7. Grades (a_{2u}) und 11.

Grades (e_g) für die π -Wechselwirkung zu lösen sind.

Werden nach der Methode von Hückel nur die Überlappungsintegrale S_{kj}

und die Resonanzintegrale H_{ki} zwischen den benachbarten Atomen berücksichtigt und zwischen nichtbenachbarten Atomen gleich Null gesetzt (d.h. die Integrale hängen alleine von der Art der beteiligten Atome und deren Orbitalen ab), so sind folgende Coulombintegrale $H_{kk} \hat{=} \alpha_k$ und Resonanzintegrale $H_{ki} \hat{=} \beta_{ki}$ zu bestimmen :

Tabelle 2.2

Phthalocyanin	Zentralatom
$\alpha(C, \pi) , \beta(CC, \pi)$	$\alpha(3d), \beta(\sigma, 3d_{x^2-y^2}), \beta(\sigma, 4s)$
$\alpha(N, \pi) , \beta(CN, \pi)$	$\alpha(4s), \beta(\sigma, 3d_z^2), \beta(\sigma, 4p)$
$\alpha(N', \pi) , \alpha(N, \sigma)$	$\alpha(4p), \beta(\pi, 3d), \beta(\pi, 4p)$

Dabei bedeuten C = Kohlenstoff, N = innerer Stickstoff, N' = äußerer Stickstoff, $\pi = 2p_z$ -Orbital und $\sigma = \sigma$ -Hybridorbital.

Werden die Integrale α_k, β_{ki} in Einheiten von $\alpha_0 = \alpha(C, \pi)$ und $\beta_0 = \beta(CC, \pi)$ ausgedrückt, so erhält man für die Energie der Molekülorbitale in Form der sogenannten Hückelzahlen χ_n die entsprechende Beziehung :

$$E_n = \alpha_0 - \chi_n \cdot \beta_0 \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Energie für n Molekülorbitale ist in Einheiten von β_0 auf α_0 bezogen.

Die Elektronenaffinität des Pc's wird durch die Energie der tiefsten unbesetzten antibindenden Orbitale $6e_g$ bestimmt, während für das Ionisierungspotential des Systems das höchste besetzte Orbital $2a_{1u}$ maßgebend ist (S 61).

Die zu a_{1u}, b_{1u} und b_{2u} gehörenden π -Zustände des Pc's treten aus Symmetriegründen mit dem Zentralatom nicht in Wechselwirkung (Ta 66). Dadurch stimmen die Berechnungen der π -Elektronenzustände mit denen der einfachen LCAO-MO Methode für das π -Elektronensystem überein. Bei diesem vereinfachten Verfahren werden nur 16 C,N Atome berücksichtigt, die einen konjugierten Ring aus 18 π -Elektronen erzeugen. Das höchst-besetzte Orbital $2a_{1u}$ wird überwiegend vom Kohlenstoff $2p_z$ -Orbital gebildet (HS 72).

Abb. 2.5 zeigt Photoemissionsspektren von H_2 -Pc mit den Anregungsenergien $h\nu = 21,2 ; 40,8 ; 1487$ eV im Vergleich mit verschiedenen MO-Berechnungen.

Alle drei MO-Berechnungen können die π -Zustände gut erklären, zeigen jedoch im Gesamtbereich noch keine befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Photoemissionsspektren (BGK 77).

Anscheinend ist die Komplexbildung der σ -bindenden Orbitale und der Zentralatomorbitale noch nicht genau genug erfaßt worden.

In Tabelle 2.1 sind die experimentell bestimmten Energielagen der einzelnen Strukturen aufgeführt, einschließlich deren Orbitalzuordnung.

Für unsere Experimente wurde das Pb-Pc als Meßsubstanz ausgewählt, weil die Blei 5d-Rumpfniveaus a) in dem apparativ bedingten uns vorgegebenen UPS-Bereich ($5 \leq h\nu \leq 50$ eV) ab $h\nu \gtrsim 25$ eV angeregt werden können und b) sehr hohe Wirkungsquerschnitte haben und damit im Spektrum

Tabelle 2.3

Bindungsenergie E_B der Maxima bzgl. $E_{vac} = 0$.

Der Auflösungsfehler E_B ist $\leq 0,2$ eV .

Struktur	b) H ₂ -Pc	a) Pb-Pc	Zuordnung
A	5,9	5,8	C-2p, N-2p
B	8,6	8,3	C-2p, N-2p
C	11,0	10,6	C-2p, N-2p
D	13,6	13,3	C-2p, N-2p
E	15,3	15,0	C-2p, N-2p
F	18,0	18,0	C-2s, C-2p
G	21,9	21,9	C-2s
H	24,9	-	C-2s
I	28,2	-	C-2s
Pb 5d _{5/2}	-	24,2	
Pb 5d _{3/2}	-	26,8	

a) eigene Messungen

b) (I 80)

Abb. 2.6 zeigt eine Serie von EDC-Spektren bei verschiedenen Photonenenergien. Auffallend ist die stark aufgespaltene Pb 5d_{5/2}, Pb 5d_{3/2} - Struktur. Zum Vergleich sind Spektren von H₂-Pc und Benzol unten im Diagramm mit eingezeichnet. Das Insert zeigt nochmals vergrößert die 5d-Linienform von Pb-Pc und Pb-Metall (näheres s. Kap. 7.3).

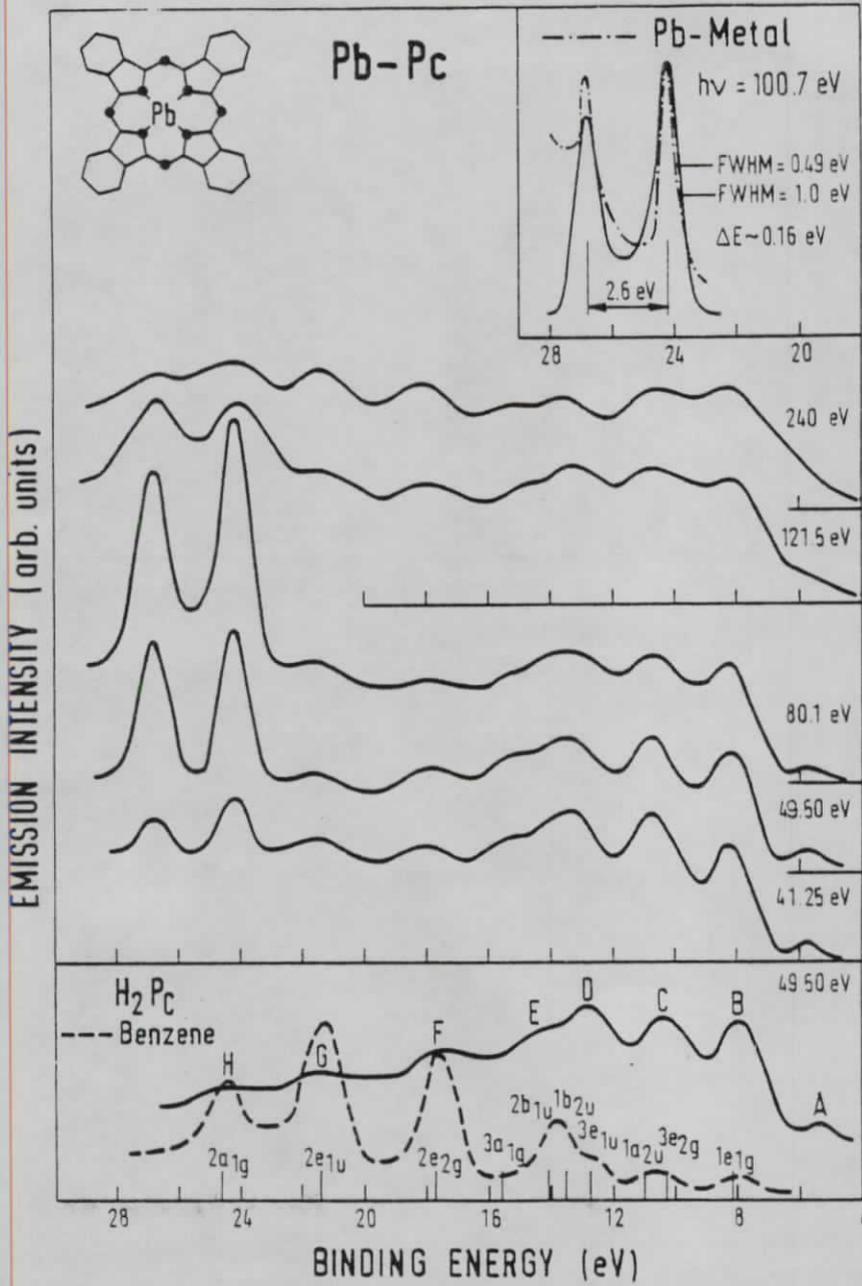


Abb. 2.6 (IEKKK 79)

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

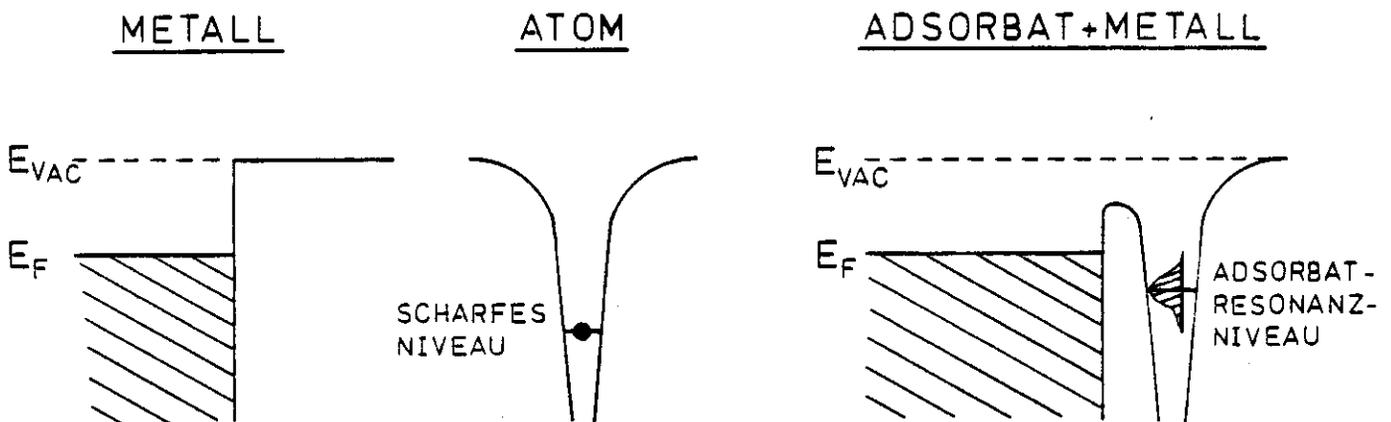
3. Adsorbatsysteme

Als Adsorbate bezeichnet man Atome oder Moleküle, die mit der Oberfläche eines Festkörpers wechselwirken. Adsorbatsysteme können durch Aufdampfen, Auffrieren oder einfaches Gasadsorbieren erzeugt werden. Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche können Verschiebungen (Relaxation), Aufspaltung und Verbreiterung (Bandbildung) von Strukturen in EDC-Spektren (s. Kap. 4) beobachtet werden.

Abb. 3.1 verdeutlicht diesen Vorgang am Beispiel eines Metalls als Festkörper und einem Atom.

Abb. 3.1

Schematische Darstellung eines Adsorbats auf Metall.



Werden spezielle Präparationsmethoden vorgenommen, so können sich die Adatome, entsprechend der Unterlagenkristallstruktur, als Überstruktur anlagern.

Es werden im allgemeinen 4 verschiedene Typen von Adsorbaten unterschieden (abhängig von der Stärke der Wechselwirkung):

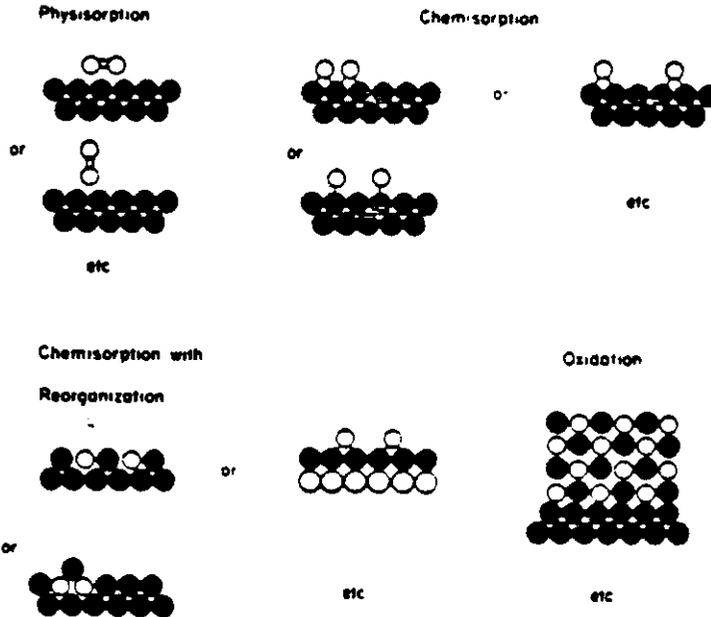
Physisorption, Chemisorption, Chemisorption mit Umverteilung und Oxidation.

In Abb. 3.2 sind am Beispiel von Sauerstoffmolekülen die einzelnen Unterschiede graphisch dargestellt.

Abb. 3.2 (F 77)

Schematisches Diagramm von Physisorption, Chemisorption und Oxidation:

● = Metallatome, ○ = Adsorbatatome



Bei der Physisorption geht man von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat aus. Bindungen von eventuellen Admolekülen werden nicht aufgebrochen (z.B. O_2 bleibt als Molekül bestehen). Die Chemisorption beschreibt eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Systemen ; die Bindungen vom Admolekül können ganz oder teilweise aufgebrochen werden (O_2 -Bindungen brechen auf). Als Bedingung darf die Anzahl der Adatome nicht größer sein als die der Substratoberflächenatome (typisch $10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$).

Für die Chemisorption mit Umverteilung ist die Bedingung umgekehrt, es stehen sehr viel mehr Adatome zur Verfügung, als Substratoberflächenatome vorhanden sind. Die adsorbierten Teilchen verteilen sich somit in den ersten beiden Lagen mit den Teilchen des Substrates um.

Die stärkste Wechselwirkung erfährt das Adsorbat bei der Oxidation, bei der eine chemische Reaktion mit den Volumenatomen abläuft. Die Pc's zeigen als Adsorbat starke Wechselwirkung mit der Unterlage und müssen daher nach den Prinzipien der Chemisorption behandelt werden. Bei besonderer Präparation zeigen aufgedampfte Pc-Filme epitaktisches Verhalten auf Einkristallen (BS 77) oder auf glatten Unterlagen (UK 76).

Bei Adsorbatsystemen sind zentrale Fragen zu klären wie unter anderem :

- a) Charakterisierung reiner Oberflächen
- b) Welche Atome und Moleküle befinden sich auf der Oberfläche ?
- c) Wie sieht die geometrische Anordnung der Atome und die Orientierung bzgl. der Unterlage aus ?
- d) Einfluß des Adsorbats auf Oberflächenzustände.
- e) Wie sehen Ladungsverteilung und Energieniveaus aus ?
- f) Welche Bewegungen (z.B. Schwingungen) sind möglich ?
- g) Einflüsse externer Störungen (Temperatur)
- h) Kann man dynamische Vorgänge verfolgen ?

Verschiedene Meßmethoden können die Probleme lösen helfen. Speziell die von uns angewendete Photoemissionsspektroskopie trägt zur Klärung der energetischen Lagen der Adsorbatorbitale (winkelintegriert) und der elektr. Zustände der Orbitale bzw. 2-dimensionalen Bandstruktur (winkel aufgelöst) bei. Indirekt kann vielfach auf Lage und Orientierung der Adatome geschlossen werden. Die verwendete LEED-Methode (Low Energy Elektron Diffraction) kann den Gittervektor im Kristall bestimmen. Im Kap. 4 wird genauer auf Photoemission eingegangen und Kap. 6.1 beschreibt das Prinzip und seine experimentelle Anwendung von LEED.

4. Grundlagen zur Photoelektronenspektroskopie

Bei der Klärung elektronischer Zustände in Atomen, Molekülen und in Festkörpern ist wohl die Photoelektronenspektroskopie eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Physik geworden.

Das Phänomen wurde als erstes von A. Einstein (E 1905) als Photoeffekt richtig gedeutet, bei der die unter Lichteinwirkung stehende Probe Elektronen aussendet.

Das einfallende Photon wechselwirkt mit einem gebundenen Elektron der Atomhülle, dabei wird Energie und Impuls übertragen. Das Elektron geht vom Anfangszustand $|\psi_i(\vec{A}, \vec{r})\rangle$ in einen angeregten Zustand $|\psi_f(\vec{A}, \vec{r})\rangle$ über.

Besitzt es so viel Energie um die Austrittsschwellenenergie zu überwinden, ist der angeregte Zustand ein freier Zustand und kann als Photoelektron in einem Elektronen-Energieanalysator nachgewiesen werden.

In einem Festkörper wird dann die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons gegeben durch :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Gl. 4.1}$$

wobei ν die Frequenz des einfallenden Photons, h das Planck'sche Wirkungsquantum, E_B die Bindungsenergie des Elektrons bzgl. des Fermi-niveaus E_F und ϕ die Austrittsarbeit des Analysators darstellt.

Wird die Energie und der Impuls der Photoelektronen gemessen, lassen sich also Rückschlüsse auf den elektronischen Anfangszustand der Probe schließen.

K. Siegbahn und Mitarbeiter (SNFN 67) haben mit ihren methodischen Untersuchungen dazu beigetragen, diesem Spektroskopie-Verfahren zur leichten Anwendbarkeit und Bedeutung zu verhelfen.

4.1 Photoemission als Mehrstufenprozeß im Einelektronenbild

Für die Photoemission in Festkörpern konnte bis jetzt für die Theorie keine befriedigende geschlossene Darstellung entwickelt werden. Die vereinfachten Näherungslösungen, wie das häufig benutzte Stufenmodell im Einelektronenbild von Berglund und Spicer (BS 64), beschreiben den Ablauf als solchen recht gut ; Vielelektroneneffekte werden jedoch durch das Modell nicht erfaßt. Sie erfordern eine gesonderte Berücksichtigung in der Auswertung. Im Kap. 4.4 wird kurz darauf eingegangen.

Im Rahmen dieser Näherung sollen hier die Grundlagen der Photoemission nur soweit dargestellt werden, wie sie für die Interpretation der Meßergebnisse von Wichtigkeit sind.

Den Photoemissionsvorgang im Einelektronenbild kann man sich als vier hintereinander ablaufende Prozesse vorstellen (BS 64, CL 78) :

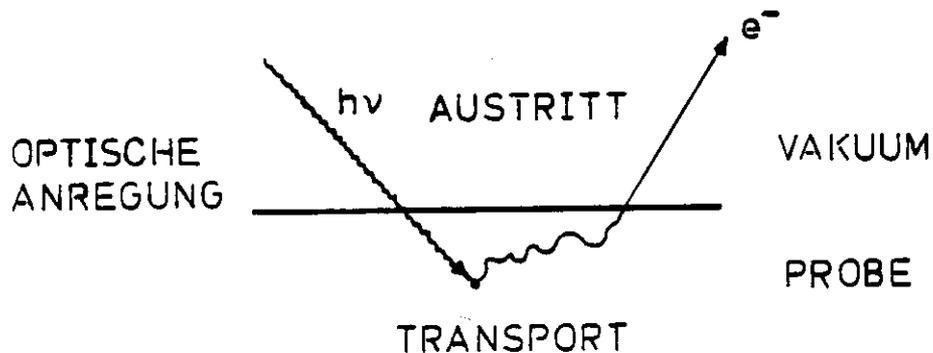


Abb. 4.1

4 Stufen Photoemissionsprozeß

1. Eindringen der Photonen in den Festkörper
2. Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons
3. Transport des Elektrons durch den Festkörper zur Oberfläche
4. Austritt des Elektrons ins Vakuum

Dieser Vorgang beschreibt die Anregung eines Photoelektrons. Die zu bildene Gesamtfunktion setzt sich aus den Teilfunktionen der entsprechenden Stufen zusammen.

Die Gesamtzahl aller im Energieanalysator nachgewiesenen Photoelektronen N ist eine Funktion, die von den Parametern E_{kin} des Photoelektrons und $h\nu$ des Photons entsprechend Gl. 4.1 abhängen. Es wird über alle beteiligten Paare von Anfangs- und Endzustand summiert und über die gesamte 1. Brillouin-Zone integriert (Fermis Goldene Regel) :

$$N(E_{\text{kin}}, h\nu) \sim \sum_{i,f} \int_{\text{BZ}} d^3\vec{k} |P_{if}(\vec{k})|^2 T_{if}(\vec{k}) \times D_{if}(\vec{k}) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_{\text{kin}}) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Das optische Übergangsmatrixelement $P_{if}(\vec{k})$ (2. Stufe des Modells) ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Elektrons, dessen Größe von den Zustandsdichten der Bänder und dem Überlapp der Anfangs- und Endzustandswellenfunktion abhängt.

Der Überlapp ist proportional der Anregungswahrscheinlichkeit.

Bei hohen Anregungsenergien ist das Übergangsmatrixelement direkt proportional der Zustandsdichte im Anfangszustand.

Die Transportfunktion $T_{if}(\vec{k})$ (3. Stufe) ist abhängig von der Eindringtiefe \propto^{-1} bzw. dem optischen Absorptionskoeffizient α der Photonen und der Funktion der Streuweglänge der Elektronen im Festkörper.

Die Streuweglänge ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen. Sie wird, da sie nahezu Substanz unabhängig ist (bis auf kleine Unterschiede im niederenergetischen Bereich zwischen Metall und Isolator), auch die "universelle Kurve" der Austrittstiefe für Elektronen genannt.

Die Kurve zeigt große Streuweglängen (einige 100 Å) bei kleinen (< 1 eV) und großen (einige KeV) kinetischen Energien, dazwischen durchläuft sie ein flaches Minimum mit nur wenigen Ångström bei etwa 100 eV.

Die angeregten Elektronen können durch elastische Streuung an Gitterfehlstellen und inelastische Streuung (z.B. Elektron-Elektron, Elektron-Phonon Stöße, Plasmonanregung) auf dem Weg zur Oberfläche Energie verlieren.

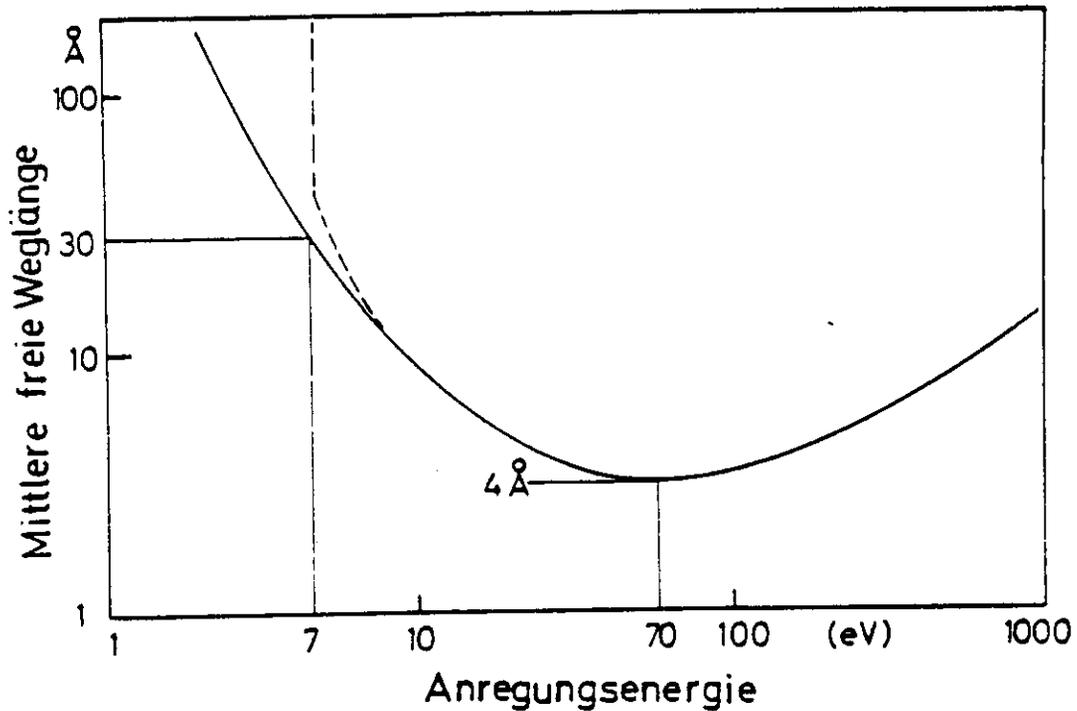


Abb. 4.2 Elektronenstreuweglänge experimentell ermittelt (Gu 74).

Die Übergangsfunktion $D_{if}(\vec{k})$ (4.Stufe) hat die Werte Eins oder Null, je nach dem, ob die kinetische Energie des Elektrons ausreicht, die Austrittsschwellenenergie zu überwinden oder nicht.

Die erste Delta-Funktion in Gl. 4.2 beschreibt die Energieerhaltung bei der Photoemission ; die zweite Delta-Funktion zeigt an, ob in das eingestellte Energiefenster der Nachweiselektronik des Energie-Analysators ein Photoelektron "gefallen" ist.

Bei der aus Gl. 4.2 folgende Impulsauswahlregel :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k} + \vec{G} \quad \text{Gl. 4.3}$$

mit \vec{k}_f , \vec{k}_i für Photoelektronen, \vec{k} für Photonen und \vec{G} reziproker Gittervektor, kann für Photonenenergien $< 1 \text{ KeV}$ der Impuls des Photons gegenüber den anderen Impulsen vernachlässigt werden. Diese Näherung führt im Festkörper-Bändermodell zu senkrechten Übergängen im reduzierten Zonenschema :

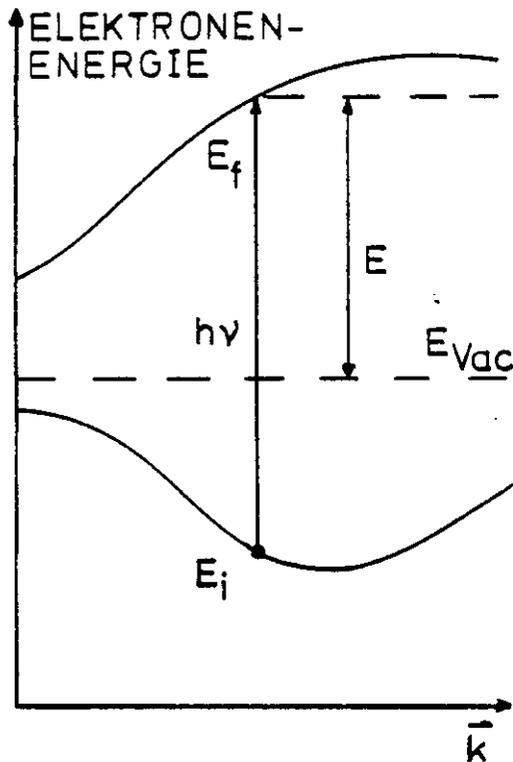


Abb. 4.3

Senkrechte optische Übergänge im reduzierten Zonenschema.

Bei atomaren Rumpfniveaus spielt die Auswahlregel keine Rolle, da die Zustände keine Dispersion zeigen.

Bei EDC-Messungen (Energy Distribution Curve) , die ausschließlich in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird die Probe mit einer konstanten Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt und die emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie aufgenommen.

Andere Meßmethoden wie CFS (Constant Final State) und CIS (Constant Initial State) sind ausführlich in anderen Arbeiten beschrieben (Gu 74) und werden hier nicht näher erläutert.

4.2 Winkelaufgelöste Photoemission.

Durch die winkelintegrierende Photoemissionsmessung kann man Aufschlüsse über den elektronischen Anfangszustand bzgl. seiner Energielage bekommen.

Impulsmessung der Photoelektronen nach Betrag und Richtung geben zusätzlich Information über Art und Symmetrie der Orbitale bzw. die Dispersion der Bandstruktur des Kristalls.

Diese Messungen können mit einem winkelauflösenden Elektronenenergie-Analysator durchgeführt werden.

Der Betrag des Impulses errechnet sich aus der gemessenen kinetischen Energie :

$$|\vec{K}| = \sqrt{\frac{2m_e \cdot E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

m_e = Elektronenmasse, E_{kin} = kin. Energie.

Mißt man den Polarwinkel θ und Azimutalwinkel ϕ der nachgewiesenen Photoelektronen, so ist auch die Richtung bestimmt.

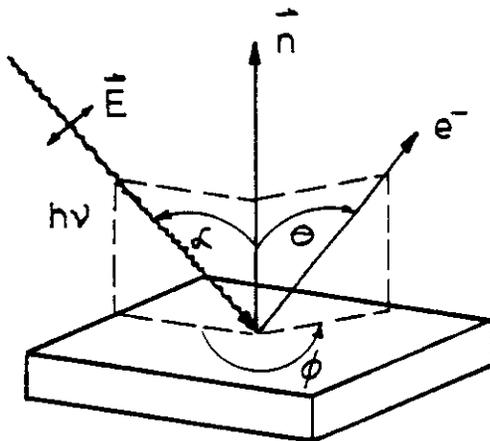


Abb. 4.4

Zur Definition der Winkel bei winkelaufgelöster Photoemission.

Der im Vakuum gemessene Gesamtimpuls \vec{K} ist keine Erhaltungsgröße, da nur diejenige Impulskomponente erhalten bleibt, in deren Richtung im reziproken Gitter die Translationssymmetrie (bis auf Addition des reziproken Gittervektors \vec{G}) nicht gestört wird. Da nur Elektronen der Oberfläche oder dicht darunterliegende Schichten (kleine Streuweglänge, s. Abb. 4.2) die Probe verlassen können, ist für sie die Translationssymmetrie des direkten Gitters mindestens in Richtung der Oberflächennormalen \vec{n} gestört (GAK 64) :

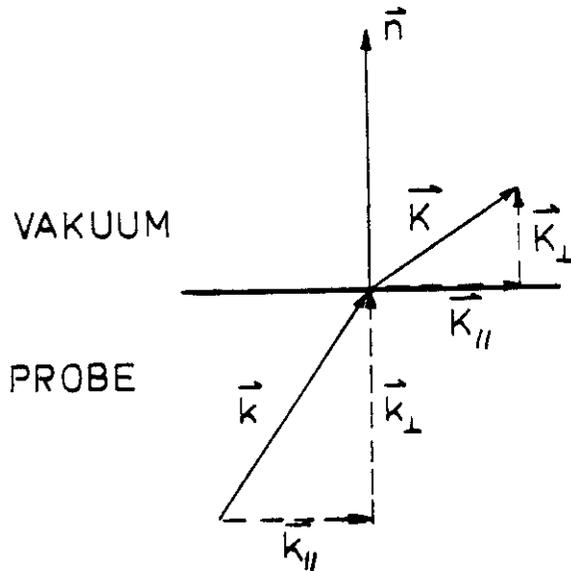


Abb. 4.5

Übergangverhalten des Elektrons beim Austritt aus der Probenoberfläche.

Somit ist \vec{K}_{\perp} keine Erhaltungsgröße, nur $\vec{K}_{||}$ bleibt erhalten :

$$\vec{K}_{\perp} = \vec{k}_{\perp} + \vec{G}_{||} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$|\vec{K}_{||}|$ lässt sich über dem Polarwinkel θ bestimmen :

$$|\vec{K}_{||}| = \sqrt{\frac{2m_e \cdot E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 4.6}$$

Der Impuls $\vec{k}_{||}$ im Festkörper kann dann durch Gl. 4.5 berechnet werden.

