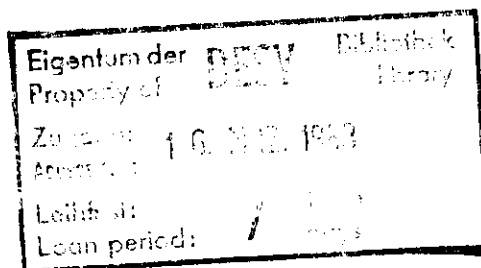


Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 83-02
JANUAR 1983

Grundlagen der Messung partieller Wirkungsquerschnitte
der Photoionisation in Festkörpern und Anwendung
auf die Interschalenwechselwirkung in d-Band-Metallen

von

J. Barth



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“**

Grundlagen der Messung partieller Wirkungsquerschnitte
der Photoionisation in Festkörpern und Anwendung
auf die Interschalenwechselwirkung in d-Band-Metallen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Jochen Barth
aus Kiel

Hamburg 1982

Determination of Partial Cross-Sections of Photoionisation
in Solids and the Application to the Intershell-Interaction
in d-Band-Metals

by

J. Barth

Abstract

Cross-sections of photoionisation from evaporated films of d-band-metals have been measured using monochromized synchrotron radiation in the energy range between 15 eV and 500 eV. The experimental method is discussed within the 3-step-model of photoemission in solids. A method is presented to determine the mean free path of photoelectrons by measuring the intensity of energy shifted core-levels from surface atoms relative to that of volume atoms. The cross-section measurements demonstrate the influence of the intershell-interaction. The 2p-3d and 3p-3d intershell-interaction in Ca, Sc, Ti, V and Cr and the $d_{5/2}:d_{3/2}$ - branching ratios of Cu, Ag and Au is the main subject of our measurements. Both atomic and solid-state effects are important for the interpretation of the results.

Gutachter der Dissertation

Prof. Dr. C. Kunz
Prof. Dr. K. Schönhammer

Gutachter der Disputation

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

Datum der Disputation

19.11.1982

Sprecher des Fachbereichs
Physik und Vorsitzender des
Promotionsausschusses:

Prof. Dr. P. Stähelin

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite		Seite
EINLEITUNG	1		
1. GRUNDLAGEN DER PHOTOIONISATION		3.3. Die 2p-Resonanzen	90
1.1. Die Absorption von weichem Röntgenlicht	4	3.4. Die 3p-Resonanzen	97
1.2. Photoelektronenspektroskopie	8	3.5. Diskussion der 3p-3d Wechselwirkung in Calcium	101
1.3. Photoemission im Festkörper	11	3.6. Diskussion der 3p-3d Wechselwirkung in den Übergangsmetallen	111
1.4. Photoemission von Oberflächen	17		
1.5. Theorie der atomaren Photoionisation	22	4. DER EINFLUSS DER INTERSCHALENWECHSELWIRKUNG AUF DIE PHOTOEMISSION VON ABGESCHLOSSENEN SCHALEN	
1.6. Interschalen-Wechselwirkung und resonante Photoemission	24	4.1. "Branching Ratios" der d-Valenzemission von Kupfer, Silber und Gold	118
2. QUANTITATIVE PHOTOEMISSIONSMESSUNGEN AN FESTKÖRPERN		4.2. "Branching Ratios" der 5d-Emission in Blei, Bleiverbindungen und Legierungen	124
2.1. Partielle Wirkungsquerschnitte und freie Weglängen im Festkörper	33	4.3. "Branching Ratios" der 5d-Emission von Gold bis 500 eV	130
2.2. Der "FLIPPER"-Monochromator	34		
2.3. Der Elektronen-Analysator	38	ZUSAMMENFASSUNG	135
2.4. Berechnung von Photoemissionsintensitäten	44		
2.5. Diskussion des Modells der Photoemission von Festkörpern	51	REFERENZEN	137
2.6. Modell zur Beschreibung rauher Oberflächen	56		
2.7. Quantitative Photoemissionsmessungen an Festkörpern - Möglichkeiten und Beispiele	62		
3. p-d INTERSCHALENWECHSELWIRKUNG IN CALCIUM, SCANDIUM, TITAN, VANADIUM UND CHROM			
3.1. Absorptionsresonanzen der 3d-Übergangsmetalle	80		
3.2. Durchführung und Auswertung der 3d-Intensitäts- messungen	84		

EINLEITUNG

Die Absorptionsspektroskopie im weichen Röntgengebiet (10...1000 eV), die in den 60'er Jahren vor allem durch Nutzung der Synchrotronstrahlung durchführbar wurde, hat die Grenzen des Modells unabhängiger Elektronenschalen für die Photoabsorption in Atomen, Molekülen und Festkörpern aufgezeigt. Die gemessenen Absorptionsstrukturen konnten durch Rechnungen nur dann reproduziert werden, wenn vielfältige Kopplungen zwischen den Anregungen verschiedener Schalen eingeführt wurden ("Interschalen-Wechselwirkung"). Im Photoemissionsexperiment äußert sich dieser Effekt dadurch, daß die Intensitäten von äußeren Schalen durch Anregung innerer Schalen eines Atoms beeinflusst werden. In der "resonanten Photoemission" wird dies bereits zu einer Methode der Untersuchung elektronischer Strukturen. Es bleiben jedoch auch grundlegende Probleme noch ungelöst. So zeigt der Vergleich zwischen Messungen an Festkörpern und an freien Metallatomen zum Teil erhebliche Unterschiede.

Dieser Rahmen definiert die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, eine zuverlässige und genaue Methode der Messung partieller Wirkungsquerschnitte der Photoionisation an Festkörpern zu entwickeln und damit die Interschalen-Wechselwirkung in festen Proben zu untersuchen. Darüber hinaus kommt einer solchen Meßmethode zusätzliche Bedeutung zu, da genaue Messungen partieller Wirkungsquerschnitte nicht nur weiterreichende Untersuchungen elektronischer Strukturen zulassen, sondern auch für die Interpretation photonenstimulierter Ionen-Desorptionsdaten eine große Rolle in der Oberflächenphysik spielen.

Teil I dieser Arbeit stellt wichtige experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Interschalen-Wechselwirkung zusammen. Auf die Besonderheiten der Photoemission in Festkörpern wird ebenfalls eingegangen.

Teil II befaßt sich mit den Grundlagen der Messung partieller Wirkungsquerschnitte an Festkörpern, wobei auch die speziellen experimentellen Gegebenheiten der benutzten Apparatur Berücksichtigung finden. Dabei können einige Kenntnisse der quantitativen XPS-Spektroskopie auf die Photoemission mit Synchrotronstrahlung übertragen werden. Während jene Messungen bei fester Anregungsenergie hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe aus verschiedenen Elementen dienen, kann hier die Durchstimbarkeit der Lichtquelle ausgenutzt werden zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten und freien Weglängen der Photoelektronen als Funktion der Energie. Beide Größen sind eng miteinander verknüpft, da die Photoemissionsintensität einer Unterschale abhängt sowohl von der Anregungswahrscheinlichkeit als auch von der Wahrscheinlichkeit, daß das Photoelektron ohne inelastische Streuung den Festkörper verläßt. Eine Messung der einen Größe ist also nicht ohne Kenntnis der anderen möglich. Für die Austrittswahrscheinlichkeit wird ein Ausdruck hergeleitet, der die Bestimmung freier Weglängen aus der Messung des Intensitätsverhältnisses von Volumen-zu-Oberflächen-Emission gestattet, wenn beide Anteile voneinander zu trennen sind etwa durch eine Verschiebung von Rumpfniveau-Bindungsenergien an Festkörper-Oberflächen.

In Teil III werden Messungen der 2p-3d- und der 3p-3d-Wechselwirkung an Calcium und den leichten 3d-Übergangsmetallen Scandium, Titan, Vanadium und Chrom vorgestellt. Der erstmalige Nachweis einer 2p-3d-Kopplung zeigt, daß die 2p-Absorptionsresonanzen in einem atomaren Bild erklärt werden müssen; bislang konnte nur das Scheitern einer Erklärung im Bändermodell konstatiert werden. Die 3p-3d-Wechselwirkung bietet ein komplizierteres Bild. Für Calcium gibt der Vergleich mit Rechnungen Anhaltspunkte für eine Ankopplung Festkörper-spezifischer Anregungen an den resonant angeregten Zwischenzustand. Wir schlagen daher als Erklärung unserer Daten eine Wechselwirkung des Zwischenzustandes mit Plasmonen (Calcium) und Shake-up-Anregung vor.

Teil IV enthält die Messungen von Intensitätsverhältnissen der Spin-Bahn-Partner bei Photoemission aus abgeschlossenen Schalen in Festkörpern. Obwohl eine vollständige Interpretation dieser Daten nicht gegeben werden kann, belegen sie doch eindeutig, daß entgegen früher geäußerter Erklärungen nicht Bandstruktur-Effekte sondern atomare Interschalen-Wechselwirkungen die entscheidende Rolle bei den beobachteten Modulationen der Intensitätsverhältnisse spielen. Erstmals konnte die Gold-5d-Emission bis zu einer Photonenenergie von 460 eV verfolgt werden. Es wird gezeigt, daß der Verlauf des $5d_{5/2}:5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisses die Strukturen aller Wirkungsquerschnitte der tiefer gebundenen Niveaus im gesamten Energiebereich widerspiegelt.

TEIL 1 - GRUNDLAGEN DER PHOTOIONISATION

1.1. Die Absorption von weichem Röntgenlicht

Die Wechselwirkung von Licht und Materie wird beschrieben durch die optischen Konstanten n und k , die miteinander durch die Kramers-Kronig-Beziehung verknüpft sind. Sie können zusammengefaßt werden zur komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ durch die Beziehung $n + ik = \sqrt{\epsilon}$. Alle diese Größen sind abhängig von der Frequenz des Lichts, und diese Abhängigkeit erklärt sich aus der elektronischen Struktur der Materie, da die Absorption eines Lichtquants zur Anregung der Elektronen führt. Indem wir durch ein Absorptionsexperiment das Anregungsspektrum eines Gases oder Festkörpers messen, können wir also Rückschlüsse ziehen auf die elektronische Struktur und auf Wechselwirkungen zwischen den Elektronen im Anfangs- oder Endzustand. Da wir den Energiebereich zwischen etwa 10 eV und 1000 eV betrachten wollen (im folgenden als Bereich "weicher Röntgenstrahlung" bezeichnet), beschränken sich die Untersuchungen auf die Valenz- und die äußeren Rumpfelektronen.

Betrachten wir als Beispiel das Absorptionsspektrum von Titian an der $L_{II,III}$ -Kante (Abb. 1.1.). Man erkennt die bei 450 eV einsetzende Absorption der 2p-Elektronen, die mit niedrigerer Photonenenergie noch nicht in unbesetzte Endzustände angeregt werden können. Oberhalb dieser Kante fällt der Absorptionsquerschnitt ab mit steigender Photonenenergie. Dennoch gibt es deutliche Abweichungen vom einfachen Bild einer sägezahnförmigen Absorptionskante. Direkt an der Kante zeigt die Absorption ein schmales, hohes Maximum, und oberhalb der Kante folgen eine Reihe kleiner Maxima und Minima. Außerdem tritt an der L_I (2s) Anregungsschwelle keine Kante auf.

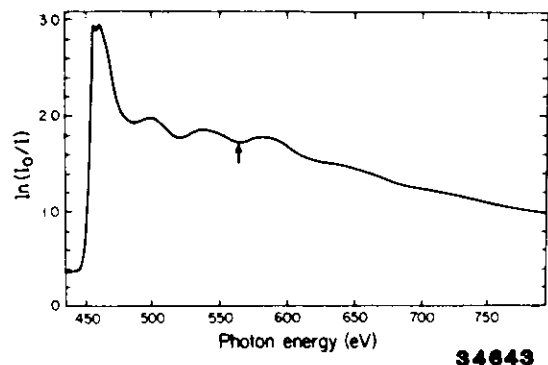


Abb. 1.1. Absorptionsspektrum von festem Titan oberhalb der L-Kanten. Der Pfeil markiert den Einsatz der L_I -Übergänge. (aus DWPS79)

Titan hat als 3d-Übergangsmetall leere d-Zustände direkt oberhalb des Fermi-niveaus, in die die Absorption aus p-symmetrischen Rumpfniveaus möglich ist. Solche Anregungen führen zu Resonanzen im Absorptionsquerschnitt, und dies erklärt das scharfe, intensive Maximum an der $L_{II,III}$ -Kante im vorliegenden Fall. Die nachfolgenden schwächeren Maxima und Minima werden von den Nachbaratomen im Titan-Metall verursacht, indem sie die auslaufende Welle des Photoelektrons teilweise zurückstreuen. So tritt Interferenz ein zwischen auslaufender und rückgestreuter Welle, die den Verlauf der Absorption oberhalb einer Kante leicht modifiziert. Die so entstandenen Strukturen bezeichnet man als "extended absorption fine structure (EXAFS)" (siehe z.B. RH80). Eine Anregung der L_I -Schale schließlich kann durch den besonders schnellen "Koster-Kronig-Augerprozess" zerfallen. Die kurze Lebensdauer der Anregung ist mit einer so großen Energie-Unschärfe verknüpft, daß eine entsprechende Absorptionskante nicht im Spektrum zu erkennen ist.

Tatsächlich sind einfache, sägezahnförmige Absorptionskanten völlig untypisch für den hier betrachteten Energiebereich. So zeigt das Absorptionsspektrum von Xenon kaum eine solche Kante, obwohl im Bereich bis 1000 eV die Einsätze von sechs Schalen überstrichen werden (Abb. 1.2.). Besonders prominent ist der Verlauf der 4d-Absorption mit einem breiten Maximum von etwa 30 eV oberhalb der Ionisierungsschwelle und einem nachfolgenden Minimum. Eine erste Erklärung wurde von Fano und Cooper gegeben (FC68). Die Anregung der 4d-Elektronen in f-symmetrische Endzustände, die den überwiegenden Teil der 4d-Oszillatorstärke aufnehmen, wird dicht oberhalb der Anregungsschwelle unterdrückt, da ein l-abhängiger Term des Potentials, die Zentrifugalbarriere, Wellenfunktionen mit hohem Bahndrehimpuls aus dem Bereich des Atomrumpfes herausdrückt. So wird

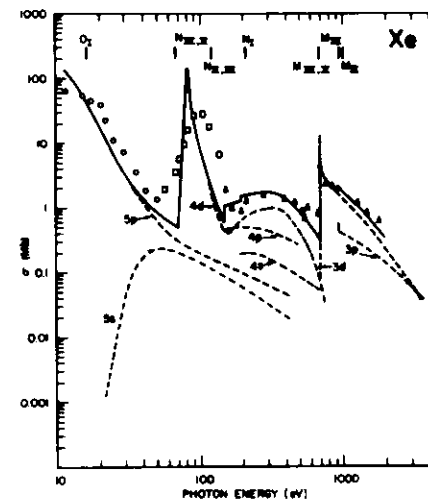


Abb. 1.2. Absorption von Xenon. Eine Rechnung für totale und partielle Wirkungsquerschnitte nach der Zentralfeld-Hartree-Slater-Näherung wird verglichen mit experimentellen Resultaten (O, □, △). (aus M78)

ein Überlapp zwischen dem 4d-Anfangszustand und f-symmetrischen Endzuständen verhindert. Erst wenn die Anregungsenergie deutlich oberhalb der Schwelle liegt, verliert die Potentialbarriere ihre Bedeutung, ein Überlapp der Wellenfunktionen wird möglich und damit auch die 4d-Absorption in f-symmetrische Endzustände ("delayed onset"). Das Minimum in der 4d-Absorption tritt auf, weil die 4d-Wellenfunktion eine Nullstelle besitzt. Für eine bestimmte Energie des Endzustands besitzt dann das Überlapp-Integral zwischen Anfangs- und Endzustand ebenso viele positive wie negative Anteile, es wird also zu null ("Cooper-Minimum") (FC68).

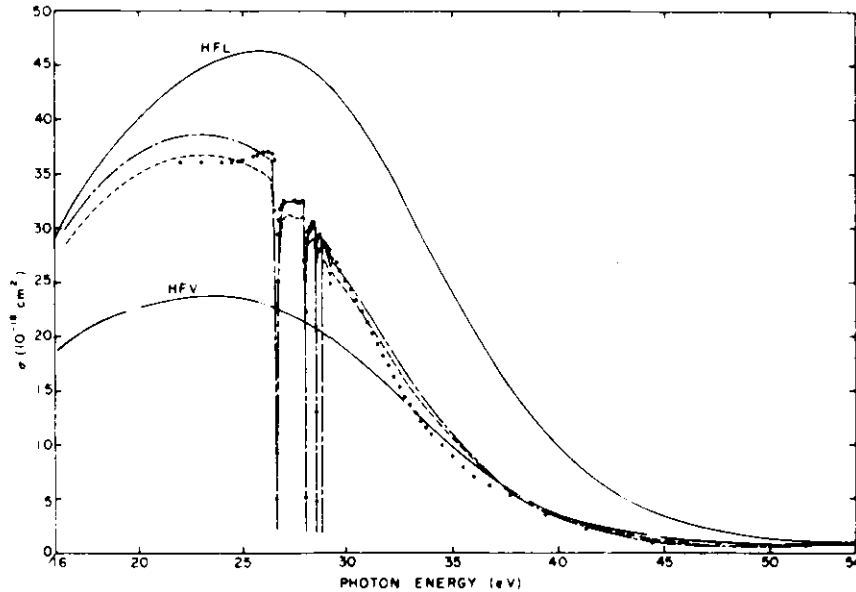


Abb. 1.3. Absorption von Argon. Hartree-Fock Rechnungen (HFL und HFV stehen für HF length und HF velocity-Näherung) und Rechnungen nach der "Many Body Perturbation" Theorie (—.—. length-Näherung, --- velocity-Näherung) werden mit experimentellen Resultaten (o) verglichen. (aus KS75)

Als letztes Beispiel für Absorptionsprofile im weichen Röntgengebiet sollen die "Fensterlinien" von Argon vorgestellt werden (Abb. 1.3.). Der Absorptionsquerschnitt erniedrigt sich gerade dann, wenn zusätzlich zur 3p-Anregung ins Kontinuum noch die diskreten Anregungen 3s np möglich werden. Der Grund liegt in einer Wechselwirkung zwischen beiden Anregungskanälen, die zur Interferenz führt. Dieses Beispiel zeigt insbesondere, daß das Konzept unabhängiger Elektronenschalen nicht immer ausreicht, um das komplizierte Anregungsspektrum der Atome zu erklären.

1.2. Photoelektronenspektroskopie

Die bisher betrachteten Absorptionsspektren zeigen das integrale Verhalten aller Elektronen, die bei der gewählten Photonenenergie zur Absorption beitragen können. Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Schalen können nur dann gezogen werden, wenn der Absorptionsverlauf ganz oder immerhin zum überwiegenden Teil von einer einzigen Schale bestimmt wird. Um allgemein Aufschluss über das Verhalten der Schalen zu erhalten, müssen die verschiedenen Anregungen, die durch die Absorption entstehen, spektroskopisch voneinander getrennt werden.

Im Spektralbereich unter 1000 eV führt die Absorption eines Photons zu über 99 % zur Emission eines Photoelektrons, wenn die Photonenenergie über der Ionisierungsschwelle des angeregten Atoms liegt. Analysieren wir die Photoelektronen nach ihrer kinetischen Energie, so können wir sie Fall unabhängiger Schalen direkt den Anfangsniveaus zuordnen, aus denen sie emittiert wurden: $E_i = h\nu - E_{kin}$. Als Anfangsenergien E_i treten hier die Bindungsenergien der Schalen auf, bezogen auf das Ionisationspotential. Mißt man die Zahl der Photoelektronen aus einem bestimmten Anfangsniveau bezogen auf die Zahl der Photonen, so läßt sich daraus der "partielle Photoionisations-Wirkungsquerschnitt" dieses Niveaus bestimmen. Die Photoelektronen

lassen sich außer nach der kinetischen Energie auch nach weiteren Eigenschaften analysieren wie Impulsrichtung und Spin. Für solche Messungen wird ein winkelauflösender Energieanalysator bzw. ein Spin-Detektor im Anschluß an einen Energieanalysator benötigt.

Um zu erkennen, welche Rückschlüsse wir aus den Photoemissions-Experimenten ziehen können, wollen wir den Photoionisationsprozeß betrachten, bei dem ein Elektron aus einem gebundenen n -Anfangszustand in einen freien l' -Endzustand übergeht. Dabei bezeichnen n und l die Haupt- und Nebenquantenzahl des Anfangszustandes, ϵ und l' die kinetische Energie und den Bahndrehimpuls des Endzustandes. Die Wellenfunktion des Endzustandes enthält außer den Größen ϵ und l' auch eine Phasenverschiebung $\delta_{l'}$, wie sie analog bei der elastischen Elektron-Ion-Streuung auftritt. In der Dipolnäherung nimmt l' die Werte $l \pm 1$ an. Damit ist der gesamte Photoionisationsprozeß vollständig charakterisiert durch die Angabe der Photoionisations-Amplituden der $l \rightarrow l+1$ und $l \rightarrow l-1$ Anregungen und der Differenz der Phasenverschiebungen $\delta_{l+1} - \delta_{l-1}$ (A80). Alle fünf Parameter hängen von der Photonenenergie (bzw. der durch die Photonenenergie bestimmten kinetischen Energie des Photoelektrons) ab und können durch fünf Arten von Experimenten bestimmt werden (H 80):

1. Messung des Photoionisations-Wirkungsquerschnitts σ .
2. Messung des Asymmetrie-Parameters β , der die Winkelverteilung des differentiellen Wirkungsquerschnitts in der Dipolnäherung festlegt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta \cdot P_2(\cos \alpha))$$

Dabei bezeichnet P_2 das Legendre-Polynom und α den Winkel zwischen dem Impuls des Photoelektrons und der Polarisation des elektromagnetischen Feldes. Da der Wirkungsquerschnitt positiv sein muß, kann β Werte zwischen -1 und +2 annehmen.