Damit ist an Einkristallen also keine direkte Messung der 3-dim. Bandstruktur in der Brillouin-Zone möglich, weil auch nichterhaltene Impulsübergänge mit betrachtet werden müssten.

Ein Ausweg besteht darin, die Bandstrukturberechnungen mit experimentellen

Daten zu vergleichen bzw. k_{\perp} aus Berechnungen mit den experimentellen Daten mit zu berücksichtigen. Die Berechnungen beruhen auf der "Monte-Carlo-Such-Methode" bei dem ein Generator Zufalls-k-Vektoren erzeugt und dafür Energie-Eigenwerte berechnet. Wegen der Kompliziertheit dieser Methode weicht man auf einfachere Sonderfälle aus, wie zum Beispiel :

1. Schichtkristalle, dünne Adsorbatfilme

Die Dispersion der Energiebänder in Richtung von \vec{k}_{\perp} ist sehr gering und kann für viele Untersuchungen vernachlässigt werden. Somit läßt sich eine 2-dim. Bandstruktur messen, die nur von \vec{k}_{\parallel} abhängt. Inwieweit \vec{k}_{\perp} Dispersion zeigt, kann mit der Methode die unter Punkt 2. erläutert wird, überprüft werden. Die bekannteste Substanz unter den Schichtkristallen ist das aus Kohlenstoff bestehende Graphit (R 81).

2. Emissionsmessungen in Richtung der Probennormalen

Die Impulskomponente \vec{k}_{\parallel} ist Null ; bei durchstimmbarer Photonenenergie (z.B. Synchrotronstrahlung mit Monochromator) spektroskopiert man die Elektronendichtefunktion von \vec{k}_{\perp} (Vgl. Abb. 43).

3. Winkelaufgelöste CFS :

Das Meßprinzip ist das gleiche wie unter Punkt 2., aber es wird an hochsymmetrischen Punkten in der Brillouin-Zone gemessen, bei denen die Impulskomponenten $\vec{k}_{\parallel} = \text{konstant} \neq 0$ ist.

In der Theorie der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES : Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy) wird für die Herleitung der Verteilungsfunktion das Stufenmodell verwendet (M 70, BDGA 75, GEF 75, Sm 78). Man erhält eine Verallgemeinerungsform der Gl. 4.2.

Die Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände für optische Übergänge werden als Linearkombination von ebenen "Bloch"-Wellen ausgedrückt :

$$|\psi_i(\vec{k})\rangle = \sum_{\vec{G}} U_{i,\vec{k},\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

$$|\psi_f(\vec{k})\rangle = \sum_{\vec{G}} U_{j,\vec{k},\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

Gl. 4.7

wobei die Koeffizienten $U_{i,\vec{k},\vec{G}}$, $U_{f,\vec{k},\vec{G}}$ mit einer Standard Pseudopotential-Berechnung bestimmt werden können. Durch Aufstellung einer Eigenwertgleichung wird das Eigenwertproblem gelöst, bei dem $U_{i,\vec{k},\vec{G}}$, $U_{f,\vec{k},\vec{G}}$ die Eigenvektoren und $E_i(\vec{k})$, $E_f(\vec{k})$ die Eigenwerte sind. Die unter einem Raumwinkel gemessene Intensität I_{fi} wird durch die Parameter \vec{k} und $\vec{G}_{||}$ gegeben und führt zur Gl. 4.8.

$$I_{fi}(\vec{k}, \vec{G}_{||}) \sim \left| \vec{A} \cdot \vec{M}_{fi} \right|^2 \cdot T_f(\vec{k}) \cdot D_f(\vec{k}, \vec{G}) \cdot \left| \sum u_{f,k,g} \right|^2 \quad \text{Gl. 4.8}$$

- \vec{A} : Vektorpotential des einfallenden Lichtes
- \vec{M}_{fi} : optische Übergangsmatrixelement
- $T_f(\vec{k})$: Transportfunktion der Elektronen
- $D_f(\vec{k}, \vec{G})$: Übergangsfunktion aus dem Festkörper in das Vakuum

Es wird über alle Endzustandswellenamplituden summiert, wobei für Photoemission die Bedingung $\vec{k} \cdot \vec{n} > 0$ erfüllt sein muß.

Für die Verteilungsfunktion N ist im gemessenen Raumwinkelelement noch zusätzlich der Parameter $\vec{K}_{||}$ zu berücksichtigen und man erhält für die ARPES als Endausdruck :

$$N(E, \vec{K}_{||}, h\nu) \sim \sum_{fi} \int_{BZ} d^3k I_{fi}(\vec{k}, \vec{G}) \cdot \delta(\vec{k}_{||} + \vec{G} - \vec{K}) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu) \cdot \delta(E - E_f(\vec{k})) \quad \text{Gl. 4.9}$$

Im Vergleich zu Gl. 4.2 ist noch eine Deltafunktion für die Impulserhaltung mit hinzugekommen.

4.3 Winkelaufgelöste Photoemission an Adsorbatsystemen

Speziell für geordnete chemisorbierte Adsorbatsysteme ist eine Theorie über winkelaufgelöste Photoemission aus Atom- und Molekül-Orbitalen an Oberflächen formuliert worden, um dadurch Rückschlüsse auf ihre Orientierung und ihre Position bzgl. der Unterlage zu gewinnen (Ga 74, Gr 78, Sm 78).

Es wird versucht, durch möglichst einfache Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands das optische Übergangsmatrixelement zu bestimmen. Dabei wird die Endzustandswellenfunktion $\psi_f(\vec{k})$ als ebene Welle angenommen :

$$|\psi_f(\vec{k})\rangle = e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Diese Annahme gilt nur für freie kontinuierliche Zustände, die nur bei relativ hoher Photonenenergie erreicht werden.

Für die Anfangszustandswellenfunktion wird die periodische Anordnung der Adatome durch den Ausdruck der "schwach-bindenden Bloch"-Summe benutzt :

$$|\psi_i(\vec{k})\rangle = \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} \psi(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad \text{Gl.4.11}$$

Summiert wird über alle Gitterpunkte l ; R_l ist der Gittervektor.

"Bloch"-Funktionen haben die Eigenschaft, daß im Kristall der Funktionswert $\psi(\vec{r})$ des Ortes \vec{r} , sich nicht mit der Periode des Gittervektors ändert :

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad \text{Gl. 4.12}$$

Die Funktion $\psi(\vec{r})$ wird nach der LCAO-Methode aus Linearkombination atomarer Orbitale gebildet.

Werden diese Funktionen für den Anfangs- und Endzustand in das optische Übergangsmatrixelement M_{fi} (s. Gl. 4.8) eingesetzt, so ergeben sich in der Impulsraumdarstellung erhebliche Vereinfachungen (Ga 74):

$$|\vec{A} \cdot \vec{M}_{fi}|^2 \sim (\vec{A} \cdot \vec{P})^2 \cdot |\tilde{\Psi}_i(\vec{P})|^2 \quad \text{Gl. 4.13}$$

\vec{A} : Vektorpotential des einfallenden Lichtes
 \vec{P} : Impuls des nachgewiesenen Photoelektrons
 $\tilde{\Psi}_i(\vec{P})$: Fouriertransformierte von $\Psi_i(\vec{r})$, wobei die Funktionen verknüpft sind durch das Fourier-Integral:

$$\tilde{\Psi}_i(\vec{P}) = \int d^3r \cdot e^{i\vec{P} \cdot \vec{r}} \cdot \Psi_i(\vec{r})$$

Der Ausdruck besteht aus einem einfachen Skalarprodukt von \vec{A} und \vec{P} , sowie der Anfangszustandswellenfunktion $\tilde{\Psi}_i(\vec{P})$.

Wird die letztgenannte Funktion im Ortsraum als Produktansatz geschrieben, unter der Annahme von sphärisch-harmonischen Orbitalen, so besteht sie aus einer Radialwellenfunktion und der Kugelflächenfunktion:

$$\Psi_i(\vec{r}) = R(r) \cdot Y_{lm}(\theta_r, \phi_r) \quad \text{Gl. 4.14 a}$$

l : Drehimpulsquantenzahl
 m : magn. Quantenzahl

Die Fouriertransformierte von $\Psi_i(\vec{r})$ ist:

$$\tilde{\Psi}_i(\vec{P}) = \chi(\vec{P}) \cdot Y_{lm}(\theta_p, \phi_p) \quad \text{Gl. 4.14 b}$$

Die Radialwellenfunktion ändert sich, aber die für die Orbitalinformation wichtige Kugelflächenfunktion ändert ihr Winkelverhalten nicht (Sm 78).

Wird nun bei fester Photonenenergie der Winkel zwischen den Vektoren \vec{A} und \vec{P} konstant gehalten (d.h. $\alpha + \theta = \text{konst.}$), so ist der Durchschnitt des Erwartungswertes von $\langle (\vec{A} \cdot \vec{P})^2 \rangle$ (erster Faktor in Gl. 4.13) konstant.

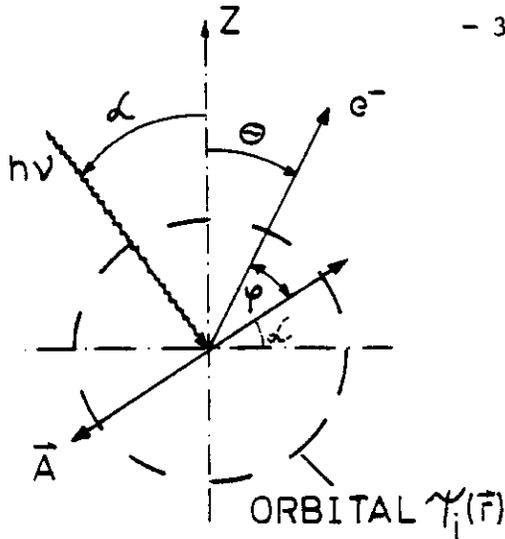


Abb. 4.6

Geometrische Verhältnisse auf der Probenoberfläche (Vgl. Abb. 4.4 zur Definition der Winkel).

Die winkelabhängige Messung spiegelt dann ein direktes Abbild der Adsorbat-Orbitale wider.

Bleiben nur die Beträge von $|\vec{A}|$, $|\vec{P}|$ konstant, so ergibt sich eine Mischung aus dem Skalarprodukt und den Orbitalen. Die Kombination hängt dann nur noch von den Winkeln ab. Bei der Funktion $Y_l(\theta_p, \phi_p)$ sind es die Winkel θ_p, ϕ_p und beim Skalarprodukt α, θ :

$$(\vec{A} \cdot \vec{P})^2 = |\vec{A}|^2 \cdot |\vec{P}|^2 \cdot \cos^2 \varphi$$

Gl. 4.15

mit $\varphi = 90^\circ - (\alpha + \theta)$

Bei zu niedrigen Photonenenergien, bei denen die Endzustandswellenfunktionen nicht mehr durch ebene Wellen beschrieben werden können, sind auch für den Fall $\vec{A} \cdot \vec{P} = 0$ nicht zu vernachlässigende Beiträge zu erwarten.

Dagegen treten bei höheren Photonenenergien ($h\nu > 100 \text{ eV}$) zusätzliche intermolekulare Streuungen der Photoelektronen auf, die auf die Orbitalinformation störende Modulationen ausüben können.

Nach dem Prinzip von "de Broglie" haben auch Teilchen Wellencharakter. Die Wellenlänge λ als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} berechnet sich wie folgt:

$$\lambda = \frac{h}{p} ;$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e} ;$$

eingesetzt:

$$\lambda(E_{\text{kin}}) = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{\text{kin}}}}$$

Gl. 4.16

Photoelektronen mit $E_{\text{kin}} = 100 \text{ eV}$ haben die Wellenlänge $\lambda = 1,23 \text{ \AA}$. Liegen die Wellenlängen der Photoelektronen im Bereich der Bindungslängen von Atomen im Festkörper, so treten noch zusätzlich im Spektrum Beugungsmuster auf. Werden zum Beispiel Kohlenstoff-Bindungslängen betrachtet, so variieren sie je nach Bindungstyp zwischen 1,1-1,5 \AA (s. Abb. 4.7).

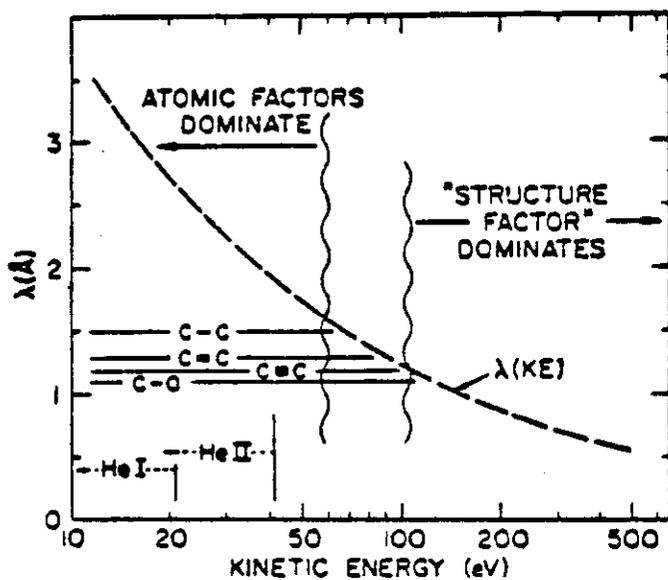


Abb. 4.7 (G 78)

Wellenlänge des Photoelektrons im Endzustand als Funktion der kin. Energie, verglichen mit verschiedenen Bindungslängen. Dieser Vergleich illustriert graphisch die Aufteilung der Photoemission in 2 physikalische Gebiete die im Text diskutiert werden. Bei Energien $\geq 100 \text{ eV}$ treten starke Beugungseffekte auf.

Bei $E_{\text{kin}} \leq 50 \text{ eV}$ sind die Wellenlängen größer als die Bindungslängen, so daß fast keine Beugungen auftreten und die Atom-Orbitalinformation nicht gestört wird. Bei $E_{\text{kin}} > 100 \text{ eV}$ ist es umgekehrt, es treten sehr starke Beugungseffekte auf. Die Orbitalinformation wird zwar zerstört, aber über die Beugungsmuster lassen sich jetzt direkte Aussagen über die Struktur der Adsorbate treffen.

Ein Beispiel für intramolekulare Streuung sind die X - Ray Photoemissionsmessungen aus C1s-Niveaus von adsorbierten CO auf Ni(001) (PKHF 79). Man erhält Aufschluß über die Lage der Sauerstoffatome, an denen die Photoelektronen gestreut werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Experimente nur im UPS-Bereich (Ultraviolet Photoemission Spectroskopie) $h\nu < 50 \text{ eV}$ durchgeführt.

Beugungseffekte sind deshalb kaum zu erwarten.

Bei geordneten Pb-Pc Adsorbatschichten werden unsere Messungen Informationen über die Orbitale liefern können.

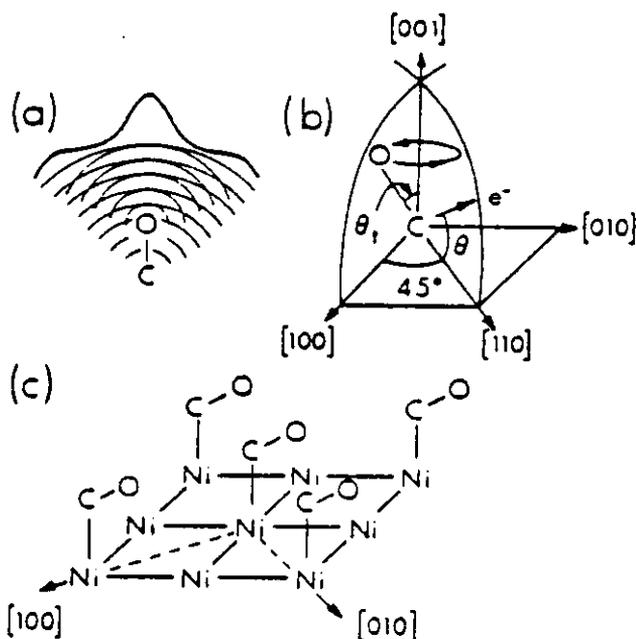


Abb. 4.8

C.S. Fadley et al. 79

a) Schema des dominanten intra-molekularen Streumechanismus der Cls-Emission von CO.

b) Experimentelle Geometrie mit der Orientierung eines CO-Moleküls.

c) Cluster-Bild von 5 orientierten CO-Molekülen auf 9 Ni-Atomen.

Welche Orbitalstrukturen haben die Blei-Phthalocyanine ?

Im Kap. 2 wurde das Pc-Molekül ausführlich beschrieben. Die hybridisierenden sp^2 -Orbitale der C-, N-Atome liegen in der Molekülebene und bilden lokalisierte σ -Bindungen. Die p-Orbitale stehen senkrecht zur Ebene und hybridisieren zu konjugierten π -Ring-Systemen (s. hierzu nochmal Abb. 2.1). Die Orbitale der vier außen liegenden Benzol-Ringe werden graphisch in Abb. 4.9 illustriert.

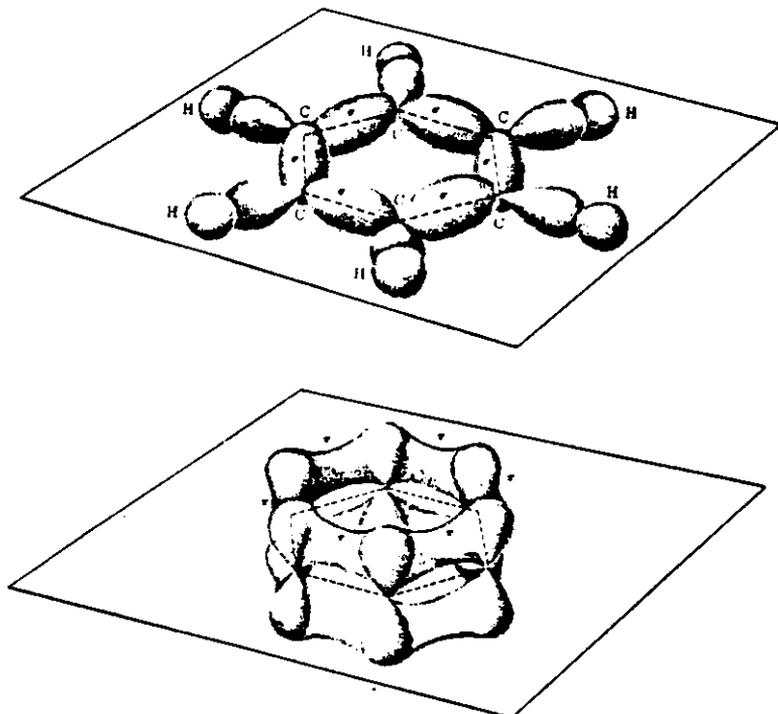


Abb. 4.9

(AF 74)

Molekülorbitale für Benzol.

a) Lokalisierte σ -Bindungen ;

b) Unlokalisierete π -Bindungen.

Der innere Porphyrin-Ring hybridisiert nach dem gleichen Schema:

Die π -Orbitale haben eine andere Orientierung als die σ -Orbitale und sind somit klar unterscheidbar. Dies spiegelt sich auch in den EDC-Spektren wider, bei denen die ersten beiden Strukturen π -Charakter und die restlichen σ -Charakter haben (s. Kap. 2, Abschnitt MO-Berechnungen).

Mit ARPES ist es möglich, die π -Orbitale zu messen und bzgl. ihrer Orientierung Aussagen über die geometrische Lage der Pc-Moleküle zu treffen.

Für die 3 Fälle, daß a) das Molekül flach, b) unter einem Winkel von 45° oder c) aufrecht auf der Substratoberfläche liegt, wurden nach Gl. 4.13 theoretische Berechnungen vorgenommen.

Die Orbitalwellenfunktion $Y_{lm}(\theta_p, \phi_p)$ des konjugierten π -Orbital-Systems wurde als Linearkombination von p- und s-Orbitalen vereinfacht.

Da für die in Abhängigkeit des Polarwinkels relative Intensitätsänderung nur die p-Orbitale verantwortlich sind, ist der isotrope s-Anteil vernachlässigt.

Die für die Möglichkeiten entsprechenden Funktionen p_z, d_{xz}, p_x sind aus Tabelle 4.1 entnommen und in Abb. 4.10 dargestellt.

l	$ m_l $	Winkelfunktion
0	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$p_z = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$
	1	$p_x = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \cos \phi$ $p_y = \sqrt{3/4\pi} \sin \theta \sin \phi$
2	0	$d_{z^2-y^2} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$ $d_{yz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
	2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ $d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

Tabelle 4.1

(AF 74)

Winkelfunktionen zum Drehimpuls L^2 und L_z^2 .

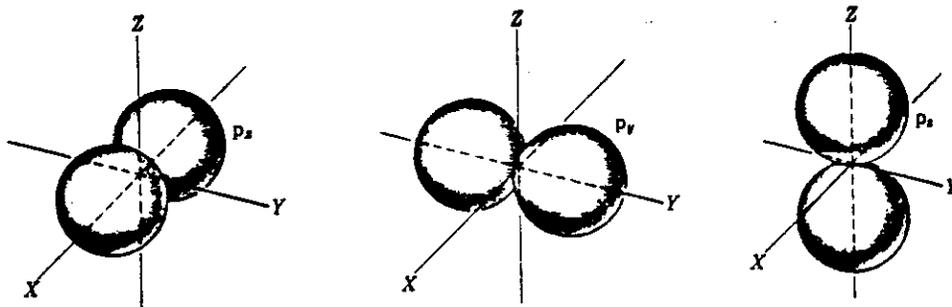


Abb. 4.10 a (AF 74) Winkelfunktionen für p-Zustände
($l = 1$)

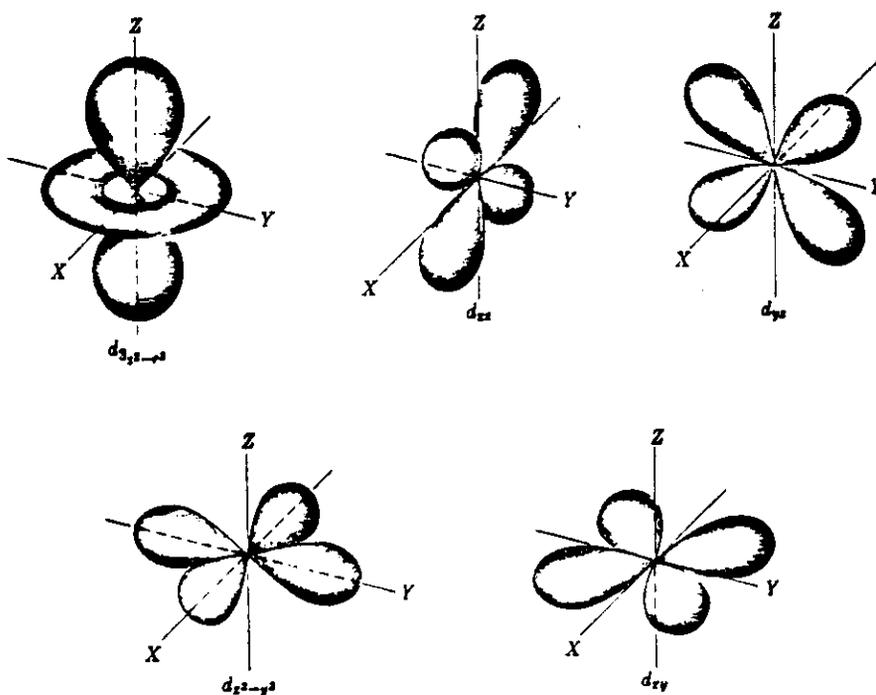


Abb. 4.10 b (AF 74) Winkelfunktionen für d-Zustände
($l = 2$)

Die Kippung des p-Orbitals um 45° kann durch das d_{xz} -Orbital beschrieben werden, wenn der Winkel θ wie bei den anderen beiden Funktionen für die Berechnung konstant gehalten wird.

Dabei wurden die verschiedenen beim Experimentieren benutzten Einfallswinkel mit berücksichtigt, um nachher bei der Auswertung einen besseren Vergleich zur Theorie zu haben.

Für die 1. Möglichkeit der flach auf der Oberfläche liegenden Pc-Moleküle (d.h. die p-Orbitale stehen senkrecht auf der Ebene), sind die theoretisch berechneten Photoemissionskeulen in Polardiagramm (Abb. 4.11) gezeigt. Die geometrischen Verhältnisse werden am skizzierten p_z -Orbital graphisch angedeutet. Die Diagramme zeigen für verschiedene fest eingestellte Einfallswinkel α des Lichts die Polarwinkelabhängigkeit des Produkts aus p_z -Orbital und dem Skalarprodukt $(\vec{A} \cdot \vec{P})$ (s. Gl. 4.13, 4.15). Die Intensitäten sind auf 1 normiert worden. Bei $\alpha = 0$ ist die kleinste Photoemissionskeule zu sehen. Das Maximum liegt bei $\theta = 45^\circ$. Wird α vergrößert, so erhöht sich die Photoemissionsausbeute beträchtlich und das Maximum verschiebt sich hin zur Probennormalen. Höchste Anregung des p_z -Orbitals findet bei $\alpha = 90^\circ$ statt, bei der in Z-Richtung die meisten Photoelektronen emittiert werden.

Je mehr also der Lichtvektor \vec{A} auf das p_z -Orbital zeigt, desto größer werden die Anregungen und desto dichter liegt das Maximum an der Probennormalen.

Keine Photoemission ist zu erwarten, wenn zu jedem Zeitpunkt die Bedingung gegeben wäre, daß das Skalarprodukt $|\vec{A} \cdot \vec{P}|$ gleich Null ist, d.h. die Summe der Winkel $\alpha + \theta = \text{konst.} = 0^\circ$ bzw. 180° dürfte sich während einer Messung nicht ändern.

Vergleicht man die Photoemissionskeulen für alle drei betrachteten Orientierungen des p-Orbitals, so sind diese bei gleichen Einfallswinkel des Lichts ($\alpha = 20^\circ$) sehr verschieden (Abb. 4.12).

Abb. 4.11

Theoretische Photoemissionsberechnungen für parallel zur Probenoberflächennormalen orientierte p_z -Orbitalen bei verschiedenen Einstellungen des Einfallswinkels α .

Darstellung der Intensitätsverteilungen als Funktion des Winkels θ in Polardiagrammform. Die Normierung erfolgte auf Kantenlänge der Diagrammachsen.

Abb. 4.12

Theoretische Photoemissionsberechnungen für drei verschiedene zur Probenoberflächennormalen orientierte p_z -Orbitale (parallel, 45° , senkrecht) bei einem fest eingestellten Einfallswinkel $\alpha = 20^\circ$.

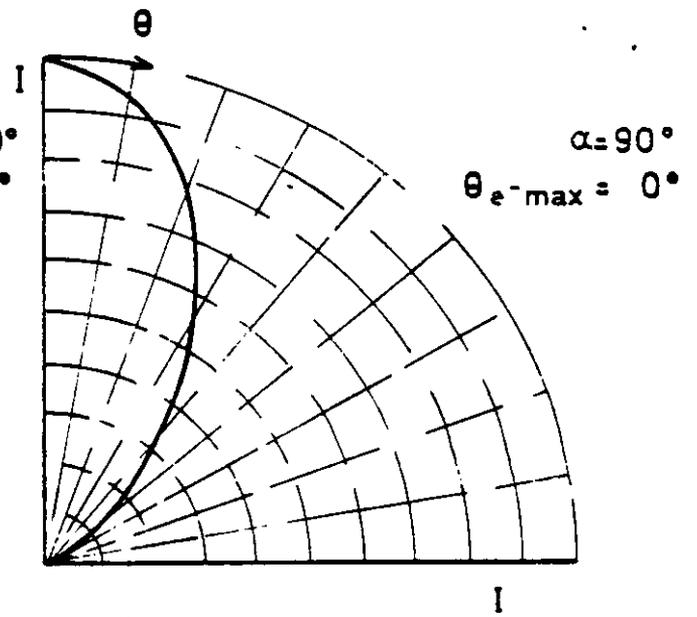
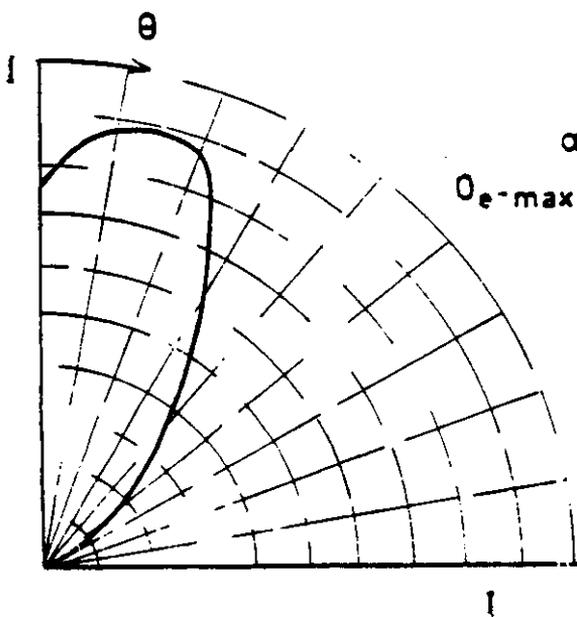
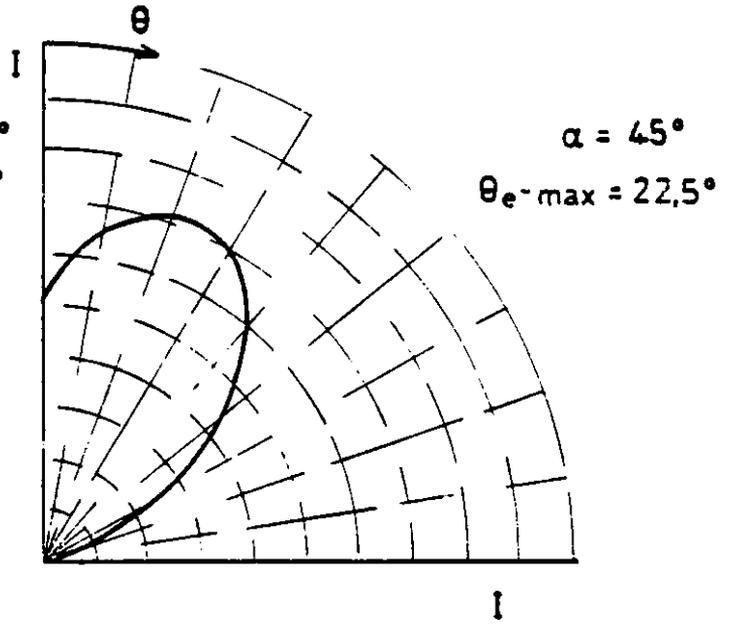
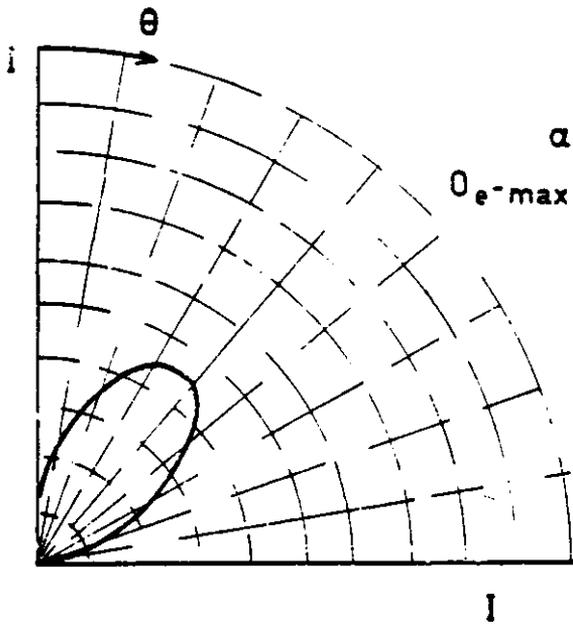
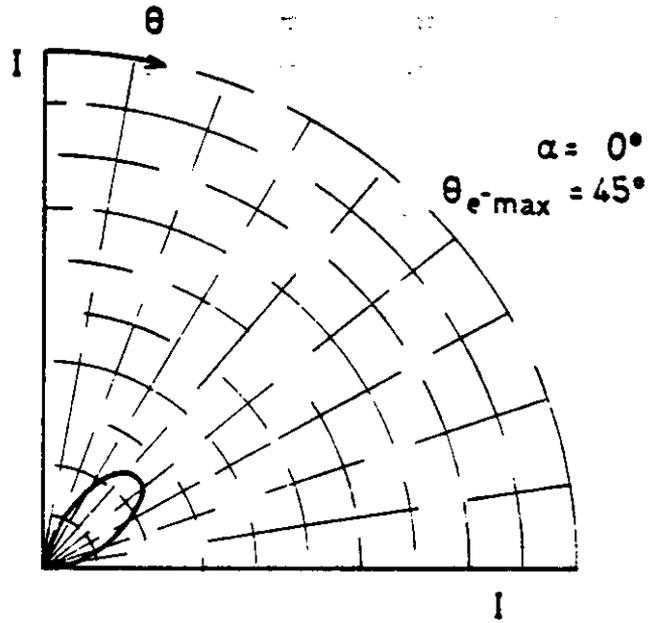
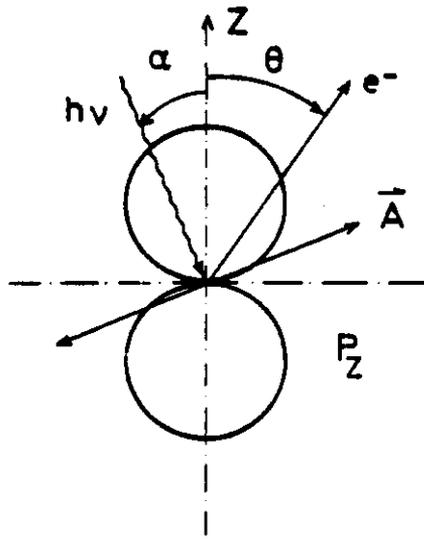
Darstellung der Intensitätsverteilungen als Funktion des Winkels θ in Polardiagrammform.