3. Messung der Spin-Polarisation der Photoelektronen

$$P(\vartheta) = \frac{N\uparrow - N\downarrow}{N\uparrow + N\downarrow}$$

wobei $N\uparrow$ und $N\downarrow$ die Anzahl der Elektronen mit Spin auf und Spin ab bezeichnen. Die Bezugsrichtung ist die Normale der Reaktionsebene, die aufgespannt wird durch die Richtung des einlaufenden Photons und des auslaufenden Elektrons, die miteinander den Winkel ϑ einschließen. Es gilt

$$N\uparrow - N\downarrow \sim \xi \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$$

so daß die Spin-Polarisation ebenfalls durch einen einzigen energieabhängigen Parameter, ξ , beschrieben wird.

Bei den Experimenten 4. und 5. muß zirkular polarisiertes Licht benutzt werden; man beobachtet den Spin-Übertrag vom Photon zum Elektron:

4. Messung der mittleren Spin-Polarisation (bezogen auf der Spinrichtung des Photons), wenn alle Photoelektronen nachgewiesen werden ("Fano-Effekt").
5. Messung der Winkelabhängigkeit der Spin-Polarisation bezüglich der Spinrichtung des Photons.

Solche Messungen wurden möglich, seit insbesondere die experimentelle Nutzung der Synchrotronstrahlung als kontinuierliche Lichtquelle im VUV- und weichen Röntgenbereich in den 60'er Jahren entwickelt wurde. Photoemissionsexperimente zur Bestimmung partieller Wirkungsquerschnitte und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung von Asymmetrieparametern werden seit Beginn, spinpolarisierte Photoemission seit Ende der 70'er Jahre durchgeführt. In neuesten Experimenten wird außerdem noch das "alignment der Photonen" gemessen (MM80, KM82). Damit bezeichnet man die Ausrichtung des Gesamtdrehimpulses der Photoionen durch die

Ionisation; sie wird gemessen über den Polarisationsgrad der Sekundärstrahlung, die angeregte Photoionen beim Übergang in energetisch tiefer liegende Zustände abgeben (FMS72). Daher kann das alignments nicht in jedem Fall zur Charakterisierung einer Photoionisation herangezogen werden.

1.3 Photoemission im Festkörper

Das wesentliche Merkmal des Festkörpers ist die Ausbildung von Energiebändern durch Überlappung atomarer Elektronenzustände von Nachbaratomen. Die Absorption eines Photons führt daher zum Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Band in ein unbesetztes. Dabei ist zu beachten, daß der k -Vektor des Elektrons erhalten bleibt ("senkrechte Übergänge") und der Symmetriecharakter der Bänder den optischen Auswahlregeln entsprechen muß. Zur Bestimmung der Stärke der Absorption ist es bequem, diese Bedingungen quantitativ mit den Zustandsdichten von Anfangs- und Endzustandsbändern zu kombinieren zu der "joint density of states". Die Energieverteilung der Photoelektronen (EDC), die von einem Festkörper emittiert werden, bildet diese kombinierte Zustandsdichte ab (z.B. EG72). Erhöht man die Photonenenergie immer weiter, so nähern sich die Endzustandsbänder schließlich an die Parabel freier Elektronen an. Die Energieverteilung der Photoelektronen bildet jetzt die Zustandsdichte der besetzten Bänder ab, unabhängig von der Photonenenergie. Diesen Grenzfall bezeichnet man als "X-ray-limit", da er für Anregung mit Röntgenstrahlung sicher erreicht sein sollte (FEE73).

Der Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Atome, der für die Ausbildung der Bänder verantwortlich ist, ist nur für Valenzelektronen wesentlich. Rumpfelektronen behalten dagegen ihren atomaren Charakter, da ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Nachbaratoms vernachlässigbar ist.

Vergleichen wir den Photoionisationsquerschnitt eines Rumpfniveaus in der Gasphase und im Festkörper am Beispiel Natrium (Abb. 1.4.), so stellen wir deutliche Unterschiede im Bereich nahe der Kante fest und eine starke Ähnlichkeit ab 20 eV oberhalb der Kante. Dies Verhalten erklärt sich also allein aus dem Übergang vom Bandcharakter mit zugehöriger Zustandsdichte zum quasiautomaren Kontinuum der Endzustände. Der Einfluß des Festkörpers äußert sich schließlich noch im Auftreten von EXAFS-Oszillationen, die in Kapitel 1.1. bereits angesprochen wurden. Wir können zusammenfassen, daß sich die Rate R für den elektronischen Übergang durch Photoabsorption als Produkt aus dem Matrixelement M des Überganges und der Zustandsdichte ρ (bzw. der kombinierten Zustandsdichte für Valenzanregung) ergibt (M78):

$$R = |M|^2 \cdot \rho$$

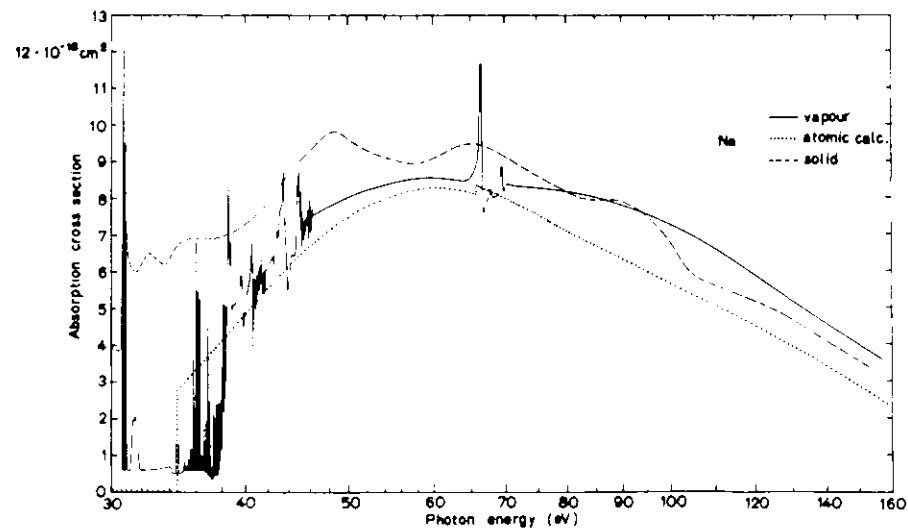


Abb. 1.4. L-Absorption von Natrium. Die Messungen an Na-Dampf (—) und festem Na (- - -) geben die Absorption in willkürlichen Einheiten; zum Vergleich ist eine Rechnung des absoluten Wirkungsquerschnitts (.....) für das Na-Atom gezeigt. (aus WRSH72)

Im atomaren Fall, der also auch erfüllt ist im Festkörper bei Anregung weit oberhalb der Kanten, wird ρ normiert, so daß die Energieabhängigkeit von R durch das Matrixelement gegeben ist, das die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons aus dem Anfangszustand i in den Endzustand f beschreibt (M78),

$$|M_{if}|^2 = \sum_{i,f} |\langle f | \sum_{\mu} r_{\mu} | i \rangle|^2,$$

wobei r_{μ} den Ort des μ -ten Elektrons angibt. Wie im folgenden Kapitel genauer ausgeführt wird, ist die Energieabhängigkeit von M zurückzuführen auf gewisse Eigenschaften des atomaren Zentralpotentials (vgl. Kap. 1.1.) und auf Wechselwirkungen der Elektronen innerhalb eines Atoms. Beides behält seinen wesentlichen Charakter auch im Festkörper bei (M78).

Wenden wir uns wieder den Unterschieden zwischen Festkörper und freiem Atom zu. Wie Abbildung 1.4. illustriert, setzt die Rumpfniveau-Anregung in festem Natrium bei ≈ 30.7 eV ein mit dem Übergang eines 2p-Elektrons in leere Zustände, oberhalb des Fermi-niveaus, was bereits die Ionisierung eines Festkörper-Atoms bedeutet. Bei dieser Energie zeigt das freie Atom jedoch erst Übergänge in gebundene Endzustände; das erste 2p-Ionisationspotential liegt erst bei 38 eV (WRSH72). Wir finden daher im Festkörper eine um 7.3 eV geringere Bindungsenergie der 2p-Elektronen. Die Energieverschiebung zwischen freien Atomen und dem Festkörper wurde von Williams und Lang berechnet (WL78), indem drei Beiträge berücksichtigt wurden: ein Konfigurationswechsel, der den Übergang von der Konfiguration des freien Atoms in eine dem Festkörperatom angemessene Konfiguration beschreibt; eine chemische Verschiebung, die den Einfluß der chemischen Umgebung auf den Grundzustand beschreibt und drittens eine Relaxationsverschiebung,

die den Einfluß der Umgebung auf den ionisierten Endzustand wiedergibt. Den größten Beitrag liefert in Metallen der letzte Term, der den Energiegewinn durch Abschirmung des Photoelectrons durch die Leitungselektronen beschreibt. Auch im Fall freier Atome beeinflussen Relaxationsprozesse im Ion die Bindungsenergien, so daß die Bindungsenergieverschiebung zwischen Atom und Festkörper durch zusätzliche, "extra-atomare" Relaxation hervorgerufen wird (S78). Ein thermodynamisches Modell zur Berechnung der extra-atomaren Relaxation aus der Kohäsionsenergie von Metallen ist von Johansson und Martensson entwickelt worden (JM80).

Die Reaktion des Festkörpers auf die Anregung eines Rumpfloches läßt sich an der Energieverteilung der Photoelektronen ablesen. Wiederum wählen wir als Beispiel die 2p-Photoemission von Natrium (Abb. 1.5.). Wir erkennen die direkte Photoemission aus dem 2p-Niveau bei etwa 30 eV Bindungsenergie, die Spin-Bahn-Aufspaltung ist in diesem Übersichtsspektrum nicht aufgelöst. Zwei Details sind bemerkenswert: Die Linienform der 2p-Photoemission ist asymmetrisch mit einem Ausläufer, der sich zu höheren Bindungsenergien erstreckt, und die 2p-Photoemissionslinie wird gefolgt von mehreren Plasmonensatelliten. Inelastische Streuung, die die Photoelektronen nach ihrer Anregung auf dem Weg durch den Festkörper erfahren, trägt zu diesen Effekten bei. So zeigt Abbildung 1.5. deutlich den zu niedrigen kinetischen Energien hin stark ansteigenden Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen. Neben diesen "extrinsischen", von Anregungsprozeß getrennten Streuungen können dieselben Streuprozesse jedoch auch "intrinsisch", d.h. zugleich mit der elektronischen Primäranregung, erzeugt werden. Man spricht dann auch von "shake-up" Prozessen, bei denen nicht der vollständig relaxierte Grundzustand erreicht wird, sondern das System in einem angeregten, unvollständig relaxierten ionischen Zustand verbleibt. Das asymmetrische Linienprofil entsteht durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren am Fermi-niveau und ist daher typisch für metallische Festkörper (WC78). Für einfache Metalle ist die Linienform theoretisch von Doniach und Sunjic abgeleitet worden (DS70).

Der Vergleich experimenteller Spektren mit dem Linienprofil nach Doniach und Sunjic, dessen Asymmetrie durch einen Parameter α beschrieben wird, ergibt die Unterscheidung extrinsischer und intrinsischer Elektron-Loch-Paaranregung im Spektrum (vgl. G82). Ebenfalls auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückzuführen ist die Anregung von Plasmonen im Photoemissions-Experiment. Allerdings ist die Aufteilung der Plasmonensatelliten im extrinsischen und intrinsischen Anteil äußerst kontrovers diskutiert worden (SHH78). In diesem Fall wurde eine Theorie nicht für die Linienform sondern die Intensität benötigt, wie sie schließlich von Penn gegeben wurde (P77).

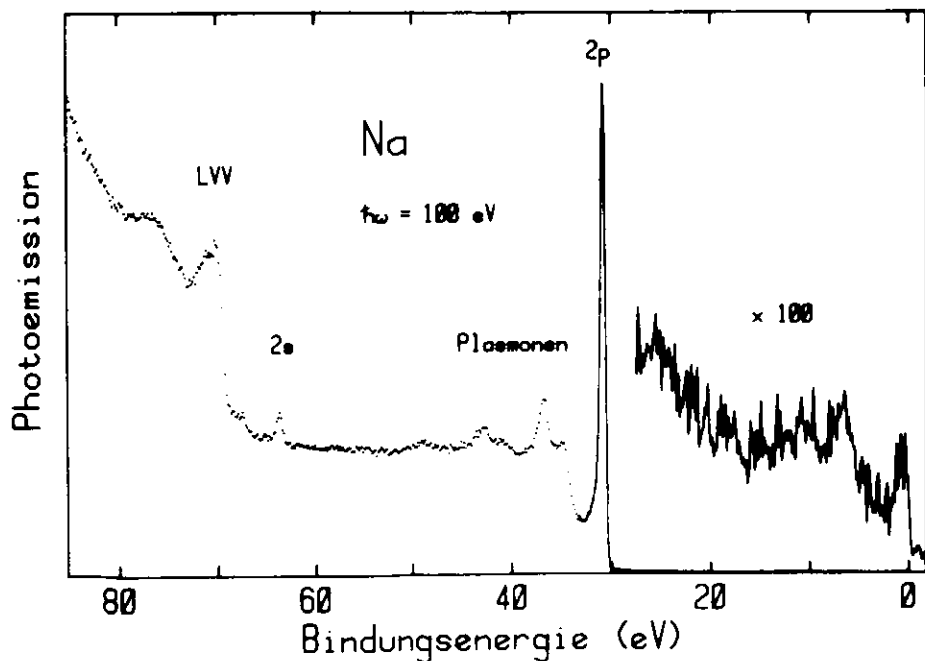


Abb. 1.5. Energieverteilung der Photoelektronen von festem Natrium bei einer Anregungsenergie von 100 eV. (aus K82)

Die intrinsisch erzeugten Shake-up-Satelliten der Photoemission zeigen die Ankopplung der Photoionisation an die kollektiven Anregungen im Festkörper, die aus der Energieverlust-Spektroskopie wohl bekannt sind (R80). Sie dienen der Abschirmung des Photoloches und erklären damit die oben behandelte extra-atomare Relaxation, also die Erniedrigung der Bindungsenergien im Vergleich zu freien Atomen. In diesem Sinne geben die Shake-up-Satelliten als Abbild unvollständig relaxierter Endzustände gerade Einblick in den Mechanismus der Relaxation, die die Hauptlinie der Photoemission ("no-loss-line") zu niedrigen Bindungsenergien hin verschiebt. In der Tat sind Hauptlinie und Satelliten miteinander in Form einer Summenregel verknüpft: Das Integral über die Intensität des gesamten Liniensystems, gewichtet mit der Energie, ergibt die energetische Lage der nicht relaxierten Linie ("Koopmans Theorem" vgl. S78). Das Auftreten einer Relaxation erzwingt also die Entstehung einer Satellitenstruktur, die für die Relaxation spezifisch ist. Dieses Theorem gilt nur für die momentane Erzeugung eines Loches ("sudden limit"); wird das Lochpotential unendlich langsam erzeugt, so ist die Relaxation stets vollständig ("adiabatic limit").

Wir haben die Kopplung der Photoionisation an Festkörperanregungen illustriert mit Messungen am Natrium, dem Prototyp eines "freien-Elektronen-Metalls". Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Photoemissionsspektren der Übergangsmetalle erheblich komplizierter sind und unser Verständnis entsprechend geringer ist. Die Linienform der Hauptlinie läßt sich nur in Einzelfällen geschlossen angeben (WC78). Atomare Korrelationen können Satellitenstrukturen erzeugen (S78), da d- und f-symmetrische Valenzelektronen ihren atomaren Charakter zumindest teilweise beibehalten. Außerdem sind Plasmaanregungen stark durch Interband-übergänge gestört und daher

nur schlecht charakterisiert (R80). Diese Komplikationen machen eine Kopplung zwischen der Photoionisation und dem Anregungsspektrum des Festkörpers schwer bestimmbar.

Grundsätzlich andere Phänomene koppeln in Isolatoren an die Photoionisation und bewirken eine extra-atomare Relaxation. Hier müssen Polarisation der Ionen, repulsive Austauschwechselwirkung der Elektronenschalen von Nachbaratomen und Gitterrelaxation betrachtet werden (S78). Eine quantitative Untersuchung dieser Einflüsse wurde von Bahrdt durchgeführt (B82a).

1.4. Photoemission von Oberflächen

Die extrinsischen Streuprozesse, bei denen das Photoelektron auf seinem Weg durch den Festkörper ins Vakuum einen willkürlichen Teil seiner Energie verliert, führen dazu, daß ungestreute Elektronen im Mittel nur aus einer geringen Tiefe unterhalb der Oberfläche beobachtet werden können. Diese "mittlere Austrittstiefe d " der Photoelektronen hängt zusammen mit der energieabhängigen "mittleren freien Weglänge l " der Photoelektronen, die angibt, welche Strecke die Photoelektronen im Mittel zurücklegen, bevor sie eine inelastische Streuung erleiden. Zwar ist die freie Weglänge auch materialabhängig, es läßt sich der grobe Verlauf in Abhängigkeit von der Energie aber universell angeben (vgl. Datensammlungen G74, B75, S76). Die freie Weglänge wird groß ($\approx 100 \text{ \AA}$) für große und kleine kinetische Energien (\approx einige KeV oder $\approx 1 \text{ eV}$). Ein flaches Minimum mit Werten unter etwa 10 \AA wird für Energien unter 100 eV durchlaufen.

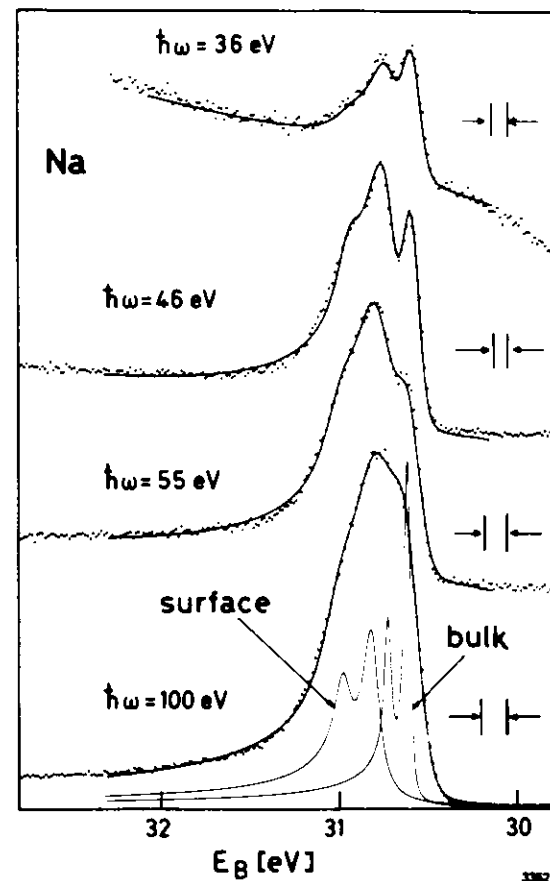


Abb. 1.6. Hochaufgelöste Energieverteilungskurven der 2p-Photoelektronen von festem Natrium bei verschiedenen Anregungsenergien. (KBGKFJ82)

In einem typischen Photoemissionsexperiment stammen die ungestreuten Photoelektronen aus bis zu 20 Å Tiefe. Durch geeignete Wahl der Anregungsenergie kann dieser Wert noch bis auf wenige Å gesenkt werden, so daß die Emission aus der Oberflächenschicht vergleichbar wird zu der aus dem darunterliegenden Volumen. Damit ist die Photoemission geeignet, die lokale elektronische Struktur der Oberflächenatome zu untersuchen, die sich von der Struktur im Volumen unterscheiden kann durch ein geändertes Potential oder die geänderte Koordinationszahl. In den Bandlücken der Volumen-Band-Struktur können Oberflächenzustände existieren, die in Metallen durch winkelaufgelöste Messungen an Einkristallen nachgewiesen werden (z.B. PT80). Oberflächenzustände, die mit Volumenbändern entartet sind ("Oberflächenresonanzen"), verändern die Photoemissionsintensitäten. Mit Hilfe polarisationsabhängiger Photoemission konnten jüngst Oberflächenresonanzen auch in winkelintegrierter Messung an polykristallinem Silber gefunden werden (KBFG082).

Die geänderte lokale Zustandsdichte der Oberfläche beeinflusst auch die Rumpfniveau-Bindungsenergien (JM80). Betrachten wir dazu hochaufgelöste EDC's des Natrium 2p-Niveaus (Abb. 1.6.). Man erkennt die Oberflächenemission als verschobenes 2p-Dublett, dessen Intensität relativ zur Volumenemission ein Maximum durchläuft, wenn die Photonenenergie so variiert wird, daß die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ihr Minimum durchläuft (KBGKFJ82). Die Verschiebung der Rumpfniveau-Bindungsenergien bezeichnet man als "Surface-Shift". Sie kann für die einfachen Metalle Natrium, Magnesium und Aluminium direkt in Verbindung gebracht werden mit Oszillationen der Dichte der Valenzladung in der Nähe der Oberfläche ("Friedel-Oszillationen", Abb. 1.7., vgl. K82). Der Surface-Shift kann dabei sowohl in Richtung höherer als auch geringerer Bindungsenergie gehen.