Die Normierung erfolgte auf Kantenlänge der Diagrammachsen.

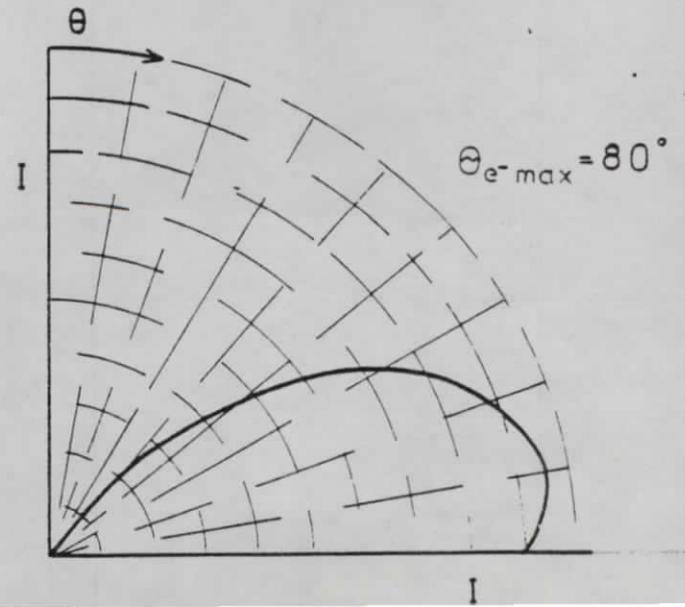
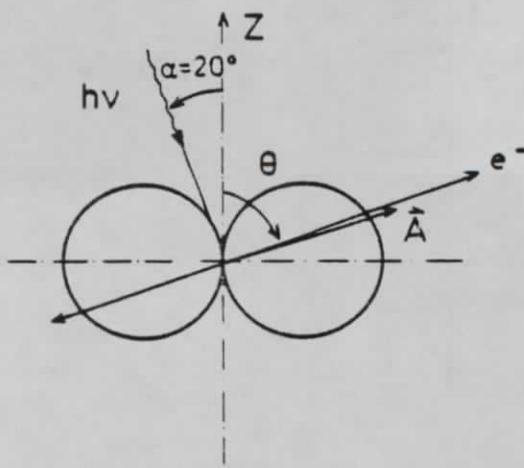
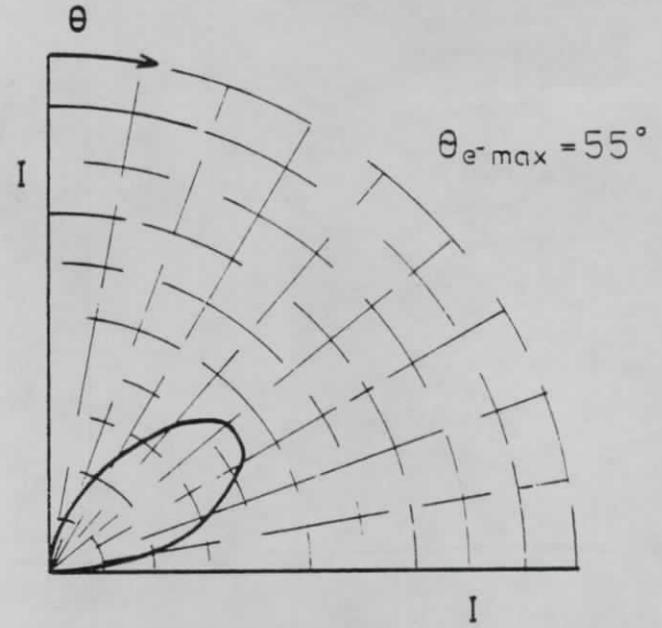
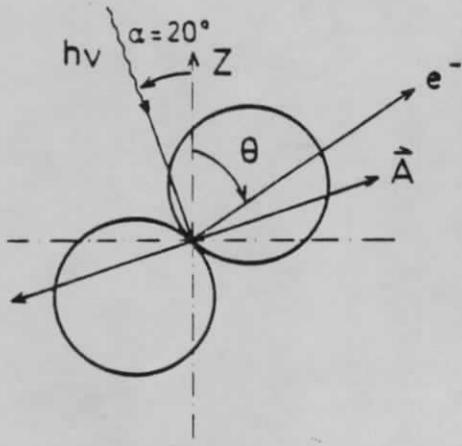
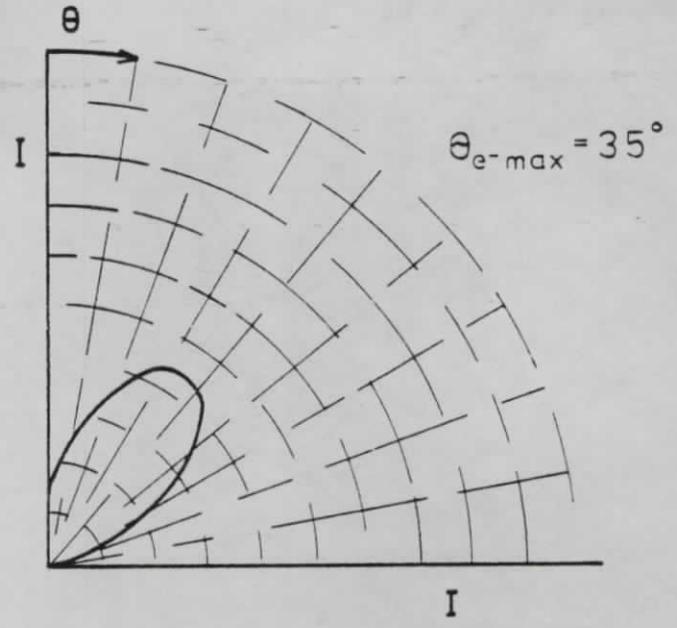
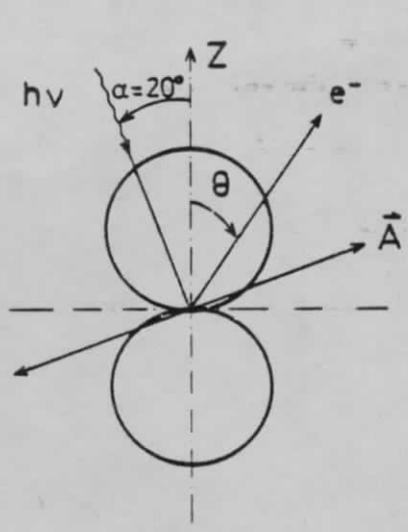
Pb-PC, THEOR. PHOTOEMISSIONSKEULEN

θ -SCAN, $\alpha = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$

Abb. 4.11



θ -SCAN, $\alpha = 20^\circ$



Das senkrecht auf der Oberfläche stehende p_z -Orbital wird schwach angeregt. Das Maximum ist bei $\theta = 35^\circ$ (Abb. 4.12 oben). Wird die Annahme getroffen, daß das Orbital um 45° gekippt sei, so verändert sich die Photoemissionsintensität nur geringfügig, aber das Maximum verschiebt sich zu $\theta = 55^\circ$ (Abb. 4.12 mitte).

Liegt das Orbital flach auf der Oberfläche (Abb. 4.12 unten), so ist die Orbitalanregung beträchtlich größer und die meisten Photoelektronen werden unter dem Winkel von $\theta = 80^\circ$ emittiert.

Die Erklärung hierfür ist die gleiche wie für die Variation von \mathcal{L} , nur das jetzt nicht \mathcal{L} variiert wird, sondern das Orbital gedanklich gekippt. Je mehr das Orbital in die Richtung der Feldkomponente \vec{A} gedreht wird, desto größer wird die Anregung und desto mehr verschiebt sich das Maximum in Richtung \vec{A} .

Die Unterschiede der Photoemissionskeulen für diese 3 möglichen Lagen des p -Orbitals sind so groß, daß es möglich erscheint, die durch Messungen wirklich bestimmte Intensitätsverteilung einer dieser Lagen zuzuordnen.

4.4 Verschiedene Mehrelektroneneffekte

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die bis jetzt ausgeklammerten Mehrelektroneneffekte behandelt.

In der Einelektronennäherung werden die durch Photonenabsorption angeregten Elektronen als unabhängige Teilchen (Koopmans Theorem) betrachtet, die auf dem Wege ins Vakuum teilweise elastische und inelastische Streuungen erleiden. Die nachgewiesenen Photoelektronen sind unterschieden in Primär- und Sekundär-Elektronen und Elektronen aus Rekombinationsprozessen (Exitonen-, Plasmonenzerfall, Auger-Elektronen).

In Wirklichkeit aber wechselwirken die angeregten Elektronen mit ihren umgebenen Hüllenelektronen und anderen umliegenden Atomen.

Dadurch treten noch zusätzliche nicht zu vernachlässigende Veränderungen auf, die auch häufig ein Photoemissionsspektrum stark beeinflussen können, zum Beispiel in Form von Bindungsenergieverschiebungen und eventuellen Aufspaltungen.

Auch beim Anregungsprozeß können die Atome bzw. der Festkörper in einen angeregten Zustand versetzt werden, bei dem mehrere Elektronen beteiligt sind (z.B. Erzeugung von Kern- Polarisation oder Plasmonenanregung), die den Photoemissionsprozeß beeinflussen.

Mehrelektroneneffekte, wie Multiplettaufspaltung, Relaxation und Chemical Shift, werden bei der Interpretation einiger Spektren mit herangezogen und im folgenden kurz qualitativ erklärt.

Andere wichtige Erscheinungen wie Konfigurationswechselwirkung und Auger-Prozesse sind der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Ausführliche Darstellungen sind im Kapitel von D.A. Shirley in (CL 78) zu finden.

Multipllettaufspaltung

Das magnetische Moment der nicht voll besetzten Valenzschale koppelt mit dem magnetischen Moment eines durch den Photoemissionsprozeß entstandenen Rumpfloches, wodurch verschiedene Endzustände mit unterschiedlichen Zustandsenergien entstehen.

Die Photoelektronen spiegeln eine Multipllettaufspaltung wider, die bis zu einigen 10 eV betragen kann und bei der sich die Intensitäten wie die Multiplizitäten der Endzustände verhalten. Das Intensitätsmaximum bei niedriger Bindungsenergie hat die höhere Multiplizität.

Wichtige Information geben vor allem die Dublettaufspaltung der s-Endzustände, weil über die Größe der Aufspaltung Rückschlüsse auf die Grundzustandskonfiguration der Atome gezogen werden können (Wertigkeit bzw. Anzahl der Elektronen in der Valenzschale) (FS 70, V 34, FKLS 74). Bei höherer Drehimpulsquantenzahl ist die Anzahl der Multiplletts entsprechend größer.

Ist die Valenzschale voll besetzt oder sind wie im Festkörper die Elektronen im Valenzband delokal, so ist kein magnetisches Moment vorhanden, welches mit dem erzeugten magnetischen Moment des Rumpfloches koppeln könnte.

Es werden keine Multipllettaufspaltungen beobachtet.

Relaxation

Der Photoemissionsprozeß hinterläßt im Festkörper ein positives Loch. Damit befindet sich das Atom und seine Umgebung in einem angeregten Zustand. Das System versucht ohne äußere Einflüsse sich wieder zu entspannen, d.h. in einen anderen Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Dadurch wird das Loch abgeschirmt und die Coulombkraft zwischen ihm und dem wegfliegenden Photoelektron vermindert. Die kinetische Energie erhöht sich somit und es wird in der Nachweisapparatur eine geringere Bindungsenergie angezeigt, entsprechend der Beziehung :

$$E_B \approx E_i - E_{\text{relax}}$$

E_i : Bindungsenergie in der Einelektronnäherung, E_{relax} : Relaxationsenergie

Es sind 2 Arten von Relaxationen zu unterscheiden :

- a) Intraatomare Relaxation, die innerhalb des Atoms stattfindet. Die umliegenden lokalisierten Elektronen versuchen das Loch durch Umordnung abzuschirmen.

Die intraatomare Relaxation setzt sich vereinfacht aus Inner-Shell- $(n' < n)$, Intra-Shell- $(n' = n)$ und Outer-Shell-Relaxation $(n' > n)$ zusammen, wobei n die Hauptquantenzahl des Orbitals bezeichnet in dem das Loch erzeugt wurde und n' die Hauptquantenzahl der restlichen Orbitale darstellt. Bei der Erzeugung eines Rumpfloches erfolgt die meiste Abschirmung durch die Outer-Shell-Relaxation (Sh 72). Die Bindungsenergieverschiebung kann durch Relaxationseffekte bis zu 35 eV betragen.

- b) Interatomare Relaxation, bei der sich die Elektronen der umliegenden Atome beteiligen.

Je nach Art der Bindung des Kristallverbandes (ionische-, kovalente-, van-der-Waals'sche- oder metallische Bindung) verhalten sich die Nachbar-Atome unterschiedlich.

Bei der ionischen Bindung entsteht die Abschirmung durch Polarisation der Umgebung. In kovalenten Bindungen werden Ladungsverschiebungen hervorgerufen. Zusätzliche Dipolmomente werden in den van-der-Waals-Bindungen erzeugt. Und in den Metallen versuchen die delokalisierten Leitungsbandelektronen das Loch abzuschirmen.

Der größte interatomare Relaxationseffekt ist bei Metallen zu erwarten, da die gute Beweglichkeit der sich im sogenannten "Elektronensee" befindlichen Elektronen am effektivsten ist. Die Größenordnung der Relaxationsenergie liegt im Bereich einiger eV.

Intra- und interatomare Relaxation treten im Photoionisationsprozeß gemeinsam auf. Ihre Beiträge können in einer Messung nicht getrennt werden. Mögliche kristallographische Veränderungen zum Zwecke der Unterscheidung sind fragwürdig, da auch sie Einfluß auf die intraatomare Relaxation ausüben.

Eine Trennung beider Effekte kann durch Vergleichsmessungen der Bindungsenergie am "freien" Atom und am Festkörper erzielt werden.

Die Differenzenergie entspricht der interatomaren Relaxation, wobei auch hier Vorsicht geboten ist, denn Bindungsenergieverschiebungen aufgrund der Veränderung der chemischen Umgebung und Konfigurationsveränderungen können in der gleichen Größenordnung erfolgen.

Chemical Shift

Nicht unerhebliche Einflüsse kann die chemische Umgebung auf die zu untersuchenden Atome haben. Werden aus äquivalenten Rumpfniveaus gleicher Atomsorte aber mit unterschiedlichen chemischen Verbindungen ($\hat{=}$ Ladungstransfer) Elektronen emittiert, so ergeben sich bei der Photoelektronenspektroskopie verschiedene Bindungsenergien.

Dieser Effekt wird in der ESCA-Methode ausgenutzt (ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis in XPS). Zum Beispiel kann mit ESCA in organischen Verbindungen klar zwischen den verschiedenen Bindungstypen des Kohlenstoffs (Einfach-, Doppel-, Dreifachbindung) und seinen verschiedenen Nachbarn differenziert werden (HMS 77, FE 74).

Durch den Chemical-Effekt ist außerdem in vielen Fällen das Bindungsverhalten der Atome im Festkörper von dem an seiner Oberfläche unterscheidbar.

Der "Chemical Shift" kann einige eV erreichen.

Konfigurationswechselwirkung

Die Korrelation der elektronischen Bewegung im Vielelektronensystem kann als Konfigurationswechselwirkung (CI) betrachtet werden, bei der eine Mischung von Konfigurationen entsteht, die gleiche Symmetrie aber unterschiedliche Energie hat (Sl 60).

Werden im Photoemissionsspektrum Linien zu bestimmten Konfigurationen zugeordnet, so geben die Intensitätsmaxima Information über die Größe der Wahrscheinlichkeit an, mit der diese gebildet werden.

Drei Arten von CI sind in der Photoemission wichtig :

Final-State-CI, Initial-State-CI und Continuum-State-CI.

Einzelheiten können im Kapitel von Shirley in (Sh 78) nachgelesen werden.

Auger-Zerfall

Wird das System durch den Photoemissionsprozeß angeregt, so kann es seinen Grundzustand dadurch erreichen, daß das entstandene Rumpfloch durch ein Elektron aus der gleichen oder höheren Schalen wiederaufgefüllt wird. Die dabei überschüssige Energie kann in Form von Fluoreszenzstrahlung abgegeben werden oder wird strahlungsfrei auf ein anderes Elektron ("Auger-Elektron") übertragen, das bei ausreichender Energie den Atomverband verläßt.

Die kinetische Energie der Augerelektronen ist allein durch die beteiligten Niveaus bestimmt und nicht wie bei den Primär-Prozessen auch durch die Anregungsenergie.

Die Auflösung der Lichtquelle spielt hierbei also keine Rolle. Außerdem unterliegt der Auger-Zerfall nicht streng der Dipolauswahlregel.

Über die Linienbreite der im Auger- und im Fluoreszenzspektren aufgenommenen Strukturen können nach Abzug der Spektrometerauflösung die Lebensdauer der Löcher bestimmt werden, entsprechend der Heisenberg'schen Unschärferelation:

$$\Gamma \cdot \tau \approx \hbar$$

Gl. 4.18

τ : Lebensdauer

Γ : Halbwertsbreite

\hbar : Planck'sches Wirkungsquantum

Wie bei den Primär-Prozessen müssen auch bei den Auger-Zerfällen Relaxationseffekte mit berücksichtigt werden. Bei den Alkalihalogeniden sind für die Auger-Zerfälle die Relaxationsenergien etwa doppelt so groß (ca. 4 eV) wie bei der einfachen Photoelektronenanregung (KLFP 73).

In Abb. 4.13 werden nochmals schematisch einige Prozesse dargestellt. Das in a) dargestellte System im Grundzustand kann durch Photoemission (b) angeregt werden. Oder es gibt die Möglichkeit einer diskreten Anregung (c) mit den daran anschließenden Zerfällen wie Fluoreszenz (d) oder Auger-Prozesse (e).

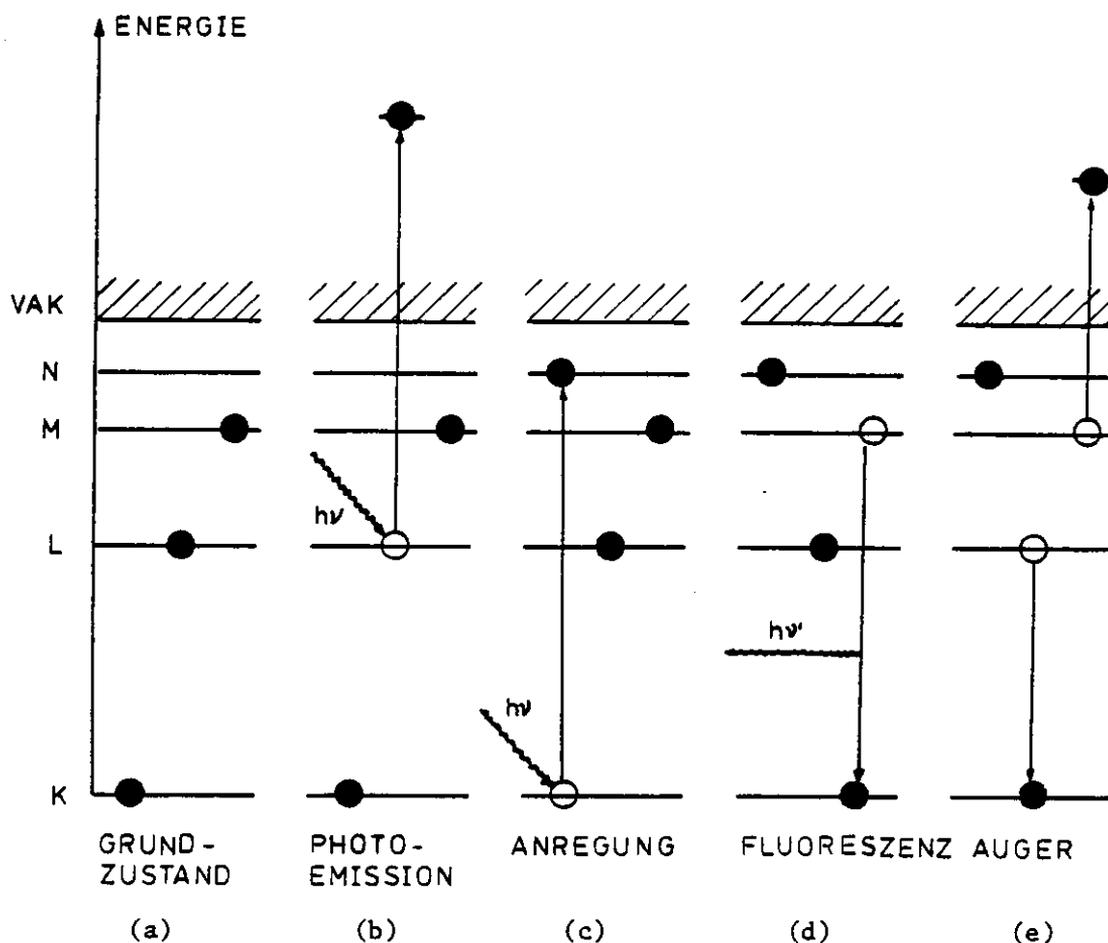


Abb. 4.14

Schematische Darstellung eines Systems (a) im Grundzustand, (b) angeregt durch Photoemission, (c) bei diskreter Anregung mit ihren Zerfallskanälen (d) Fluoreszenz und (e) Auger-Zerfall.

5. Beschreibung und Funktion der Apparatur

Der Meßplatz für winkelaufgelöste Photoemission mit Synchrotronstrahlung ist Ende 1981 fertiggestellt und ausgetestet worden. Die Apparatur ist an dem Synchrotronstrahlrohrsystem des Speicherringes DORIS (Hasylab, Hamburg) mit angeschlossen.

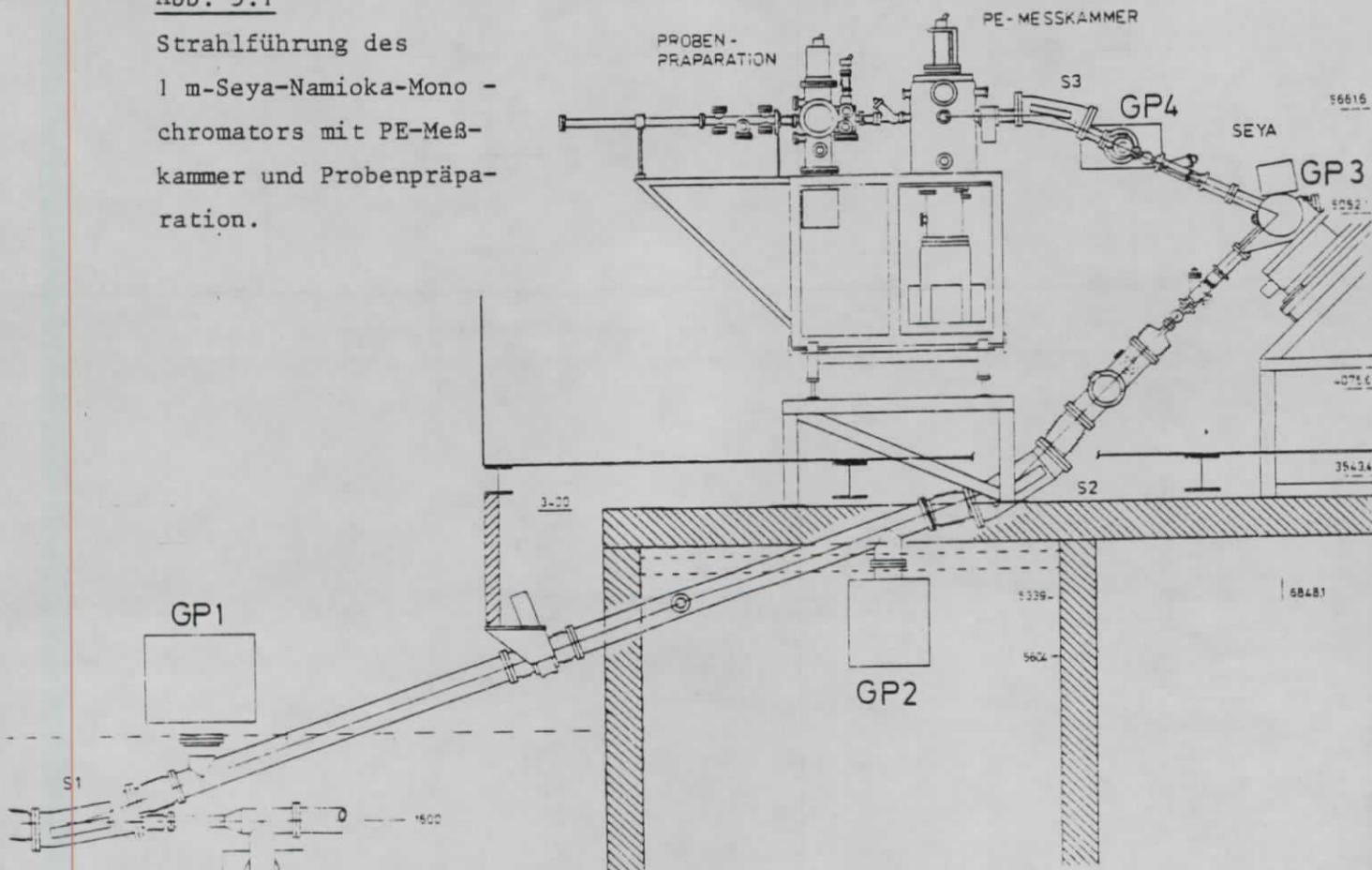
Der Gesamtaufbau Abb. 5.1 kann in drei wesentliche Komponenten unterteilt werden :

- a) Lichtquellen
- b) Spektrometer
- c) Probenpräparationskammer

Alle Komponenten sind für Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV-) konstruiert worden und erreichen nach allen Regeln der UHV-Technik einen Basisdruck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Abb. 5.1

Strahlführung des 1 m-Seya-Namioka-Monochromators mit PE-Meßkammer und Probenpräparation.



Turbomolekularpumpen mit Drehschieberpumpen als Vorsatz, sowie Getter- und Titansublimationspumpen werden dabei je nach Anwendungsbereich eingesetzt. Als Druckmeßgeräte dienen Piranivakuummeter und Ionisationsvakuummeter, sowie Massenspektrometer für Restgasanalysen.

Um das in dem Rezipienten nach dem jeweiligen Belüften druckbestimmende Wasser ($> 5 \cdot 10^{-8}$ mbar Partialdruck) pumpfähig machen zu können, müssen die entsprechenden Systeme mit einer Temperatur zwischen 150° C und 250° C ca. 20 Std. ausgeheizt werden.

Zu den Lichtquellen gehören die an der Spektrometerkammer fest installierte Röntgenröhre (Modell 220-04, Al/Mg-Anode, max. 15 kV, max. 66 mA, 480 Watt) und Gasentladungslampe (Modell 221-01, max. 1 kV, max. 100 mA), sowie die vom Quellpunkt des Dorisspeicherrings aus durch Strahlrohrführungen ankommende Synchrotronstrahlung (s. Abb. 5.2 oben).

Die für winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen konstruierte Spektrometerkammer ist das System ADES 400 von der Firma VG Scientific mit leichten Modifikationen. Sie besteht hauptsächlich aus einem Drehtisch

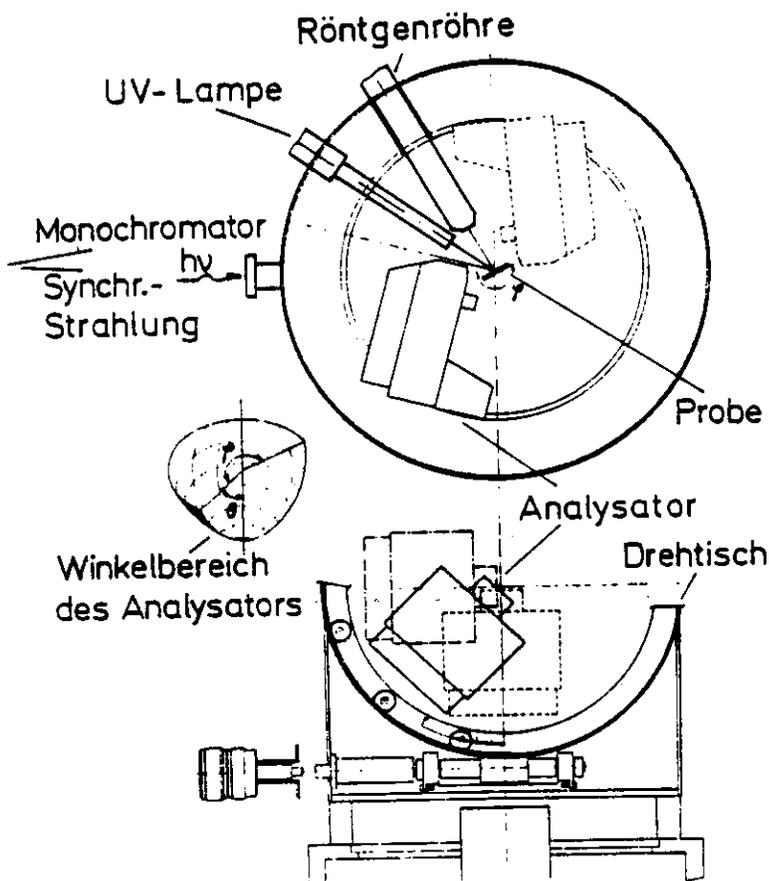


Abb. 5.2

Anordnung der Lichtquellen und des Elektronen-Energieanalysators, sowie Darstellung des Winkelbereichs des Analysators auf dem Drehtisch ADES 400.

für den Energieanalysator vom Typ ADES 400 (Polarer Drehbereich $\pm 180^\circ \pm 1/2^\circ$, azimuthaler Drehbereich 0° bis $90^\circ \pm 1/2^\circ$) und einem darauf montierten elektrostatischen Kugelanalysator (Modell 424), der als Elektronenenergieanalysator fungiert (s. Abb. 5.2 unten).

Die zu untersuchenden Proben können durch einen in der Kammer-symmetrie-hauptachse beweglichen Manipulator (Modell UND 20) in den definierten Kammermittelpunkt justiert werden, auf den alle Lichtquellen wie auch der empfindliche Probenfleck der Analysatoröffnung zentriert sind.

Zusätzlich können die Proben um die bzw. senkrecht zur Hauptachse gedreht, bis auf $+ 800^\circ \text{ C}$ aufgeheizt bzw. bis auf $- 150^\circ \text{ C}$ abgekühlt, sowie auch auf den Transfermechanismus (E 81) übergeben werden.

In der Probenpräparationskammer (E 81) sind z. Zt. folgende Komponenten installiert bzw. Optionen gegeben :

1. Manipulator (VG, HPT 1) für LEED und Probenübergabe
2. LEED Optik (Modell 981-0127 von der Firma Varian)
3. Argon-Sputter-Gun (Phys. Elec. Inst. PHI Modell 20-005)
4. Shutter für LEED
5. Gaseinlaßsystem
6. Wassergekühlter Schwingquarz (INFICON Modell XTM) zur Schichtdickenbestimmung
7. Pc-Sublimationsofen (s. Kap. 6)
8. Eisen-Konstantan Thermoelement zur Temperaturbestimmung des Pc-Ofens
9. Shutter für Pc-Ofen
10. Ionisationsmeßröhre (Veeco Modell RG-840)
11. Massenspektrometer (Spec. Scientific SM 800 A)
12. Transfermechanismus

Die Kammer ist durch ein UHV-Durchgangsventil von der Spektrometerkammer vakuumsmäßig trennbar. Dadurch kann in der Spektrometerkammer gemessen werden, während gleichzeitig in der Präparationskammer neue Proben in situ vorbereitet werden können. Außerdem ist es in der Spektrometerkammer nicht mehr so häufig nötig, das Vakuum zu brechen.

Das ergibt in den meistens sehr kurzen Messperioden kostbaren Zeitgewinn. Herrschen in beiden Kammern ähnliche Druckverhältnisse, so kann das Durchgangsventil geöffnet und die Proben über den Transfermechanismus von einer Kammer in die andere bewegt werden. Um mehrere Einkristalle und Proben vorbereiten zu können, wäre ein Probenmagazin noch von Vorteil.

5.1 Lichtquellen

Die an der Spektrometerkammer fest installierten Lichtquellen arbeiten in zwei verschiedenen Spektralbereichen.

Die VUV-Gasentladungslampe erzeugt je nach verwendetem Gas Spektrallinien im weichen Vakuumultraviolettbereich (VUV-) von $5 \text{ eV} < h\nu < 50 \text{ eV}$. Die Röntgenröhre mit wassergekühlter Al/Mg-Doppelanode wird im XPS-Bereich, wahlweise bei $h\nu_{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$ oder $h\nu_{\text{Mg}} = 1253,6 \text{ eV}$ betrieben. Die Photonenenergien sind somit fest vorgegeben und können nicht kontinuierlich variiert werden. Außerdem geben beide Lichtquellen unpolarisiertes Licht ab und haben keinen Monochromatorvorsatz, so daß in der VUV-Lampe bei Gasentladungen neben der Hauptlinie mehrere andere schwächere Emissionslinien mit angeregt werden und damit störende Effekte in einem aufgenommenen Spektrum auftreten können. Das gleiche gilt für die Röntgenröhre, bei der neben der charakteristischen Hauptlinie noch zusätzliche Nebenlinien sogenannte "Satelliten" auftreten (vgl. E 81).

In der Tabelle 5.1 sind für Heliumgasentladungen und Röntgenstrahlung die wichtigsten Merkmale wie Photonenenergie, Linienbreite, relative- und absolute Intensitäten zusammengefaßt aufgeführt (CL 78) :

Tabelle 5.1 Charakteristische Merkmale für Heliumgas und Röntgenstrahlung

Bereich	Quelle	$h\nu$ (eV)	Linienbreite (eV)	rel.Int. (%)	abs.Int. ($\frac{\text{pho.}}{\text{sec.}}$)
UPS	He I	21,2	3 meV	100	$1 \cdot 10^{12}$
UPS	He II	40,8	17 meV	20	$2 \cdot 10^{11}$
XPS	Mg $_{K\alpha}$ 1,2	1253,6	0,68	100	$1 \cdot 10^{12}$
	Sat.K α 2	1262,1		9	
	Sat.K α 3	1263,7		5	
XPS	Al $_{K\alpha}$ 1,2	1486,6	0,83	100	$1 \cdot 10^{12}$
	Sat.K α 3	1496,3		7	
	Sat.K α 4	1498,3		3	

Der Vorteil dieser Quellen besteht darin, daß sie jederzeit einsatzbereit sind. So können Vorexperimente gestartet oder Ergänzungsmessungen zu den Synchrotronstrahlungsmessungen durchgeführt werden.

Die Synchrotronstrahlung überdeckt den gesamten Spektralbereich und ist außerdem hochgradig linear polarisiert.

Abb. 5.1 zeigt schematisch die Strahlrohrführung für den Photoemissionsmeßplatz. Das Vorspiegelsystem, bestehend aus S1 und S2, filtert die harten Röntgenkomponenten heraus, und man erhält nach dem Austrittsspalt des Im-Seya-Namioka-Monochromators eine durchstimmbare Photonenquelle im VUV-Bereich zwischen $5 \text{ eV} \leq h\nu \leq 50 \text{ eV}$, deren Strahl bis zu 95 % p-polarisiert ist (gemessen mit Spaltbreiten $400 \mu\text{m}/400 \mu\text{m}$, KM 81).

Hilfe beim Aufbau sowie die Hilfe bei der Inbetriebnahme dieser Strahlführung einschließlich des Im-Seya-Namioka-Monochromators war neben anderen Arbeiten an der Photoemissionsapparatur und Ausbau der Präparationskammer ein Bestandteil meiner experimentellen Arbeit.

Die Getterpumpen GP1-GP4 erzeugen im Strahlrohrsystem und im Monochromator die erforderliche UHV-Bedingung. Durch die Plattenventile P1/P2 sowie den UHV-Verschraubventilen lassen sich einzelne Teilabschnitte vakuumsmäßig voneinander trennen.

Tabelle 5.2 Charakteristische Größen der optischen Elemente des Strahlrohrsystems.

Vertikal ↓ Horizontal	Spiegel S1	Spiegel S2	Spiegel S3	Konkavgitter G1	Konkavgitter G2
Oberflächenmaterial	Kanigen (Ni)	Kanigen (Ni)	Kanigen (Ni)	Osmium 1200 l/mm	Al/MgF ₂ 600 l/mm
Ablenkwinkel	20°	25°	25°	109,75°	109,75°
Krümmungsradius (mm)	— 1691,2	Ellipse (vert.) a = 11.500,0 b = 1.157,0 c = 11416,7	2772 616	998,8 998,8	998,8 998,8
Oberfläche (mm)	340 x 96	350 x 90	240 x 70	50 x 30	45 x 40
Ausleuchtung (mm)	277 x 96	304 x 18	139 x 4	49 x 11	49 x 11
Astigmatismus (mm)				8	8
Optimale Wellenlänge (Å)			600	550	1100

Die einzelnen Daten der verschiedenen, unabhängig voneinander justierbaren optischen Komponenten sind in Tabelle 5.2 eingetragen (FEPI SK 81).

Der Vorspiegel S1 (horiz. fokussierend, Abstand 7m) und S2 (vert. fokussierend, Abstand 1,3m) bilden die Synchrotronstrahlung (6 mrad horiz. und 3 mrad vert.) vom Quellpunkt auf den Eintrittsspalt des Monochromators ab.

Die großen Abstände zwischen den einzelnen optischen Bauelementen erforderten höchste Präzessionsarbeit beim Einjustieren. 1mm Abweichung des Vorspiegels S1 verursacht mehrere cm-Verschiebungen des Strahls am Eintrittsspalt. Daher wurden die einzelnen Kanigenspiegel in den entsprechenden Spiegelkammerhalterungen mit Laserstrahlenoptik vorjustiert und dann Vorort im eingebauten Zustand etappenweise mit der Synchrotronstrahlung fein nachjustiert.

Der am Eintrittsspalt entstehende Fokus hat die Abmessungen von $230 \mu\text{m}$ (HWB) vertikal und 2mm horizontal.

Mit dem außerhalb des Monochromators befindlichen Antrieb können die im Rezipienten befindlichen Gitterspiegel in bestimmte Winkel bzgl. der einfallenden Synchrotronstrahlung gedreht werden, bei denen dann in Richtung des Austrittsspalts die gewünschte Wellenlänge reflektiert wird. Der hierbei auftretende Astigmatismus kann durch die einfache Drehmechanik der Gitterspiegel nicht korrigiert werden (Korrektur möglich durch entsprechende Translationsbewegung des Spiegels). In theoretischen Berechnungen wird somit der sich vergrößernde Fokus auf $\approx 8 \text{ mm}$ am Austrittsspalt bestimmt und auch experimentell bestätigt.

Der Toroidspiegel S3 korrigiert zum Teil den Astigmatismus und die eintretene Defokussierung und bildet den monochromatisierten Strahl auf einen Brennfleck von $< 1 \text{ mm}$ vertikal und $\approx 4 \text{ mm}$ horizontal in der Probenkammermitte ab.

Der Photonenfluß am Ort der Probe wurde mit einer Golddiode absolut gemessen. Abb. 5.3 zeigt den spektralen Verlauf für das 600 l/mm-Gitter (Al-bedampft) mit dem Blazemaximum bei 1100 \AA und das 1200 l/mm-Gitter (Os-bedampft) mit $\lambda_{\text{blaze}} = 550 \text{ \AA}$ (FEPI SK 81). Beide Gitter lassen sich im UHV wechseln, so daß in einem Bereich von 10 eV bis 40 eV mit einem

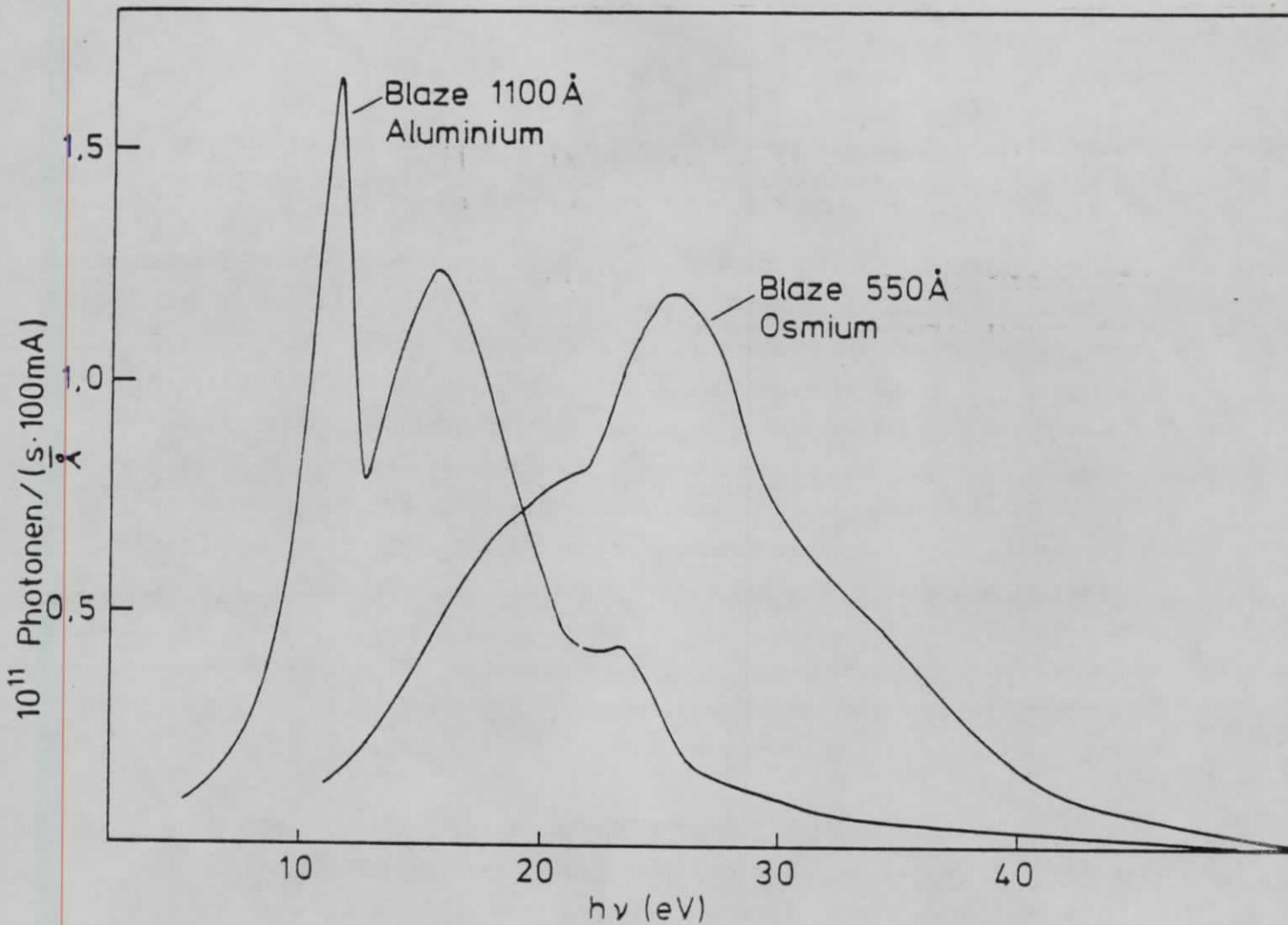


Abb. 5.3 Photonenfluß am Ort der Probe bei 1 Å Auflösung.

hohen Photonenfluß (bis $1,7 \cdot 10^{11}$ $\frac{\text{pho.}}{\text{sec.} \cdot 100 \text{ mA}}$) gemessen werden kann.

Die Auflösung beträgt dabei 1 Å.

Die elektronische Anzeige für die Photonenenergie wird auf die 0-te Ordnung des jeweiligen Gitterspiegels eingeeicht.

Mit dem 1200 1/mm-Gitter sind Stickstoffabsorptionsmessungen gemacht worden, um die Photonenenergieanzeige und die damit in Verbindung stehende Mechanik der Gitterspiegel zu überprüfen. Dabei kamen wir zu dem Ergebnis, daß die Mechanik keine gute Wiedereinstellgenauigkeit gewährleistet. Es sind für die experimentell bestimmten Energielagen der Absorptionsmaxima bei höheren Wellenlängen (800 Å) Abweichungen bis zu 8 Å ($\approx 1\%$) eingetreten. Eine Korrekturfunktion konnte nicht eingeführt werden, da nach wiederholter identischer Photonenenergieeinstellung, die gemessenen Energielagen wiederum andere Werte annahmen. Bei unseren verwendeten EDC-Meßverfahren mit fest eingestellter Photonenenergie betragen die Einzelfehler demnach $< 0,35$ eV und sind daher für die Eichung der Spektren nicht erheblich.

Z.Zt. wird der mechanische Gitterantrieb am Monochromator umgebaut, um für spätere Experimente die Reproduzierbarkeit der Photonenenergie entscheidend zu verbessern.

5.2 Spektrometer

In der Spektrometerkammer werden die zu untersuchenden Proben mit einer der beschriebenen Strahlungsquellen beleuchtet. Mit dem schwenkbaren Elektronen-Energieanalysator (Modell 424) werden die unter dem eingestellten Raumwinkel auftretenden Photoelektronen aufgefangen und nach kinetischer Energie und Zählrate analysiert.

Abb. 5.4 zeigt schematisch die Anordnung der einzelnen Komponenten im Innern der Meßkammer.

SPEKTROMETERKAMMER

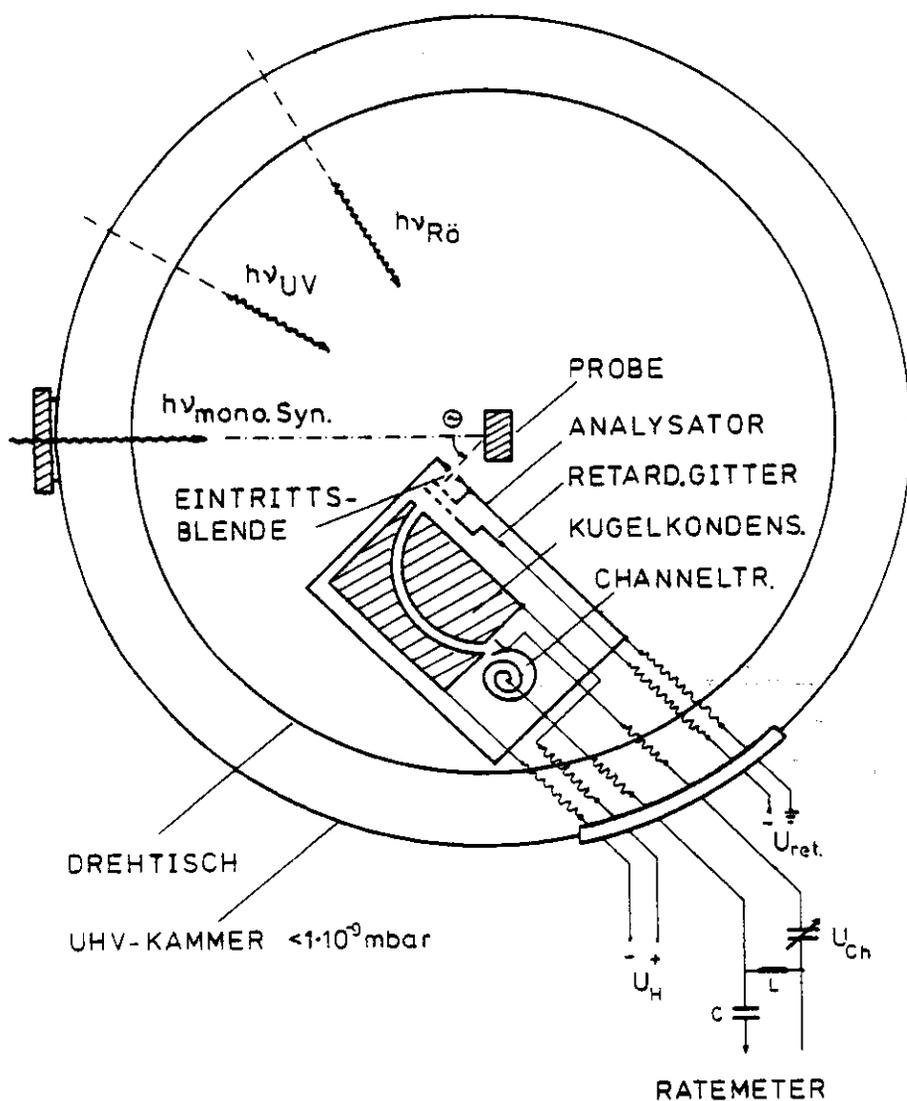


Abb. 5.4

Schematische Darstellung des Energieanalysators in der Spektrometerkammer.

Der Analysator besteht aus einem 450° sphärischen Sektor-Kondensator mit 50 mm mittlerem Radius. Der Abstand zwischen der Eintrittsblende ($r = 1,8$ mm) und der Probenoberfläche beträgt 23 mm.

Zwischen den beiden Kugelsektoren wird eine konstante Gleichspannung U_H angelegt, welche gleichzeitig proportional zur Durchlaßenergie E_{pass} ist.

Um einen Energie-Sweep zu erreichen, variiert man die sogenannte Retardierungsspannung U_{ret} zwischen den gleich hinter der Eintrittsblende befindlichen

Gittern, die die kinetischen Energien der ankommenden Elektronen um die entsprechenden Beträge $E_{ret} = e \cdot U_{ret}$ vermindern. Ist die Bedingung

$E_{kin} - E_{ret} = E_{pass}$ erfüllt, so durchfliegen sie ungehindert den Kondensator und werden im anschließenden Channeltron als Zählpuls nachgewiesen.

Die für den Energieanalysator charakteristische Auflösung ΔE berechnet sich nach (PL 80, VG Manual) :

$$\frac{\Delta E}{E_{pass}} = \frac{r}{2R} + \alpha^2 \quad \text{Gl. 5.1}$$

r : Eintrittsblende (1,8 mm), R : mittlerer Kugelradius (50 mm),

α : Halbwinkel der Winkelauflösung (1°)

oder leicht vereinfacht : $E \approx 0,018 \cdot E_{pass}$

Für verschiedene Durchlaßenergien ist in Tabelle 5.3 das jeweilige entsprechende Auflösungsvermögen und die dafür im Analysator entstehenden relativen Empfindlichkeiten (Zählrate) angegeben.

Tabelle 5.3 : (VG Manual) Relative Empfindlichkeit und Auflösung bei verschiedenen Werten von E_{pass} .

E_{pass} (eV)	rel. Empfindlichkeit (%)	Auflösung ΔE (eV)
2		0,036
10	6	0,18
20	17	0,36
50	54	0,9
100	100	1,8
200		3,6

Der Vorteil dieser Meßanordnung liegt darin, daß bei fester Durchlaßenergie das Auflösungsvermögen konstant bleibt (PL 80).

Die Größe der Probenfleckempfindlichkeit des Analysators, sowie der daraus resultierenden Zählrate ist von der Retardierungsspannung und damit auch von der eingestellten Photonenenergie abhängig (P 80, He 71).

Die Steuerelektronik des Spektrometers ist so konzipiert, daß für die zu analysierende Größe der kinetischen Energie eine einstellbare Startenergie vorgegeben und in festen Sweeps von 10,30,100,300 und 1000 eV der Bereich repetierend durchlaufen wird. Die Retardierungsgitter werden dabei mit einer Sägezahnspannung mit überlagerter Vorspannung angesteuert. Eine synchronisierte Sägezahnspannung wird gleichzeitig auf den ADC-Eingang des Vielkanalanalysators (Firma Tracor Northern, Typ TN 1718) gegeben und ordnet durch Analog-Digital-Convertierung die kinetischen Energien entsprechenden Kanalnummern zu.

Die dabei laufend ins Energiefenster fallenden Photoelektronen werden auf dem Ratemeter angezeigt und auf den Vielkanalanalysator in den dafür geöffneten Kanal eingezählt.

Läßt man bei dieser Messung $h\nu = \text{konst.}$ und $E_{\text{pass}} = \text{konst.}$, so ist das in den Vielkanalanalysator eingezählte Spektrum ein EDC-Spektrum und kann über einen X-Y Schreiber ausgegeben werden.

5.3 Eichung, Meßdaten und Fehler

1) Behandlung der Energieskala

Um die Bindungsenergien der in der Nachweiselektronik registrierten Photoelektronen zu bestimmen, wird die absolute Energieanzeige auf das im Photoemissionsspektrum einer frisch aufgedampften Goldschicht entstehende Au-4f_{7/2} Rumpfniveau ($E_B = 84 \text{ eV}$, CL 78) kalibriert.

Da Gold ein Metall ist, sind die Bindungsenergien auf $E_F = 0$ bezogen. Bei einem Bezug auf $E_{\text{vac}} = 0$ muß noch zusätzlich die Austrittsarbeit von Gold $\phi = 4,3 \text{ eV}$ (Ki 81) dazu addiert werden.

Die Potentiale von Probe und Analysator gleichen sich bei metallischen Proben immer bzgl. des Fermi-niveaus an. Bei Halbleitern oder Isolatoren

als Proben ist das Vakuumniveau ein geeigneter Bezugspunkt (Gu. 74).

Photoemissionsuntersuchungen an Isolatoren verursachen im Gitterverband positive Raumladungszonen, die durch zu geringes Ladungsnachfließen Aufladungen der Probe erzeugen und dabei im Spektrum zu Verschiebungen der Strukturen führen (z.B. GK 79). Eine Möglichkeit der Unterbindung besteht durch eine in der Nähe befestigten Elektronenquelle, die Elektronen für die emittierten Photoelektronen nachliefert und somit das Aufladen verhindert. Oder man schafft Abhilfe durch Präparation sehr dünner Proben (ca. 100 Å) auf Metallunterlagen.

Die in den Spektren vorzunehmende Eichung der Energieskala muß die Austrittsarbeit des Substrats mit berücksichtigen.

Die in dieser Arbeit diskutierten Spektren sind alle auf das Fermi-niveau bezogen, wobei teilweise um einen Literaturwertevergleich zu ermöglichen auch Angaben der Energielagen bzgl. E_{vac} vorgenommen werden.

Die für die Spektrenaufnahme benötigten Meßzeiten lagen bei der Durchlaßenergie $E_{pass} = 20$ eV in der Regel zwischen 3 und 15 min. mit einer Zählratenstatistik von 4 Tausend bis 33 Tausend Impulse pro Kanal als Vollausschlag im Vielkanalanalysator.

Die Energielagen der Strukturen können mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ eV angegeben werden, wobei der Fehler sich hauptsächlich zusammensetzt aus dem Einstellfehler der Skalakalibrierung des Analysators, aus temperaturabhängigen Elektronikschwankungen und aus dem Auslesefehler bei dem X-Y Schreibgerät.

2) Behandlung der Intensitäten

Die relativen Intensitäten der in den Spektren auftretenden Strukturen sind nach zwei Methoden geeicht worden:

- I. Herkömmliche Methode über Meßdauer und Strahlstrom vom Elektronenspeicherring.
- II. Wenn vorhanden, auf das innerhalb des Spektrums entstehende Blei $5d_{5/2}$ -Rumpfniveau, welches bei den winkelabhängigen Photoemissionsmessungen eine nahezu isotrope Emission zeigte.

Der unter I. auftretende Fehler setzt sich aus folgenden Fehlerquellen zusammen :

- a) Bestimmung für die während der Aufnahme der Spektren sich verändernden Strahlströme
- b) Geometriefehler, der durch Winkelvariation Probenflecksgröße und Akzeptanz verändert
- c) Die auf die Probenoberfläche einfallende monochromatisierte Synchrotronstrahlung ist nicht punktförmig (s. Kap. 7)
- d) In den Spektren durch einfachen Streuuntergrundabzug verursachte Fehler in der Intensitätsbestimmung der Maxima.

Eine in diesem Fall etwas genauere Methode ist die unter II. beschriebene Eichung. Die Fehlerquellen sind zu finden in der Annahme der isotropen Emission des $Pb\ 5d_{5/2}$ -Niveaus sowie den aus diesen geringen Intensitäten zu bestimmenden Korrekturfaktoren, dem einfachen Streuuntergrundabzug und damit verbundenem Ablesefehler der relativen Intensitäten (Kap. 7).

Die Spektren mit der Anregungsenergie $h\nu = 35\ eV$ sind nach der Methode II. geeicht worden. Die Spektren mit $h\nu = 25\ eV$ konnten wegen der zu geringen $Pb\ 5d_{5/2}$ -Intensität, sowie dessen ungünstigen Energielage (genau auf dem Streuberg) nur mit der Methode I. kalibriert werden.

Die Fehler der relativen Intensitätsbestimmung sind bei den Spektren $h\nu = 35\ eV$ auf $< 20\ \%$ für die streuuntergrundlosen Strukturen A und B und den restlichen Valenzbankstrukturen auf $< 30\ \%$ abgeschätzt worden. Für die Intensitäten der Spektren mit $h\nu = 25\ eV$ liegen die Fehler innerhalb eines Spektrums ähnlich, aber beim Spektrenvergleich ist noch zusätzlich der starke α -abhängige Geometriefehler mit zu berücksichtigen, der die Fehler nochmals um 10-20 % vergrößert (s. Kap. 7).

3) Behandlung der Photonenenergiebestimmung

Die absolute Photonenenergieanzeige der Monochromator-Steuerelektronik wird auf die 0-te Ordnung des benutzten Gitters geeicht. Die Fehler der eingestellten Photonenenergien, von denen aus Absorptionsmessungen bestimmten wahren Energien liegt bei 1 %. Die Reproduzierbarkeit einer Energieeinstellung liegt in der gleichen Fehlergrenze (s. Kap. 5.1).

Die in unseren Experimenten benutzten Photonenenergien $h\nu = 35$ eV und 25 eV haben demnach einen Fehler von $\Delta h\nu < 0,35$ eV und $< 0,25$ eV.

4) Fehlergrenze der gemessenen Impulse

Mit der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie kann der Impuls nach Betrag und Richtung bestimmt werden (s. Kap. 4.2). Damit können bei entsprechender experimenteller Auflösung in Einkristallen Bandstrukturen innerhalb der Brillouin-Zone oder bei geordneten Adsorbatsystemen die Orbitalstrukturen ausgemessen werden (vgl. Kap. 4.3).

Die Auflösung des \vec{k} -Vektors hat jedoch seine Grenzen durch das aus Gl. 4.6 zu bildende totale Differential :

$$dk_{\parallel} = \frac{1}{h} \sqrt{2m \cdot E_k} \cdot \cos\theta \cdot d\theta + \frac{1}{h} \sqrt{\frac{m}{2 \cdot E_k}} \cdot \sin\theta \cdot dE_k \quad \text{Gl. 5.2}$$

mit der Beziehung : $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi$ (Gl. 4.1)

Der Meßfehler dk_{\parallel} im UPS-Bereich ($h\nu \leq 50$ eV) kommt vor allem durch den Fehler in der Winkelbestimmung $d\theta$ zustande ($\Delta\theta \approx 1^\circ$).

Der Fehleranteil infolge der Analysatorauflösung ($\Delta E_{\text{kin}} \leq 0,2$ eV) ist dagegen gering.

Betragen z.B. $E_{\text{kin}} \approx h\nu = 35$ eV, $\Delta E_{\text{kin}} = 0,2$ eV, $\theta = 45^\circ$ und $\Delta\theta = 1^\circ$, so ist der Gesamtfehler $\Delta k_{\parallel} \approx 0,05 \text{ \AA}^{-1}$.

Die dazu im Vergleich stehende Größenordnung der Brillouin-Zone ($\leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$) ist um einen Faktor 30 größer. Die in der Brillouin-Zone gebildeten Bandstrukturen sind somit auflösbar.

Atomorbitale der Adsorbatsysteme haben ähnliche räumliche Ausdehnungen ($0,5 \leq d^{-1} (\text{\AA}^{-1}) \leq 2$) und können mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie in ihrem Winkelverhalten untersucht werden.

Im XPS-Bereich ($h\nu > 200$ eV) wird der Meßfehler allein vom Winkelfehler bestimmt. Für die Bandstruktur- oder Orbitaluntersuchungen ($E_B \ll h\nu$) ist der Meßfehler dk_{\parallel} mit $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ eine Größenordnung größer und läßt in diesem Photonenbereich eine Auflösung nicht mehr sinnvoll erscheinen.

Bei den Adsorbatsystemen treten aber bei diesen hohen Photonenenergien für die angeregten Photoelektronen zusätzl. Beugungseffekte an den Atomen auf, über die Aufschlüsse der Atomorientierung gewonnen werden können (s. hierzu Bemerkung in Kap. 4.3 über intermolekulare Streuexperimente).

6. Probenpräparation

6.1 Vorexperimente mit LEED

Um die im folgenden Kap. 6.2 beschriebene Präparation dünner Pb-Pc-Filme auf Einkristalle vornehmen zu können, ist es zunächst notwendig, die Einkristalle zu reinigen und mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) auf ihre angegebene Orientierung hin zu überprüfen.