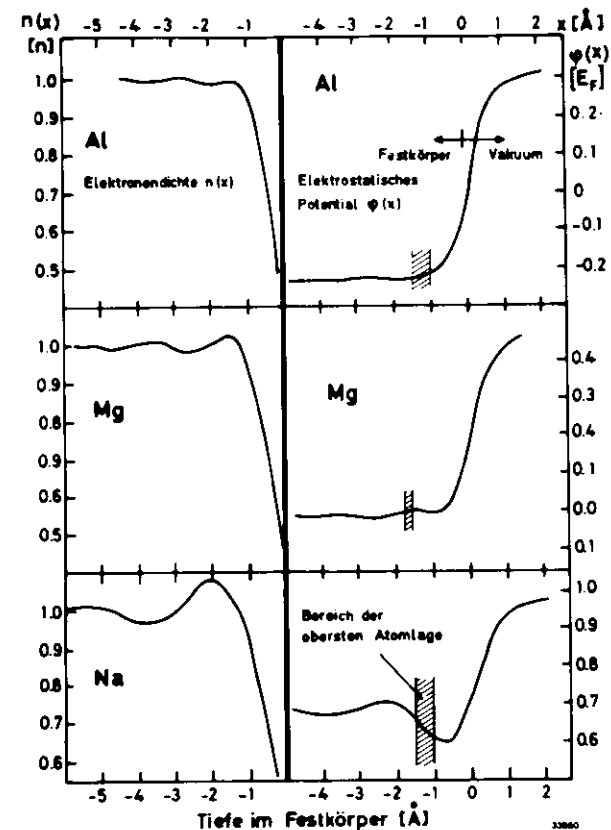
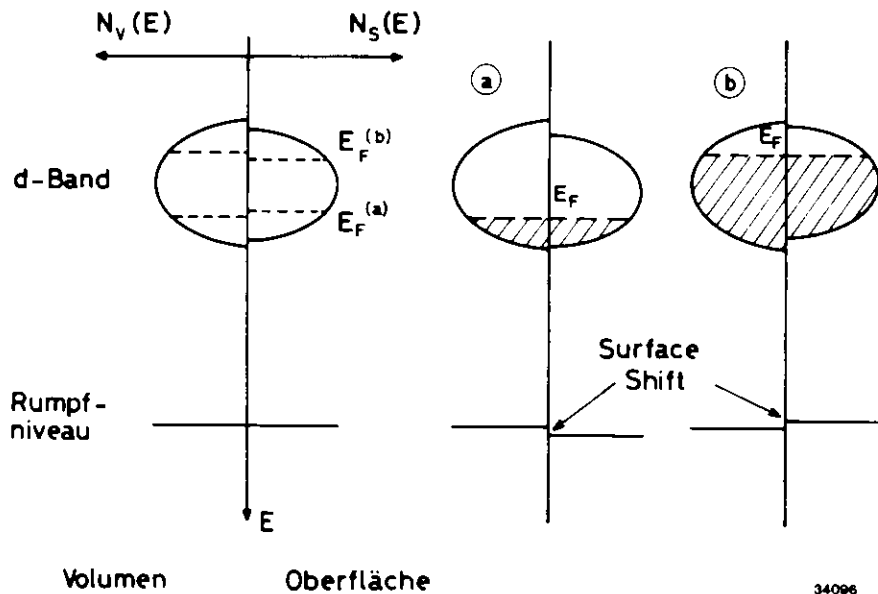


Abb. 1.7. Berechnete Dichte der Valenzelektronen n und des elektrostatischen Potentials ϕ als Funktion des Abstands von der Festkörper-Oberfläche in Natrium, Magnesium und Aluminium. (aus K82)

In Übergangsmetallen läßt sich der Surface Shift durch die Verschmälerung des d-Bandes erklären, die durch die geringere Koordinationszahl der Oberflächenatome verursacht wird (DSL80). Nimmt man zunächst eine zum Schwerpunkt des Bandes symmetrische Verschmälerung an, so ergibt sich für ein weniger als halb gefülltes Band eine Absenkung des Fermi-niveaus, für ein mehr als halb gefülltes Band eine Anhebung (Abb. 1.8., linker Teil). Indem jetzt das Fermi-niveau durch Ladungsaustausch der Lage im Volumen angeglichen wird, verschieben sich die Bindungsenergien an der Oberfläche und zwar in jeweils unterschiedlicher Richtung (DSL80, siehe Abb. 1.8., rechter Teil).



34096

Abb. 1.8. Skizze zur Erklärung des Surface Shifts in d-Band Metallen nach DSL80. N_V und N_S bedeuten die partiellen Volumen- bzw. Oberflächenzustandsdichten. Durch das Zusammenspiel von d-Band-Verschmälerung an der Oberfläche und Angleichung der Fermi-niveaus von Oberfläche und Volumen ergeben sich unterschiedliche Richtungen des Surface Shifts je nach Füllung des d-Bands.

1.5. Theorie der atomaren Photoionisation

Wie bereits in Kapitel 1.1. ausgeführt wurde, gelang es zuerst Fano und Cooper, markante Merkmale von Absorptionsspektren wie das verzögerte Maximum und das Auftreten von Minima aus charakteristischen Eigenschaften des Zentralpotentials zu erklären (FC68). Weiterhin konnte im Rahmen des Zentralpotential-Modells nachgewiesen werden, daß die Resonanzen in der 4d-Absorption der Seltenen Erden bzw. in der 3p-Absorption der 3d-Übergangsmetalle (vgl. K76) durch die diskreten Übergänge $4d \rightarrow 4f$ bzw. $3p \rightarrow 3d$ hervorgerufen werden (DSFSC71). Quantitative Übereinstimmung mit Experimenten konnte jedoch nicht erreicht werden (vgl. Abb. 1.2.). Hierzu ist es nötig, Vielteilchenwechselwirkungen zu berücksichtigen; die in Abbildung 1.2. dargestellte Rechnung enthält jedoch nur eine sehr grobe Zentralfeld-Näherung für die Austauschwechselwirkung ("Hartree-Slater"-Rechnung)(M78). Im Laufe der 70'er Jahre erkannte man den Einfluß von Wechselwirkungen, bei denen Elektronen einander anregen aus dem Grundzustand oder bei denen sie in den Anfangszustand vor der Photoabsorption hineingestreu werden (S80). Diese Wechselwirkungen werden in drei Fälle unterteilt (vgl. S80):

1. Intrakanal-Wechselwirkung: Ein Elektron wird durch Absorption in einen Kontinuumszustand angeregt. Bevor es jedoch das Atom verläßt, wird es an einem anderen Elektron derselben Unterschale so gestreut, daß dieses alle Energie aufnimmt und das erste in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt.
2. Virtuelle Doppelanregung: Vor der Absorption sind zwei Elektronen derselben Unterschale virtuell in Kontinuumszustände angeregt. Durch die Absorption wird ein Elektron in seinen ursprünglichen Zustand zurückgestreut, das andere wird ionisiert.

3. Interkanal-Wechselwirkung: Durch Absorption wird ein Elektron einer Unterschale angeregt. Bevor es das Atom verläßt, streut es an einem Elektron einer anderen Schale, so daß dabei ein Elektron mit dem zunächst angeregten Loch rekombiniert, das andere wird ionisiert. Das Ion enthält dann ein Loch in der zweiten Unterschale.

Alle theoretischen Methoden zur Behandlung der Photoionisation enthalten diese Vielteilchen-Wechselwirkungen, wie z.B. die "Random Phase Approximation with Exchange (RPAE)", "R-Matrix-Methode" oder "konfigurationsabhängige Hartree-Fock (HF) Methode"; für Atome mit geschlossenen Schalen ergibt sich im allgemeinen eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment, die besser ist als 10 % (S80). Ein Überblick über die Rechenmethoden findet sich bei Bruhn (B79a).

Die RPAE-Methode, deren Qualität von Amusia und Cherepkov demonstriert wurde (AC75), ist durch Hinzunahme relativistischer Effekte von Johnson und Cheng (JC79), durch Berücksichtigung der Rumpfrelexation von Amusia (A80) erweitert worden. In relativistischer RPAE ("RRPAE") erhält man nicht nur gegenüber nicht relativistischer Rechnung geänderte Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen sondern insbesondere auch "branching ratios" (Verzweigungsverhältnisse) für Endzustände des Ions, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten werden. Theorie und Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung (JLCL80). Die verallgemeinerte RPAE ("generalized, GRPAE") berücksichtigt den Effekt, daß im Endzustand des Photoions alle Orbitale durch die Anwesenheit des Loches kontrahiert sind. Dieser Effekt ist an der $4d$ -Absorption von Barium studiert worden, deren Verlauf im Rahmen der GRPAE (AIC76, W76) und einer ähnlichen Rechenmethode ("Time Dependent Local Density Approximation TDLDA", ZS80) gut reproduziert wird.

Da die explizite Einbeziehung der Rumpfrelexation der Behandlung des Grenzbereichs zwischen adiabatischer und plötzlicher Näherung (vgl. Kap. 1.3.) dient, ist dieser Effekt natürlich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Photoelektrons zu betrachten. Bei Photoionisation tief gebundener Elektronen in Endzustände geringer kinetischer Energie ist dabei auch zu berücksichtigen, daß das Loch durch Augerprozesse zerfallen kann, noch bevor das Photoelektron das Atom verlassen hat. Das Photoelektron bewegt sich dann im Feld mehrerer Löcher, die es den schnellen Augerelektronen gegenüber teilweise abschirmt ("post collision interaction PCI"). Dieser Effekt ist für die $1s$ -Photoionisation von Argon studiert worden (A80).

Wir fassen zusammen, daß für die Photoionisation von Atomen mit abgeschlossenen Schalen ein bis ins Detail gehendes, quantitatives Verständnis erreicht worden ist. Die genannten theoretischen Methoden wurden dagegen nur vereinzelt auf Atome mit offenen Schalen angewandt.

1.6. Interschalen-Wechselwirkung und resonante Photoemission

Wir haben mit den Fensterlinien von Argon (Abb. 1.3.) bereits ein bekanntes Beispiel für die Kopplung verschiedener Anregungen gegeben: Dem Kontinuum der $3p$ 1 Anregung sind die diskreten $3s$ np Anregungen überlagert. Letztere sind durch direkte Rekombination $3s^1 3p^6 np \rightarrow 3s^2 3p^5$ mit dem Kontinuum der $3p$ -Anregung gekoppelt (Interschalen- oder Interkanal-Wechselwirkung, vgl. Kap. 1.5.). Fano hat gezeigt, daß sich das Linienprofil des Wirkungsquerschnitts in einem solchen Fall durch drei Parameter beschreiben läßt, die Resonanzenergie E_{Res} , die Resonanzbreite Γ und den Asymmetrieparameter q , die sich sowohl durch einen Fit experimenteller

Daten als durch ab-initio-Rechnungen gewinnen lassen (F61):

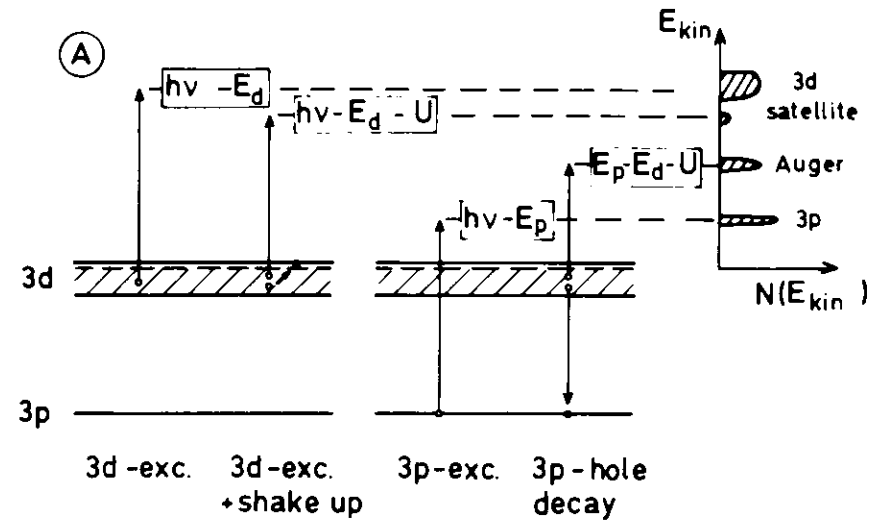
$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} ; \quad \epsilon = \frac{E-E_{Res.}}{\frac{1}{2}\Gamma}$$

Für $|q| > 1$ erhält man hauptsächlich ein Resonanz Maximum, für $|q| < 1$ ein "Fenster".

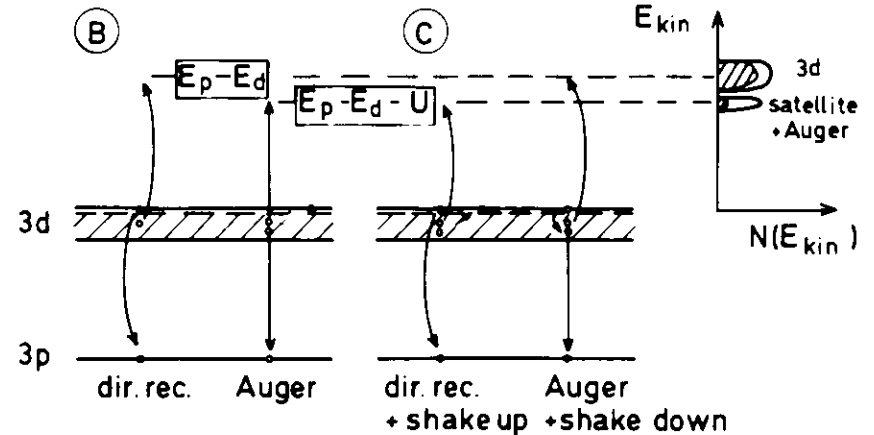
Ein direkter experimenteller Nachweis der Interschalen-Wechselwirkung auch außerhalb diskreter Anregung gelang West et al. 1976 (WWCH76). Im Bereich der großen 4d-Resonanz von Xenon wurde eine Erhöhung des Wirkungsquerschnitts der äußeren Schalen 5s und 5p gefunden. Weitere Messungen und Rechnungen zeigten, daß insbesondere der 5s-Wirkungsquerschnitt ein eindrucksvolles Beispiel für Interschalen-Wechselwirkungen abgibt, zeigt er doch Kopplung sowohl an die 5p- als auch die 4d-Anregungen (AWSKSM78).

Guillot et al. fanden 1977 eine dramatische Erhöhung der Photoemissionsintensität einer Satellitenstruktur des Valenzbands in Nickel, wenn die Photonenenergie passend ("resonant") zu den 3p→3d Anregungen gewählt wurde (G et al. 77). Da der Ursprung dieser Satellitenstruktur, die bei 6 eV Bindungsenergie ("6eV-Satellit") deutlich abgesetzt vom α-Band gefunden wird, damals noch nicht geklärt war, wurde diese Resonanz Gegenstand vieler weiterer Arbeiten. Williams et al. wiesen eine geringe, Fano-artige Resonanz auch der 3d-Elektronen an der Fermikante nach (WLACDY79), Barta et al. bestimmten genaue Resonanzprofile der 3d- und Satellit-Anregungen (BKK79), und Iwan et al. bestimmten Linienform und ebenfalls Resonanzprofil der Satellitenstruktur (IHE79). Ausgehend von ersten theoretischen Modellen von Penn (P79), Feldkamp und Davis (FD79) und Yafet (Y80) wurde inzwischen ein grundsätzliches Verständnis der Nickel-Resonanz herbeigeführt, welches die Erklärung der Satellitenstruktur einschließt, wenn auch noch offene Probleme kontrovers diskutiert werden (W79, DF81, DYWLA81, PKK82).

3d- and 3p-continuum excitation and vacancy decay



decay of 3p→3d resonance excitation (hv_{Res}=E_p)



34269

Abb. 1.9. Skizze zur Erklärung der Resonanzen im 3d-Band und 6eV-Satelliten von Nickel am Einsatz der 3p-Rumpfanregungen (detaillierte Erläuterung im Text).

Abbildung 1.9. skizziert die wichtigsten Anregungs- und Zerfallsprozesse in Nickel. Bei Anregung weit oberhalb der 3p-Schwelle erscheinen im Spektrum die direkt angeregten 3d- und 3p-Elektronen, der 3d-Satellit und die Auger-Elektronen aus dem Zerfall des 3p-Loches (Teil A). Der 3d-Satellit wird auf einen Endzustand zurückgeführt, bei dem das angeregte Nickel-Atom 2 Löcher in der d-Schale erhält, die durch die Coulomb-Energie U einen gebundenen Zustand außerhalb des d-Bandes bilden. Die Anregung des Satelliten kann für Nickel vornehmlich durch Grundzustands-Korrelation zwischen einer $3d^9$ - und einer $3d^8$ -Besetzung erklärt werden; da entsprechende Satelliten jedoch auch für Kupfer (IHE79) und Zink (HEK80) beobachtet werden, muß auch Endzustands-Korrelation berücksichtigt werden. Der gebundene 2-Loch-Endzustand des Ions wird auch durch den Auger-Zerfall der 3p-Kontinuumsanregung erreicht; allerdings hat das Auger-Elektron eine andere kinetische Energie. Diese Unterscheidung zwischen Satelliten- und Augeremission entfällt bei Anregung direkt oberhalb der 3p-Schwelle, wenn also die Photonenenergie gleich der 3p-Bindungsenergie ist. Dies erklärt die Intensitätserhöhung des Satelliten, außerdem führt die ebenfalls mögliche direkte Rekombination der jetzt resonant angeregten $3p^5 3d^{10}$ Zustände zur interferenzartigen Resonanz des Valenzbandes (Teil B). Beide Resonanzen können durch zusätzliche Shake-up- bzw. Shake-down-Prozesse miteinander gekoppelt sein (Teil C), so daß die Resonanzparameter miteinander verknüpft sind (DF81). Die Addition aller Prozesse muß schließlich die gesamte Absorption ergeben (Y80).

Die Resonanz des 6eV-Satelliten im Nickel kann also zur Hauptsache erklärt werden aus der einfachen Überlagerung zweier Intensitäten. Der interferenzartige Anteil, der

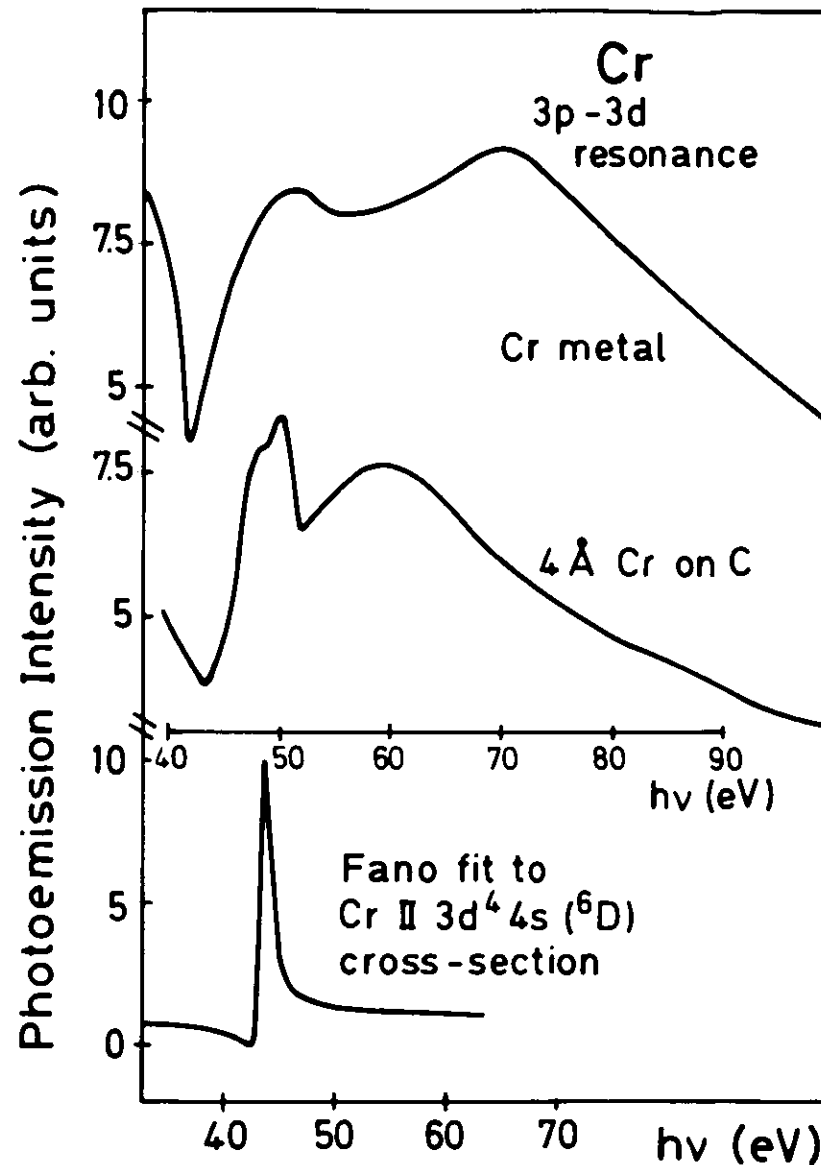


Abb. 1.10. Intensität der 3d-Photoemission im Bereich der 3p-3d Resonanzanregungen für festes Chrom (BGKWS80), eine 4 Å dünne Chromschicht aufgedampft auf Graphit (BSW80) und für Chrom-Dampf (BSSS82a). Gezeigt ist jeweils nur der generelle Verlauf als Funktion der Photonenenergie.

auf eine Interschalen-Wechselwirkung schließen läßt, ist gering; über die genaue Größe dieses Anteils liegen unterschiedliche experimentelle (BKK79, IHE79) wie theoretische (DF81, DYWLA81, PKK82) Angaben vor. Der Zerfall der Resonanzanregung führt überwiegend zum gebundenen 2 Loch-Endzustand. Dieser Effekt ist im Kupfer mit seinem ganz erfüllten d-Band noch ausgeprägter (IHE79), verliert aber für weniger gefüllte d-Bänder seine Bedeutung (DF81) Für Chrom finden Barth et al. 1980 eine breite, asymmetrische Resonanz des gesamten d-Bandes, die sich bis etwa 50 eV oberhalb der 3p-Schwelle erstreckt (BGKWS80). Bruhn et al. konnten zeigen, daß die Resonanzbreite für dünne Chrom-Filme (4 Å) abnimmt (BSW80), was generell auf einen Einfluß des Festkörpers schließen läßt. Neueste Messungen der 3p-3d Resonanz an Chrom-Dampf von Bruhn et al. zeigen schließlich eine vergleichsweise schmale Resonanz für die freien Atome (BSSS82a). Diese Ergebnisse sind in Abbildung 1.10. zusammengefaßt.

Wenden wir also das allgemein akzeptierte Bild der Interschalen-Wechselwirkung (Abb. 1.11.) auf die 3d-Übergangsmetalle an, so bleibt festzustellen, daß beim Übergang vom Fall freier Atome zum Festkörper (Abb. 1.11., mittlerer Teil) offenbar unverstandene Effekte auftreten. So reichen die im unteren Teil von Abbildung 1.11. dargestellten Feynman-Diagramme, die aus der Atomphysik übernommen wurden, offenbar nicht aus, um die detaillierte Form der Festkörper-Resonanzen zu erklären. Da die Lokalisierung der Wellenfunktion des resonant angeregten Zwischenzustands entscheidend dafür ist, daß durch seinen Zerfall eine Interferenz mit der direkten Photoionisation eintritt, können wir einen Einfluß des Festkörpers auf die Lokalisierung angeregter Zustände weit oberhalb der 3p-Schwelle im Chrom vermuten, ähnliches gilt für Mangan (vgl. BSW80 und BSSS82b). Diese Überlegungen sollen in Kapitel 4 wieder aufgenommen werden.