In Abb. 6.1 wird eine schematische Anordnung zur Beobachtung von LEED-Reflexen an einkristallinen Oberflächen wiedergegeben.

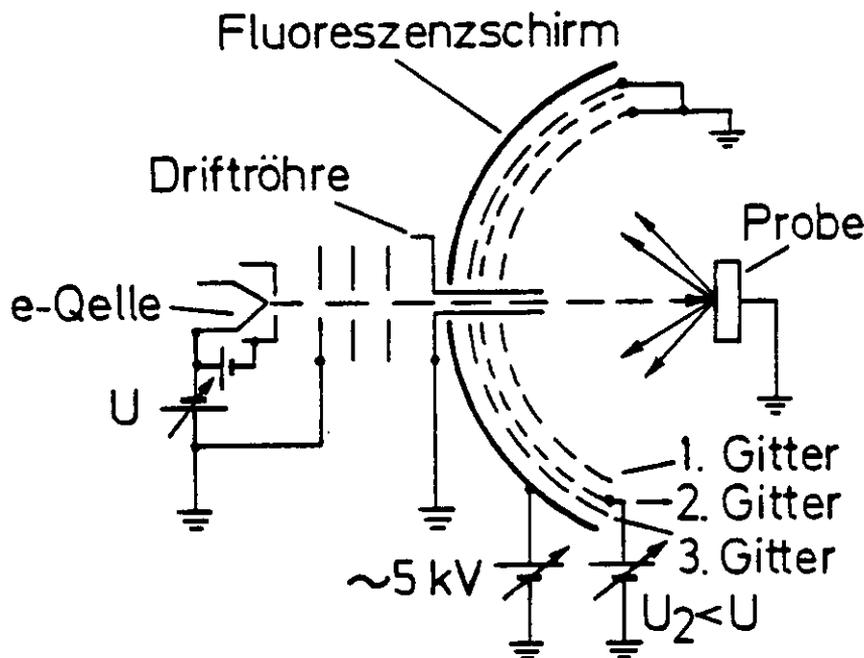


Abb. 6.1

Schematische Anordnung einer LEED-Optik.
Beschreibung s. Text.

Die in einer Elektronenquelle durch thermische Emission erzeugten Elektronen werden von einem veränderbaren elektrischen Feld in Richtung Probenoberfläche beschleunigt. Dabei ist die Beschleunigungsspannung ein Maß für die kinetische Energie der Elektronen. Die auf der Probe auftreffenden Elektronen werden gebeugt (de Broglie : Wellencharakter der Teilchen) und auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Optik nachgewiesen. Damit die gebeugten Elektronen nicht durch störende Felder beeinflusst werden, ist das 1. Gitter mit der Probe zusammen geerdet. Zur Unterdrückung der inelastisch gestreuten Elektronen wird am 2. Gitter ein zu variierendes negatives Potential gegenüber dem 1. Gitter angelegt. Das an Masse liegende Gitter 3 trennt die elektrischen Felder von Gitter 2 und Fluoreszenzschirm.

Die niederenergetischen Elektronen (10-1000 eV) dringen in nur wenige Netzebenen der Probenoberfläche ein (Streuweglänge $\approx 5\text{\AA}$) und geben daher bei den Reflexionsexperimenten nur die Struktur der obersten Atomlagen des Kristalls wider.

Wegen der Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode müssen die LEED-Untersuchungen im UHV ($p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) mit sauberen Oberflächen durchgeführt werden.

Die Grundlage einer Strukturbestimmung kann durch eine einfache geometrische Theorie der Beugung langsamer Elektronen gegeben werden (EK 74). Das Prinzip beruht wie bei Röntgenbeugung auf der in Gl. 6.1 formulierten Bragg'schen Bedingung, bei der die Oberflächenatome als gleichphasige Streuer aufgefaßt werden und die reflektierten Elektronenwellen konstruktiv interferieren (s. Abb. 6.2)

$$a \cdot (\sin \varphi - \sin \varphi_0) = n \cdot \lambda \quad \text{Gl. 6.1}$$

mit φ_0 : Einfallswinkel, φ : Streuwinkel, λ : Elektronenwellenlänge,
 a : Abstand einer Schar gleichphasig streuender Geraden aus Atomen in der Oberfläche und n : Ordnung der Interferenz.

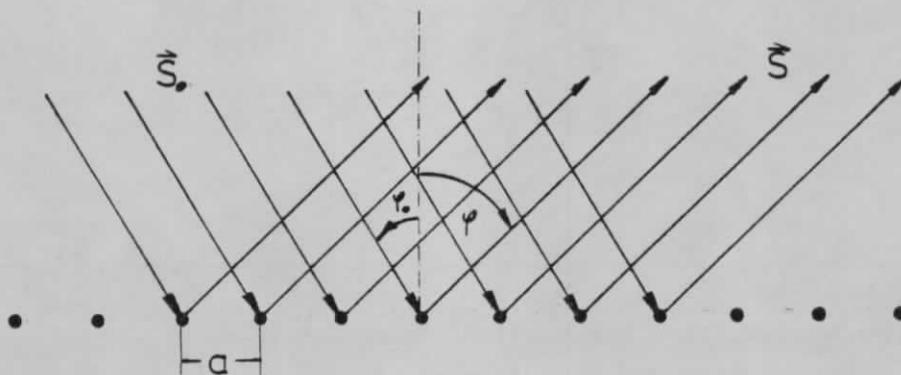


Abb. 6.2 Strahlenoptische Skizze der einfallenden- und der gestreuten Welle mit \vec{S}_0 , \vec{S} als Einheitsvektoren.

Die Wellenlänge ergibt sich aus der "de Broglie"-Beziehung :

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad \text{mit} \quad \lambda [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{U[\text{eV}]}} \quad \text{Gl. 6.2}$$

Äquivalent zur Bragg'schen Bedingung im realen Gitter gilt im reziproken Gitter im Falle konstruktiver Interferenz die "von Laue" Bedingung,

bei der die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden- und des gebeugten Strahls das 2π -fache eines reziproken Gittervektors \vec{b} ist :

$$\vec{k}_{S_0} - \vec{k}_S = 2\pi \vec{b} \quad \text{Gl. 6.3}$$

Die LEED-Optik ist so konzipiert, daß mit dem senkrecht auf der Probenoberfläche auftreffenden Elektronenstrahl mit nicht all zu großer Wellenlänge diese Bedingung immer erfüllt werden kann und damit das Beugungsbild ein direktes Abbild des reziproken Gitters darstellt (EK 74).

Nach der "von Laue"-Methode kann aus dem Beugungsmuster eines reziproken Gitters das reale Gitter rekonstruiert werden. Die Grundvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 des 2-dim. Oberflächengitters sind dabei mit den reziproken Gittervektoren \vec{b}_1, \vec{b}_2 über die Gleichung 6.4 miteinander verknüpft.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad \text{Gl. 6.4}$$

Die Vektoren \vec{a}_i und \vec{b}_j stehen demnach immer senkrecht zueinander (s. Abb. 6.3).

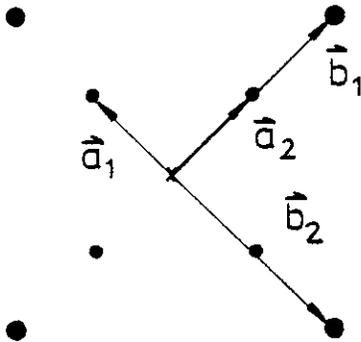


Abb. 6.3

Anordnung der realen und reziproken Gittervektoren in einer fcc-Struktur.

Ein Kristall mit einem fcc-Gitterverband bildet somit ein reziprokes Gitter vom bcc-Typ ab und umgekehrt.

Aus dem an einer LEED-Optik produzierten Beugungsmuster kann nach Gl. 6.5 der reale Gittervektor bestimmt werden.

$$a = \frac{\lambda}{\sin \rho} \cdot \sqrt{2} h_i \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{Gl. 6.5}$$

Die h_i 's sind die Millerschen Indices.

In der geometrischen Theorie kann nur Information aus den Lagen der

Reflexe gewonnen werden, nicht aber aus ihren unterschiedlichen Intensitäten. Das würde zusätzlich die Behandlung der kinetischen und dynamischen Theorie erfordern, auf die im Rahmen dieser Arbeit nur hingewiesen werden kann. Ausführliche Betrachtungen sind bei (B 75, EK 74) zu finden.

Im folgenden Abschnitt wird kurz die Präparation der polierten Einkristalle beschrieben:

Die Einkristalle sind zuerst mechanisch mit einer Sputtergun gereinigt worden. Dabei wird der Rezipient mit sauberen Argongas geflutet (bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar) und die durch die Sputtergun ionisierten Argonatome in einem elektrischen Feld in Richtung Probenoberfläche beschleunigt. Die auftreffenden Argonteilchen tragen durch Herausschlagen von Atomen aus der Oberfläche die ersten Lagen ab (Beschleunigungsspannung 200 V, Ionenstrom $2-15 \mu\text{A}$, Zeitdauer $T = 30 \text{ min.} - 3 \text{ Std.}$).

Die entstandene saubere Kraterlandschaft kann durch Aufheizen der Probe zum Teil wieder ausgeheilt werden ($T \approx 450^\circ\text{C}$). Aber zuvor muß das leicht zu pumpende Argongas wieder abgepumpt werden.

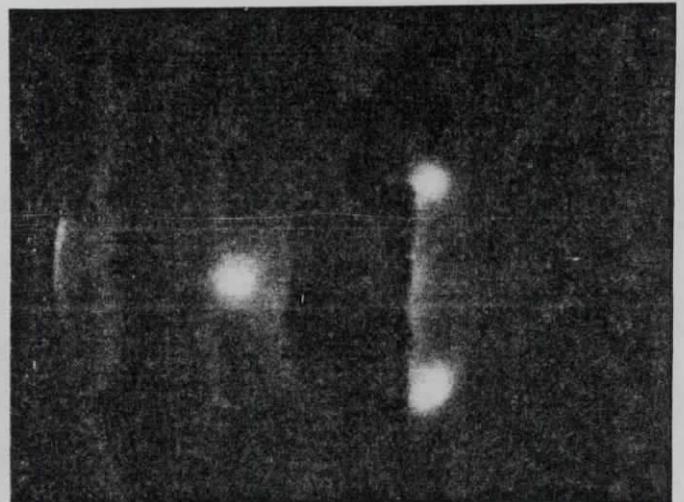
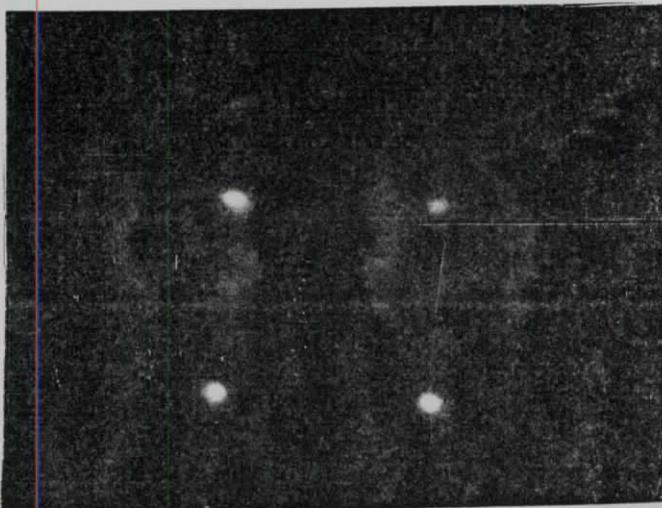
Die Sauberkeit der Probenoberfläche kann dann mit Hilfe der beschriebenen LEED-Apparatur überprüft werden. Sind kleine saubere scharfe Spots auf dem Fluoreszenzschirm zu sehen, so ist dies ein deutliches Zeichen für die Sauberkeit. Ist dies nicht der Fall, so ist der Vorgang zu wiederholen.

Die polierten Cu(100)- und Ni(111)-Einkristalle sind nach diesem Schema gereinigt und mit LEED überprüft worden. Abb. 6.4 zeigt für die Kupfer- und Nickeleinkristalle, die mit einer Polaroidkamera durch ein Glasfenster

Abb. 6.4 LEED-Bilder von Cu(100)- und Ni(111) Einkristall bei $E_{\text{kin}} = 75/131 \text{ eV}$.

Cu(100)

Ni(111)



abphotographierten LEED-Bilder.

Das Kupfer wie auch das Nickel kristallisieren zu einer fcc-Struktur, dabei wird das reziproke bcc-Gitter auf dem LEED-Leuchtschirm in der (100)-Ebene als Quadrat und in der (111)-Ebene als ein gleichseitiges Dreieck abgebildet.

In der Tabelle 6.1 werden für die jeweiligen Ordnungen der konstruktiven Interferenzen die entsprechenden kinetischen Energien der gebeugten Elektronen angegeben.

Tabelle 6.1 Angaben der kinetischen Energie der gebeugten Elektronen für die jeweiligen Ordnungen der konstruktiven Interferenzen. Der Fehler wird auf $\Delta E_{\text{kin}} \leq 5 \text{ eV}$ abgeschätzt.

Ordnung n	Cu(100) $E_{\text{kin}} \text{ (eV)}$	Ni(111) $E_{\text{kin}} \text{ (eV)}$
1.	75	71
2.	113	103
3.	140	132
4.	197	174
5.	231	209
6.	295	273
7.	331	299

Die Ordnungen nehmen mit der kinetischen Energie zu, hingegen nehmen die Abstände zwischen den LEED-Spots ab. Die Beugungsmuster drehen sich auf dem Leuchtschirm dabei jeweils um 45° .

Die Gitterkonstanten lassen sich aus den in Gl. 6.5 angegebenen und in der LEED-Optik meßbaren Größen bestimmen und sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2 Experimentell bestimmte Gitterkonstanten a von Cu(100) und Ni(111)-Einkristall, zum Vergleich entsprechende Literaturwerte.

Kristall	$a_{\text{exp}} \text{ (\AA)}$	$a_{\text{lit}} \text{ (\AA)}$ (Ki 81)
Cu(100)	$3,59 \pm 0,08$	3,61
Ni(111)	$3,54 \pm 0,13$	3,52

Werden die Einkristalle mit sehr dünn-schichtigen Adsorbatsystemen bedeckt, so können im LEED-Bild zusätzlich zum Beugungsmuster Reflexe entstehen, die durch periodische Überstrukturen der Adsorbato-atome bzgl. des Basisgitters hervorgerufen werden.

6.2 Herstellung dünner Pc-Filme auf Einkristallen

Um optimale Bedingungen für die Präparation der dünnen Pc-Filme auf Einkristallen zu schaffen, war im Rezipient ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar erforderlich. Das von Eastman und Kodak bezogene Pc-Pulver wurde in einem Ofen erhitzt und auf saubere Einkristalle aufgedampft.

Aufbau des Pc-Ofens

Am besten eignete sich ein Keramiktrichter ($\varnothing = 5\text{mm}$, $l = 15\text{mm}$) als Ofen. Eine für die Öffnung passende Keramikperle diente als Blende (s. Abb. 3.1). Beim Auffüllen des Ofens mit Pc-Pulver wurde noch etwas Glaswolle darauf gelegt, damit beim Erhitzen etwaige Spritzer vermieden werden konnten, die unangenehme Flecke auf der Substratoberfläche erzeugen.

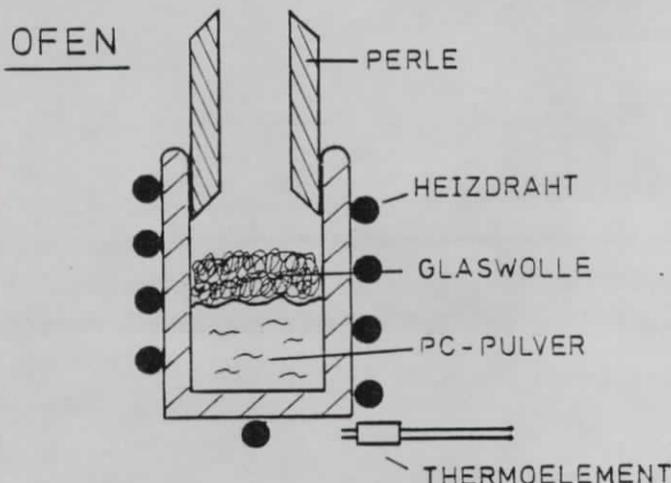


Abb. 6.4

Prinzipieller Aufbau des Pc-Verdampferofens.

Die Heizung bestand aus 0,3 mm dickem Wolframdraht, mit dem der Ofen umwickelt wurde. Der Draht stellte gleichzeitig die Halterung dar. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Eisen-Konstantan-Draht gemessen, der an seiner Schweißpunktnaht mit einer Keramikhülse überzogen und zwischen Trichter und Wolframdraht geklemmt wurde.

Der Abstand Probenoberfläche/Ofenöffnung betrug ca. 10 cm.

Hierbei konnte wegen der guten Dispersionseigenschaft des Pc-Gases eine gleichmäßige Schichtdicke gewährleistet werden.

Ausgasen des Pc-Ofens

Um die saubere Einkristalloberfläche nicht wieder durch das Ausgasen des Pc-Ofens zu verschmutzen, wurde dies vor den LEED-Experimenten vorgenommen.

Dabei lag die Ofentemperatur nahe der Verdampfungstemperatur :

$$T_{\text{verdampf.}} \approx 550^{\circ} - 650^{\circ}\text{K}$$

$$T_{\text{ausgas.}} \approx 500^{\circ}\text{K}$$

Der von einem Strom-Konstanter-Gerät gelieferte Heizstrom lag dabei im Bereich von 6 A. Ausgegast wurde jedesmal vor dem Präparieren mindestens eine Stunde lang.

Schichtdickenbestimmung des Adsorbats

Im Rezipient war vor dem Pc-Ofen ein wassergekühlter Schwingquarz so montiert, daß er von der Probe nicht abgeschattet werden konnte. Bei Schichtdicken $< 100 \text{ \AA}$ wird die Schichtdickenbestimmung zunehmend ungenauer (bis zu 50 %).

Aufdampfen dünner Pc-Schichten auf Cu(100)-Einkristall

Als Unterlage verwendeten wir den Cu(100)-Einkristall, der nach dem beschriebenen Verfahren behandelt und mit der LEED-Optik auf Oberflächenreinheit überprüft wurde.

Die relativ scharfen LEED-Spots im Beugungsbild ließen auf eine saubere glatte Oberfläche schließen. Die Orientierung des Kristalls bzgl. des Manipulators wurde notiert, um später die Probe in der Spektrometerkammer richtig zu justieren.

Die Probe wurde nun auf den Transfermechanismus übergeben und vor die Öffnung des Pc-Sublimators geschoben.

Danach wurde der vorgeheizte Ofen (500°K) auf den Pc-Sublimationspunkt (550°K) hochgeheizt und durch die Betätigung des Beamshutters der Kristall 15 sec. lang mit Pb-Pc-Gas bedampft.

Der Druck im Rezipient stieg dabei auf $8 \cdot 10^{-8}$ mbar kurzzeitig an. Die Schichtdicke konnte leider nicht gleichzeitig bestimmt werden, da das Schichtdickenmeßgerät unerwartet ausfiel.

Nachträgliche Reflexionsmessungen an derselben Schicht mit Synchrotronstrahlung im weichen Röntgengebiet (80-240 Å) ergaben eine Schichtdicke von $d = 100 \text{ Å}$ (Bo 80), was etwa 25 Monolagen bedeutet.

Die Verdampfungsrate betrug demnach etwa $6,6 \text{ Å/sec.}$

Hat der dünne Pb-Pc-Film, entsprechend der einkristallinen Unterlage, gewisse überstrukturierte Anordnungen, so können sie gleich nach der Präparation mit der LEED-Apparatur festgestellt werden.

Das zu suchende LEED-Bild ist bei $E_{\text{kin}} < 30 \text{ eV}$ (BS 77) aber wegen der langsamen Elektronen äußerst störanfällig (magn.-, elektr. Störfelder).

Unsere Probe zeigte kein LEED-Bild, was entweder auf keine Orientierung der Moleküle innerhalb des Films hindeutet oder wegen der genannten apparativen Schwierigkeit uns vorenthalten blieb.

Bei fortführenden Experimenten kann die Filmdicke bei gleichen Voraussetzungen, nur mit verkürzter Bedampfungszeit (ca. 1sec.), durchaus auf eine Monolagenschicht reduziert werden.

7. Darstellung und Diskussion der Messungen

Die in diesem Kapitel dargestellten Messungen können in 2 Themenkreise eingeteilt werden :

a) Untersuchung des Pb-Pc-Films auf Epitaxie (Kap. 7.1, 7.2)

Die hierbei verwendete winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie ermöglicht es, Orientierung der Molekülorbitale zu messen und dadurch Rückschlüsse auf die Art der Kristallstruktur des Films zu bekommen. Die dadurch entstandenen elektronischen Eigenschaften werden diskutiert.

b) Beobachtung dynamischer Vorgänge im Pb-Pc-Film während des thermischen Desorptionsprozesses (Kap. 7.2).

Es wurde schrittweise abgedampft und jede Stufe jeweils mit einem winkelintegrierenden EDC-Spektrum charakterisiert. Die auftretenden Strukturverschiebungen, Verbreiterungen und Aufspaltungen in den EDC's ergeben Information über die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat.

7.1 Winkelaufgelöste Messungen an Pb-Pc-Filmen auf Cu(100)

7.1.1 Orbital Information

Um die im Kap. 4.3 getroffenen theoretischen Voraussagen mit den experimentellen Messungen vergleichen zu können, war es erforderlich, mit polarisiertem Licht zu arbeiten. Dazu bot sich die Synchrotronstrahlung an, die zu ca. 95 % p-polarisiert ist (s. Kap. 5.1, KM 81). Bei den Meßreihen wurden Polarwinkel θ und Einfallswinkel α unabhängig voneinander variiert. Die Anregungsenergie blieb während eines Meßvorgangs konstant und der Azimutalwinkel ϕ wurde mit Ausnahme weniger Messungen nicht verändert (s. Abb. 4.4).

Eine Serie von EDC-Spektren unter Variation von θ bei $h\nu = 35$ eV ist in Abb. 7.1 dargestellt.

Die Maxima sind wie üblich alphabetisch durchbenannt und der Übersicht halber nur bis Peak E eingezeichnet. Die Intensitäten der übrigen Peaks F, G und Pb-3d sind aber im folgenden mit aufgeführt.

Beim Vergleichen der Spektren untereinander, sind eindeutige Intensitätsänderungen zu erkennen, insbesondere bei den Maxima A und B.

Emission Intensity (arb. Units)

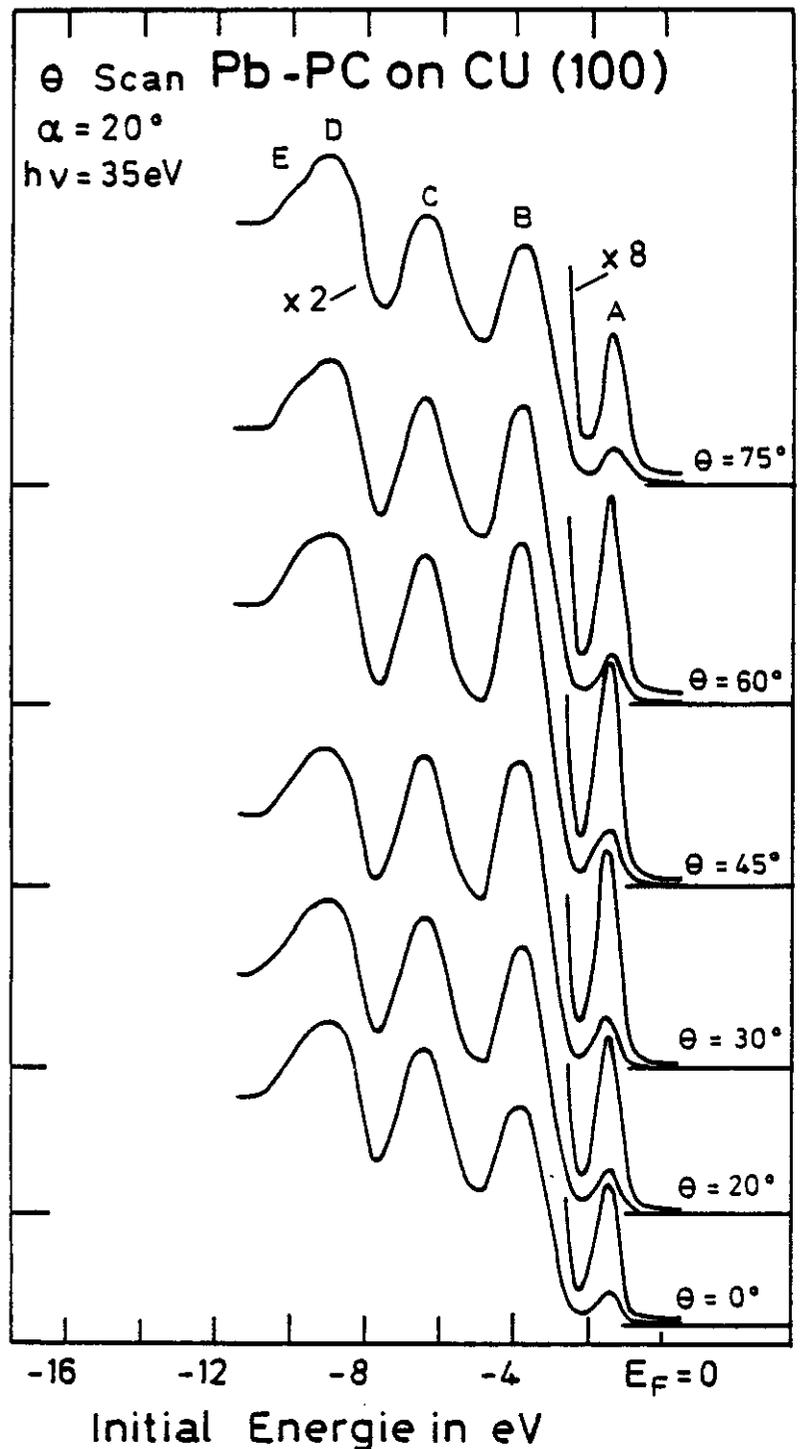


Abb. 7.1
Winkelaufgelöste Photoemissionsspektren an Pb-Pc auf Cu (100). Die Energieskala ist auf Fermi-niveau ($E_F=0$) bezogen.

Die Intensität dieser Maxima steigt mit zunehmendem θ stetig bis $\theta = 45^\circ$ an, wo ein Maximum erreicht wird. Am deutlichsten ist das durch das "Darüberhinauswachsen" des Peaks B im Vergleich zu C erkennbar. Bei noch größeren Polarwinkeln nimmt die Intensität dann wieder ab.

Für die Peaks wurden die Intensitätswerte bestimmt, wobei bei jedem Spektrum in 1. Näherung ein parabelförmiger Streuuntergrund abgezogen wurde. Daraus bekommen wir die in Polardiagramm-Darstellung Abb. 7.2 skizzierten Photoemissionskeulen.

Die Kreuze geben die Meßpunkte an und sind durch gestrichelte Linien miteinander verbunden. Die Peaks A,B zeigen am stärksten winkelabhängige

Intensitätsänderungen und haben auffallend in etwa die gleiche Kurvenform. Die Intensitätsmaxima liegen (bestimmt durch eine einfache Interpolation) bei $\theta = 40^\circ$.

Die Peaks C, D, F und G zeigen nicht mehr ganz so stark ausgeprägte Winkelverteilungen. Ihre Intensitätsmaxima verlagern sich zu höheren Polarwinkeln, wobei Maximum F den größten Polarwinkel mit $\theta = 75^\circ$ aufweist.

Der für die beiden Maxima $Pb-5d_{5/2}$ und $Pb-5d_{3/2}$ im Diagramm repräsentierte $5d_{5/2}$ -Peak ($Pb-5d_{3/2}$ -Peak ist bei dieser Photonenenergie zu schwach) zeigt eine nahezu isotrope Photoemission.

Die einzelnen Werte sind in der Tabelle 7.1 zusammengefaßt :

Tabelle 7.1 Für die Strukturen des Pb-Pc-Valenzbandes sind die Intensitätsmaxima und ihre Lagen angegeben. Die entsprechenden theoretischen Lagen für A und B sind mit aufgeführt.

Struktur	I_{\max} (willk. E)	Lage des I_{\max}	theor. Lage des I_{\max}
		$\theta_{e\max} - (^\circ)$	$\theta_{e\max} - (^\circ)$
A	0,78	$40^\pm 5$	35
B	4,47	$40^\pm 5$	35
C	4,20	$45^\pm 10$	-
D	3,75	$60^\pm 10$	-
F	2,75	$75^\pm 10$	-
G	0,95	$45^\pm 10$	-
$Pb5d_{5/2}$	1,0	nahezu isotrop	-

Abb. 7.2 Winkelaufgelöste Photoemission an Pb-Pc auf Cu(100) mit $\alpha = 20^\circ$ und $h\nu = 35\text{eV}$,

a) Zeigt die geometrischen Verhältnisse an einem vereinfachten Modell von P_z -Orbitalen.