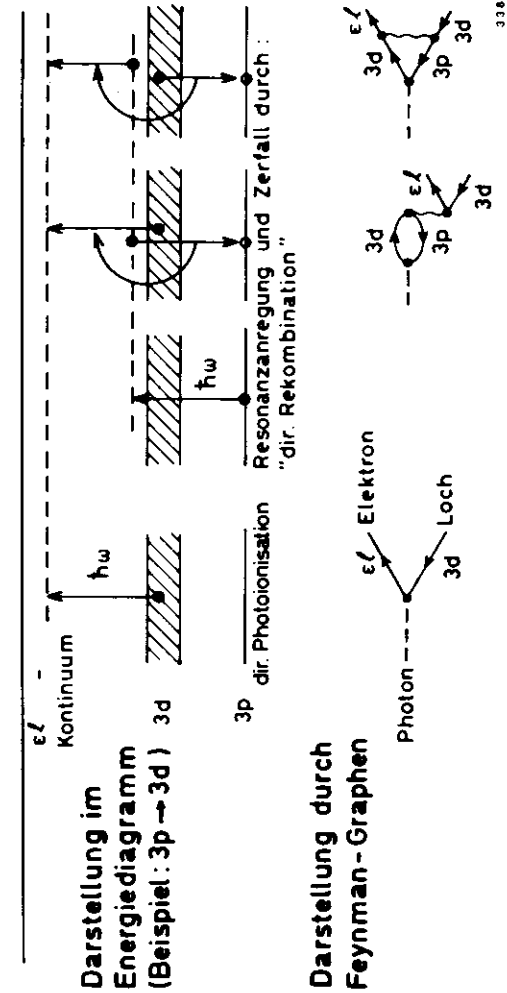
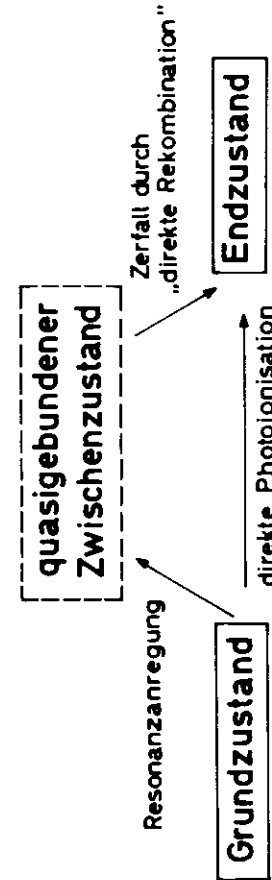


Abb. 1.11. Schematische Skizze der Anregungs- und Zerfallsmechanismen, die zu den Resonanzen in partiellen Photoionisationsquerschnitten führen. Als Beispiel wurden die 3p-3d Resonanzen gewählt.

Bleibt als einziger Fall, bei dem die atomare Erklärung ohne Einschränkung auf den Festkörper zu übertragen ist, die 4d-4f Interschalen-Wechselwirkung in den Seltenen Erdmetallen. Sie wurde zuerst 1978 von Lenth et al. an Pentaphosphaten der Seltenen Erden gefunden und zugleich zur Bestimmung der 4f-Bindungsenergie in diesen komplexen Verbindungen ausgenutzt (LLBKK78). Dieselbe Methode wurde wenig später auf das alte Problem der 4f-Bindungsenergie in metallischem Cer angewandt (JAGLH78, K78a). Daß eine abschließende Klärung des Problems nicht erreicht wurde (WWL082, LH82), scheint eher an der unzureichenden Qualität der Daten als an einer Überschätzung der Methode resonanter Photoemission gelegen zu haben (G82). Die heute erreichte Meßgenauigkeit, die auf Methoden basiert, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden (siehe Teil 2), illustriert Abbildung 1.12: die Messung vier verschiedener Photoemissionskanäle reproduziert in der Summe die 4d-Absorptionsresonanz von Cer (GBK82).

Die in Abbildung 1.12. dargestellten experimentellen Ergebnisse zeigen einige deutliche Unterschiede zu berechneten Wirkungsquerschnitten in der Cer-Resonanz, die im Rahmen der "time dependent local density approximation" (TDLDA) erhalten wurden (ZS80). Während diese Rechnung für Barium experimentelle Daten reproduzieren konnte, wird für Cer insbesondere die 4f-Resonanz im Anstieg der 4d-Absorption falsch wiedergegeben (GBK82). Wie schon früher bemerkt wurde (GBK81), erscheint die explizite Einbeziehung der resonant angeregten Zwischenzustände nötig zu sein, um die Interschalen-Wechselwirkung in den Seltenen Erden zu behandeln. So erzielten Davis und Feldkamp gute Ergebnisse für die Resonanz von oxydiertem Ytterbium, indem sie die Parameter der Fano-Profile berechneten (DF82). Ausführlichere Darstellungen der Interschalen-Wechselwirkung in den Seltenen Erden finden sich bei Gerken (G82) und Gerken et al. (GBK82).

Trotz der genannten Schwierigkeiten der theoretischen Behandlung der Interschalen-Wechselwirkung konnte sich die resonante Photoemission als Methode zur Untersuchung elektronischer Strukturen bereits bewähren. Vielfältige Möglichkeiten eröffnet die Anwendung auf Seltene Erd-Verbindungen gemischter Valenz (AJLH80, BGSFJ82). Auch die Valenzstruktur von Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle kann mit resonanter Photoemission untersucht werden (D82). Schließlich muß daran erinnert werden, daß die Resonanz des 6eV-Satelliten im Nickel letztlich den entscheidenden Beitrag zu seiner Erklärung geliefert hat.

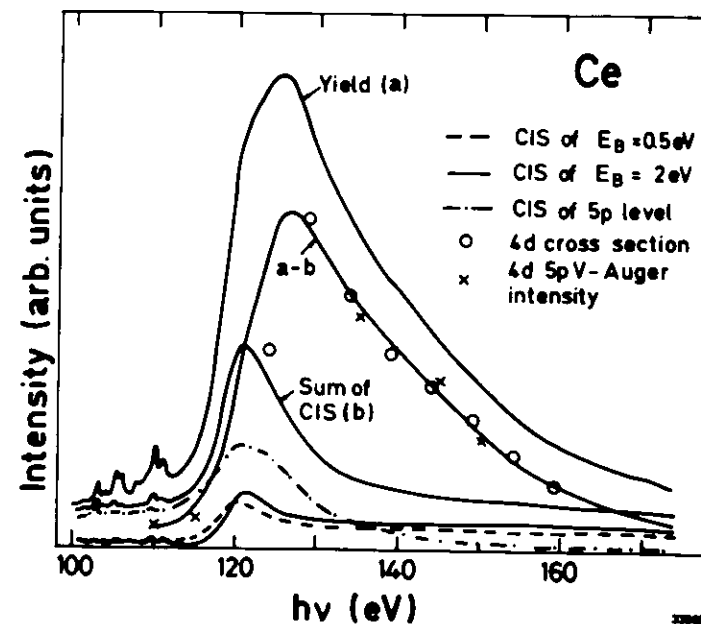


Abb. 1.12. Aufteilung der 4d-4f Absorptionsresonanz von festem Cer auf die partiellen Photoionisationsquerschnitte der äußeren Schalen 4d, 5p, 4f und die Valenzelektronen. (aus GBK82)

TEIL 2 - QUANTITATIVE PHOTOEMISSIONSMESSUNGEN AN FESTKÖRPERN

2.1. Partielle Wirkungsquerschnitte und freie Weglängen in Festkörpern

Die Photoemissionsintensität einer Unterschale, die bei Anregung einer festen Probe gemessen wird, hängt ab von der Intensität der anregenden Strahlung, der Wahrscheinlichkeit für die Photoionisation der Unterschale, für den Austritt der Photoelektronen aus der Probe ohne Energieverlust und für den Nachweis der Elektronen im Analysator. Kennen wir die durch das Experiment festgelegten Größen der Primärintensität und der Nachweiswahrscheinlichkeit, so können wir Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Probe ziehen. Da jedoch der partielle Wirkungsquerschnitt über die Anregungswahrscheinlichkeit und die freie Weglänge über die Austrittswahrscheinlichkeit stets gemeinsam die Photoemissionsintensität bestimmen, muß zunächst noch eine Methode zur Messung einer Größe allein angegeben werden. Dazu nutzen wir den in Kapitel 1.4. behandelten Surface Shift aus, also die Bindungsenergie-Ver-schiebung für die Rumpfniveaus der Oberflächenatome eines Festkörpers. Dieser ermöglicht eine energetische Trennung der Oberflächen- und Volumenemission. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen kann dann bestimmt werden aus dem Intensitätsverhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenemission, da nur die Volumenemission durch inelastische Streuprozesse beeinflußt wird.

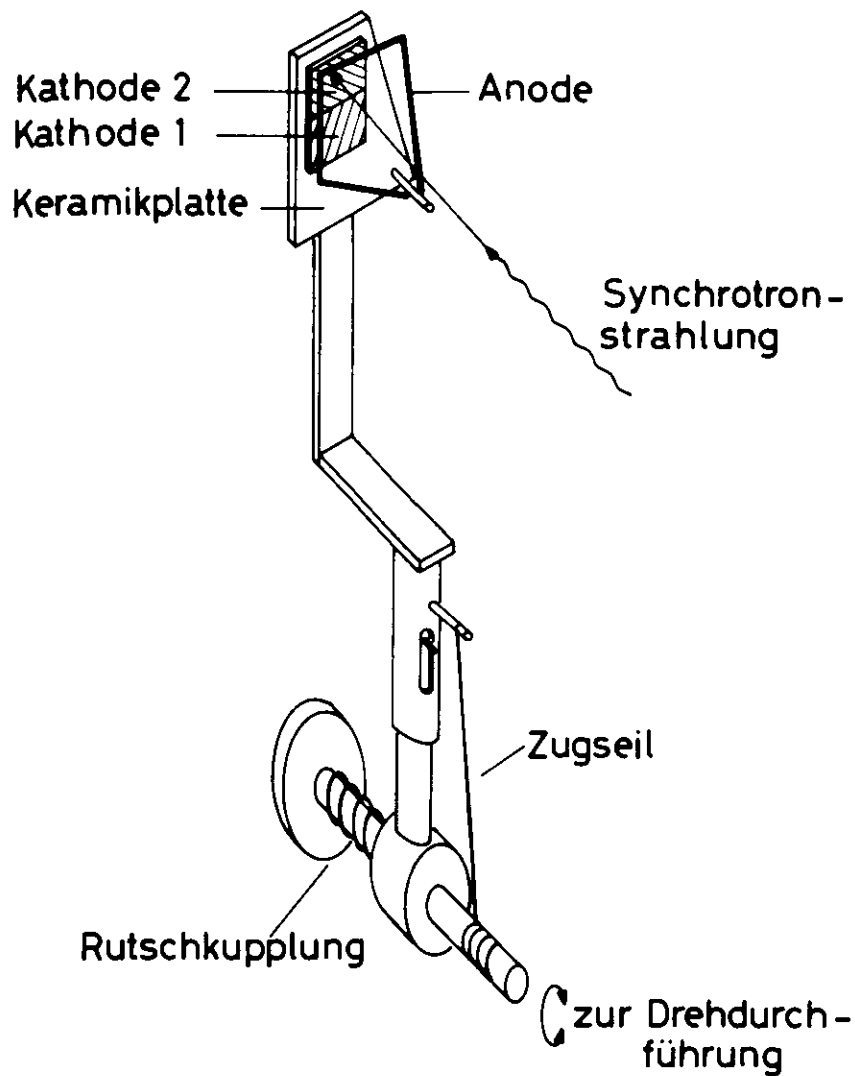
In den folgenden Abschnitten wird zunächst die verwendete Meßapparatur vorgestellt bestehend aus Monochromator und Probenkammer mit Analysator. Dabei werden auch die Methoden vorgestellt, nach denen die Primärintensität und die Analysator-Transmission bestimmt werden können, die zur Korrektur der gemessenen Photoemissionsintensität nötig sind. Anschließend werden Ausdrücke für die Anregungs- und Austrittswahrscheinlichkeit abgeleitet, aus denen sich Photoemissionsintensitäten

berechnen lassen. Die Grundlage bildet dabei das 3-Stufen-Modell von Berglund und Spicer (BS64), das die Anregung eines Photoelektrons, seinen Transport durch den Festkörper und den Durchtritt durch die Oberfläche als unabhängige Prozesse beschreibt. Abschließend werden die Möglichkeiten, die quantitative Messungen von Photoemissionsintensitäten in der Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern eröffnen, an Hand von Beispielen diskutiert.

2.2. Der "FLIPPER"-Monochromator

Die hier vorgestellten Messungen wurden im "Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB" am Monochromator "FLIPPER" durchgeführt. Dieser Monochromator wurde bereits im alten Speicherringlabor am Doppelringspeicher "DORIS" erfolgreich betrieben (EKK78). Er arbeitet mit Planspiegeln, einem planen Gitter und einem Paraboloid als fokussierendem Element bei streifendem Lichteinfall und überdeckte in der alten Version einen Spektralbereich von etwa 20 eV bis 250 eV (EKK78). Zum Neuaufbau im HASYLAB wurden alle optischen Komponenten erneuert bis auf das Paraboloid, das lediglich neu bedampft wurde. Die optischen Komponenten und ihre spiegelnden Oberflächenbelege sind von Barth et al. aufgelistet und im Detail beschrieben worden (BGKS82).

Die Energie-Eichung des Monochromators wurde mit Hilfe der als Eichmarke vermessenen Aluminium L_{III} -Absorptionskante (CM68) durchgeführt. Weitere Eichmarken wurden über Photoemission und eine Absorptionsstruktur von Gadolinium gewonnen, deren energetische Lage ebenfalls über die Aluminium L_{III} -Kante genau bestimmt werden konnte. Eine detaillierte Beschreibung der Justierung und Eichung des Monochromators wird von Gerken gegeben (G82).



34095

Abb. 2.1. Schwenkbare Photodiode zur Messung des Photonenflusses hinter dem Austrittsspalt des Monochromators. Zwei Kathoden können wahlweise benutzt werden.

Zur Bestimmung des Photonenflusses, den der Monochromator liefert, wurde eine Photodiode konstruiert, die hinter dem Austrittsspalt in den Strahlengang eingeschwenkt werden kann (Abb. 2.1.). Der Photonenfluß wird über den gemessenen Photoelektronenstrom ermittelt mit Hilfe von Ausbeutekurven, die für bestimmte Kathoden-Materialien bekannt sind im Energiebereich bis 180 eV (L75a). Oberhalb von 180 eV können die Ausbeutekurven näherungsweise bestimmt werden bei bekannter Absorption durch lineare Extrapolation des Ausbeutefaktors (L75a). Die in Abbildung 2.1. dargestellte Photodiode ist mit zwei Kathoden ausgerüstet, die wahlweise benutzt werden können. So kann beispielsweise die Alterung einer Kathodenoberfläche durch Vergleich einer alten und einer frisch bedampften Kathode untersucht werden. Wir konnten für eine Goldkathode nach einem halben Jahr noch keine Alterung feststellen. Die alternative Benutzung zweier Kathoden wird allerdings dadurch erschwert, daß bislang kein Material für das Zugseil gefunden werden konnte, das vakuumtauglich ist und mehrfaches Ausheizen übersteht, ohne brüchig zu werden. Sowohl Wolfram- als auch Tantaldraht brach nach zwei- oder dreimaligem Ausheizen der Apparatur.

Abbildung 2.2. zeigt den Photonenfluß des "FLIPPER"-Monochromators, wie er mit der Photodiode zu verschiedenen Zeiten nach Betriebsbeginn im HASYLAB gemessen wurde. Wie man der Abbildung entnimmt, konnte der Energiebereich über die Kohlenstoff K-Kante bis zu 500 eV ausgedehnt werden. Wir führen dies auf den Einsatz der neuen optischen Elemente zurück, deren spiegelnde Flächen alle metallisch sind. Weiterhin entnimmt man der Abbildung, daß sich der Photonenfluß im gesamten Spektralbereich im Laufe der Zeit ändert, vor allem im Bereich der Kohlenstoff K-Kante und darüber. Dies ist durch die bekannte Kontamination der Spiegel unter dem Einfluß der Synchrotronstrahlung zu erklären (B80, B82b, BHHJK82). Es ist daher durchaus wichtig, eine Photodiode in die Meßapparatur zu integrieren, so daß sie stets einsetzbar ist.

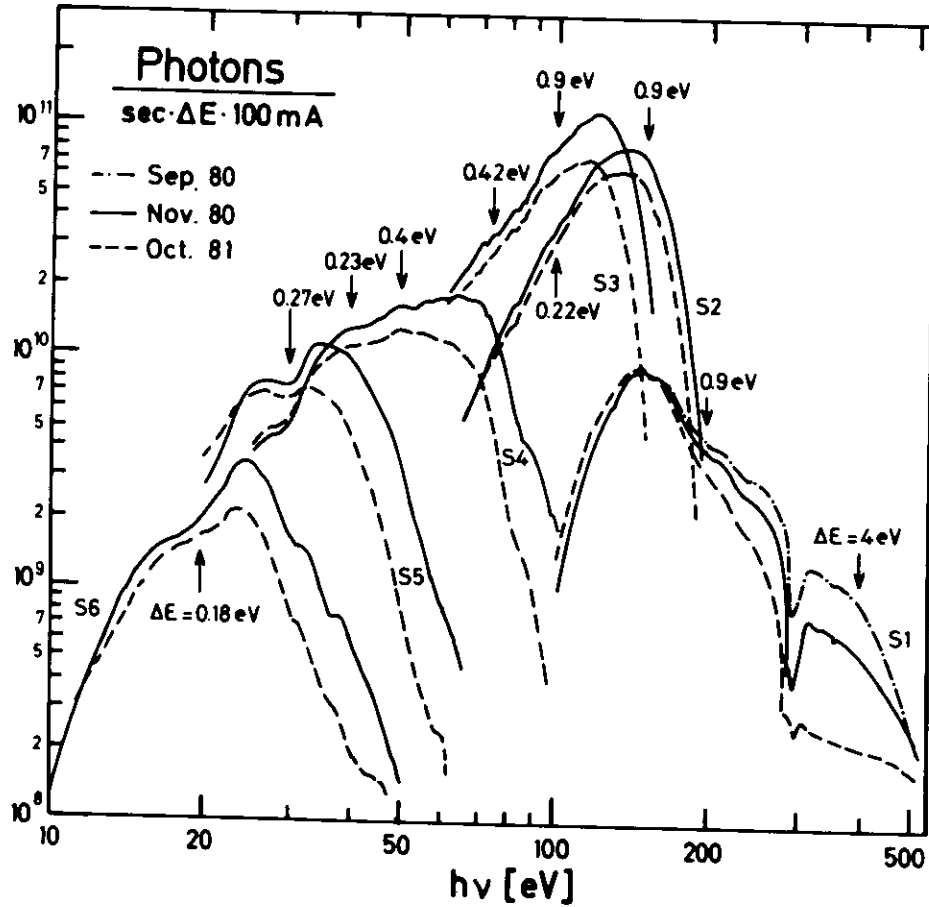
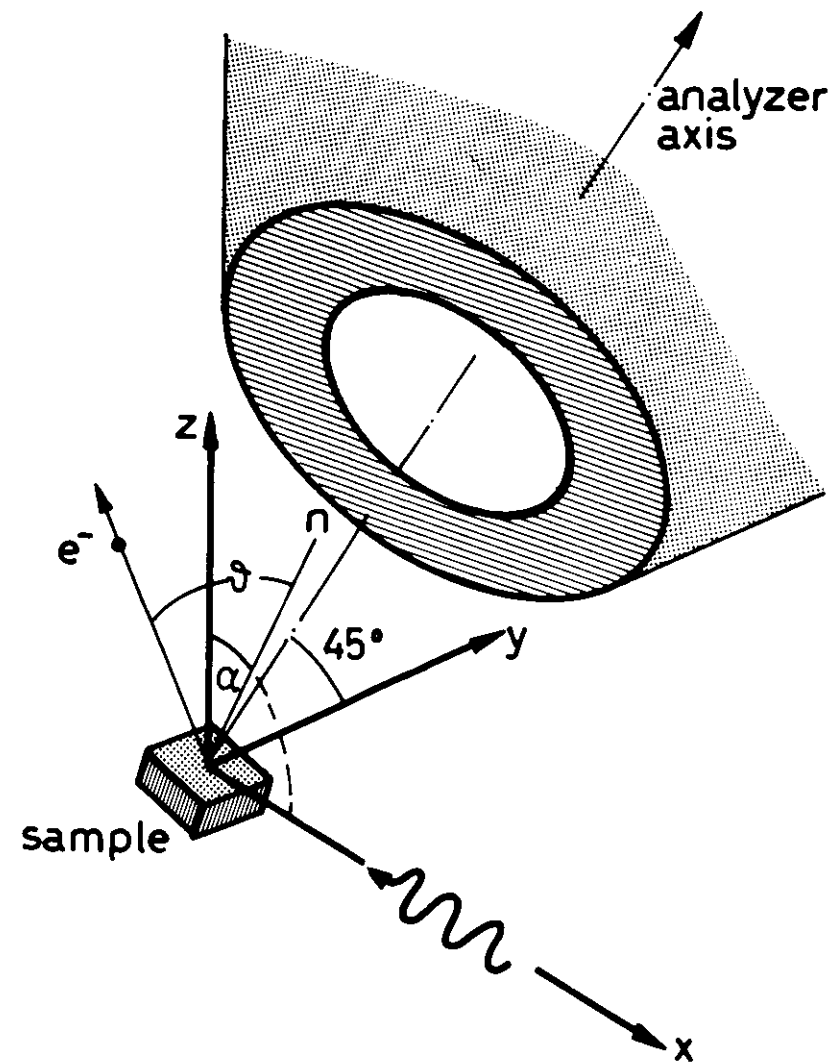


Abb. 2.2. Photonenfluß hinter dem Austrittsspalt (200 μ m) des FLIPPER-Monochromators direkt nach dem Aufbau im HASYLAB (Sept. 1980) und nach verschiedenen Perioden der Nutzung. Die Energieauflösung ist für einige Photonenenergien angegeben; sie läßt sich verbessern durch Reduzieren der Spalthöhe, wodurch der Photonenfluß entsprechend geringer wird.

2.3. Der Elektronen-Analysator

Die Meßkammer hinter dem FLIPPER-Monochromator enthält einen kommerziellen Zylinderspiegel-Analysator ("cylindrical mirror analyzer CMA"). Die geometrische Anordnung von Probe und Analysator verdeutlicht Abbildung 2.3. Die Synchrotronstrahlung fällt entgegengesetzt zur x-Achse ein, der elektrische Vektor schwingt in der x-y-Ebene. Die Probenoberfläche ist gegen die einfallende Strahlung geneigt, so daß Oberflächennormale n und z-Achse den Anstellwinkel α einschließen. Die Analysatorachse liegt in der y-z-Ebene und schließt mit den Achsen jeweils den Winkel 45° ein. Diese Anordnung erlaubt einen Wechsel zwischen s- und p-polarisierter Anregung, ohne daß die relative Anordnung von Analysator und Probe geändert wird. Dazu wird die Probe, die in Abbildung 2.3. von s-polarisierter Strahlung angeregt wird, um die x-Achse um 90° gedreht, so daß die Normale n in die x-y-Ebene gelegt wird. Der Anstellwinkel α bestimmt dann den Grad der p-Polarisation.

Der Analysator arbeitet mit zwei Retardierungsnetzen, so daß er bei konstanter Pass-Energie und damit bei konstanter Auflösung betrieben werden kann. Die Netze wirken als elektrooptische Linse, deren virtuelles Bild der Aperturblenden im Innern des Analysators auf der Probenoberfläche eine Fläche definieren, aus der der Analysator Photoelektronen akzeptiert, wenn sie unter entsprechenden Winkeln emittiert werden (P74/75). Die Akzeptanzfläche kann größer oder kleiner als die Blenden sein abhängig davon, ob die Elektronen zwischen den Netzen beschleunigt oder abgebremst werden; sie variiert proportional zum Verhältnis zwischen kinetischer Energie der Elektronen und eingestellter Pass-Energie (P74/75). Diese Variation führt jedoch nur dann auch zu einer entsprechenden Änderung der Photoemissionsintensität, wenn die Akzeptanzfläche stets von der anregenden Strahlung voll ausgeleuchtet wird. Dies ist in



34276

Abb. 2.3. Geometrische Anordnung von Probe und Analysator (detaillierte Beschreibung im Text).

der Regel nicht der Fall, wenn Synchrotronstrahlung zur Anregung benutzt wird, da diese vom Monochromator stark fokussiert wird. Dann ist die Fläche, aus der Photoelektronen akzeptiert werden, abhängig von der Probenjustierung. Exakt ausgedrückt ist diese Fläche gegeben als Durchschnitt zwischen der Probenoberfläche, dem Synchrotronstrahl und der Akzeptanzfläche des Analysators.

Wir haben eine Methode entwickelt, um die Variation der Fläche, aus der Photoelektronen empfangen werden, in Abhängigkeit von dem Verhältnis zwischen kinetischer und Pass-Energie für eine gegebene Probenjustierung zu bestimmen. Wir wollen dies als die Transmission des Analysators bezeichnen.

Während im Experiment, z.B. bei der Messung eines Wirkungsquerschnitts, die kinetische Energie der Elektronen variiert, können wir bei unveränderter Probenjustierung den Verlauf der Transmission bestimmen, indem wir die Photoemissionsintensität bei fester kinetischer Energie in Abhängigkeit von der Pass-Energie im Innern des Analysators messen. Dabei wird eine Abbrems- bzw. Beschleunigungsspannung V_0 zwischen den beiden Retardierungsnetzen des Analysators gegenläufig geändert. Man kann die kinetische Energie geeignet wählen, so daß man die Intensität im strukturlosen Streuuntergrund mißt. Allerdings bewirkt die Variation der Pass-Energie nicht nur eine Veränderung der Ausdehnung der Fläche, aus der die Photoelektronen registriert werden, sondern auch der Auflösung. Letztere ist proportional zur Pass-Energie ($E_{kin} + V_0$), so daß die gemessene Intensität korrigiert wird durch Division durch die Pass-Energie. Die korrigierte Intensität, aufgetragen gegen das Verhältnis aus kinetischer Energie E_{kin} und Pass-Energie $E_{kin} + V_0 = E_{pass}$, ergibt die Analysator-Transmission.

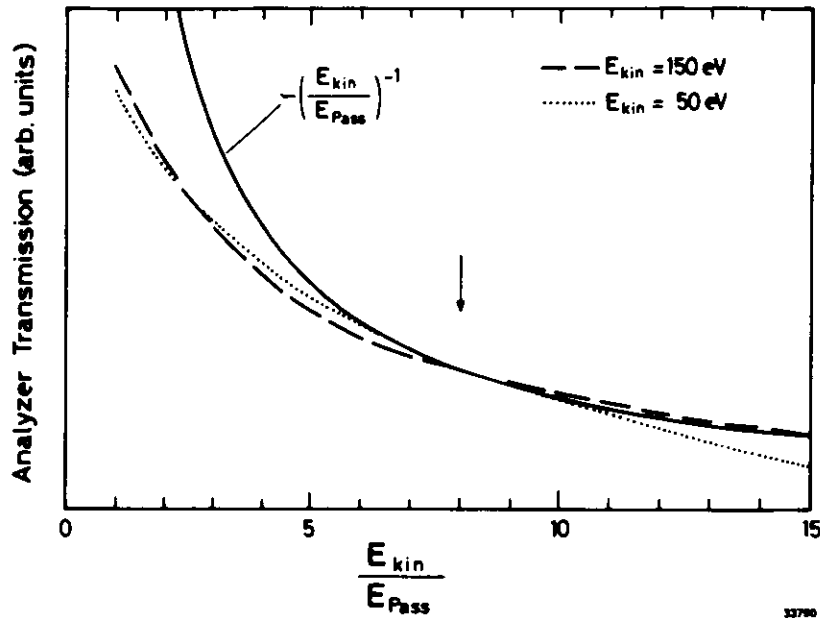


Abb. 2.4. Transmission des Analysators, wie sie experimentell für eine bestimmte Justierung der Probe aufgenommen wurde. Gezeigt sind zwei Messungen für unterschiedliche kinetische Energien und die theoretische Transmission durch die Variation der Akzeptanzfläche. Der Pfeil markiert das minimale Energieverhältnis, bei dem die Akzeptanzfläche noch voll innerhalb des Lichtflecks auf der Probe liegt.

Ein Beispiel für eine Transmissionskurve ist in Abbildung 2.4. dargestellt: Die Transmission ist für zwei verschiedene Energien gemessen worden (50 eV und 150 eV), die Resultate decken sich innerhalb von 5 %, wenn der Bereich außer Acht gelassen wird,

bei dem die Pass-Energie unter 5 eV liegt (gepunktete Kurve, $E_{kin}/E_{Pass} > 10$). Für derart kleine Pass-Energien führen magnetische und elektrische Restfelder im Analysator zu einem zusätzlichen Absinken der Transmission. Da die beiden Kurven für unterschiedliche kinetische Energien im übrigen Bereich gut übereinstimmen, können wir folgern, daß die Transmission nur vom Verhältnis von kinetischer Energie und Pass-Energie abhängt. Die beschriebene Methode kann daher benutzt werden, Messungen bei festgehaltener Pass-Energie und veränderlicher kinetischer Energie zu korrigieren.

Abbildung 2.4. zeigt zusätzlich die theoretische Variation der Akzeptanzfläche (durchgezogene Kurve). Diese Variation beschreibt das Verhalten der Transmission nur richtig für kleine Akzeptanzflächen, d.h. für große Verhältnisse E_{kin}/E_{Pass} . Für ein Verhältnis von 8 errechnen wir, daß für die eingestellte Justierung die Akzeptanzfläche noch voll innerhalb des Lichtflecks auf der Probe liegt (Abb. 2.4., Pfeil). Für kleinere Verhältnisse führt eine Vergrößerung der Akzeptanzfläche nicht mehr zu einer entsprechenden Vergrößerung der Transmission, da diese Fläche sich auch auf unbeleuchtete Probenoberfläche erstreckt.

Damit kann der relative Verlauf der Analysator-Transmission experimentell bestimmt werden. Da er von der Probenjustierung abhängt, benutzen wir ihn direkt zur Korrektur der Photoemissionsintensität. Leider ist uns eine absolute Angabe der Transmission nicht möglich. Die absolute Messung von Wirkungsquerschnitten am Festkörper hängt daher noch von einer Weiterentwicklung in diesem Punkt ab.

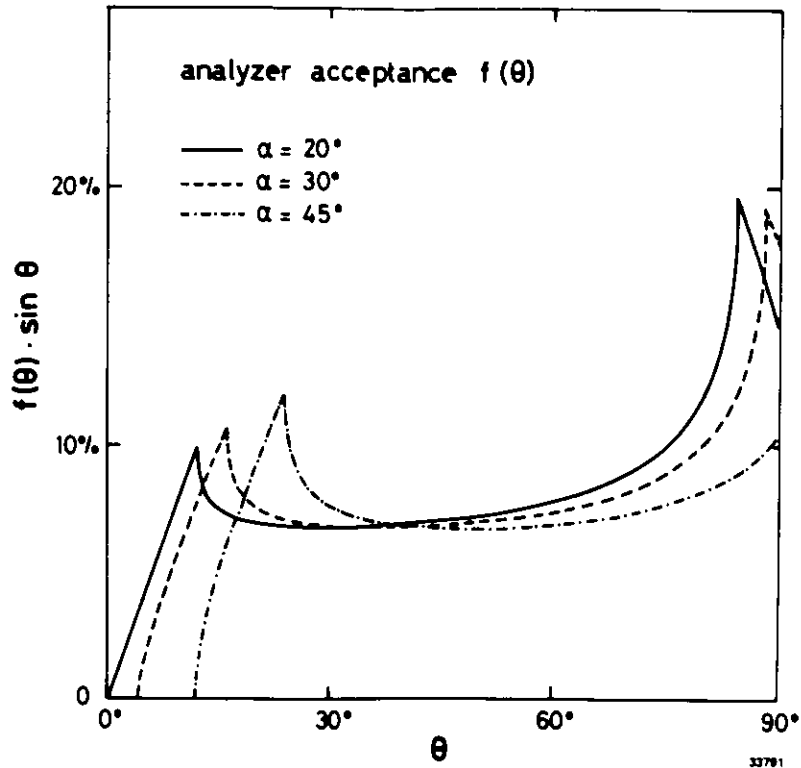


Abb. 2.5. Winkelakzeptanz des Analysators, die nach der Proben-
geometrie aus Abbildung 2.3. für verschiedene Anstellwinkel α
der Probe berechnet wurde.

Die Winkelakzeptanz des Analysators hängt von dem Winkel zwischen der Probennormalen und der Analysatorachse ab, der eine Funktion des Anstellwinkels α ist (vgl. Abb. 2.3.). Bezüglich der Analysatorachse werden Elektronen akzeptiert, die unter Winkeln zwischen 36° und 48° ($42^\circ \pm 6^\circ$) emittiert werden. Um die Akzeptanz auf den Polarwinkel θ bezüglich der Probennormalen umzurechnen, benötigt man den Winkel β zwischen der Normalen und der Analysatorachse. Dazu wird in Abbildung 2.3. das Koordinatensystem um die x-Achse so gedreht, daß die y-Achse mit der Analysatorachse zusammenfällt. Aus der Beziehung für die Richtungskosinusse der Normalen erhält man dann

$$\cos^2 \beta + \cos^2 \beta + \cos^2 (90^\circ - \alpha) = 1$$

$$\beta = \arccos\left(\sqrt{\frac{1}{2}} \cos \alpha\right)$$

Die Akzeptanz bezüglich der Probennormalen zeigt Abbildung 2.5. für verschiedene Anstellwinkel α . Aufgetragen ist die Akzeptanz $f(\theta)$ multipliziert mit $\sin \theta$, wobei $f(\theta)$ den Prozentsatz aller transmittierten Azimutwinkel in Abhängigkeit von θ angibt. Eine isotrope Intensitätsverteilung der Photoemission vorausgesetzt geben diese Akzeptanzkurven also die relative Zahl der akzeptierten Photoelektronen als Funktion des Polarwinkels θ wieder. Im folgenden beziehen sich alle Rechnungen auf einen Anstellwinkel $\alpha = 30^\circ$, der auch bei den Messungen ungefähr eingehalten wurde.

2.4. Berechnung von Photoemissionsintensitäten

Die Zahl der Photoelektronen, die pro Zeiteinheit den Festkörper verlassen, ohne inelastisch gestreut zu werden, ist gegeben durch

$$N_e(\hbar\omega, E) =$$

$$\int \int_{x, \Omega} N_{ph}(\hbar\omega, x) \rho_{ex}(\hbar\omega, E, \Omega) dx d\Omega \rho_{es}(E, x, \Omega) \rho_{de}(E, \Omega) \Delta E$$

(1).

Dabei bezeichnet N_{ph} die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit auf die Probe treffen, p_{ex} die Anregungswahrscheinlichkeit pro Längenelement dx und Raumwinkelelement $d\Omega$, p_{es} die Austrittswahrscheinlichkeit und p_{de} die Nachweishrscheinlichkeit pro Auflösungsintervall ΔE . Außerdem stehen E für die kinetische Energie und x für den Abstand von der Probenoberfläche, die als atomar eben angenommen wird. Die x -Integration ist auszuführen über die gesamte Tiefe der Probe, die Ω -Integration über alle Raumwinkel, die zur Photoemission ins Vakuum beitragen.

Die Nachweishrscheinlichkeit kann aufgeteilt werden in die Transmission des Analysators $t(E/E_{pass})$ und die Winkelakzeptanz $g(\Omega)$. Nach Kapitel 2.3. ist eine solche Aufspaltung in ein Produkt aus einem allein energieabhängigen und einem allein winkelabhängigen Faktor gerade dann möglich, wenn die Abmessungen der effektiven Akzeptanzfläche des Analysators klein sind gegen den Abstand dieser Fläche vom Eingang des Analysators. Die effektive Akzeptanzfläche wird vom Lichtfleck des Synchrotronstrahls auf maximal $1 \times 2 \text{ mm}^2$ begrenzt; der Abstand dieser Fläche vom ersten Retardierungsnetz des Analysators beträgt 11 mm (P74/75). Wir können daher schreiben, indem wir zusätzlich von der Proportionalität zwischen der Auflösung des Analysators und der Pass-Energie Gebrauch machen (Proportionalitätskonstante sei C_0):

$$p_{de}(E, \Omega) = g(\Omega) \cdot t(E/E_{pass}) \cdot C_0 \cdot E_{pass} \quad (2).$$

Eine weitere Vereinfachung besteht darin, daß wir die Zahl der Photonen als unabhängig von der Tiefe x im Festkörper ansehen können, da für den hier betrachteten Energiebereich die Absorptionslänge viel größer ist als die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen. Dann kann die Größe N_{ph} in

Gleichung (1) vor das Integral gezogen werden, entsprechendes geschieht mit den energieabhängigen Größen der Nachweishrscheinlichkeit aus Gleichung (2). Diese Größen (Photonenfluß, Analysator-Transmission und Pass-Energie) werden dazu benutzt, die gemessene Photoemissionsintensität zu korrigieren, und wir erhalten:

$$I_{corr.} = \frac{N_e(\hbar\omega, E)}{N_{ph}(\hbar\omega) t(E/E_{pass}) C_0 E_{pass}} = \int_x \int_{\Omega} p_{ex}(\hbar\omega, E, \Omega) p_{es}(E, x, \Omega) g(\Omega) dx d\Omega \quad (3).$$

Um die Abhängigkeit des Integranden vom Raumwinkel Ω explizit anzugeben, müssen wir festlegen, ob der Raumwinkel im Innern der Probe oder im Außenraum gemessen wird. Die Transformation zwischen beiden Räumen wird durch die Bedingungen für die Oberflächenbrechung definiert. Dazu drücken wir Ω in Polarkoordinaten aus, wobei wir die Oberflächennormale der Probe als Polarachse wählen. Dann erhalten wir für den Zusammenhang zwischen den Winkeln φ' und θ' im Innern der Probe und den Winkeln φ und θ im Vakuum (vgl. G74):

$$\varphi' = \varphi ; \frac{\sin \theta'}{\sin \theta} = \sqrt{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon}} ; \epsilon = \frac{E_{kin} + V_0}{V_0}.$$

Die kinetische Energie E_{kin} ist hier auf das Vakuumniveau bezogen, und V_0 ist das innere Potential der Probe, das gleich der Summe aus Fermienergie und Austrittsarbeit ist. Jetzt können wir Gleichung (3) mit Hilfe von θ' und φ' ausdrücken, da die Anregungs- und Austrittswahrscheinlichkeit innerhalb der Probe definiert sind:

$$I_{corr.} = \int_x \int_{\theta'} \int_{\varphi'} p_{ex}(\theta', \varphi') p_{es}(x, \theta') g(\theta', \varphi') \sin \theta' dx d\theta' d\varphi' \quad (3a).$$

Der Einfachheit halber haben wir Energie-Variation ausgelassen und dieselben Symbole für die Funktionen im Innenraum und Außenraum benutzt.

Wenn Bandstruktur-Effekte keine Rolle spielen (vgl. Kap. 1.3. und M78), kann die Anregungswahrscheinlichkeit eines Atoms auch im Festkörper auf die atomaren Größen des Wirkungsquerschnitts σ und des Asymmetrieparameters β zurückgeführt werden (Kap. 1.2.):

$$P_{ex} = g \cdot \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta \cdot P_2(\cos \delta')) \quad (4).$$

δ' bezeichnet den Winkel zwischen dem elektrischen Vektor der Strahlung und der Richtung, in die das Photoelektron emittiert wird, g ist die atomare Dichte und P_2 das Legendre-Polynom. Die Austrittswahrscheinlichkeit enthält die für den Festkörper charakteristischen Größen und zwar die mittlere freie Weglänge l und die Beschaffenheit der Oberfläche, die hier wieder als eben angenommen werden soll:

$$P_{es} = \exp\left(-\frac{x}{l \cdot \cos \theta'}\right) ; \quad \theta' \leq \theta'_{max} \quad (5).$$

Die Oberflächenbrechung begrenzt den Bereich von Polarwinkeln θ' , für die die Photoelektronen durch die Probenoberfläche ins Vakuum austreten können. Diese Einschränkung wird automatisch berücksichtigt, wenn wir jetzt Gleichung (3a) auf die Variablen transformieren, die außerhalb der Probe gemessen werden. Gleichzeitig führen wir die φ -Integration aus, wobei wir eine anisotrope Winkelverteilung der Photoelektronen vernachlässigen, so daß diese Integration lediglich die Winkelakzeptanz des Analysators berührt:

$$\int_0^{2\pi} g(\theta, \varphi) d\varphi = 2\pi f(\theta).$$

Damit erhalten wir für die Photoemissionsintensität folgenden Ausdruck:

$$I_{corr.} = \frac{g \cdot \sigma}{2} \sqrt{\frac{\epsilon-1}{\epsilon}} \int_0^{\infty} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{x}{l \sqrt{\frac{\epsilon-1}{\epsilon}} \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1}}}\right) f(\theta) \sin \theta d\theta dx$$

$$= \frac{1}{2} g \cdot \sigma \cdot l \frac{\epsilon-1}{\epsilon} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1}} f(\theta) \sin \theta d\theta \quad (6).$$

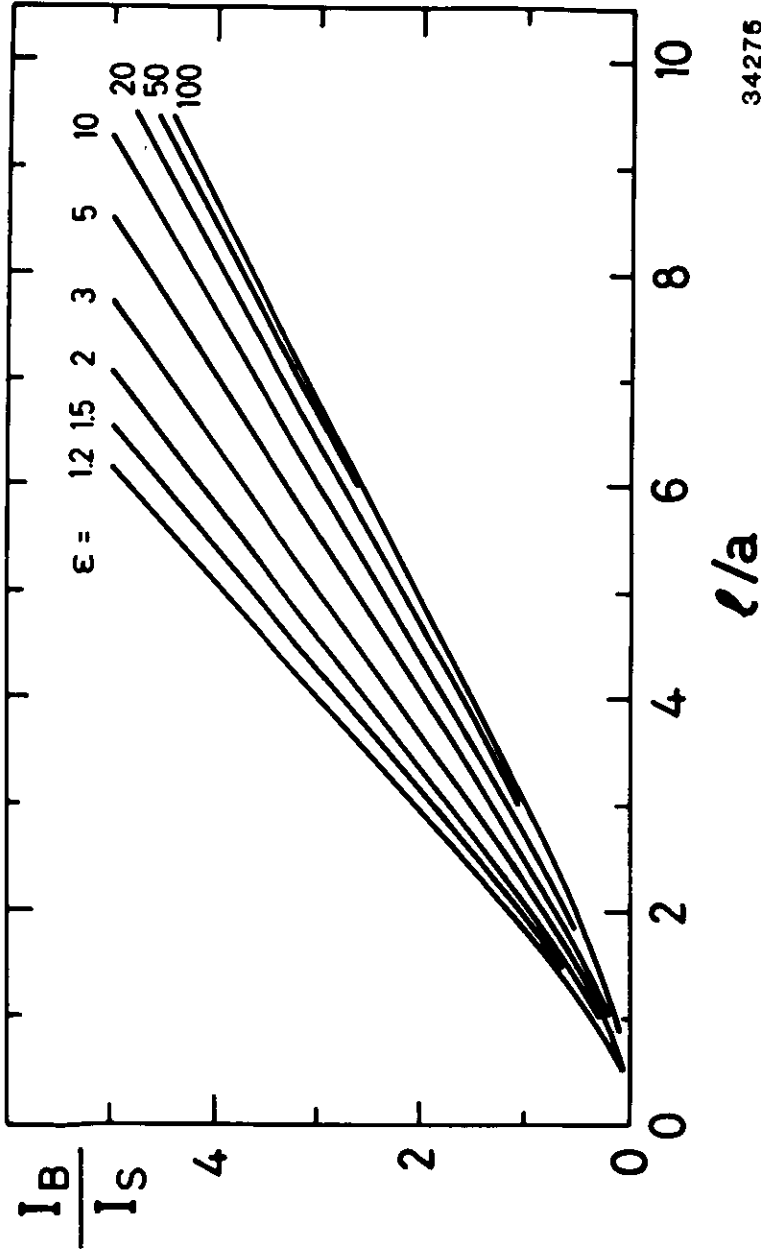
In Kapitel 2.1. haben wir bereits darauf hingewiesen, daß das Verhältnis der Photoemissionsintensität aus Volumen- und Oberflächenemission ausgenutzt werden kann, um die Austrittswahrscheinlichkeit der Photoelektronen getrennt von der Anregungswahrscheinlichkeit zu untersuchen. Um dieses Intensitätsverhältnis zu berechnen, setzen wir die Austrittswahrscheinlichkeit nach Gleichung (5) nur für die Volumenemission an und berücksichtigen für die Oberflächenemission lediglich die Brechung an der Oberfläche. Bezeichnen wir die Dicke der Oberflächenschicht mit a , so liefert Gleichung (3a) die Oberflächen-Intensität, indem die x -Integration von 0 bis a ausgeführt wird, und die Volumen-Intensität, indem die x -Integration von a bis ∞ ausgeführt wird. Wieder machen wir von der Vereinfachung Gebrauch, daß die Winkelverteilung der Photoelektronen isotrop angenommen wird und erhalten für das Volumen-zu-Oberflächen-Intensitäts-Verhältnis

$$\frac{I_B}{I_S} = \frac{g_B \int_0^{\infty} \int_{\Omega} P_{es} \cdot g(\Omega) d\Omega dx}{g_S \int_0^a \int_{\Omega} g(\Omega) d\Omega dx} \quad (7)$$

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

Hier bezeichnen g_B und g_S die atomaren Dichten im Volumen und in der Oberflächenschicht der Probe.