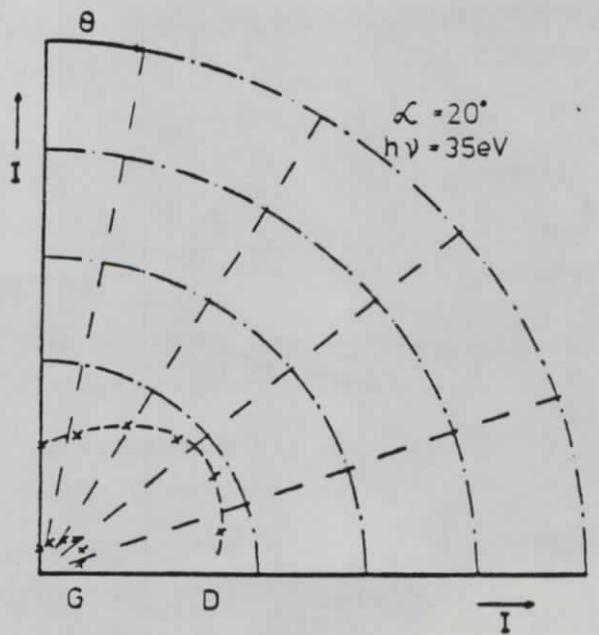
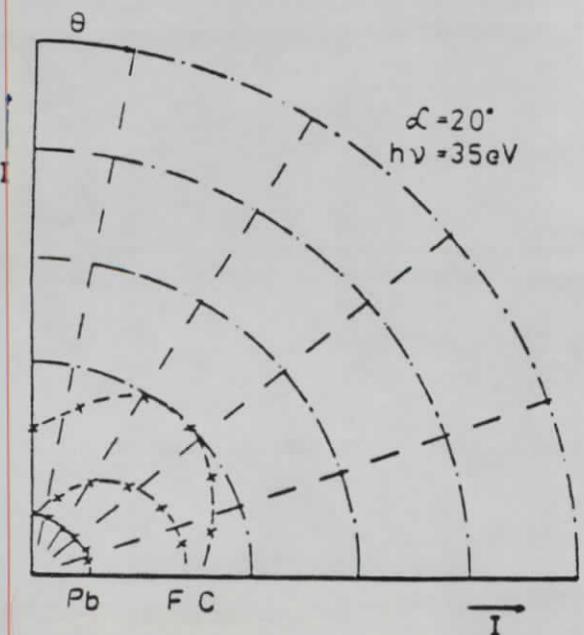
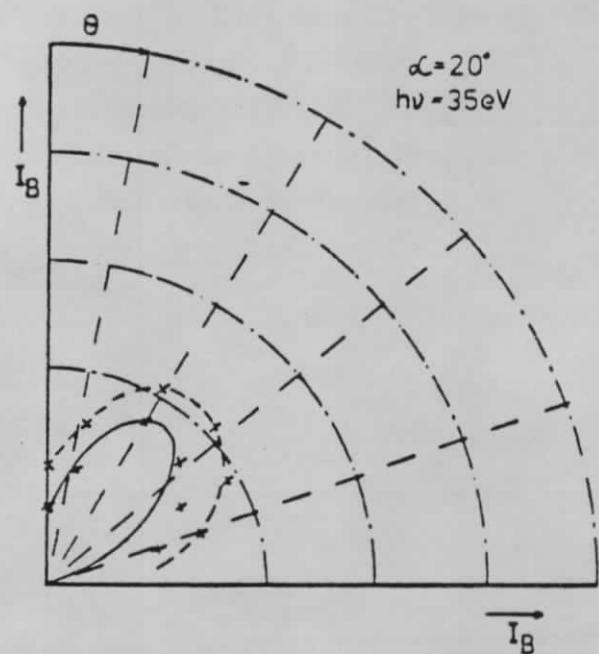
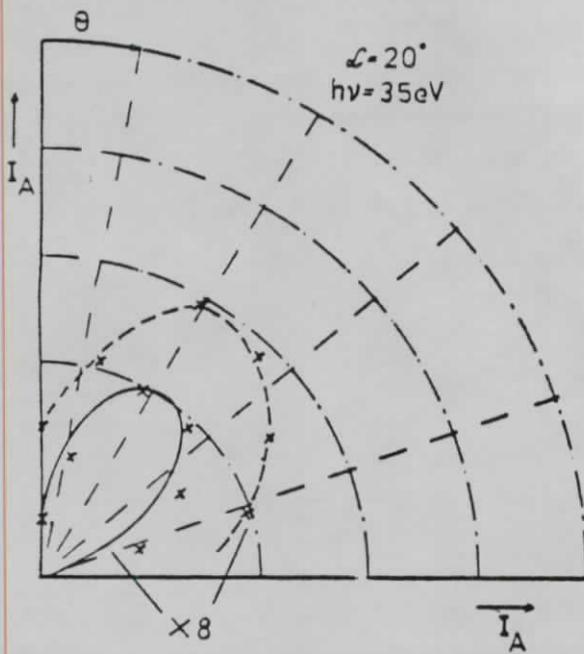
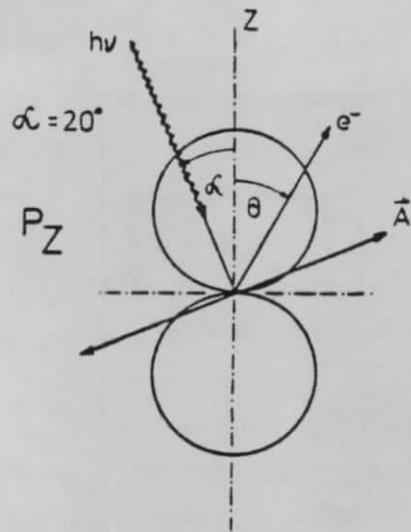
b) Die im Polardiagramm dargestellten Intensitätsmaxima der Strukturen A - $Pb5d_{5/2}$. Erläuterung s. Text.

Pb-PC on CU(100)

PHOTOEMISSIONS-
KEULEN

θ -SCAN, $\alpha = 20^\circ$

$h\nu = 35\text{eV}$



Alle Intensitäten der Strukturen A - G in den Polardiagrammen der Abb. 7.2 wurden auf den $Pb-5d_{5/2}$ - Peak wegen seiner nahezu isotropen Winkelverteilung normiert.

Der Fehler in der Intensitätsbestimmung liegt für A und B unter 20 % und für die restlichen Peaks unter 30 % (vgl. Kap. 5.3).

Diese Ungenauigkeit bei A und B kommt durch die nicht aufgelöste Winkelabhängigkeit des $5d_{5/2}$ -Peaks zustande. Bei den restlichen Peaks liegt der Fehler durch den noch zusätzlich vernachlässigten winkelabhängigen Streuuntergrund etwas darüber.

Vom theor. Standpunkt aus bilden durch Multiplettaufspaltung drei d-Orbitale (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) den $Pb-5d_{5/2}$ -Peak und zwei d-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) den $Pb-5d_{3/2}$ -Peak (CL 78) und haben demnach Intensitätsabweichungen bzgl. der kugelsymmetrischen 5d-Gesamtwellenfunktion im freien Atom (SG 67) von etwa 20 %.

Untersuchungen der relativen Intensitätsänderungen der Maxima bzgl. des Streuuntergrundes ergaben, daß der anzunehmende Fehler weit unter dieser oberen Fehlergrenze liegen muß.

Die Lage der Emissionsmaxima kann für die Strukturen A und B bis auf $\Delta \theta = \pm 5^\circ$ bestimmt werden (geschätzter Fehler beim Interpolationsverfahren).

Der Fehler vergrößert sich wiederum ab Peak C, weil unter diesen Strukturen der vernachlässigte, von A und B erzeugte winkelabhängige Streuuntergrund einsetzt. Der Abweichungsfehler für diese Strukturen ist etwas größer und wird auf $\Delta \theta = \pm 10^\circ$ abgeschätzt.

Der entsprechend der Intensitäten von A und B variierte Streuuntergrund kann bei nur einfachem parabelförmigen Streuuntergrundabzug die Darstellung des Peaks C modulieren. Ein Vergleich der Polardiagramme zeigt, daß eine gewisse Ähnlichkeit der Photoemissionskeulen A und B mit C besteht.

Nach Abzug des wahren Untergrundes, würde sich das Maximum von Peak C nach größer werdendem Polarwinkel θ verlagern und sich dem Ansehen nach der Struktur D nähern.

Bei den tieferliegenden Orbitalen spielt dieser Effekt keine so große Rolle mehr, weil eine Überlagerung der Vielfachstreuung eintritt, die das treppenförmige Ansteigen des Untergrundes glättet.

Der wahre Streuuntergrund paßt sich dem aufgenommenen Streuuntergrund an und bei der Darstellung der Strukturen kommt das eigentliche Winkelverhalten wieder stärker zum Vorschein.

Aus dem Kap. 3 wissen wir, daß die Maxima A und B hauptsächlich von den Photoelektronen des konjugierten π -Ringsystems des inneren Porphyrin-Ringes gebildet werden, wobei Peak A überwiegend von den P_z -Orbitalen der inneren C-N gebundenen Kohlenstoffe abstammt. Hierfür sind die im Kap. 4 Abb. 4.12 theoretischen Photoemissionskeulen berechnet worden, bei denen das P_z -Orbital bzgl. Substratoberfläche verschiedene Orientierungen annahm.

Die Winkel der Emissionsmaxima lagen bei a) $\theta_{e^-} = 35^\circ$ für stehende P_z -Orbitale, b) $\theta_{e^-} = 55^\circ$ für unter einem Winkel^{max} von 45° liegende P_z -Orbitale und c) $\theta_{e^-}^{\max} = 80^\circ$ für flach bzgl. der Substratoberfläche liegende P_z -Orbitale.

Ein erster Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß der für A, B gemessene Winkel $\theta_{e^-} = 40^\circ \pm 5^\circ$ am besten mit dem berechneten Winkel $\theta_{e^-}^{\max} = 35^\circ$ übereinstimmt.

Um dies noch weiter zu erhärten, wurde versucht, die theoretische Photoemissionskeule an die experimentellen Meßpunkte anzufitten. Das konjugierte π -Ringsystem kann vereinfacht durch die Linearkombination von s- und P_z -Orbitalen aufgebaut werden. Da aber in den theoretischen Berechnungen nur die absolute Winkelabhängigkeit des P_z -Orbitals berücksichtigt worden ist, müssen die Meßwerte um einen isotropen Emissionsanteil (geschätzt auf 33,3 %) vermindert werden.

Die theoretischen Kurven für A und B sind an die entsprechend korrigierten Meßpunkte angefitet und in Abb. 7.2 durch die durchgezogenen Kurven dargestellt.

Sie geben überzeugend den experimentellen Verlauf wider, was also auf den π -Charakter der ersten beiden Strukturen hindeutet.

Damit können auch winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen an Pc-Filmen, die theoretischen Berechnungen an Pc-Molekülen im MO-Modell bestätigen. Als weiteres Ergebnis folgt die Bestätigung der Annahme, daß die π -Orbitale des Pc-Films senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind.

Das bedeutet, daß sich die Pc-Moleküle flach auf die Substratoberfläche legen.

Die in der Molekülebene liegenden π -Orbitale bilden nach den Aussagen im Kap. 3. die restlichen Valenzbandstrukturen. Die in Abb. 7.2 besprochenen Photoemissionskeulen für die Strukturen C - G lassen wegen der relativ großen Polarwinkel θ_{e-}^{\max} auf liegende σ -Orbitale und damit nochmals auf flach liegende P_z -Orbitale schließen (vgl. θ_{e-}^{\max} in Abb. 4.12 für flach liegende P_z -Orbitale). Die Pc-Molekülebenen sind maximal um $\theta' = 5^\circ \pm 5^\circ$ bzgl. der Substratoberfläche verkippt.

Ob die σ -Orbitale der Pc-Moleküle innerhalb der Filmschichten auch gewisse Orientierungen vorzuweisen haben (im Idealfall 4-zählige Symmetrie), wurde durch eine Messung mit einer azimutalen Winkelveränderung von $\phi = 45^\circ$, überprüft.

Bei gleichbleibenden Intensitätsmaxima von A und B, konnten keine Intensitätsänderungen der restlichen Strukturen einschließlich C gemessen werden.

Dies kann zwei Ursachen haben : Entweder es existiert keine Molekülorientierung in den Schichtebenen, was das nichtbeobachtete LEED-Bild bekräftigt, oder die erfahrungsgemäß sehr schwachen Änderungen können wegen der statistischen- und geometrischen Fehler nicht mehr aufgelöst werden.

Für die Annahme des auf der Substratoberfläche stehenden P_z -Orbitals sind in Kap. 4 für fünf verschiedene Strahlungseinfallswinkel Photoemissionskeulen berechnet worden (s. Abb. 4.11).

Die kleinste Emission entsteht bei senkrechten Lichteinfall $\alpha = 0^\circ$. Der elektrische Feldvektor \vec{A} schwingt senkrecht zum P_z -Orbital.

Abb. 7.3 Winkelaufgelöste Photoemission an Pb-Pc auf Cu(100) Valenzband mit variablen Einfallswinkeln $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ bei $h\nu = 25$ eV.

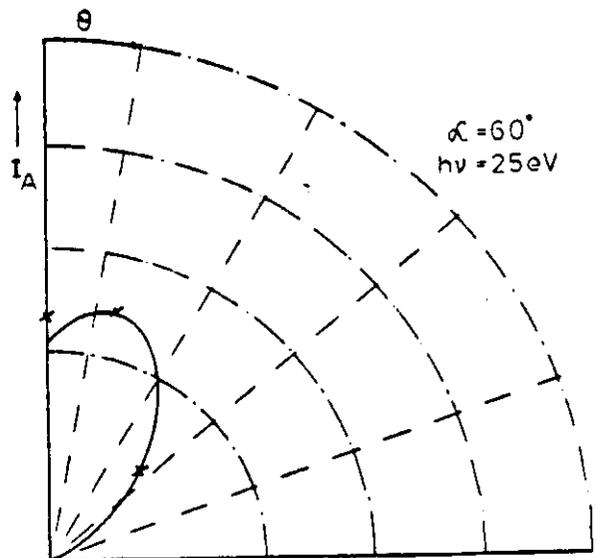
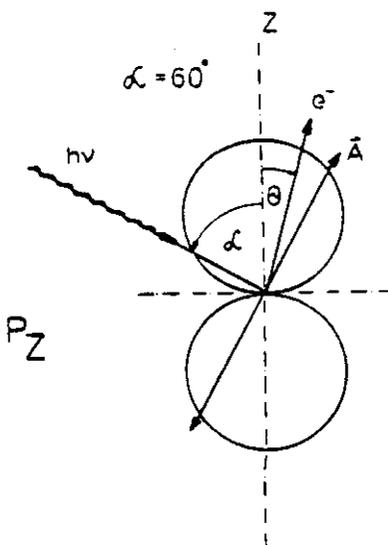
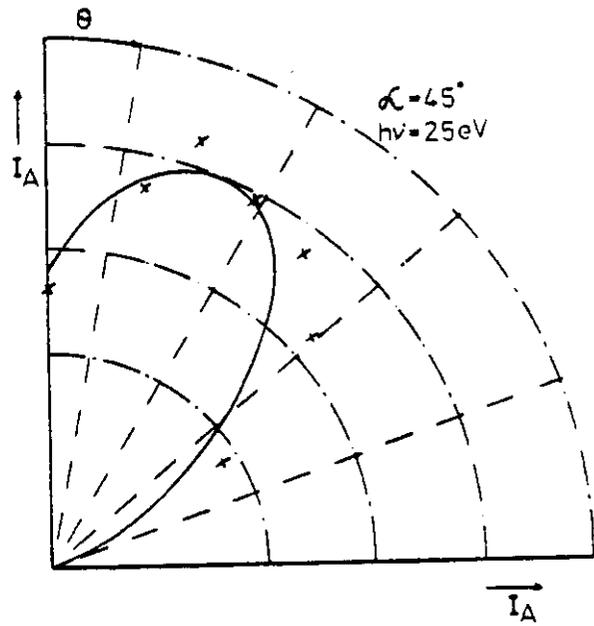
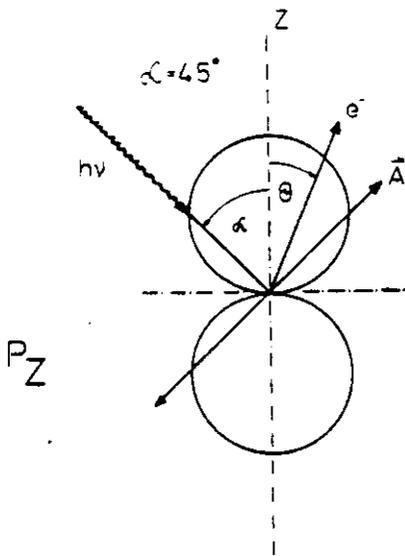
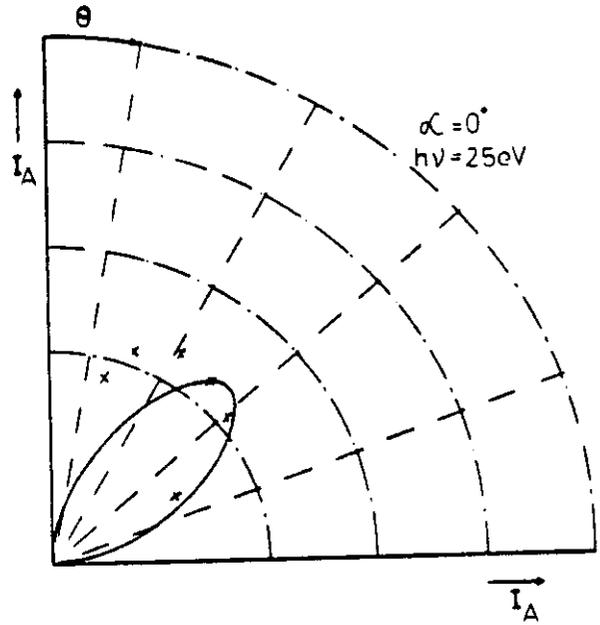
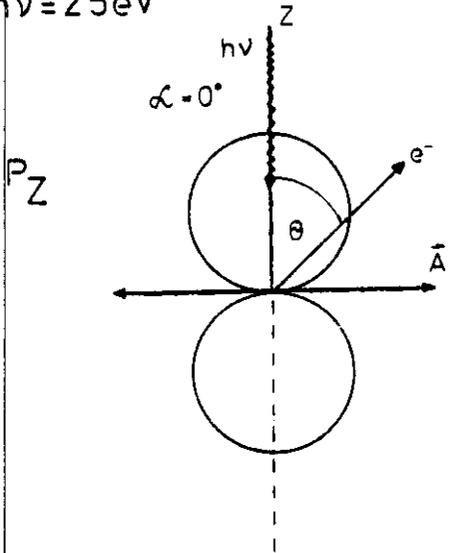
- a) Zeigt die geometrischen Verhältnisse an einem vereinfachten Modell von P_z -Orbitalen.
- b) Die in Polardiagrammform dargestellten Intensitätsmaxima A abzgl. eines isotropen s-Anteils. Erläuterung s. Text.

Pb-PC on CU(100), PHOTOEMISSIONSKEULEN

Abb. 7.3

θ -SCAN, $\alpha = 0, 45, 60^\circ$

$h\nu = 25\text{eV}$



Die dafür berechnete Photoemissionskeule ist im Vergleich zu allen anderen Möglichkeiten am kleinsten und besitzt sein Emissionsmaximum bei $\theta_{e-}^{\max} = 45^\circ$.

Wird α vergrößert, so dreht der elektrische Feldvektor entsprechend in die Richtung der P_z -Orbital-Orientierung. Dadurch erhöht sich die Anregungswahrscheinlichkeit beträchtlich und das Emissionsmaximum wandert zu kleineren Polarwinkeln θ .

Die maximale Anregung der Orbitale geschieht bei $\alpha = 90^\circ$. Der Feldvektor \vec{A} zeigt direkt auf das P_z -Orbital, in deren Richtung dann auch die meisten Photoelektronen emittiert werden.

Es sind mit der Photonenenergie $h\nu = 25$ eV für drei verschiedene Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ entsprechende experimentelle Meßreihen aufgenommen worden und in Abb. 7.3 für das Orbital A dargestellt. Die Kreuze geben im jeweiligen Diagramm die Meßpunkte wider, abzgl. des 33,3 %-igen isotropen Winkelanteils, an denen die theoretischen Kurven angepaßt wurden.

Die für diese orientierten P_z -Orbitale charakteristische Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren Polarwinkeln stimmt tendenziell mit den experimentellen Meßwerten überein.

Die berechneten Polarwinkel der Emissionsmaxima θ_{e-}^{\max} sind mit den Meßpunkten der Meßreihen bei $\alpha = 45^\circ, 60^\circ$ vergleichbar. Eine sichtbare Diskrepanz ist bei $\alpha = 0^\circ$ zu vermerken. Das experimentell bestimmte Maximum liegt mit $\theta = 35^\circ$ um 10° neben dem theoretisch erwarteten Wert $\theta = 45^\circ$. Die Abweichung ist nicht eindeutig erklärbar. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der Schwierigkeit der exakten geometrischen Einstellung und der Normierung der Spektren. (vgl. Kap. 5.3).

Die Intensitäten konnten bei diesem Satz von Spektren nicht wie vorher innerhalb des Spektrums auf den $Pb5d_{5/2}$ - Peak normiert werden.

Das Maximum $Pb5d_{5/2}$ ist bei dieser Photonenenergie einfach zu schwach gewesen und lag außerdem ungünstigerweise auf dem Streuberg.

Es mußte auf die Methode ausgewichen werden, bei der die Spektren auf Meßzeit, Strahlstrom im Speicherring und der bei größer werdendem Einfallswinkel eintretende Intensitätsverlust durch Reflexion normiert werden (vgl. Kap. 5.3).

Der Nachteil dieser Normierung besteht darin, daß die stark auftretenden Geometriefehler formelmäßig nicht erfaßt und in der Korrektur nur ungenügend berücksichtigt werden konnten.

Die Probenoberfläche konnte wegen des neuinstallierten Probentransfermechanismus nur für $\alpha = 0^\circ$ in die Spektrometerhauptachse justiert werden, auf die der empfindliche Elektronen-Energieanalysator eingeeicht ist. Bei größer werdendem Einfallswinkel wird die Probenoberfläche aus dieser Achse herausgedreht, so daß der Lichtfleck neben dem probenempfindlichen Fleck des Analysators liegt, was deutlich zu Intensitätsverlusten führt. Auf eine Beseitigung dieser Fehlerquelle mußte wegen der kurzen Meßzeit von 1 Woche verzichtet werden. Außerdem wurde in Kauf genommen, daß das Synchrotronlicht unverblendet als waagerechter Lichtstrich (5 x 1 mm) und nicht als Lichtpunkt (1 x 1 mm) auf die Probe abgebildet wurde. Diese Intensitätsverluste haben im Spektrum $\alpha = 60^\circ$ dazu geführt, daß trotz der im Vergleich zum anderen Spektrum mit $\alpha = 45^\circ$ höheren Anregungswahrscheinlichkeit die Photoemissionskeule im Ganzen kleiner wurde. Der Fehler der relativen Intensitäten ist innerhalb des Spektrums ähnlich wie bei den $h\nu = 35$ eV Spektren ; jedoch beim Vergleichen der Spektren untereinander werden die Fehler durch den starken α - abhängigen Geometriefehler nochmals um 10-20 % erhöht.

Trotz dieser Sachlage wird die wichtige Information der senkrecht zur Oberfläche orientierten π -Orbitale durch gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den entsprechenden theoretischen Berechnungen problemlos gewonnen. So ist auch das Ergebnis, daß die Maxima A und B gleiche Winkelverteilungen zeigen und damit beide π -Charakter besitzen unkritisch, denn für die Orbitalorientierungen sind nur die Lagen der Intensitätsmaxima der Photoemissionskeulen entscheidend.

Die anhand Peak A und B mit variablem Einfallswinkel untersuchten Übergangswahrscheinlichkeiten sind in der Beurteilung ihrer Ergebnisse nicht ganz einfach. Denn mit variablen α verändern sich nicht nur die Lagen der Intensitätsmaxima der Photoemissionskeulen (welche experimentell mit den theoretischen Werten tendenziell gut übereinstimmen), sondern auch die Größe ihrer Keulen d.h. in der absoluten Intensität, welche in der Normierung erhebliche Schwierigkeiten bereitet hatte.

Das gleiche gilt für die Aussagen der restlichen Peaks, bei denen in der Normierung zusätzlich noch die Problematik des variablen Untergrunds auftrat.

J.C. Buchholz und G.A. Somorjai haben an ähnlich präparierten Pc-Filmen auf Einkristallen, LEED-Experimente vorgenommen.

Bei Monolagenbedeckungen von Cu-, Fe-, H₂-, Pc auf Cu(100) und Cu(111) konnten geordnete Lagen beobachtet werden.

Abb. 7.4 (a) zeigt das Beugungsmuster eines sauberen Cu(100) Einkristalls mit den Gittervektoren $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 2,55 \text{ \AA}$ (I) und die darauf flachliegende orientierte Einheitszelle des Cu-Pc's mit den Gittervektoren $|\vec{a}'| = |\vec{b}'| = 13,7 \text{ \AA}$ (II).

(b) Zeigt das in der Einheitszelle befindliche Cu-Pc-Molekül mit den für die Wasserstoffatome charakteristischen van-der-Waals-Radien von $1,2 \text{ \AA}$.

Bei einer Oberflächentemperatur von 300°K wurden auch bei anwachsender Filmdicke ($d < 1000 \text{ \AA}$) immer noch gewisse geordnete Multilagenstrukturen auf dem LEED-Leuchtschirm gesehen.

Alle drei Pc-Sorten hatten auf Cu(100) identische Monolagen- und

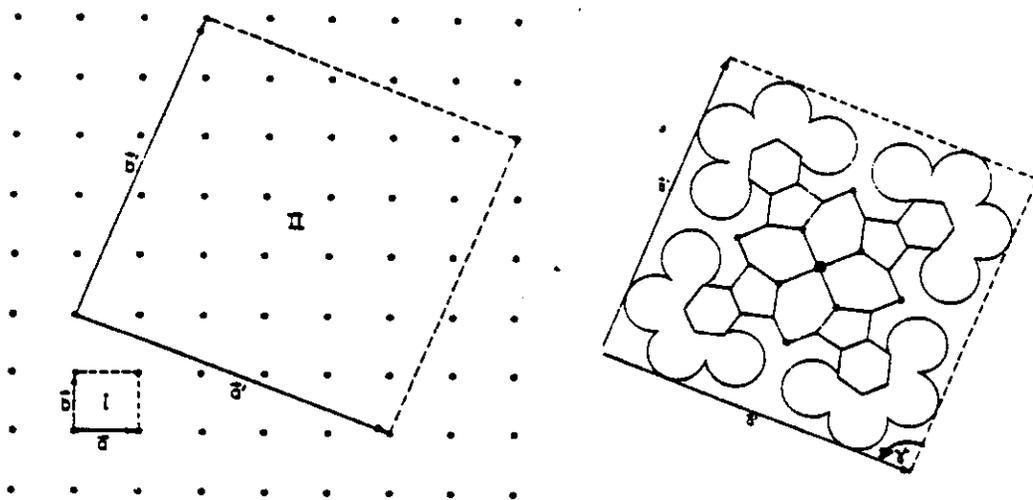


Abb. 7.4 (BS 77) (a)

(b)

Skizzierung des aus dem LEED-Bild abgeleiteten Beugungsmuster von Cu-Pc Monolage auf Cu(100) Einkristall (LEED-Muster nahe senkrechtem Einfall, $E_{\text{kin}} = 25 \text{ eV}$) a), b) s. Text.

Multilagenoberflächenstrukturen.

Auf Cu(111) zeigten alle drei Pc's schwache Oberflächenstrukturunterschiede. Hierbei besteht anscheinend eine Wechselwirkung der Zentralmetallatome des Pc's mit dem Substrat, welche Einfluß auf die Monolagenoberflächenstruktur und das geordnete Wachstum nimmt.

Die Struktur der Multilagenfilme unterscheidet sich von der der Monolagenfilme, ist aber nicht mit den Volumen-Einkristallstrukturen vergleichbar. Vielmehr legen sich die Mehrfachsichten flach als Schichtebenen auf die Substratoberfläche mit jeweils unterschiedlicher Orientierung.

Abb. 7.5 zeigt Multilagenfilme der drei Pc-Sorten auf Cu(111).

Diese Ergebnisse aus LEED-Experimenten stimmen mit den Ergebnissen unserer Photoemissionsmessungen sehr gut überein,

Die Tatsache, daß wir kein LEED-Bild beobachten konnten, lag höchstwahrscheinlich an der apparativen Schwierigkeit, bei so kleinen

kinetischen Elektronenenergien von $E_{\text{kin}} = 14 \text{ eV}$, den empfindlichen Einfluß von magnetischen und elektrischen Störfeldern zu eliminieren.

Die in der Arbeit von J.C. Buchholz et al. (BS 77) gezeigten LEED-Bilder sind deshalb auch nicht sehr scharf und eher verwaschen.

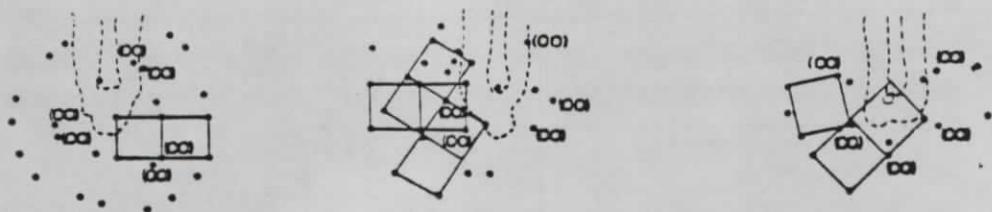


Abb. 7.5 (BS 77) (a)

(b)

(c)

Beugungsmuster der Multilagenfilme ($d \approx 500 \text{ \AA}$):

a) Cu-Pc auf Cu(111), b) H_2 -Pc auf Cu(111), c) Fe-Pc auf Cu(111)

LEED-Muster nahe senkrechtem Einfall, $E_{\text{kin}} = 14 \text{ eV}$, (00) : Reflexionsstrahl 0-ter Ordnung.

Ähnliche Experimente an anderen planaren organischen Molekülen zeigen ähnliche Resultate, wie z.B. das Experiment von A.M. Bradshaw et al. (HHB 80), bei dem adsorbiertes Benzol auf Pd(100) mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie und polarisierter Strahlung (He_I , $h\nu = 21,2 \text{ eV}$) untersucht wurde.

Die Messungen ergaben, daß die Benzol-Moleküle in einer $(2 \times 2)R 45^\circ$ Überstruktur auf Pd(100) orientiert sind und mit einer sichtbaren lokalen C_{6v} -Symmetrie flach auf der Oberfläche liegen.

7.1.2 Messung der Fermi-Kante

In dem Kapitel über die Probenpräparation (Kap. 6.) ist die Pb-Pc-Filmdicke mit 100 \AA angegeben worden. Bei dieser Adsorbatdicke zeigten die Pb-Pc-Molekülebenen eine Hauptorientierung parallel zur Substratoberfläche. Die Moleküle müssen sich entsprechend dem Modell von Ukei (Uk 76) längs der Normalen aufgestapelt haben. Dadurch sind die Abstände der Schichtebenen kleiner geworden und es treten über reine Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den π -Ringsystemen hinausgehende Wechselwirkungen zwischen den übereinanderliegenden zentralen Bleiatomen auf.

Um diese Thesen experimentell zu überprüfen, wurde der geometrisch größtmögliche Einfallswinkel $\alpha = 60^\circ$ gewählt, bei dem die höchsten Anregungswahrscheinlichkeiten (belegt durch die π -Orbital-Messungen) und höchste Emissionen für Zustände mit Orientierungen parallel zur Oberflächennormalen gegeben sind.

Bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 25\text{eV}$ wurde der Polarwinkel θ variiert.

Abb. 7.6 zeigt EDC-Messungen für das höchst-liegende Valenzbandorbital A mit drei verschiedenen Polarwinkeleinstellungen.

Bei a) $\theta = 45^\circ$ ist die Intensität des Peaks A am schwächsten. Der Elektronen-Energieanalysator "blickt" in die Halbleiterebene (Grazing Emission), b) $\theta = 15^\circ$ steigt die Intensität von A merklich an. $1,4 \text{ eV}$ vor dem Orbital A entsteht eine sehr schwache Schulter, c) $\theta = 0^\circ$ ist die größte Intensität des Peaks A. Schwache, aber sehr deutliche Schulter zu sehen, wobei das Intensitätsverhältnis Schulter zu Orbital A $1/13$ ist. Der Analysator hat direkten "Einblick" längs der Molekül-Stapelung. Die Beobachtung der winkelabhängigen Schulter läßt vermuten, daß die Bleiatome längs der Normalen sich so nahe gekommen sind, daß sie in dieser Richtung einen eindimensionalen metallischen Leiter aufgebaut haben. Die in den Photoemissionsspektren entstehende Schulter würde dann als metallcharakteristische Fermikante interpretiert werden.

Dieses Modell der linearen Leiter in aufgedampften Pb-Pc-Filmen ist von K. Ukei diskutiert worden (Uk 76).

Die Abstände der zueinander parallel liegenden Pb-Pc-Schichten haben sich im Vergleich zum kristallinen Pb-Pc von $4,9 \text{ \AA}$ auf $3,7 \text{ \AA}$ verringert (s. Abb. 7.7).