Unter der Voraussetzung, daß die atomare Dichte in der Oberflächenschicht der im Volumen gleich ist, ist in Abbildung 2.6. das Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis für verschiedene Werte des Energieparameters ϵ graphisch dargestellt. Diese Kurven können dazu benutzt werden, um aus experimentell bestimmten Intensitätsverhältnissen die freie Weglänge zu ermitteln. Als Beispiel einer solchen Auswertung wählen wir wieder Natrium; die Energieverteilungskurven des 2p-Niveaus wurden in Abbildung 1.6. (Kapitel 1.4.) gezeigt. Aus solchen Meßkurven



34276

Abb. 2.6. Intensitätsverhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenemission als Funktion der freien Weglänge, berechnet nach Gleichung (7) für verschiedene Werte des Energieparameters ϵ . Die Winkelakzeptanz des Analysators wurde für $\alpha = 30^\circ$ eingesetzt.

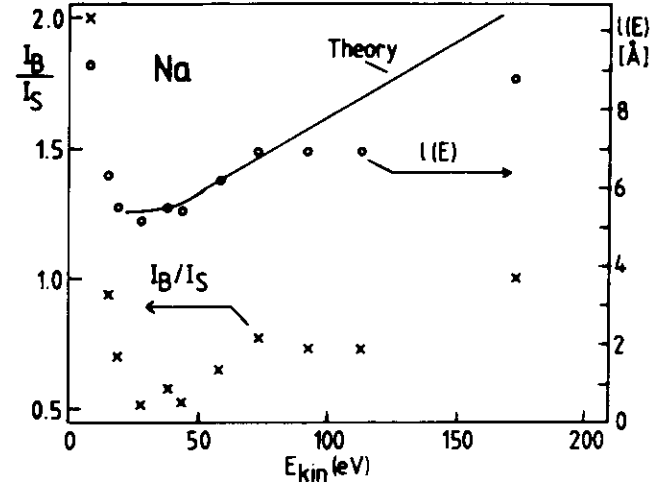


Abb. 2.7. Experimentell ermittelte Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisse für Natrium (vgl. Abb. 1.6.) für verschiedene kinetische Energien der Photoelektronen (x). Die freien Weglängen, die mit Hilfe von Abbildung 2.6. aus diesen Daten ermittelt wurden, sind ebenfalls gezeigt (o) zusammen mit einer für Natrium berechneten freien Weglänge von Penn (P76). (aus K82)

erhält man das Intensitätsverhältnis durch einen Fit mit Kurven, die mit Hilfe analytisch bekannter Linienprofile von einem Rechner erzeugt werden (K82). Die von Kammerer bestimmten Intensitätsverhältnisse sind in Abbildung 2.7. aufgetragen zusammen mit den freien Weglängen, die danach mit Hilfe von Abbildung 2.6. graphisch ermittelt wurden (K82). Das Ergebnis einer theoretischen Berechnung der freien Weglänge in Natrium von Penn (P76) ist ebenfalls abgebildet.

2.5. Diskussion des Modells der Photoemission von Festkörpern

Im Kapitel 2.4. wurden einige Voraussetzungen genannt, auf denen die Modellrechnungen zur Intensität der Photoemission einer Unterschale und zum Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis basieren. Die Grundlage bildet das 3-Stufen-Modell von Berglund und Spicer (BS64), das sich als einfachstes Modell der Photoemission im Festkörper in der Praxis vielfach bewährt hat. Die Anwendbarkeit dieses Modells auf das hier diskutierte Problem muß sich ebenfalls in der Praxis zeigen; die recht gute Übereinstimmung zwischen der theoretisch berechneten freien Weglänge von Natrium und den experimentell bestimmten Werten von Kammerer kann als ein erstes Resultat in dieser Richtung gewertet werden (vgl. Abb. 2.7.). Die Bestimmung der freien Weglängen aus Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnissen macht ferner von folgenden Vereinfachungen Gebrauch, deren Rechtfertigung quantitativ untersucht werden soll:

1. Isotropie der Photoemission innerhalb der Probe,
2. Sauberkeit der Probenoberfläche,
3. gleiche Dichte der Atome in der Oberflächenschicht wie im Volumen,
4. Ebenheit der Oberfläche.

Die Isotropie der Photoemission innerhalb einer festen Probe kann im Allgemeinen nicht aus der Photoionisation selbst begründet werden, da für diesen Prozeß passende Endzustandsbänder nur für bestimmte Raumrichtungen existieren. Für polykristalline Proben führt jedoch die regellose Verteilung der Kristallite im Raum dazu, daß die richtungsaufgelöste Bandstruktur keine Bedeutung mehr besitzt. Es bleibt die

Anisotropie der atomaren Photoionisation zu diskutieren, die sich bezüglich der Polarisationsrichtung des Lichts ausbildet und durch den Asymmetrieparameter β beschrieben wird. Tatsächlich ist anisotrope Photoemission von Davis et al. an festen Proben beobachtet worden, die auf den atomaren Asymmetrieparameter β zurückgeführt werden konnte (DKLTS80). Die Werte von β fand man im Festkörper gegenüber freien Atomen leicht erhöht, die Variation mit der Photonenenergie in einigen Fällen reduziert; es werden Werte zwischen 1 und 2 gemessen (DKLTS80). Die Winkelverteilung der Photoelektronen ist proportional zu $1 + \beta P_2(\cos \theta)$, wobei θ der Winkel zwischen der Emissionsrichtung und der Polarisation ist. Um den Einfluß auf die Messungen in der beschriebenen Geometrie abzuschätzen, integrieren wir den Ausdruck über alle θ , die vom Analysator akzeptiert werden und finden für den Einfluß des β -Parameters auf die Messungen $1 + 0,08 \beta$. Die Extremwerte von β , -1 und +2, führen also zu Fehlern in der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von -8 % und +16 %; eine extreme Variation von β täuscht eine Variation des Wirkungsquerschnitts von etwa 20 %, bezogen auf den Maximalwert, vor. Da von Davis et al. in keinem Fall eine solche extreme Variation für feste Proben gefunden wurde (DKLTS80), schätzen wir den relativen Fehler im Verlauf des Wirkungsquerschnitts auf 10 %, der von der Anisotropie der Winkelverteilung der Photoelektronen verursacht wird. Die Auswirkung auf die Bestimmung freier Weglängen ist wegen der Verhältnissbildung von Volumen- und Oberflächenemission sicherlich noch geringer einzuschätzen.

Die Sauberkeit der Probenoberfläche kann aus dem Photoemissionssignal von Verunreinigungen abgeschätzt werden. Da die Verunreinigungen sich nicht notwendig auf der Oberfläche befinden müssen, erhält man damit eine obere Grenze für die Kontamination der Oberfläche. Für die hier gezeigten Messungen lag die Kontamination maximal bei wenigen Prozent einer Monolage.

Für Europium wurde gefunden, daß durch eine gezielte Bedeckung der Oberfläche mit 0.1 L Sauerstoff die Aufspaltung zwischen Volumen- und Oberflächenemission deutlich ausgeschmiedert wird (KBGFJ82), so daß danach eine Entfaltung des Spektrums in Volumen- und Oberflächenanteil unmöglich erscheint. Einen Haftkoeffizienten von 1 vorausgesetzt, entspricht die Bedeckung etwa 10 % einer Monolage. Da somit einerseits die Bestimmung des Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisses eine in hohem Maße saubere Probenoberfläche voraussetzt, andererseits eine Kontamination nicht den relativen Verlauf von Wirkungsquerschnitten, sondern nur die Bestimmung freier Weglängen beeinflusst, erscheint es gerechtfertigt, diese Fehlerquelle zu vernachlässigen.

Bezüglich der Beschaffenheit der Oberfläche gehen wir davon aus, daß die atomare Besetzungsdichte der Oberflächenschicht gleich der einer entsprechenden Schicht im Volumen ist. Für Oberflächen einkristalliner Proben ist dies im Allgemeinen nicht der Fall, da durch Überstrukturen die Besetzungsdichte der Oberflächenschicht verändert werden kann. Entsprechende Variationen der Photoemissionsintensitäten von Oberflächen-Rumpfniveaus wurden von van der Veen et al. (VHE80) und Heimann et al. (HVE81) beobachtet. Für eine genaue Bestimmung freier Weglängen ist also der Vergleich mit Einkristall-Oberflächen, deren geometrische Struktur bekannt ist, unerlässlich, wie wir später am Beispiel von Gold zeigen werden.

Der Einfluß von Rauigkeiten der Oberflächen aufgedampfter Filme auf die Photoemission ist in verschiedenen Arbeiten diskutiert worden. Citrin et al. vermuten einen solchen Einfluß für Gold in ihrer Arbeit von 1978, die den ersten gesicherten experimentellen Nachweis eines Surface Shifts enthält (CWB78).

Barth berechnet einen erhöhten Oberflächenanteil an der Photoemission von halbkugelförmigen Kristalliten, wenn der Radius der Halbkugeln vergleichbar mit der mittleren Austrittstiefe der Photoelektronen ist (B79b). Koch et al. finden einen erhöhten Oberflächenanteil an der d-Band-Emission von Silber, das auf eine gekühlte Unterlage (120 K) aufgedampft wird, und vermuten ebenfalls Oberflächen-Rauhigkeit als Ursache (KBFG082). Diese Arbeiten unterstreichen die Bedeutung, die der Beschaffenheit der Oberfläche bei der Bestimmung sowohl von Wirkungsquerschnitten als auch von freien Weglängen zukommt.

Wir wollen die Messung von Citrin et al. (CWB78) näher untersuchen. Die Oberflächenkomponente des 4f-Rumpfniveaus wurde in XPS durch Variation des Abnahmewinkels ("take off angle") der Photoelektronen von der Oberflächennormalen bestimmt, wodurch eine Variation der Oberflächenempfindlichkeit der Messung erreicht wird. Aus dem relativen Anteil der Oberflächenemission an der gesamten 4f-Intensität wurde für jede Messung die mittlere freie Weglänge errechnet, allerdings ohne Berücksichtigung der Oberflächenbrechung. Für zunehmende Winkel θ fand man stets einen Anstieg der freien Weglänge. Während die Werte für $\theta \leq 70^\circ$ noch innerhalb der Fehlergrenzen lagen, ergab sich der Wert für $\theta = 80^\circ$ um einen Faktor 2 zu hoch. Die Autoren vermuteten, daß dies durch Oberflächen-Rauhigkeit zu erklären sei (CWB78).

Wir können den Zusammenhang zwischen dem Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis und dem Polarwinkel θ , der dem Abnahmewinkel entspricht, leicht angeben im Rahmen des vorgestellten Modells, das die Oberflächenbrechung berücksichtigt. Dazu entfällt bei dem Ausdruck, der in Kapitel 2.4. hergeleitet

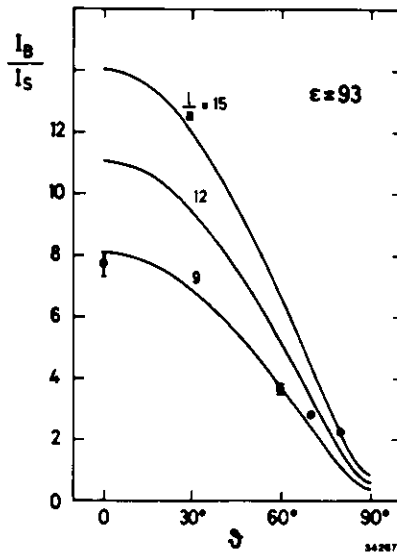


Abb. 2.8. Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis als Funktion des Polarwinkels θ für verschiedene freie Weglängen l/a . Der Energieparameter $\epsilon = 93$ entspricht dem Experiment von Citrin et al. für Gold (CWB78), deren Meßergebnisse ebenfalls gezeigt sind (\bullet).

wurde, die Integration über alle θ , so daß wir erhalten:

$$\frac{I_B}{I_S}(\theta) = \frac{g_s}{g_s} \frac{l}{a} \frac{\sqrt{\epsilon-1}}{\epsilon} \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1}} \exp\left(-\frac{a}{\epsilon \sqrt{\frac{\epsilon-1}{2}} \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1}}}\right).$$

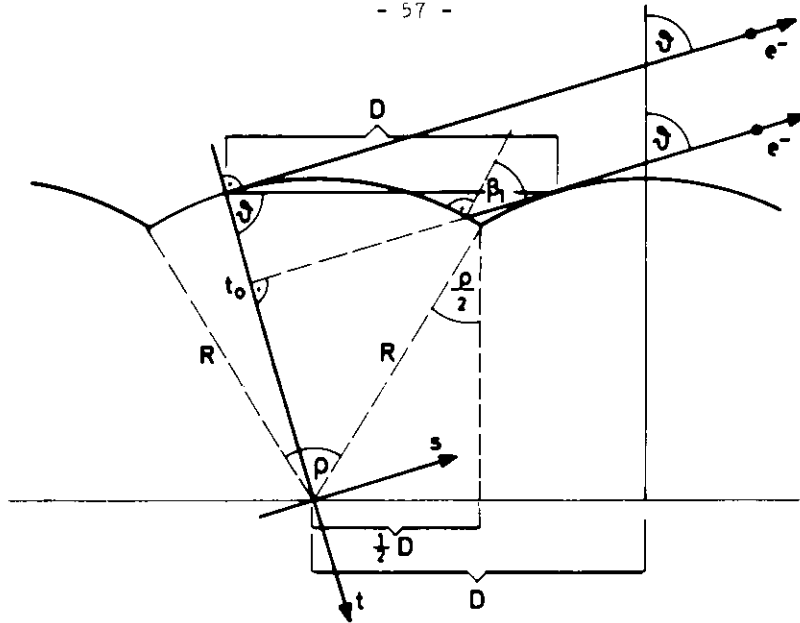
Diese Funktion ist in Abbildung 2.8. für verschiedene Werte von $\frac{l}{a}$ gezeigt, wobei $g_s = g_s$ und der Parameter ϵ entsprechend dem Experiment von Citrin et al. gewählt wurde: $E_{kin} = 1,4$ KeV, V_0 (Gold) = 15 eV. Die eingetragenen Meßpunkte sind aus den Werten von Citrin et al. für den Anteil der Oberflächenemission an der Gesamtemission berechnet. Auch im Rahmen

unseres Modells lassen sich die gemessenen Intensitätsverhältnisse nicht mit einer einheitlichen freien Weglänge beschreiben. Die Oberflächenbrechung, die zu Intensitätsverhältnissen größer als Null bei $\theta = 90^\circ$ führt, ist zu gering, um den gemessenen Effekt quantitativ zu erklären. Da die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment erheblich sind, wollen wir unser Modell entsprechend erweitern, damit der Einfluß von Oberflächen-Rauhigkeit auf die Photoemission von Festkörpern berücksichtigt werden kann.

2.6. Modell zur Beschreibung rauher Oberflächen

Es ist leicht einzusehen, daß das Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis als Funktion des Abnahmewinkels θ der Photoelektronen abhängig ist von der geometrischen Form der Probenoberfläche. So würde für eine kugelförmige Probe das Intensitätsverhältnis nicht θ -abhängig sein im Gegensatz zu einer Probe mit ebener Oberfläche, wie sie für Abbildung 2.8. gewählt wurde. Dabei muß der Durchmesser der Kugel nur kleiner als die Abmessung der Fläche sein, aus der der Analysator Elektronen empfängt. Da in diesem Fall zu einem festen Abnahmewinkel θ alle Winkel β zwischen der Oberflächennormalen und der Emissionsrichtung beitragen, die zwischen 0° und 90° liegen, je nach dem Ort, an dem das Elektron die Probe verläßt, ist das Intensitätsverhältnis gegeben als eine Mittelung der in Abbildung 2.8. dargestellten Funktion gewichtet mit dem Beitrag der verschiedenen β zu dem gewählten Abnahmewinkel θ . Diese Wichtung ist für eine kugelförmige Probe unabhängig von θ .

Diese Überlegung zeigt, in welcher Weise wir das in Kapitel 2.4. abgeleitete Resultat für das θ -abhängige Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis benutzen können, um eine Verallgemeinerung für rauhe Oberflächen zu erreichen. Betrachten



wir dazu einen Schnitt durch die Probe senkrecht zur Oberfläche, wobei die Emissionsrichtung der Photoelektronen in der Schnittebene liegt (Abb. 2.9., oben). Wir setzen die Oberfläche zusammen aus Kreissegmenten, deren Öffnungswinkel ϑ ein Maß für die so erzeugte Rauigkeit ist: für $\vartheta = 0^\circ$ erhalten wir die ebene Oberfläche. Mit ϑ ist auch das Verhältnis der Kreisradien R zum Abstand D der Mittelpunkte festgelegt über $\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{D}{2R}$. Zur Bestimmung aller Winkel β zwischen der "lokalen" Oberflächennormalen und der Emissionsrichtung bei vorgegebenem Abnahmewinkel führen wir eine Fallunterscheidung ein, da für große θ eine Abschattung von Teilen der Oberfläche eintritt. Es gilt:

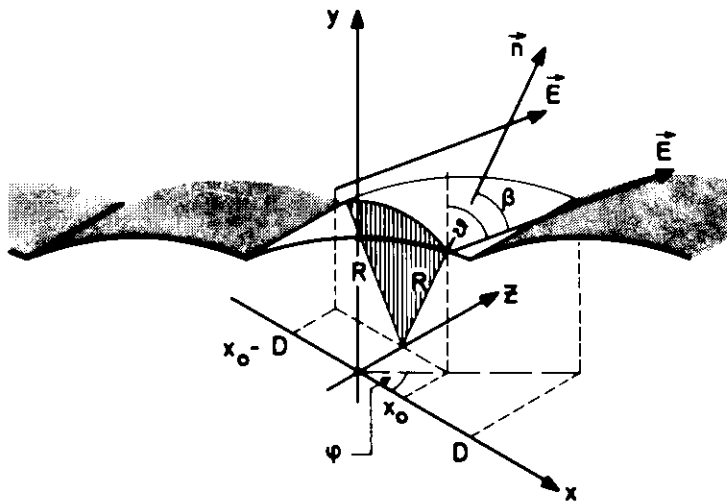
1. für $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ - \frac{\vartheta}{2}$ (keine Abschattung)
 $\Rightarrow \theta - \frac{\vartheta}{2} \leq \beta \leq \theta + \frac{\vartheta}{2}$
2. für $90^\circ - \frac{\vartheta}{2} \leq \theta \leq 90^\circ$ (Abschattung)
 $\Rightarrow \beta_1 \leq \beta \leq 90^\circ$

β_1 läßt sich mit Hilfe des Koordinatensystems $s - t$ in Abbildung 2.9. ermitteln, da β_1 gleich dem Steigungswinkel des Kreisbogens an der Stelle $t_0 = -R + D \cos \theta$ ist:

$$\beta_1 = \arctan \frac{ds}{dt}(t_0)$$

$$= \arctan \frac{\frac{1}{2} - \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \theta}{\sqrt{\frac{1}{4} - (\frac{1}{2} - \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \theta)^2}}$$

Wir erhalten also für das θ -abhängige Intensitätsverhältnis einer rauhen Oberfläche durch entsprechende Mittelung der Funktion aus Kapitel 2.5.:



34494

Abb. 2.9. Zwei Modelle zur Beschreibung der Photoemission von rauhen Oberflächen (siehe Text).

$$\frac{I_B}{I_S}(\vartheta, \theta) = \begin{cases} \frac{1}{\vartheta} \int_{\theta - \frac{\vartheta}{2}}^{\theta + \frac{\vartheta}{2}} g(\beta) d\beta & ; 0 \leq \theta \leq \frac{\pi - \vartheta}{2} \\ \frac{1}{\frac{\pi}{2} - \beta_1} \int_{\beta_1}^{\frac{\pi}{2}} g(\beta) d\beta & ; \frac{\pi - \vartheta}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \end{cases}$$

$$\text{mit } g(\beta) = \frac{\ell}{a} \sqrt{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon}} \sqrt{\cos^2 \beta + \frac{1}{\epsilon - 1}} \exp\left(-\frac{a}{\ell \sqrt{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon}} \sqrt{\cos^2 \beta + \frac{1}{\epsilon - 1}}}\right).$$

Mit diesem Ergebnis können wir eine zweidimensionale Oberfläche beschreiben, wenn die in Abbildung 2.9. im Schnitt gezeigte Oberfläche nicht von der Richtung senkrecht zur Zeichenebene abhängt. Die Oberfläche besteht dann aus Zylindersegmenten; die Rillen in der Fläche verlaufen senkrecht zur Emissionsrichtung. In diesem Sinne beschreibt dieses Modell eine "eindimensionale" Rauhmigkeit der Oberfläche. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.10. für die Öffnungswinkel $\vartheta = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ$; der Parameter ϵ wurde passend zum Gold-Experiment von Citrin et al. (CWB78) gewählt. Für $\vartheta = 60^\circ$ und $l = 20 \text{ \AA}$ ($a = 2.2 \text{ \AA}$, CWB78), werden die Meßpunkte von Citrin et al. gut angepaßt.