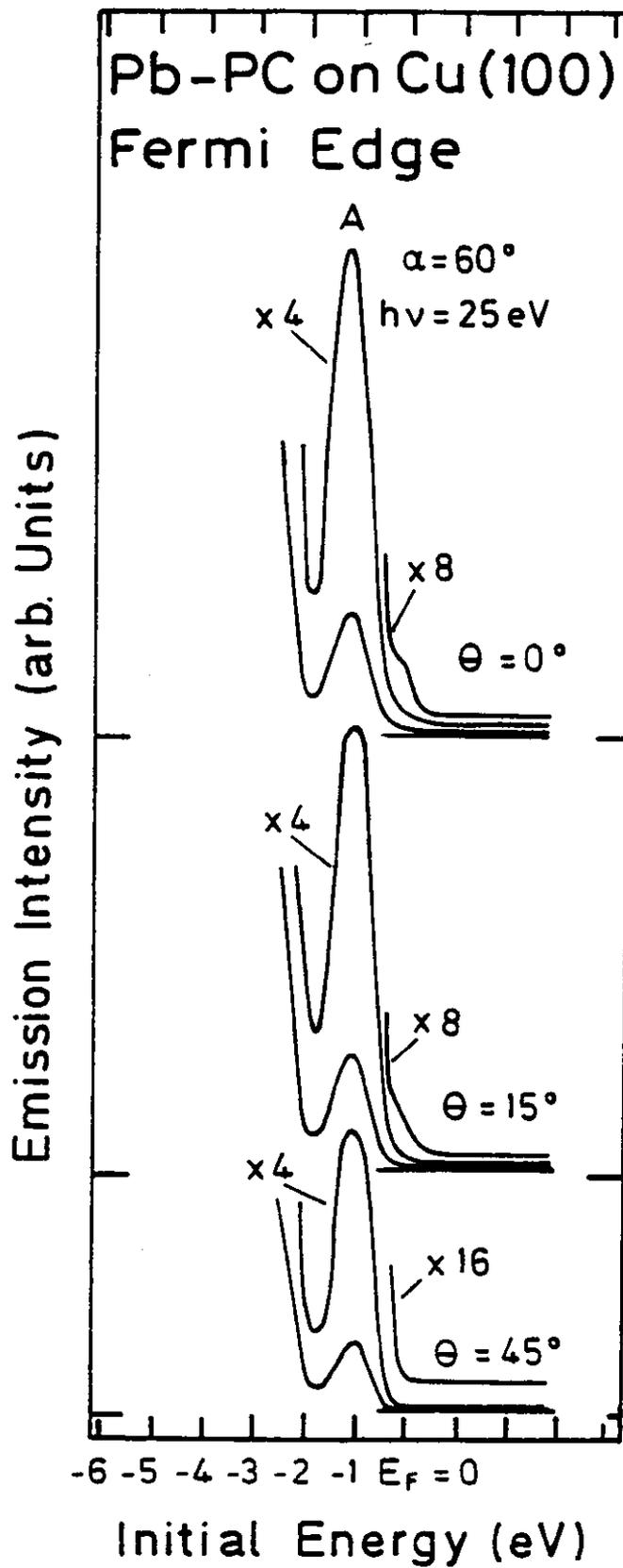


Abb. 7.6 Winkelabhängige Fermi-Kante 1,4 eV vor dem Maximum A. Erläuterung s. Text.

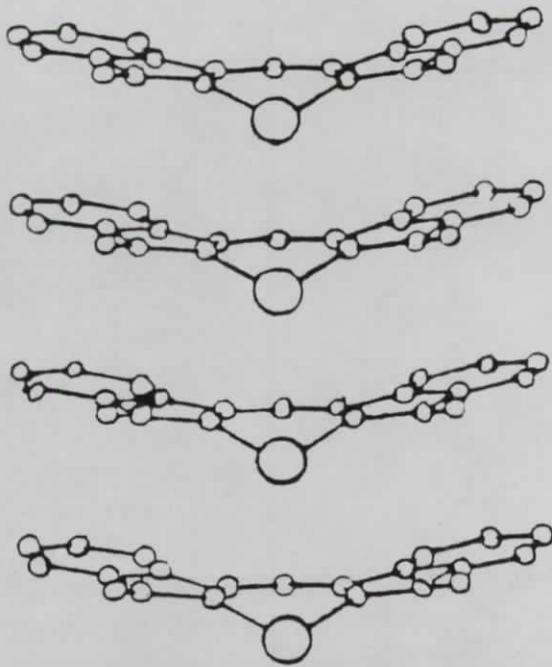


Abb. 7.7.

(Uk 76)

Anordnung der Bleiatome in eine lineare Kette innerhalb des Pb-Pc-Films.

Die intermolekulare Anordnung der Bleiatome in eine Kolonne kommt somit in einen Bereich der atomaren Gitterabstände $d = 3,48 \text{ \AA}$ von Blei-Metall. Der gemessene elektrische Widerstand in Richtung der Probennormalen als Funktion der Temperatur ließ auf eine eindimensionale Leitfähigkeit schließen.

Die präparierte Probe hatte Glas als Unterlage und bestand aus einem darauf aufgedampften sandwich-ähnlichen Ag/ Pb-Pc/ Ag-Film.

Die Silberschichten wurden als Elektroden benutzt. Gemessen wurde die durch einen durchfließenden Gleichstrom von 10-30 mA über die Pb-Pc-Schicht abfallende Spannung. Der Widerstand betrug etwa 1Ω bei 10 mA und veränderte sich bei Stromerhöhung bis 30 mA um einen geringen Faktor (10^{-4}).

In Abb. 7.8 ist der Aufbau der Probe angedeutet und die experimentellen Werte des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur in einem Diagramm eingetragen.

Der elektrische Widerstand nimmt mit sinkender Temperatur rapide ab und nähert sich dann asymptotisch dem sogenannten Restwiderstand.

Der für Metalle charakteristische Kurvenverlauf setzt sich aus zwei Widerstandsbeiträgen zusammen. Bei hohen Temperaturen (Zimmertemperatur 300° K) wird der elektrische Widerstand hauptsächlich durch Stöße der Leitungsbandelektronen mit den Gitterphononen verursacht und im niedrigen Temperaturbereich (nahe Heliumtemperatur $T = 4^\circ \text{ K}$)

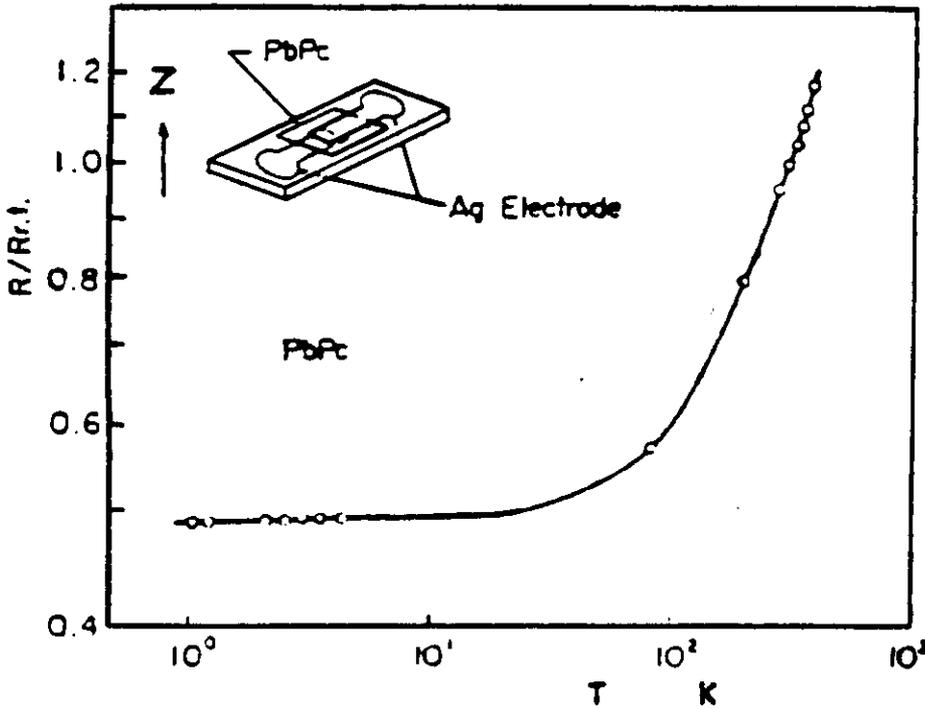


Abb. 7.8 (Uk 76)

Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Pb-Pc parallel zur Z-Achse. Der gemessene Widerstand ist auf den Widerstand bei Raumtemperatur normiert.

überwiegend durch Elektronenstöße an Fremdatomen und Beiträge mechanischer Gitterfehlstellen.

Die Komponenten des spezifischen Widerstands setzen sich additiv zusammen (Ki 81) :

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_{rest} \quad \text{Gl. 7.1}$$

wobei für $T \rightarrow 0$: $\rho_{ph} \rightarrow 0$ und $\rho = \rho_{rest}$ ist.

Für die Funktion des Phononenwiderstands ρ_{ph} wird noch eine Fallunterscheidung getroffen (Ki 81) :

$$\begin{aligned} \text{a) } T \gg \theta & : \rho_{ph} \sim T \\ \text{b) } T \ll \theta & : \rho_{ph} \sim T^5 \end{aligned} \quad \text{Gl. 7.2}$$

θ : Debye-Temperatur.

Beim Halbleiter und Isolator nimmt bei sinkender Temperatur der elektrische Widerstand zu. Die an kinetischer Energie verlierenden Valenzbandelektronen haben immer weniger die Möglichkeit, die Bandlücke zu überwinden und damit in das Leitungsband zu gelangen.

Der spezifische Widerstand vom Pb-Pc-Filmen parallel zur Probenoberflächen-
normale ist auf $> 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ geschätzt worden (Uk 76) und ist im Vergleich
zu Blei-Metall mit $2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ (Ki 81) ungefähr um einen Faktor 10
größer. Das besagt, daß der Widerstand der linearen Bleikette doch
beträchtlich größer ist als der im Blei-Metall.

Das resultiert auch aus dem Vergleichen der Widerstandsverhältnisse (definiert
als Verhältnis des Widerstands bei Raumtemperatur zu seinem Restwiderstand),
die beim Pb-Pc-Film zwischen 2 und 3 liegen und bei sehr guten Leitern
wie Kupfer einen Wert bis zu 1000 annehmen können (Ki 81).

Bei diesen linearen Bleiketten muß davon ausgegangen werden, daß sie
nicht durch die ganzen Schichten hindurch als eine zusammenhängende Kette
gebildet werden können, sondern auch Strangbrüche erleiden und somit
nur in der Nahzone als eine Kette bestehen (ca. 5-10 Monolagen).
Dadurch kann der relativ große Widerstand schon verursacht werden.

Die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Pb-Pc-Schichtebene wurde
über magnetische Widerstandsmessungen bestimmt (Uk 76).

Der bei Heliumtemperatur gemessene verhältnismäßig kleine magnetische
Widerstand läßt auf eine schlechte Beweglichkeit der Elektronen schließen,
was eine geringe elektrische Leitfähigkeit zufolge hat (Uk 76).

Diese Erkenntnis ist schon bei einfacher Betrachtung der in der Ebene
liegenden kovalenten Bindungen einsichtig, bei denen die doch sehr
stark lokalisierten Elektronen schlecht transportiert werden
können und somit die geringe Leitfähigkeit hervorrufen.

Die beim Aufdampfungsprozeß sich aufbauende eindimensionale Stapelung
der Pb-Pc-Moleküle entsteht also nicht nur auf glatten Einkristallober-
flächen, sondern auch auf polierten ebenen Glasunterlagen.

Modell des Leitungsbandmechanismus im Blei-Pc

Hier referieren wir kurz eine mögliche Erklärung des Leitungsbandmechanismus im Pb-Pc durch das Modell von K. Ukei.

Das in dem Pb-Pc-Molekül 2-wertige Blei-Ion wird über seine \tilde{d} -Orbitale mit den vier inneren Stickstoffliganden des Porphyrin-Rings gebunden. Dabei liegen drei dieser \tilde{d} -Orbitale in der Molekül-Ebene und eins parallel zur Hauptzählachse.

Die elektronische Konfiguration für das äußerste Valenzbandorbital des ionisierten Pb^{2+} -Atoms ist $(6s)^2$. Somit ist das s-Orbital doppelt besetzt.

Bilden diese Pb-Ionen eine lineare Kette, so ist das durch Überlappung der s-Orbitale gebildete Energieband voll gefüllt und könnte das gemessene metallische Verhalten nicht erklären. Eine Lösung des Problems bietet die Annahme einer Linearkombination aus s- und p_z -Orbitalen für die entlang der z-Achse gebildeten Pb-Orbitale. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Valenzbandelektronen hat eine so große räumliche Ausdehnung, so daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit des Ladungstransfers zu dem naheliegenden π -Elektronensystem des Porphyrin-Rings besteht (s. Abb. 7.9).

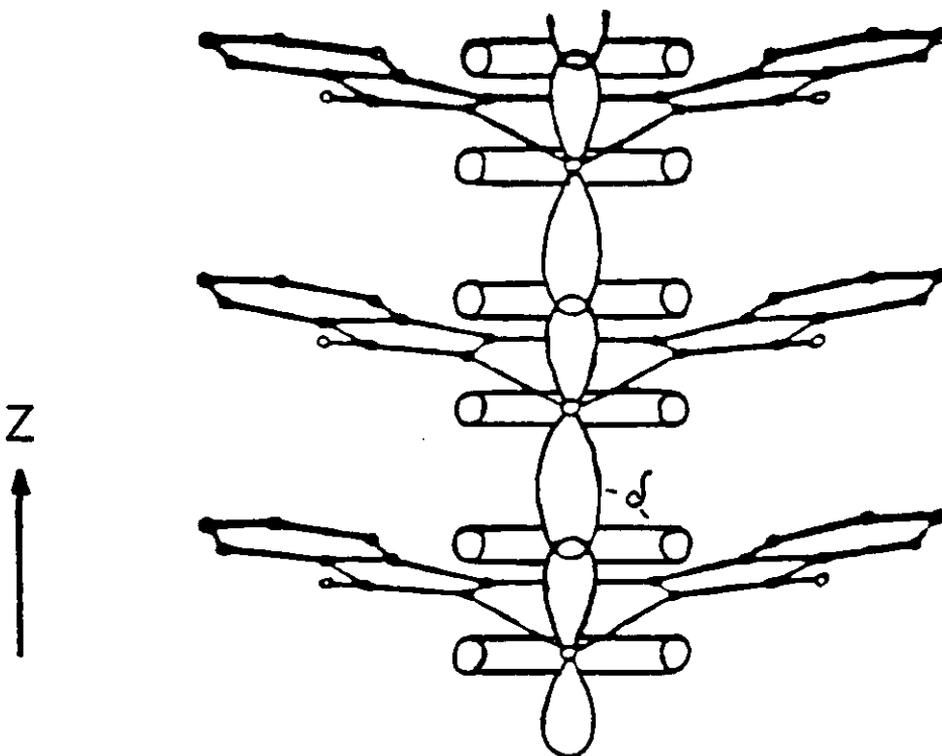


Abb. 7.9 (Uk 76)

Schematische Darstellung eines im Ukei-Modell beschriebenen Leitungsbandmechanismus.

Im Vergleich zu Abb.7.7 sind zusätzlich die für den möglichen Ladungstransfer σ in Betracht kommenden Orbitale mit eingezeichnet (Erläuterung s. Text).

Dadurch werden freie Zustände entlang des Leitungsbands parallel zur z-Achse gebildet und Ladung kann fließen.

Die magnetische Suszeptibilität des Pb-Pc-Pulvers in Abhängigkeit von der Temperatur ist durch experimentelle Messungen bestimmt worden. Das von der Temperatur beinahe unabhängige Verhalten entspricht dem Charakter eines Diamagneten, der nur gepaarte Elektronen in Valenzband-orbitalen enthält, die einen Gesamtspin Null besitzen und nicht mit dem von außen angelegten magnetischen Feld koppeln (Uk 76).

Ähnliche Ergebnisse erhielt man auch bereits bei Messungen am Ni-Pc-Pulver, die auf nur gepaarte Elektronen in der 3d-Schale zurückgeführt wurden (Sk 39).

Daraus kann man folgern, daß im Pb-Pc-Pulver kein Ladungstransfer stattfindet. Der Ladungstransfer ist demnach ein spezielles Phänomen der linearen Blei-Ketten-Bildung in den Pb-Pc-Filmen.

Winkelintegrierende EDC-Messungen an Mn-Pc-Filmen auf Au(100) (ICK 79) zeigen eine relativ starke niederenergetische Schulter am Peak A (s. Abb. 7.10).

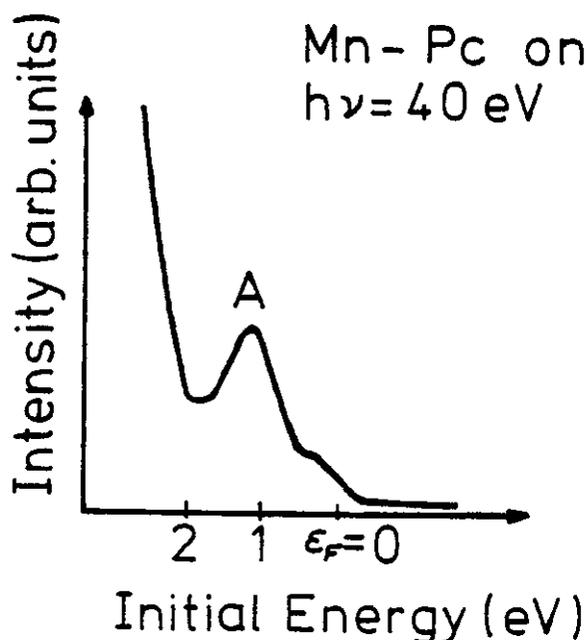


Abb. 7.10 (ICK 79)

Winkelintegrierende EDC-Messung an Mn-Pc-Filmen auf Au(100). Der Spektrenausschnitt zeigt Struktur A mit einer starken Schulter.

Das Verhältnis der Schulter zur Struktur A ist $1/3$ und im Gegensatz zum Verhältnis beim Pb-Pc-Film mit $1/13$ sehr viel größer.

Die als Fermi-Kante interpretierte Schulter kann sich möglicherweise gebildet haben durch einen stärkeren Ladungstransfer der d-Orbitale mit dem konjugierten π -Ringsystem des Porphyrin-Rings.

Die am Mn-Pc-Film mit variabler Photonenenergie gemessenen Wirkungsquerschnitte (ICK 79) deuten jedoch an, daß die Fermi-Kante d-ähnlichen Charakter hat.

Dieser Sachverhalt muß aber wegen der schlechten Auflösung nochmal genauer nachgemessen und auf seine Richtigkeit hin überprüft werden.

Auch andere in-situ aufgedampfte Pc-Filme wie Fe-Pc, Ni-Pc und Pt-Pc auf Einkristallen zeigten unterschiedlich schwache Fermi-Kanten (ICK 79).

Überraschenderweise sind auch in winkelintegrierenden EDC-Messungen an H_2 -Pc-Filme auf Einkristallen (ICK 79) schwache Fermi-Kanten erkennbar, was wiederum auf einen möglichen Ladungstransfer hindeutet.

Damit ist die Fermi-Kante der aufgedampften Pc-Filme auf Einkristallen anscheinend ein Effekt, der nur von dem Ladungstransfer herrührt.

7.2 Thermische Desorption von Pb-Pc auf Cu(100)-Einkristall

Eine Möglichkeit Aussagen über die Wechselwirkung zwischen dem Pb-Pc-Film und seiner Unterlage zu erhalten, bietet die Photoemissionsspektroskopie während des thermischen Desorptionsprozesses.

In unserem Versuch wurde der Cu(100)-Einkristall auf $T = 600^\circ\text{K}$ aufgeheizt (Sublimationstemperatur $T < 560^\circ\text{K}$) und solange gewartet, bis die Probenoberfläche mit der charakteristischen bläulichen Pb-Pc-Färbung in die rostrote Kupferfarbe überwechselte.

Danach wurde der Einkristall auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bei Zimmertemperatur wurde dann das in Abb. 7.11 (2) winkelaufgelöste Photoemissionsspektrum ($\alpha = 0^\circ$, $\theta = 15^\circ$) bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 35\text{ eV}$ aufgenommen.

Hierzu sind zum Vergleich bei gleichen Einstellungen, Spektren von einem dicken Pb-Pc-Film (1) und einer sauberen Cu(100)-Oberfläche (3) mit eingezeichnet. Das Cu(100)-Spektrum ist auf den Streuuntergrund (bei $E_i = 14\text{ eV}$) des Pb auf Cu(100)-Spektrums normiert worden.

Nach dem Aufheizen des Pb-Pc-Films auf 600°K und nachfolgender Abkühlung sind folgende Veränderungen im Spektrum eingetreten :

Ein kupferähnliches Valenzband ist an Stelle des Pc-Valenzbands getreten, wobei dessen Intensität aber vergleichsweise zu der des reinen Cu-Valenzbands sehr viel schwächer ist. Außerdem ist im Vergleich dazu zusätzlich eine leichte Erhebung im Energiebereich von $-9\text{ eV} \leq E_i \leq -6\text{ eV}$ erkennbar. Die Rumpfniveaus $5d_{5/2}$ und $5d_{3/2}$ des Bleis sind deutlicher hervorgetreten und um $\Delta E_R = (2,0 \pm 0,1)\text{ eV}$ zu niedriger Bindungsenergie verschoben. Die natürliche Linienbreite des Pb $5d_{5/2}$ -Peaks im Spektrum (2) beträgt $\text{HWB} = (0,66 \pm 0,05)\text{ eV}$ (Auflösung $\Delta E < 0,4\text{ eV}$).

Wir interpretieren diese Beobachtung damit, daß beim Abdampfungsprozeß der Pc-Moleküle die zentralen Bleiatome auf der Substratoberfläche zurückgeblieben sind.

Ob sich durch die Wechselwirkung der Bleiatome mit der Cu(100)-Substratoberfläche eine mögliche überstrukturierte Anordnung gebildet hatte, wurde mit winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen überprüft.

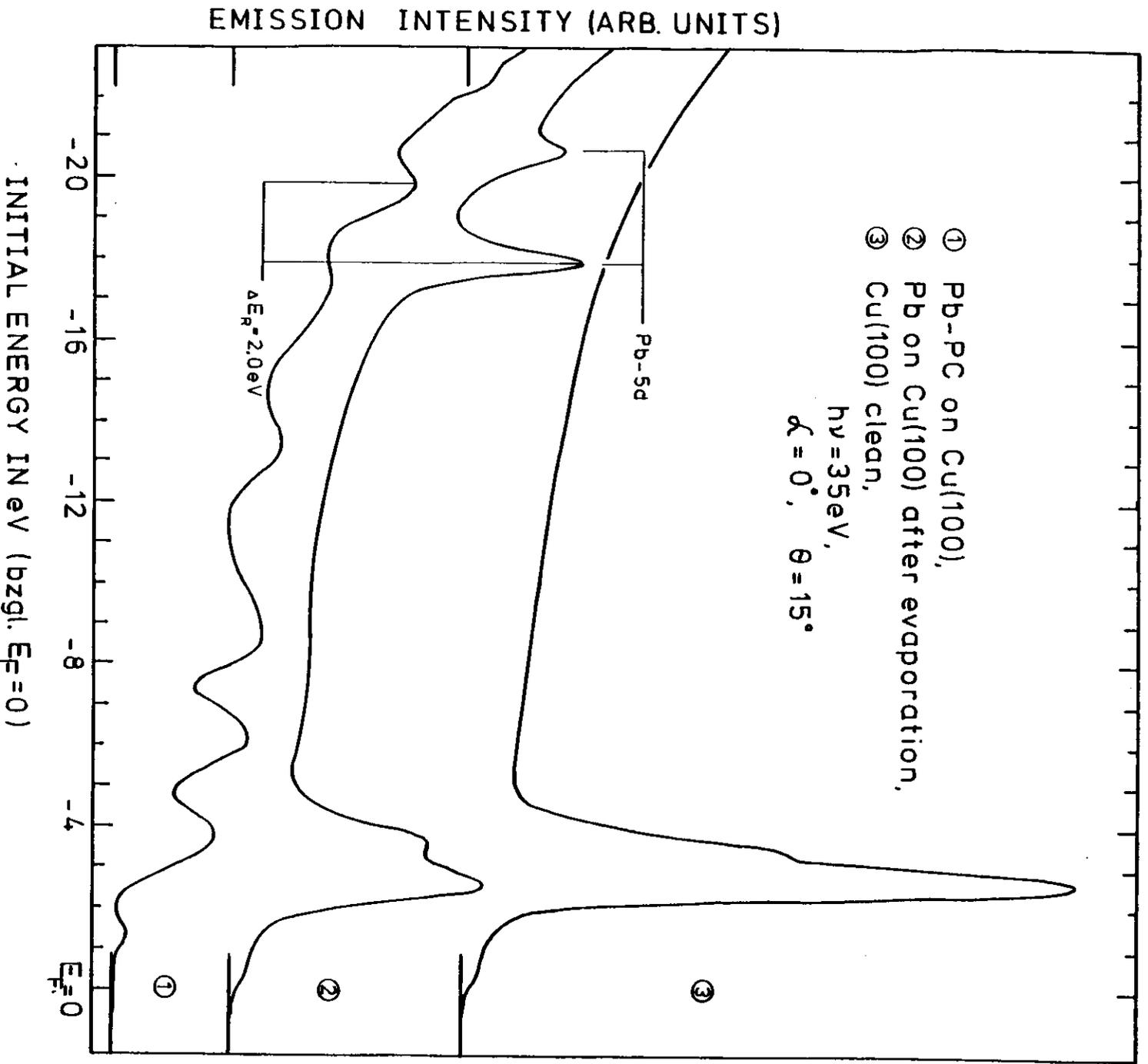


Abb. 7.11

Thermische Desorption von Pb-Pc auf Cu(100)-Einkristall.

Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen bei $\theta = 15^\circ$, $\alpha = 0^\circ$ mit $h\nu = 35\text{ eV}$.

Das Spektrum (1) zeigt Pb-Pc auf Cu(100) vor dem Abdampfungsvorgang.

Nach dem Abdampfen und Abkühlen der Probe wird Spektrum (2) aufgenommen.

Spektrum (3) zeigt den gesäuberten Cu(100)-Einkristall.

Dabei zeigten sich bei Variation des Polar- und Azimutwinkels keine Intensitätsveränderungen der Pb 5d-Maxima.

Das deutet darauf hin, daß keine Orientierung der Bleiatome bzgl. des Substrats eingetreten ist.

Dieses Ergebnis ist mit den gleichzeitig an dieser Probe gemachten LEED-Messungen konsistent, bei denen die LEED-Aufnahmen nur das charakteristische Bild des reziproken Kupfer(100)-Kristallgitters und keine Überstrukturen auf dem Leuchtschirm zeigte.

Die Ursache für das Zurückbleiben der Pb-Atome bei dieser Abdampfungstemperatur liegt in den unterschiedlich starken Bindungen zwischen den beteiligten Partnern.

Anscheinend wechselwirken die Bleiatome mit der Cu(100)-Oberfläche stärker als mit ihren nächsten vier Stickstoff-Liganden des Porphyrin-Rings. Außerdem muß die Wechselwirkung des Pc-Molekül-Gerüsts im Vergleich zu der der Pb-Atome bzgl. der Unterlage schwächer sein.

Der beim Spektrenvergleich (1) und (2) gemessene Energieshift von $\Delta E_R = 2,0$ eV der Pb 5d-Peaks kann als Relaxationseffekt interpretiert werden.

Die bei der Photoemission entstehenden Löcher in den Pb 5d-Orbitalen können bei Pb auf Cu(100) durch die aus dem Kupfer nachfließende Ladung besser abgeschirmt werden als bei Pb-Pc durch die Elektronen der Pb-Pc-Orbitale. Dadurch werden die Photoelektronen mit höherer kinetischer Energie und damit niedrigerer Bindungsenergie spektroskopisch nachgewiesen. Die natürliche Linienbreite der Pb 5d-Peaks wird am Schluß dieses Kapitels diskutiert.

Das kupferähnliche Valenzband, das für Pb auf Cu(100) (Spektrum (2)) beobachtet wird, ist erheblich schwächer in seiner Intensität als das des reinen Kupfers (Spektrum (3)).

Außerdem ist die Struktur mit einer HWB= 2,0 eV im Vergleich zu 1,2 eV etwas breiter oder auch entsprechend dem Abstand der beiden Extremwerte mit 1 eV zu 0,7 eV etwas größer.

Die Ursache liegt im Abdampfungsprozeß begründet, bei dem davon ausgegangen werden muß, daß sich einige Kohlenstoffspaltprodukte durch Aufbrechen der Pc-Molekülbindungen gebildet haben und zusammen mit den Bleiatomen auf der Kupferoberfläche zurückbleiben.

Durch diese Bedeckung wird die Austrittstiefe der Photoelektronen vom Kupfersubstrat erniedrigt und das im Spektrum gemessene Kupfervalenzband verliert somit an Intensität.

Die vergrößerte Breite des Valenzbands und die zwischen $-11 \text{ eV} \leq E_i \leq -6 \text{ eV}$ liegende schwache Erhebung entsteht durch die in diesem Bereich liegenden Pb ähnlichen "s"- und "p"- Bänder, welche durch starke Wechselwirkung der Pb/Pb- und Pb/Cu-Atomorbitalen gebildet werden, und durch die auch in diesem Bereich liegenden "s"-, "p"- Bänder der Kohlenstoffverunreinigung .

Valenzbandmessungen von Blei-Metall zeigen sehr deutlich, wie gering die Intensitäten der "s"- und "p"-Bänder im Vergleich zu den Intensitäten der 5d-Rumpfniveaus sind (Im XPS-Bereich bei $h\nu_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6 \text{ eV}$ sind die Wirkungsquerschnitte der 6s-, 6p-Bänder ca. um einen Faktor 40 kleiner als die 5d-Niveaus, S 76, FLKS 75). Das bedeutet, daß die starke Abweichung der Valenzbänder in (2) und (3) bzgl. Linienform und Halbwertsbreite hauptsächlich von der Kohlenstoffverunreinigung herrühren muß.

Diese Annahme wird gestützt durch Photoemissions-Experimente an CO-bedecktem Kupfer-Einkristall (I 82).

Vergleicht man die EDC-Spektren von 2-L CO-bedeckte mit reinen Kupfer-Einkristall-EDC-Spektren (I 82) im Valenzband miteinander, so sind die Unterschiede bzgl. der Intensität und der Linienform mit den hier beobachteten sehr ähnlich.

In Tabelle 7.1 und im Energieniveau-Schema Abb. 7.12 sind die Ergebnisse nochmals dargestellt. Im Vergleich dazu sind entsprechende Größen aus Photoemissionsspektren von Pb-Atomen und Pb-Metall mit eingezeichnet. Die Multiplettaufspaltung der Pb 5d-Niveaus beträgt bei allen Bindungstypen 2,6 eV.

Lediglich bei atomarem Blei zeigen die Peaks einen Abstand von 3,0 eV. Der Unterschied kommt dadurch zustande, daß in den Atomspektren die Multiplettaufspaltung der Pb 5d-Strukturen sehr viel besser aufgelöst werden können und somit die Hauptpeaks schärfer sind.

Dadurch kommen keine gegenseitigen Überlagerungen der Strukturausläufer zustande, die wie bei den anderen Bindungstypen ein gegenseitiges "Anziehen" der Peaks verursachen und damit die Aufspaltung kleiner erscheinen lassen.