Eine "zweidimensionale" Rauhmigkeit läßt sich durch Verallgemeinerung unseres Modells beschreiben. Wir betrachten dazu die Photoemission längs einer Richtung, deren Projektion auf die mittlere Oberfläche um den Winkel φ gegen die Zylinderachsen verdreht ist (Abb. 2.9., unten). Die Mittelung über β gelingt durch geeignete Parametrisierung

$$\beta(\theta, x, \varphi) = \arccos \frac{x \cdot \cos \varphi \tan \theta + \sqrt{R^2 - x^2}}{\sqrt{R^2 \tan^2 \theta + R^2}}$$

$$\text{mit } -\frac{D}{2} \leq x \leq \frac{D}{2} \quad \text{und} \quad 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$$

und unter Berücksichtigung der Abschattung. Diese tritt ein, wenn für einen gegebenen Durchstoßpunkt x_0 durch die Oberfläche die Emissionsrichtung \vec{E} auf das nächste Zylindersegment trifft. Die Achse dieses Zylindersegments liege im Ursprung des Koordinatensystems. Dann erhalten wir über

$$\vec{E} = \left(x - (x_0 - D), \frac{x - (x_0 - D)}{\cos \varphi \tan \theta} + \sqrt{R^2 - x_0^2}, z \right)$$

als Bedingung für die Abschattung:

$$\exists x \text{ mit } \frac{x - (x_0 - D)}{\cos \varphi \tan \theta} + \sqrt{R^2 - x_0^2} = \sqrt{R^2 - x^2}.$$

Daraus folgt eine quadratische Gleichung für x . Sind die Wurzeln dieser Gleichung reell, so erhält man Abschattung:

$$\frac{1}{\cos^2 \varphi \tan^2 \theta} \left(\frac{x_0 - D}{\cos \varphi \tan \theta} - \sqrt{R^2 - x_0^2} \right)^2 - \left(\frac{x_0 - D}{\cos \varphi \tan \theta} - \sqrt{R^2 - x_0^2} \right)^2 + R^2 \geq 0.$$

Wir haben die Mittelung über β bezüglich x und φ unter Berücksichtigung der Abschattungsbedingung numerisch durchgeführt, das Ergebnis gibt Abbildung 2.11. wieder. Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses ist gegenüber der Rechnung für eindimensionale Rauhmigkeit nur leicht geändert. Wieder lassen sich die Meßpunkte von Citrin et al. (CWB78) gut reproduzieren für $l = 20 \text{ \AA}$ und $\vartheta = 60^\circ$. Setzt man für den Abstand der Zylindersegmente 100 \AA ein, so ergibt sich aus $\vartheta = 60^\circ$ eine Tiefe der Rillen zwischen den Zylindersegmenten von 13 \AA .

Wir stellen fest, daß Rauhmigkeit den Anteil der Oberflächenemission für kleine θ erhöht, für große θ dagegen erniedrigt, auch wenn der Wert bei $\theta = 90^\circ$ ungeändert bleibt. Dieser Einfluß der Oberflächenrauhigkeit ist nicht beschränkt auf

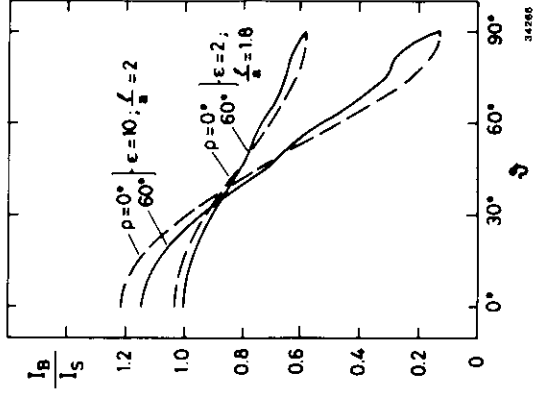


Abb. 2.10. Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis für raue Oberflächen nach Abbildung 2.9., oben. Meßwerte von Citrin et al. (CWB78).

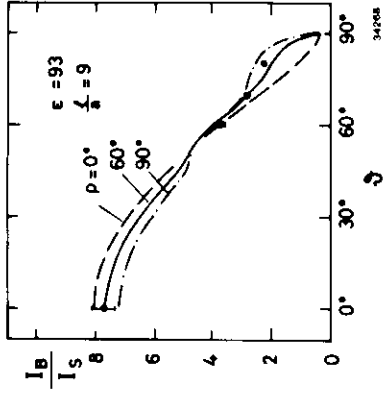


Abb. 2.11. Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis für raue Oberflächen nach Abbildung 2.9., unten, Meßwerte von Citrin et al. (CWB78).

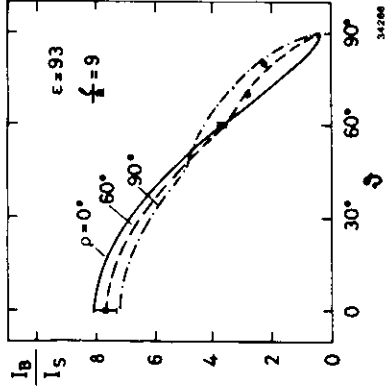


Abb. 2.12. Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis für raue Oberflächen bei niedrigen kinetischen Energien und niedrigen freien Weglängen.

unser spezielles Modell: Für kleine θ tragen insbesondere Emissionswinkel β bei, die größer als θ sind, woraus eine Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit folgt. Für große θ (nahe 90°) unterdrückt dagegen die Abschattung insbesondere die Emissionswinkel β , die größer als θ sind. Entsprechend gering darf der Einfluß von Rauigkeiten auf winkelintegrierende Messungen eingeschätzt werden. Skalieren wir den Einfluß im Rahmen unseres Modells zu niedrigen kinetischen Energien (vgl. Abb. 2.12.), so finden wir, daß die Abweichungen von den Intensitätsverhältnissen einer ebenen Oberfläche in dem Maße abnehmen, wie die Oberflächenbrechung zunimmt. Wie ein Vergleich mit Abbildung 2.6. zeigt, finden wir bei winkelintegrierter Messung in der beschriebenen Geometrie außerdem einen Mittelwert des Intensitätsverhältnisses, der nahe dem Schnittpunkt der Kurven für glatte und raue Oberflächen aus Abbildung 2.12. liegt. Wir werden daher im folgenden Oberflächenrauigkeiten nicht explizit berücksichtigen. Es muß jedoch festgehalten werden, daß eine geeignete Einbeziehung von Rauigkeiten in die Berechnung von Photoemissionsintensitäten prinzipiell möglich ist, daß sogar die winkelaufgelöste Intensitätsmessung an Oberflächen-Rumpfniveaus eine vielversprechende Möglichkeit bietet, die Beschaffenheit von Oberflächen auf der Skala atomarer Dimensionen zu untersuchen.

2.7. Quantitative Photoemissionsmessungen an Festkörpern - Möglichkeiten und Beispiele

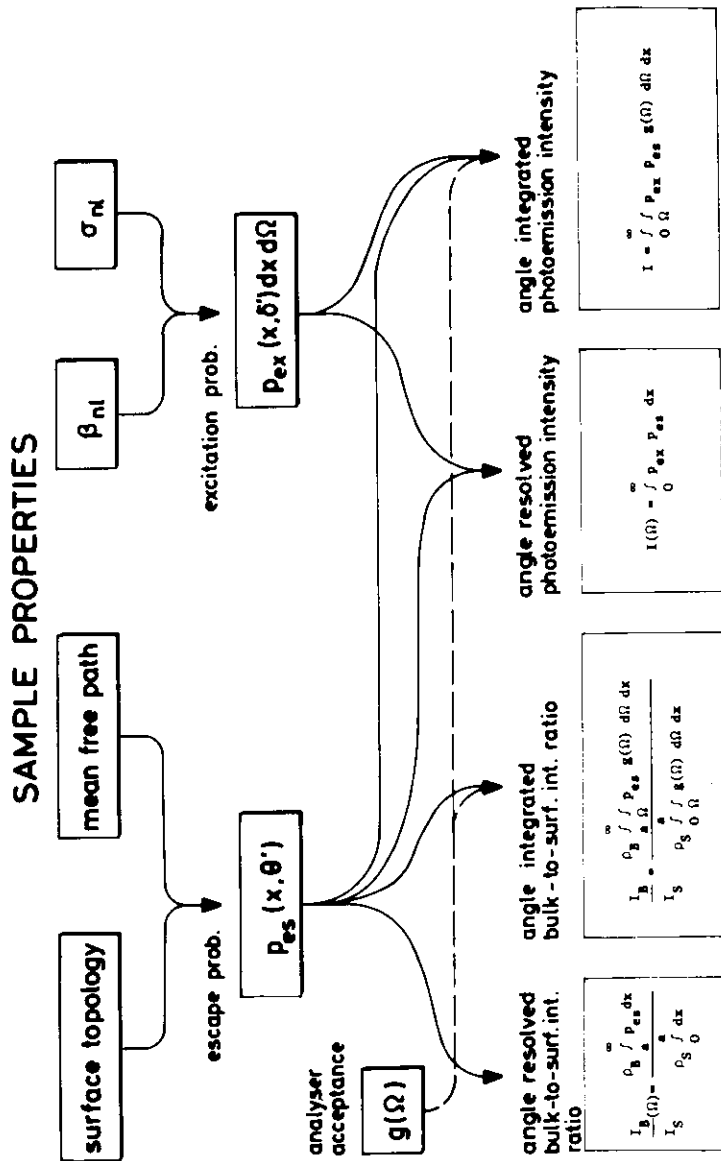
Seit der Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie als Untersuchungsmethode durch Siegbahn (S et al. 67) ist versucht worden, nicht nur aus den leicht bestimmbareren kinetischen Energien der Photoelektronen, sondern auch aus den Intensitäten Informationen zu gewinnen. Heute finden quantitative

XPS-Messungen mit Hilfe klassischer Röntgenquellen weitgehende Anwendung zur Bestimmung der Konzentration chemischer Substanzen in festen Proben. Wie wir bereits in Kapitel 2.1. dargelegt haben, ist dazu die Kenntnis von Wirkungsquerschnitten und freien Weglängen erforderlich, allerdings müssen die Wirkungsquerschnitte nur relativ zu einer Standardsubstanz und nur bei fester Anregungsenergie bekannt sein. Entsprechende Datensammlungen und eine Diskussion der quantitativen XPS-Analyse haben beispielsweise Powell und Larson (PL78) und Szajman et al. (SJLL80) gegeben. Zur Bestimmung der freien Weglänge wird in der Regel folgende Methode benutzt: Sukzessive werden dünne Schichten des zu untersuchenden Materials auf eine Unterlage gedampft und dabei die Intensität der ungestreuten Photoelektronen in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Der Zusammenhang zwischen der Intensität und der Schichtdicke ist gegeben durch (Oberflächenbrechung vernachlässigt)

$$I \sim 1 - e^{-\frac{x}{x_0}}$$

wobei x_0 die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen bezeichnet. Mißt man nur senkrecht austretende Photoelektronen, so ist die mittlere Austrittstiefe gleich der mittleren freien Weglänge. Diese Methode zur Bestimmung freier Weglängen setzt voraus, daß das aufgedampfte Material nicht mit der Unterlage legiert und daß es eine homogene Schicht bildet. Da die mittleren Austrittstiefen typisch bei 10 Å und darunter liegen, sind diese Bedingungen nur schwer erfüllbar, entsprechend groß ist die Ungenauigkeit der Methode und die Streuung der Daten.

Den Methoden der klassischen XPS-Messungen wollen wir die Möglichkeiten gegenüberstellen, die sich ergeben aus der Verfügbarkeit durchstimmbarer Lichtquellen (Synchrotronstrahlung und



MEASURABLE INTENSITIES

34486

Abb. 2.13. Beziehungen zwischen den Eigenschaften fester Proben und den meßbaren Photoemissionsintensitäten. Die Bezeichnungen sind im Text erklärt (siehe Kap. 2.4.).

Monochromator), hoher Auflösung zur Trennung von Oberflächen- und Volumenemission und dem Einsatz winkelauflösender Analytoren. Abbildung 2.13. skizziert den Zusammenhang zwischen den gesuchten Eigenschaften der Probe, den wir in den vorangegangenen Kapiteln erarbeitet haben. Die zentralen Größen sind die Anregungswahrscheinlichkeit und die Austrittswahrscheinlichkeit, für winkelintegrierte Messungen ist zudem die Kenntnis der Winkelakzeptanz des Analysators nötig. Winkel aufgelöste Messungen des Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisses liefern die Information über die Beschaffenheit der Oberfläche; energieabhängige Messungen des Intensitätsverhältnisses ergeben die freie Weglänge als Funktion der Energie. Mit diesen Größen, die spezifisch für den Festkörper sind, lassen sich als atomare Größen der Asymmetrieparameter β_{nl} und der partielle Wirkungsquerschnitt σ_{nl} aus Messungen der Photoemissionsintensität als Funktion der Energie bestimmen.

Wir haben die winkelaufgelösten Messungen von Citrin et al. (CWB78) der Oberflächen- und Volumenemission vom Gold 4f-Niveau im Hinblick auf Oberflächen-Rauhigkeiten detailliert untersucht (Kap. 2.6.). Eigene Messungen des energieabhängigen Intensitätsverhältnisses, ebenfalls gemessen an polykristallinem Gold, stellen wir jetzt vor. Abbildung 2.14. zeigt einige der Energieverteilungskurven, die zwischen 100 eV und 170 eV Anregungsenergie bei einer apparativen Gesamtauflösung um 100 meV gemessen wurden. Die Parameter der Linienprofile, mit denen die Meßspektren verglichen wurden, sind in Tabelle 2.1. zusammengefaßt; sie wurden von XPS-Messungen übernommen (CWB78). Die Verschiebung der Bindungsenergien wurde entsprechend den Messungen an den (111)-, (110)- und (100)-Oberflächen von Gold-Einkristallen gewählt (HVE81). Danach zeigen die (111)- und (110)-Flächen beide einen Surface Shift von 0,35 eV, die (100)-Fläche einen Surface Shift von 0,28 eV. Wir haben

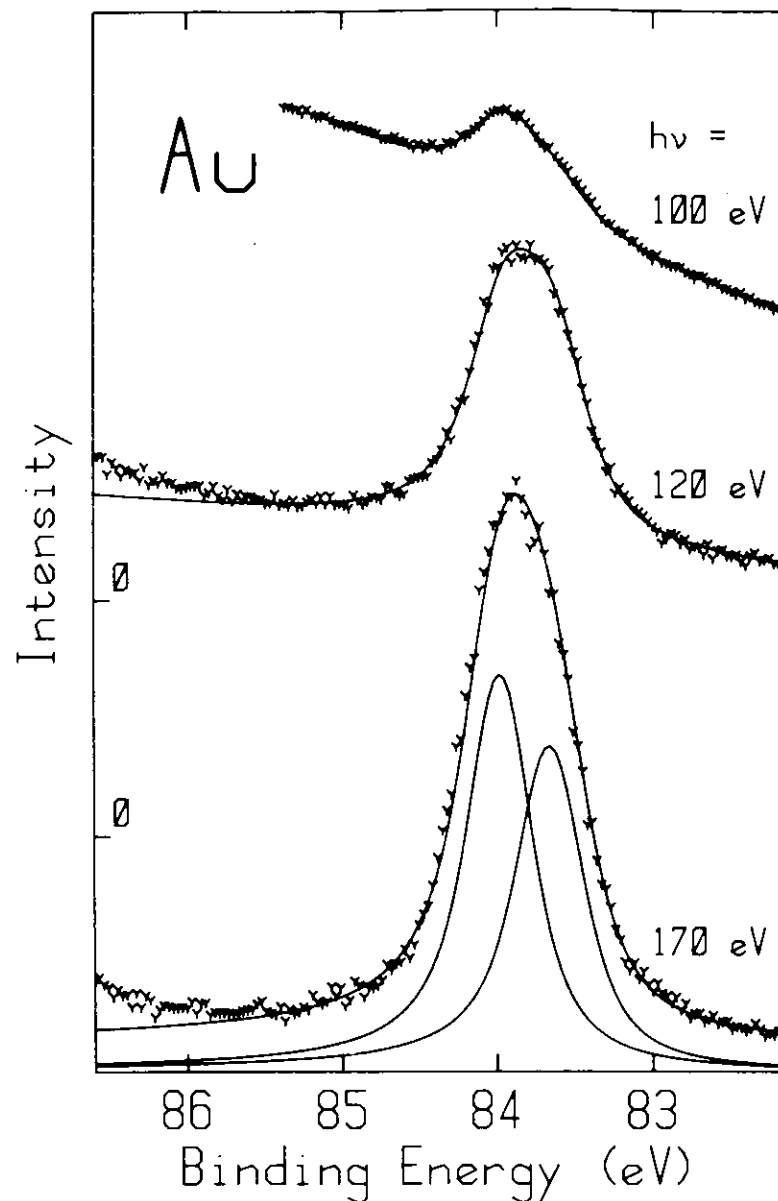


Abb. 2.14. Energieverteilungskurven der 4f_{7/2}-Photoelektronen von aufgedampften Au-Filmen (Gesamtauflösung 0,1 eV). Die Anpassung berechneter Linienprofile ergibt das Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis. Für das 170 eV-Spektrum sind die entfaltenen Volumen- und Oberflächenbeiträge gezeigt.

Tabelle 2.1.

Parameter zur Berechnung der $4f_{7/2}$ -Emission von polykristallinem Gold. A steht für den (100)-Anteil, B für den (110)- und (111)-Anteil der Oberfläche. Energetische Breiten sind als FWHM angegeben.

	Bindungsenergie (eV)	intrins. Breite (eV)	ω	Phononen-Breite (eV)	Intens. Verhältnis
Volumen	83,95	0,36	0,05	0,5	
Oberfläche A	84,23	0,36	0,05	0,5	0,44
Oberfläche B	84,30	0,36	0,05	0,5	0,56

Tabelle 2.2.

Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisse für die $4f_{7/2}$ -Emission von Gold

$\hbar\omega$ (eV)	$E_{kin}^{(F)}$ (eV)	ϵ	I_B/I_S	1/a
100	16	1,8	1,85	3,15
105	21	2,1	1,15	2,30
110	26	2,5	1,00	2,25
120	36	3,1	1,00	2,30
130	46	3,8	1,10	2,45
150	66	5,1	1,15	2,75
170	86	6,5	1,20	2,90

angenommen, daß sich die Oberfläche unserer Aufdampfschicht aus diesen Kristallflächen zu gleichen Teilen zusammensetzt; die von Heimann et al. angegebenen relativen Oberflächenintensitäten bedingen dann das in Tabelle 2.2. aufgeführte Intensitätsverhältnis der beiden Oberflächenmaxima zueinander. Es bleibt als einzig anpaßbarer Parameter das gesuchte Intensitätsverhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenemission.

Um den Einfluß einer Vorzugsorientierung der polykristallinen Oberfläche abzuschätzen, haben wir alle Spektren auch mit geänderten Intensitätsverhältnissen der Oberflächenmaxima A und B angepaßt. Befriedigende Übereinstimmung konnte erreicht werden mit relativen (100)-Anteilen der Oberfläche von maximal 50 % und minimal 25 %. Die freie Weglänge wurde dann um nur etwa 5 % abweichend ermittelt.

Heimann et al. bestimmen aus den relativen Oberflächenintensitäten der mit Hilfe von LEED-Messungen charakterisierten Oberflächen die geometrische Anordnung der Oberflächenatome (HVE81). Wir entnehmen daraus, daß durch Rekonstruktion die (110)-Oberflächenemission teilweise gedämpft wird, während die (100)-Oberflächenemission durch eine dichtere Packung der Oberflächenatome um etwa 15 % erhöht wird. Da beide Effekte sich gegenseitig zumindest teilweise kompensieren, können wir in guter Näherung davon ausgehen, daß die Oberflächenschicht einer polykristallinen Probe im Mittel gleichviel Atome enthält wie eine entsprechende Schicht im Volumen. Wir sehen also die Voraussetzungen als erfüllt an, unter denen wir mit Hilfe von Abbildung 2.6. aus dem Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnis die freie Weglänge ermitteln können.