ENERGIE-NIVEAU-SCHEMA VERSCHIEDENER BINDUNGSTYPEN

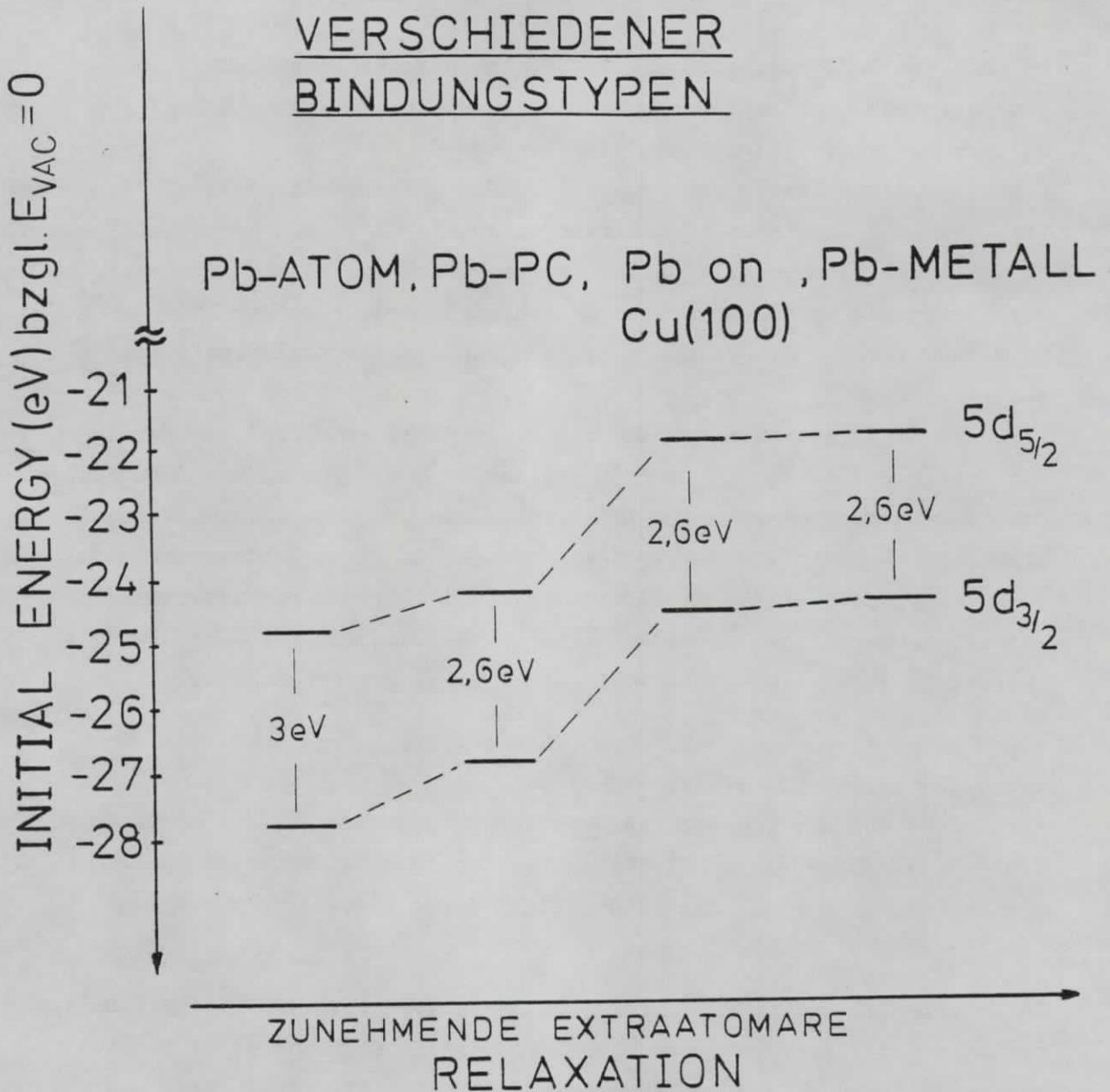


Abb. 7.12

Energieniveau-Schema verschiedener Bindungstypen des Bleis anhand der Pb- $5d_{5/2}$ / $5d_{3/2}$ -Rumpfniveaus.

Die Bindungsenergien der Pb 5d-Niveaus für das atomare Blei liegen im Vergleich zu den anderen Bindungstypen am tiefsten. Die Ursache hierfür liegt in der Abschirmung der bei der Photoemission entstehenden positiven Löcher in den 5d-Orbitalen. Bei atomarem Blei können die 6p- und 6s-Elektronen wegen ihrer radialen Ausdehnung die entstandenen Löcher schlechter abschirmen als solche, die sich in einem Band bewegen (Relaxations-Berechnungen für 3d-Orbitale der Zn-Metalle und der Zn-Pc's bzgl. Zn-Atome sowie experimentelle Befunde (KIHB 81) ergeben in etwa gleiche Ergebnisse).

Bei den 5d-Bleiniveaus im Pb-Pc wird nur ein Relaxationsshift von 0,6 eV beobachtet und zeigt somit ähnliches Abschirmverhalten wie das Pb-Atom.

Die Bindungsenergien von Bleiatomen auf der Cu(100)-Einkristalloberfläche sind fast mit denen des reinen Blei-Metalls identisch.

Die delokalisierten Valenzelektronen des Substrats schirmen die entstehenden positiven Löcher ab. Der somit bei der Photoemission entstehende Relaxationsshift bei Pb auf Cu(100) (s. Abb. 7.12) beträgt gegenüber dem atomaren Blei $\Delta E_R = 2,6$ eV und gegenüber Blei-Metall $\Delta E_R = 3,1$ eV.

Die auf der Cu(100)-Einkristalloberfläche befindlichen Blei-Atome lassen sich erst bei höheren Sublimationstemperaturen (ca. 800°K, rotglühend) und nachträglichem Sputtern (s. Abb. 7.11 (3)) völlig desorbieren. Das gleiche gilt für die Kohlenstoffverunreinigung. Die Bleiatome sind also aller Wahrscheinlichkeit nach nicht in den Cu-Kristall diffundiert, sondern sehr stark als Chemisorbat an der Oberfläche gebunden worden.

Bei dieser Diskussion der Spektren muß zusätzlich mit berücksichtigt werden, daß beim Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ der p-pol. Synchrotronstrahlung (Vektorpotential \vec{A} schwingt parallel zur Oberfläche) hauptsächlich die in der Ebene liegenden Orbitale angeregt werden.

Das gleiche gilt für die winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen mit $\theta = 15^\circ$, die nur aus diesem Raumwinkelelement entweichende Photoelektronen und damit nur ganz bestimmte Orbitale und Bänder spektroskopieren.

Um hier qualitativ-sowie quantitative Aussagen über Art der Symmetrie, Orientierung und Dispersion der Orbitale bzw. Bänder zu treffen, bedarf es weiterer Untersuchungen.

Ähnliche Beobachtungen zur thermischen Desorption an Pb-Pc-Filmen auf einem Cu(111) -Einkristall wurden in Experimenten von M. Iwan et al. (ICK 79) gemacht.

Der Pb-Pc-Film wurde dabei schrittweise abgedampft (bis 600°K kurzzeitig aufgeheizt) und jeder Schritt mit einer winkelintegrierende Photoemissionsmessung charakterisiert.

Die aufgenommenen EDC-Spektren sind in Abb. 7: 13 aufgetragen und entsprechend dem zeitlichen Verlauf durchnummeriert .

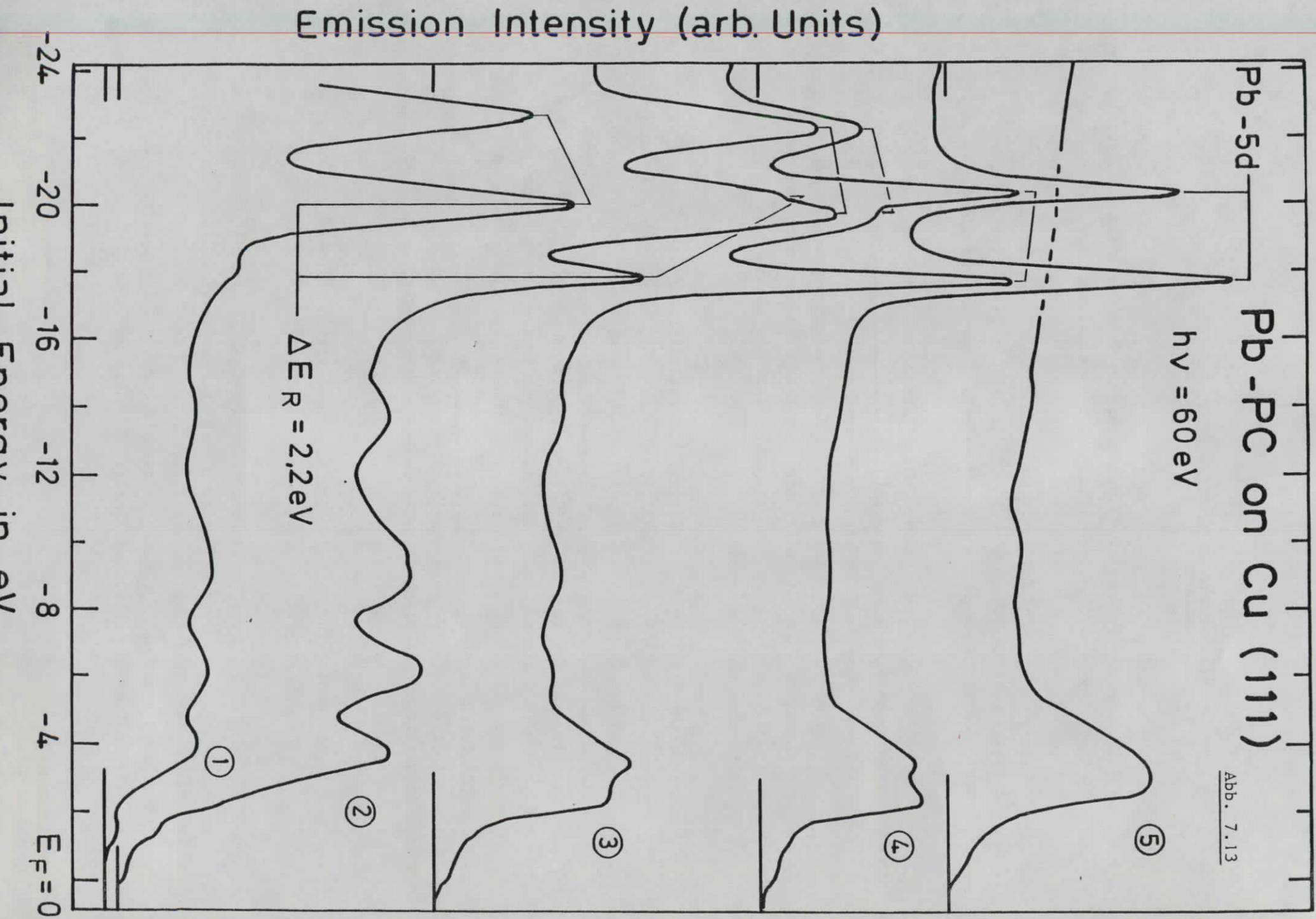


Abb. 7.13

Thermische Desorption von Pb-Pc auf Cu(111)-Einkristall.

Winkelintegrierende Photoemissionsmessungen bei $h\nu = 60$ eV.

Es wurde schrittweise abgedampft ; die aufgenommenen EDC-Spektren sind entsprechend dem zeitlichen Ablauf durchnummeriert . Erläuterung s. Text.

Spektrum (1) zeigt die bekannte elektronische Struktur des aufgedampften Pb-Pc-Films auf Cu(111). Die Multiplettaufspaltung der Pb 5d-Niveaus beträgt $E_i = (2,6 \pm 0,1)$ eV. Die natürliche Linienbreite hat den Wert von $HWB = (1,1 \pm 0,05)$ eV (Auflösung $\Delta E < 0,4$ eV).

Im Spektrum (2) nach erstmaligem Hochheizen auf Sublimationstemperatur beobachtet man zusätzliche schwache Pb 5d-Strukturen um $\Delta E_R = (2,2 \pm 0,1)$ eV zu niedrigen Bindungsenergie verschoben. An der Valenzbandoberkante des Peaks B ist eine leichte Schulter sichtbar, welche wahrscheinlich durch das durchscheinende Valenzband der Kupferunterlage gebildet wird.

Im Spektrum (3) nach nochmaligen Hochheizen erkennt man, daß die Intensitäten der gesamten Pc-Valenzbandstrukturen abnehmen. Eine deutliche Zunahme an Intensität der Cu-Valenzbandstruktur ist an der niederenergetischen Seite des Maximums B zu sehen. Die verschobenen Pb 5d-Peaks nehmen an Intensität zu und die Intensitäten der anderen nehmen stark ab.

Spektrum (4) nach wiederholtem Hochheizen interpretieren wir folgendermaßen :

Das Pc ist abgedampft. Das Valenzband zeigt wieder die in Abb. 7.11 (2) diskutierte Überlagerung des Kupfervalenzbands mit den "s"- und "p"-Bändern der Kohlenstoffverunreinigung und der Bleiatome. Die verschobenen 5d-Peaks sind übriggeblieben, wobei die natürliche Linienbreite im Vergleich zu Spektrum (1) abgenommen hat und nur noch $HWB = (0,45 \pm 0,05)$ eV beträgt.

Spektrum (5) zeigt nach dem Aufheizen auf 800°K eine fast saubere Cu(111)-Oberfläche mit dem Cu-Valenzband und dem überlagerten "p"-Band der Kohlenstoffverunreinigung, dem "14 eV" Satelliten ($3d^8$) bzgl. E_F und einer dazwischen liegenden schwachen Struktur des "s"-Bands der Kohlenstoffverunreinigung. Die Blei-Peaks sind verschwunden.

Die Spektren (2) und (3) zeigen die Zwischenphasen des thermischen Desorptionsprozesses ganz deutlich. Die abgedampften Pc-Moleküle hinterlassen auf der

Substratoberfläche ihre zentralen Bleiatome, deren Pb 5d-Strukturen in Photoemissionsmessungen dann um 2,2 eV relaxieren.

Die Diskussion der Valenzbänder der Spektren (4) und (5) werden ähnlich wie bei der vorherigen Kurvendiskussion geführt, so auch die Relaxationseffekte.

Die Relaxationsenergie von $\Delta E_R = 2,2$ eV von Pb 5d auf Cu(111) ist im Vergleich zu der von Pb auf Cu(100) um 0,2 eV größer. Es besteht also eine etwas größere Wechselwirkung zwischen den Pb-Atomen mit der Cu(111)- als mit der Cu(100)-Oberfläche.

Der Grund dafür kann schon darin liegen, daß der Cu(111)-Einkristall durch seine offenere Oberfläche den Bleiatomen mehr Cu-Atome als Nachbarn anbietet und dadurch ein noch besseres Ladungstransfer stattfinden kann.

Eine Änderung der Austrittsarbeit, die zum gleichen Resultat führt, können wir im Moment noch nicht ausschließen.

LEED-Experimente von G.A. Somorjai et al. (s. Kap. 7.1) kamen zu ähnlichen Resultaten, bei denen alle drei Pc-Monolagen von Cu-Pc, Fe-Pc und H₂-Pc auf Cu(111) verschiedene Oberflächenstrukturen im LEED-Bild zeigten, während sie auf Cu(100)-Unterlagen identisch waren. D.h., daß der Einfluß der Orientierung des Substrats auf das Zentralatom des Pc's nicht unerheblich ist.

Die natürlichen Linienbreiten der relaxierten Pb 5d-Peaks mit HWB = 0,45eV bei Pb auf Cu(111) und HWB = 0,66 eV bei Pb auf Cu(100) sind sehr viel schmaler als die der Pb 5d-Peaks im Pb-Pc mit HWB = 1,1 eV.

Die größere HWB der Pb 5d-Linien im Pb-Pc kann erklärt werden mit einer Ligandenfeldaufspaltung der einzelnen in dieser Struktur vertretenen Zustände aufgrund des am Zentralatom zusätzlich herrschenden Pc-Molekülfelds.

In Tabelle 7.1 sind die Linienbreiten aufgeführt, wobei die Linienbreite von Blei in der Gasphase mit HWB = 0,3 eV und von Pb-Metall mit HWB=0,49 eV mit angegeben sind.

Wir merken an, daß ähnliche Verhältnisse bei Zn und Zn-Pc vorliegen. Bei den 3d-abgeleiteten Zuständen im Zn-Pc (HIMB 81) sind die Linienbreiten (1,2 ± 0,1) eV ähnlich wie bei den 5d-Zuständen im Pb-Pc

beträchtlich größer als die experimentell bestimmte Spin-Bahn-Aufspaltung des Zn's in der Gasphase (0,33 eV) und der Linienbreite von den metallischen d-Bändern (1,02 eV).

Es konnten durch ZnN_4 - Clusterrechnungen für die d-abgeleiteten Zustände im relaxierten Fall die Linienbreiten mit $HWB=1,4$ eV bestimmt werden, welche in guter Übereinstimmung zu dem experimentellen Wert von $HWB = 1,2$ eV für Zn-Pc sind (KIMB 81).

Tabelle 7.1

Energielagen der Pb 5d-Zustände in eV bzgl. $E_{vac} = 0$ für verschiedene Bindungstypen des Bleis. Der Fehler der rel. Energien ist $\leq 0,1$ eV.

Struktur Pb 5d	Pb-Atom (a)	Pb-Pc (b)	Pb auf Cu(100) (b)	Pb auf Cu(111) (c)	Pb-Metall (d)
5d _{5/2}	24,8	24,2	22,2	22,0	21,7
5d _{3/2}	27,8	26,8	24,8	24,6	24,3
nat. Linien- breite der 5d- Linien(HWB)	0,3	1,1±0,05	0,66±0,05	0,45±0,05	0,49

(a) SSMWAD 82

(b) eigene Messungen

(c) ICK 79

(d) BACE 76

8. Zusammenfassung und Wertung

Durch in-situ-Sublimation und Variation der Aufdampfparameter ist es uns gelungen, eine etwa 100 \AA dicke teilweise geordnete Pb-Pc Schicht auf einem Cu(100)-Einkristall herzustellen.

Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung ($20 \text{ eV} \leq h\nu \leq 45 \text{ eV}$) zeigen Intensitätsveränderungen der Valenzbandstrukturen in Energieverteilungskurven des Pb-Pc-Films. Das Polarwinkelverhalten der Maxima A und B ($E_i = 5,8 \text{ eV}$ und $8,3 \text{ eV}$ bzgl. $E_{\text{vac}} = 0$) ist identisch und gibt deutlich deren überwiegenden π -Charakter wider, während die tiefer liegenden Valenzbandstrukturen σ -ähnlichen Charakter haben und die Pb 5d-Orbitale eine nahezu isotrope Emission zeigen.

In einem einfachen theoretischen Modell sind Photoemissionskeulen für chemisorbierte Adsorbatsysteme berechnet. Aus dem Vergleich mit unseren experimentellen Werten können wir eindeutig schliessen, daß die π -Orbitale senkrecht zur Probenoberfläche orientiert sind.

Damit liegt der Pb-Pc-Film als System geordneter Monoschichten vor (etwa 25 Monolagen), in dem die Moleküle parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind.

In LEED-Experimenten ist bei diesen Pc-Schichtdicken das ursprüngliche Cu(100) LEED-Bild der Unterlage verschwunden.

Das Fehlen eines LEED-Bildes vom Pb-Pc-Film und das Ausbleiben sichtbarer Intensitätsveränderungen der Energieverteilungskurven in Abhängigkeit vom Azimutwinkel, läßt erkennen, daß wir keine epitaktische Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichtebenen erhalten.

Ferner konnte an Pb-Pc-Filmen ($1,4 \pm 0,2$) eV oberhalb des Maximums A erstmals deutlich eine schwache Fermikante beobachtet werden. Die winkelabhängige Photoemission belegt, daß sie P_z -ähnliche Symmetrie hat. Das Auftreten dieser Kante wird in dem Modell der eindimensionalen Leitfähigkeit diskutiert.

Messungen an ähnlich präparierten Pc-Filmen wie Fe-Pc, Ni-Pc und Pt-Pc auf Einkristallen zeigten alle unterschiedlich schwache Fermikanten. Überraschenderweise sind auch Fermikanten an H_2 -Pc-Filmen zu beobachten. Damit scheint die Fermikante ein reiner Ladungstransfer-Effekt zu sein.

Die thermischen Desorptionsprozesse zeigen ganz deutlich die starke Wechselbeziehung zwischen dem Pc-Zentralatom und seiner Unterlage. Beim Abdampfungsvorgang ($T = 560^{\circ}K$) bleiben nur die Bleiatome auf der Cu(100)-Einkristalloberfläche zurück und die durch Photoemission aufgenommenen Pb5d-Strukturen relaxieren mit $E_R = (2,0 \pm 0,1)$ eV zu niedrigerer Bindungsenergie (Pb5d_{5/2} und 5d_{3/2} liegen dann bei $E_i = (22,2 \pm 0,1)$ eV und $(24,8 \pm 0,1)$ eV bzgl. $E_{vac} = 0$).

Schon die unterschiedliche Kristallorientierung des Substrats ruft verschiedene Relaxationsenergien hervor ; wie die Ergebnisse von Pb auf Cu(100) im Vergleich zu Pb auf Cu(111) mit $E_R = 0,2$ eV zeigen.

So sind auch entsprechend der Kupfer-Kristallorientierung verschiedene epitaktische Überstrukturen der Metall-Pc's in LEED-Experimenten beobachtet worden (BS 77).

Wertung

Unser Hauptresultat, daß nämlich erstmalig durch winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (mit Synchrotronstrahlung), der π -Charakter der Valenzbandstrukturen A und B experimentell gemessen werden konnte, stimmt überzeugend mit den theoretischen Berechnungen überein.

Experimente anderer Autoren, wie die LEED-Experimente von G. A. Somorjai et al. an Pc-Filmen ergänzen das Bild, daß sich die Pc-Moleküle in dünnen Schichten parallel zur Oberfläche anordnen.

Erstmals wurde eine winkelabhängige Fermikante beobachtet, welche parallel zur Probennormalen maximale Intensität zeigte.

Dieser Befund bekräftigt und ergänzt das Modell der eindimensionalen Leitfähigkeit von K. Ukei.

9. Literaturverzeichnis

- (AF 74) M. Alonso, E.J. Finn, Physik III, Quantenphysik und statistische Physik, Verlag Inter European Editions B.V. (1974).
- (B 75) E. Bauer 75, "LEED and Auger Methods" in : Interaction on Metal Surface, R. Gomer, Hrsg. Topics in Appl. Phys. Vol.4 p.227, Springer 1975
- (Bo 80) K. Boller. Wir danken Herrn Boller für diese Messungen.
- (BACE 76) G.M. Bancroft, I Addams, Dk. Creber. D.E. Eastman & W. Gudat chem. Phys. Lett. 38, 83 (1976)
- (BDGA 75) H.Becker, E. Dietz, U.Gerhardt, H. Angermüller. Phys. Rev. B12 2084 (1975)
- (BGK 77) F.L.Battye, A. Goldmann, L.Kasper. Phys. Stat. sol.(b) 80,425(1977).
- (BS 64) C.N. Berglund, W.E. Spicer. Phys. Rev. A 136, 1030 (1964)
- (BS 77) J.C. Buchholz, G.A. Somorjai. Journal of Chem. Phys. Vol. 66 Nr.2(1977)
- (CC 79) G.A. Chamberlain, P.J. Cooney. Chem. Phys. Lett. Vol 66,p88,(1979)
- (CL 78) M. Cardona, L. Ley in Photoemission in Solids Vol. 1 ed. M. Cardona and Ley Topics in Applied Physics, Vol. 26, Springer Verlag, Berlin(1978)
- (E 1905) A. Einstein Phys. 17, 132-148 (1905)
- (E 81) R. Engelhardt, Diplomarbeit Universität Hamburg, Interner Bericht Desy F 41-Hasylab 81/13
- (F 77) J.C. Fuggle, Laboratory Methods in PES, Ed. O.Briggs, Publ.Hyden & Sons, London 1977
- (FCWP) J. Ferraris, D.O. Cowan, V.Walatka, J.H. Perlstein : J. Am.Chem. soc. 94, 670 (1973)
- (FE 74) P.J. Feibelman, D.E. Eastman :Phys. Rev. 163,703 (1967)
- (FEPISK 81)A. Feldmann, R. Engelhardt, T.Permien, M. Iwan, V. Saile, E.E. Koch Artikel im Desy-F41-Hasylab Jahresbericht 1981, Hamburg
- (EK 74) G. Ert, J. Klippers, Low Energy Electrons and Surfaces Chem. Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- (FKLS 74) F.R. Mc Feely, S.P. Kowalczyk, L.Ley, D.A. Shirley. Solid State Comm.15 (1974) 1051
- (FLKS 79) F.R. Mc Feely, L. Ley, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley. Solid State Comm. Vol. 17, 1415 (1979).
- (FS 70) C.S. Fadley & D.A. Shirley, Phys. Rev. A Vol. 2, Nr.4 1109(1970)
- (Ga 74) J.W. Gadzuk. Phys. Rev. B. Vol. 10 Nr. 12 (1974)
- (GK 79) W.D. Grobman, E.E. Koch.Kap 5. Photoemission from Organic Molecular Crystals in (LC 79).

- (Gu 74) W. Gudat. Int. Bericht Desy F41-74/10, (1974) Dissertationsschrift
- (GAK 64) G.W. Gobeli, F.G. Allen, E.O. Kani. Phys. Rev. Let. 12, 94 (1964)
- (GEF 75) W.D. Grobman, D.E. Eastman, J.L. Freeout. Phys. Rev. B12, 4405 (1975)
- (Gr 78) D. Grobman. Phys. Rev. Vol 17, Nr.12, (1978)
- (He 71) D.W.O. Heddle. J. Phys. E, 4, 589 (1971)
- (He 79) K. Hermann, private Mitteilung, wird veröffentlicht
- (HGHM 76) H. Höchst, A. Goldmann, S. Hüfner, H. Malter. Phys. stat. sol. (b) 76 559 (1976).
- (HHB 80) P. Hofmann, K. Horn, A.M. Bradshaw. Surf. Science 105 (1981) L 260-L-264 Holland
- (HMS 77) R. Holm, L. Morbitzer, S. Storp. Kunststoffe 67, 11 (1977)
- (HRS 72) A. Henrikson, B. Roos, M. Sundborn. Theor. Chim. Acta 27, 303 (1972)
- (HS 72) A. Henrikson, M. Sunborn. Theor. Chim. Acta. (Berl.) 27, 213 (1972)
- (I 80) M. Iwan Interner Desy Bericht F.41, 80/05 Dissertationsschrift (1980)
- (I 82) M. Iwan, private Mitteilung 1982
- (IK 79) M. Iwan, E.E. Koch. Solid state Comm. 31, 261 (1979), M. Iwan et al. Solid state Comm 34, 57 (1980), M. Iwan et al. Phys. Lett. 76 A, 177 (1980)
- (ICK 79) M. Iwan, .C. Chiang, E.E. Koch. Nicht veröffentlichte Messungen in Stoughton
- (IEKKK 79) M. Iwan, W. Eberhardt, C. Kalkoffen, E.E. Koch, C. Kunz, Chem. Phys. Lett. 62, 344 (1979)
- (JS 76) H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann. Topics Chem.; Springer-Verlag, (1976)
- (Ki 80) C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg Verlag München (1980)
- (KG 77) E. E. Koch, W.D. Grobman, J. Chem. Phys. 67, 837 (1977)
- (KIHB 81) E.E. Koch, M. Iwan, K. Hermann, P.S. Bagus. Chem. Phys. 59, 249 (1981)
- (KLFPS 73) S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. Mac. Feely., R.A. Pollak, D.A. Shirley Phys. Rev. B8, 2392 (1973)
- (KM 81) W. Kronast, W. Mehlhorn. Desy F41 Hasylab Jahresbericht 1981
- (Le 65) A.B.P. Lever, Adv. Org. and Radiochem. 7, 27 (1965)
- (LC 79) L. Ley & M. Cardona, Topics in Applied Phys. Vol.27, Springer Verlag Berlin (1979)
- (LH 80) R.O. Louffy, C.K. Hsiao ca. J. Phys. Vol. 59/81 s. 727
- (LS 79) F. Steinbach, H.J. Joswig J. Catalysis 55., 272 (1978)
- (M 70) G.D. Mahan Phys. Rev. Lett. 24, 386 (1970)
- (Ma 76) M. Malter, Phys. State Sol. (b) 74, 627 (1976)
- (MS 71) S.C. Mathur, J. Singh, Phys. stat. sol. 48, 843 (1971)
- (NSBT 73) V.I. Nevedev, N.P. Sergushi, I.M. Band M.B. Trzhaskovskaya J. of Electr. Spec. and Rel. Phen. 2, 383 (1973)
- (P 80) E.W. Plummer, Nuc. Instr. & Methods 177 (1980) 179-182
- (PKHFP 79) L.G. Peterson, S. Kono, N.F.T. Hall, C.S. Fadley, J.B. Pendry Phys. Rev. Lett. Vo. 42 Nr. 23 (1979)

- (R 81) M. Ramm, Interner Bericht Desy F41, 81/04 Diplomarbeit (1981)
- (S 61) A. Streitwieser., Molecular Orbital Theor. for Organic Chemists, J. Wiley & Sons, New York(1961)
- (S 76) J.H. Scofield, J. Electron Septr. 8 129 (1976)
- (Sh 72) D.A. Shirley Chem. Phys. Lett. 16, 220 (1972)
- (Sl 60) J.C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure (Mc Graw Hill) New York(1960) Vol. 2.
- (Sm 78) N.V. Smith Kap. 6 in Photoem. in Solids, Vol 1 ed. M. Cardona & L. Ley Topics in Applied Phys. Vo. 26 Springer Verlag, Berlin (1978)
- (SG 67) H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie Akademische Verlagsgesell, Frankfurt /Main (1967)
- (Sj 78) F. Steinbach, H.J. Joswig, J. Catalysis 55, 272 (1978)
- (SK 39) H. Senff, W. Klemm J. Pracht Chem. 154 (1939) 73
- (SKSM 77) N. Sandner, S. Krummacher, V. Schmidt, W. Mehlhorn, F. Wuilleumier, M.Y. Adam, 5th Int.Conf.on VUV Radiation Phys., ext.abstr. eds. M.C. Castex, M. Poney, Montpellier 1977 p. I-105
- (SNFN 67) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordberg, K. Hamwin J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B.Lindberg, Niva Acta Regiae, Soc. Sci. Uppsaliensis SerIV Vol. 20 (1967)
- (SS 68) B.K. Schechtman, W.E. Spicer, Chem Phys. Lett. 2, 207 (1968)
- (Ta 66) R. Taube, Z.Chem. 6, Heft 1 (1966)
- (TIK 81) E. Tegeler, M. Iwan, E.E. Koch, J.Electr.Spectr. 22,297(1981)
- (Uk 76) K. Ukei, J. Phys. Soc. of Jap. Vol. 40 (1976), 140
- (V 34) J.H. van Vleck, Phys. Rev. 45 (1934) 405,
- (WH 52) M. Wolfsberg, L. Helmholtz, J.Chem.Phys. 20, 837 (1952)
- (WKG 65) C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, J.Mol.Spectr.16,415 (1965)
- (WPL 73) V.V. Walatka, J.H. Perlstein, M.M. Labes,Phys.Rev.Lett. 31,1139 (1973)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1981/1982 in der Forschungsgruppe F 41 (HASYLAB) am DESY in Hamburg.

Herrn Priv. Doz. Dr. E. E. Koch (DESY, HASYLAB) möchte ich für die Anregung und Förderung der Diplomarbeit, seine Mithilfe an den Messungen und viele Diskussionsbeiträge recht herzlich danken.

Herrn Dr. V. Saile möchte ich für die Hilfestellung beim Aufbau der Synchrotronstrahlrohrführung des Fächers F sowie deren Inbetriebnahme danken.

Herrn Dr. M. Iwan danke ich für seine hilfreichen Diskussionen und Anregungen in freundschaftlicher Atmosphäre.

Den Herren R. Engelhardt und C.A. Feldmann danke ich für die Mithilfe beim Experimentieren sowie für die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn K. Boller möchte ich für die Reflexionsmessungen zur Schichtdickenbestimmung der Pb-Pc-Filmen danken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Viviane, die diese Arbeit in ihrer Freizeit getippt hat.

Allen Mitgliedern der Forschungsgruppe HASYLAB gilt ein herzlicher Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.