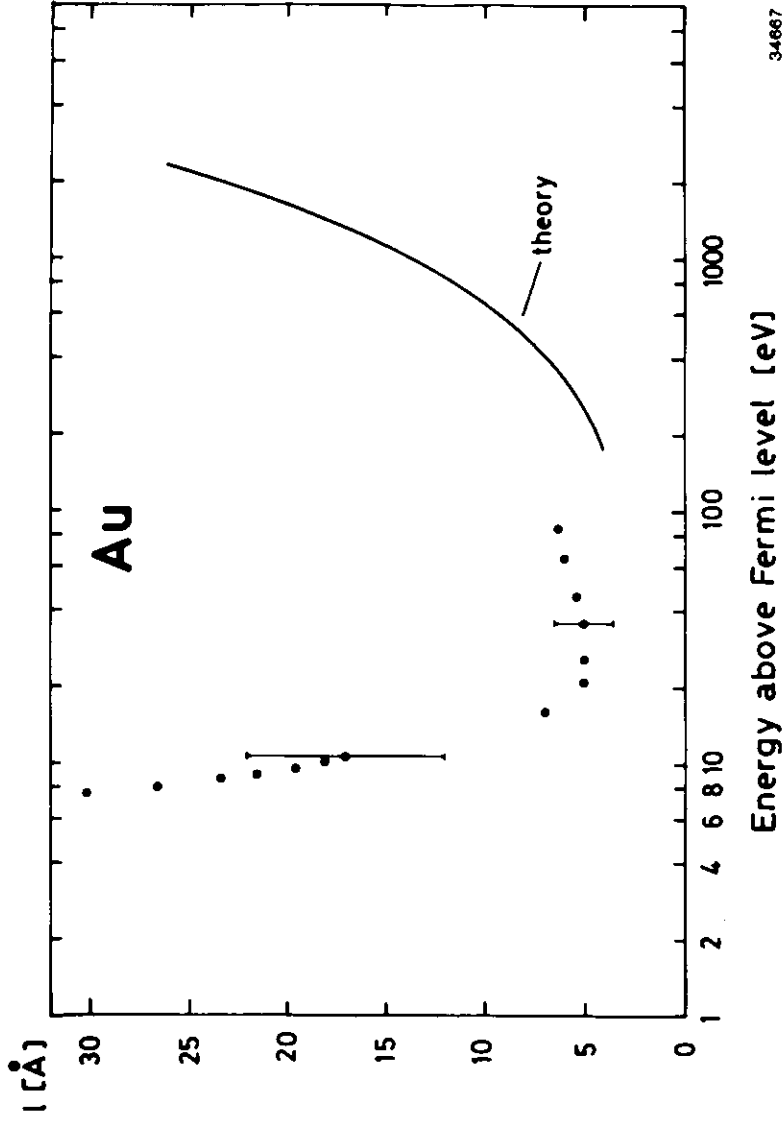


Abb. 2.15. Mittlere freie Weglänge für Gold. Die Werte unterhalb von 11 eV sind von Kanter übernommen (K70), die Werte zwischen 15 eV und 100 eV sind aus unseren Messungen der Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisse ermittelt. Die theoretisch berechnete Kurve oberhalb von 200 eV stammt von Szajman und Leckey (SL81).

34667

Unsere Resultate für die Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle 2.2. wiedergegeben zusammen mit den Werten von 1/a. Nehmen wir für a einen mittleren Netzebenenabstand von 2,2 Å an (CWB78), so erhalten wir die freie Weglänge, die in Abbildung 2.15. als Funktion der kinetischen Energie aufgetragen ist. Zusätzlich sind die Resultate von Kanter eingezeichnet, die aus Messungen der Intensitätsabschwächung von niederenergetischen Elektronenstrahlen beim Durchgang durch Gold-Folien gewonnen wurden (K70). Im Energiebereich, der dem unserer Messungen entspricht, gibt es publizierte freie Weglängen von Lindau et al. (LPSY76a) und von Norman und Woodruff (NW78). Letztere Autoren benutzen die "overlayer"-Methode, konstatieren erhebliche experimentelle Schwierigkeiten und geben nur relative freie Weglängen mit entsprechend großer Unsicherheit an. Ein Vergleich mit diesen Messungen ist wenig aussagekräftig. Lindau et al. bestimmen die freie Weglänge aus dem Intensitätsverhältnis gestreuter zu ungestreuten Photoelektronen in Energieverteilungskurven (LPYS76a). Das Ergebnis steht in völligem Widerspruch zu unseren Resultaten, da die freie Weglänge mit steigender kinetischer Energie (die Messungen wurden zwischen 25 eV und 75 eV durchgeführt) als stets abnehmend gefunden wurde. Wir messen dieser Diskrepanz jedoch keine Bedeutung bei, da die Transmission des Analysators von Lindau et al. nicht adäquat berücksichtigt wurde (vgl. dazu Kap. 2.3.). Weiterhin existiert im Energiebereich vom 1 keV eine Fülle von Literaturwerten für freie Weglängen von Gold (Abb. 2.16., Referenzen in SL81), die allerdings eine so große Streuung zeigen, daß wir auf die Messungen im einzelnen nicht näher eingehen wollen.

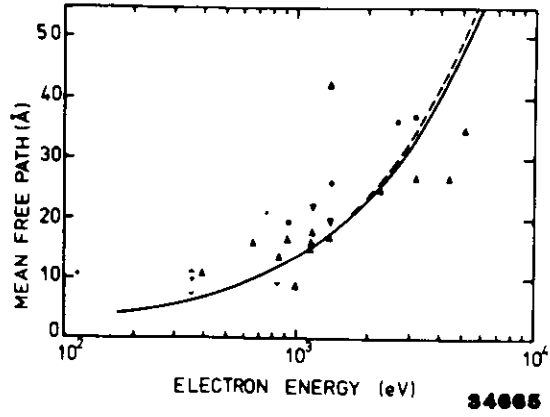


Abb. 2.16 Gemessene Werte der mittleren freien Weglänge für Au und Ag, die Szajman und Leckey zusammengestellt haben und mit ihren Rechnungen verglichen. (aus SL81, Quellenangabe für die experimentellen Werte ebenfalls dort)

Die große Unsicherheit in der Bestimmung freier Weglängen nach herkömmlichen Methoden unterstreicht eindrucksvoll die Bedeutung, die der Intensitätsmessung der Photoelektronen aus Oberflächen-Rumpfniveaus auch auf diesem Gebiet zukommt, denn nach Abschätzung aller Fehlerquellen erscheint uns ein Gesamtfehler von nur 30 % als realistisch. Wichtig ist dabei natürlich die weitgehende Kenntnis der geometrischen Struktur der Oberfläche, die aus LEED- und Surface Shift-Messungen an Einkristallen übernommen werden konnte. So wird also dieselbe Methode in zweifacher Hinsicht ausgenutzt (vgl. Abb. 2.13.), nämlich zur Bestimmung der Oberflächenstruktur einerseits und der den Volumen zuzuordnenden freien Weglänge andererseits. In diesem Zusammenhang darf auch als eine weitere Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung von Oberflächen-Segregation in Legierungen hingewiesen werden (JFHJBG82).

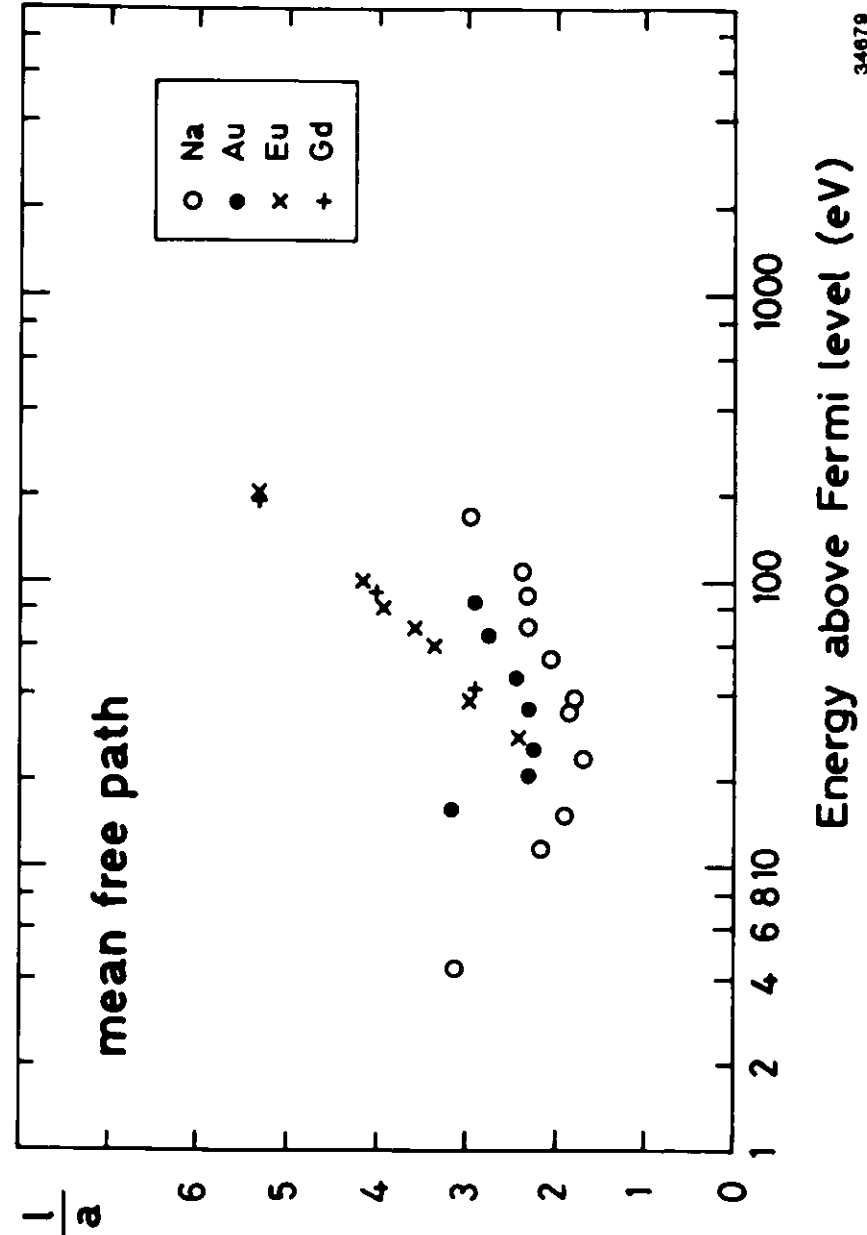


Abb. 2.17. Mittlere freie Weglänge für Na, Au, Eu und Gd, ermittelt aus Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnissen (Messungen für Na: K82 und KBGKFJ82; für Eu und Gd: G82).

Abbildung 2.17. stellt die Ergebnisse für freie Weglängen unterschiedlicher Metalle zusammen, die nach der hier beschriebenen Methode aus Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnissen ermittelt wurden. Neben den Meßpunkten für das einfache Metall Na (K82) aus Abbildung 2.7. und für das Edelmetall Au aus Abbildung 2.15. sind hier die Messungen von Gerken (G82) an den Seltenen Erdmetallen Eu und Gd übernommen worden (vgl. auch KBGFJ82). Man erkennt signifikante Unterschiede im Verlauf der freien Weglängen mit der Energie für die verschiedenen Materialien. Damit ist gezeigt, daß die vorgestellte Meßmethode die materialspezifische Ausmessung freier Weglängen auch im Bereich weniger λ möglich macht.

Theoretische Ansätze zur Beschreibung freier Weglängen im dielektrischen Medium des Festkörpers stammen von Powell (P74) und Penn (P76). Beide Autoren berechnen die Streuung an Rumpfelektronen getrennt von der an Valenzelektronen. Penn wendet für die Valenzelektronenstreuung eine Näherung von Overhauser für freie Elektronengase an, in der das gesamte Anregungsspektrum des Festkörpers durch eine einzige plasmonenartige Mode ersetzt wird (O71). Das Ergebnis für Natrium haben wir bereits in Abbildung 2.7. mit den Meßergebnissen von Kammerer (K82) vergleichen können. Szajman und Leckey haben dieselbe Näherung auf beliebige Festkörper angewandt, auch wenn die dielektrische Funktion durchaus nicht nur von Plasmonenanregungen dominiert wird wie im Fall freier Elektronengase (SL81). Trotz dieser einschneidenden Näherung finden die Autoren erstaunlich gute Übereinstimmungen mit gemessenen freien Weglängen. Wir haben das Ergebnis ihrer Rechnung für Gold in Abbildung 2.15. eingefügt. Extrapolieren wir unsere Meßergebnisse in den Energiebereich, der von der Rechnung erfaßt wird, so stellen wir allerdings fest, daß die freie Weglänge im unteren Energiebereich um 200 eV um etwa die Hälfte zu klein berechnet wurde. Ein Vergleich im hochenergetischen Bereich ist wegen der großen Streuung experimenteller Daten nicht aussagekräftig (Abb. 2.16.).

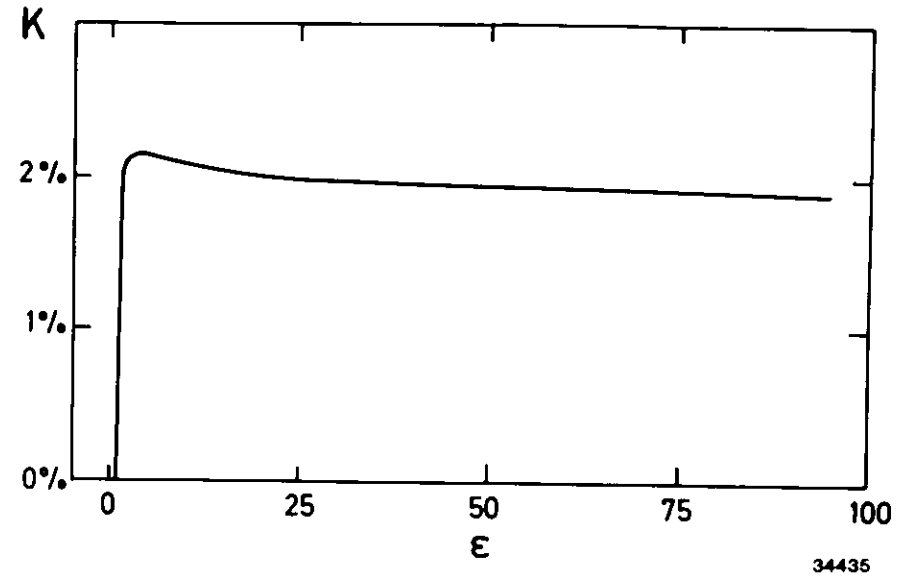


Abb. 2.16. Korrekturfunktion $K(\epsilon)$ für die Photoemissionsintensitäten (siehe Text).

Nachdem wir uns so detailliert mit der Austrittswahrscheinlichkeit der Photoelektronen aus dem Festkörper beschäftigt haben, kommen wir zurück auf die Bestimmung der Anregungswahrscheinlichkeit. Nach Gleichung (6) in Kapitel 2.4. ist die Photoemissionsintensität von einer Unterschale im Festkörper verknüpft mit dem Wirkungsquerschnitt über das Produkt einer energieabhängigen Korrekturfunktion mit der freien Weglänge,

$$I_{nl} = \frac{1}{2} g \sigma_{nl} l \frac{\epsilon-1}{\epsilon} \int_0^{\pi/2} \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{1}{\epsilon-1}} f(\theta) \sin \theta d\theta$$

$$= g \sigma_{nl} l K(\epsilon).$$

Abbildung 2.18. zeigt die Korrekturfunktion K , die als Funktion von ϵ für alle Festkörper denselben Verlauf hat. Das Produkt $l \cdot K$, das die Austrittswahrscheinlichkeit aus dem Festkörper zusammen mit einer durch die Winkelakzeptanz des Analysators bestimmten Nachweiswahrscheinlichkeit der Photoelektronen beschreibt, ist in Abbildung 2.19. für Gold aufgetragen. Bedingt durch das Zusammenspiel beider Faktoren finden wir einen steilen Anstieg der Funktion vom Vakuumniveau an zu einem deutlichen Maximum, das von einem flachen Minimum entsprechend dem Minimum der freien Weglänge gefolgt wird. Zu hohen Energien steigt die Funktion langsam wieder an.

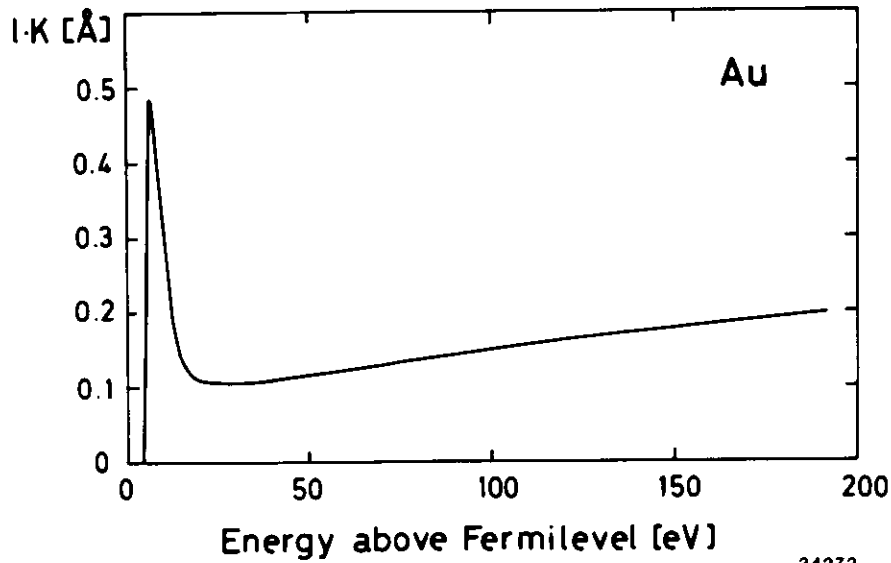


Abb. 2.19. Festkörperkorrektur $l \cdot K$ für die Photoemissionsintensität von Gold (siehe Text).

Wir wollen hier speziell den Einfluß der Festkörper-Korrekturfunktion $l \cdot K$ auf die Linienform der Resonanzen der Inter-schalen-Wechselwirkung in partiellen Wirkungsquerschnitten untersuchen. Dazu ist in Abbildung 2.20. der gemessene $4f$ -Wirkungsquerschnitt von festem Gd als Funktion der Photonenenergie aufgetragen, jeweils mit und ohne Berücksichtigung der Festkörperkorrekturen. Diese ergeben sich aus der freien Weglänge, die bereits in Abbildung 2.17. für Gd und Eu gezeigt wurde und für beide Metalle gut übereinstimmt.

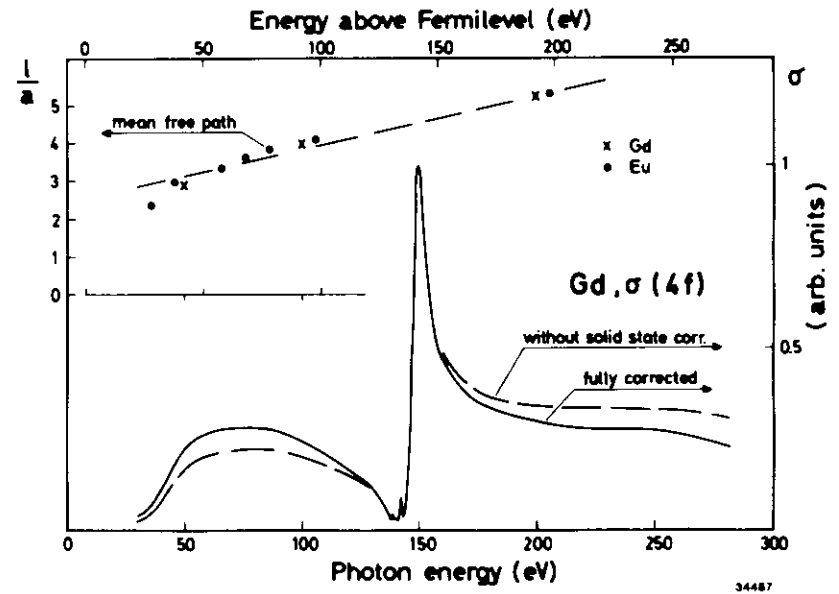


Abb. 2.20 oben: Mittlere freie Weglänge für Eu und Gd. unten: $4f$ -Wirkungsquerschnitt für festes Gd mit und ohne Berücksichtigung der Festkörperkorrektur.

Diese Meßpunkte sind in den oberen Teil von Abbildung 2.20. übernommen und zur Korrektur der Messung des 4f-Wirkungsquerschnitts linear interpoliert worden; der so korrigierte Wirkungsquerschnitt ist im Maximum der 4d - 4f Resonanz bei 150 eV an das unkorrigierte Resultat angepaßt worden. Der Vergleich beider Resultate zeigt, daß das Linienprofil von Resonanzen mit recht guter Genauigkeit bestimmt werden kann auch ohne Berücksichtigung der Festkörper-Korrekturen. Wir werden von dieser Aussage bei den Messungen der Resonanzen in den 3d-Übergangsmetallen Gebrauch machen, da für diese Metalle keine zuverlässigen freien Weglängen bekannt sind. Nach dem Ergebnis von Abbildung 2.19. gilt aber eine solche Aussage sicherlich nur im Energiebereich oberhalb des Minimums der freien Weglänge und wenn die Photonenenergie nicht in einem zu großen Bereich variiert wird.

Abschließend soll ein Vergleich mit anderen Messungen von Wirkungsquerschnitten an Festkörpern gezogen werden. Hecht und Lindau umgehen das Problem, gemessene Photoemissionsintensitäten auf eine Variation der Analysator-Transmission zu korrigieren, indem sie bei fester Retardierungsspannung die Pass-Energie während einer Messung variieren ("fixed retard mode", HL81). Der Nachteil dieser Methode, die Korrektur auf die Analysator-Transmission zu umgehen, besteht in der Variation der Analysator-Auflösung während der Messung. Die Autoren wenden ihre Methode auf die Bestimmung der partiellen Wirkungsquerschnitte in der 4d - 4f Resonanz von festem Barium an, ohne allerdings die Festkörperkorrektur zu berücksichtigen (HL81).

Die Festkörperkorrektur ist von Johansson et al. bei der Messung des 4f-Wirkungsquerschnitts von Gold angewendet worden, wobei allerdings der Analysator im "retard mode"

betrieben und die Transmission lediglich als proportional zu $(E_{kin}/E_{pass})^{-1}$ (vgl. Kap. 2.3.) angenommen wurde (JHL80). Interessant ist der Vergleich der Ergebnisse für den 4f-Wirkungsquerschnitt aus der 4f-Photoemissionsintensität einerseits und der Intensität der NOO (4f 5d 5d)-Augeremission andererseits, der von Johansson et al. gezeigt wird (Abb. 2.21.). Da die Augerelektronen beim Zerfall eines 4f-Lochs mit fester kinetischer Energie emittiert werden unabhängig von der Anregungsenergie, kann aus deren Intensität der Wirkungsquerschnitt der primären Anregung direkt entnommen werden, wobei die Messung nur auf die Photonenintensität korrigiert werden muß. Daß die Meßergebnisse für den 4f-Wirkungsquerschnitt unter 100 eV kinetischer Energie der Photoelektronen ($E_B(4f) = 84$ eV) nicht übereinstimmen (siehe Abb. 2.21.), führen Johansson et al. auf höhere Ordnungen ihres Monochromators zurück (JHL80).

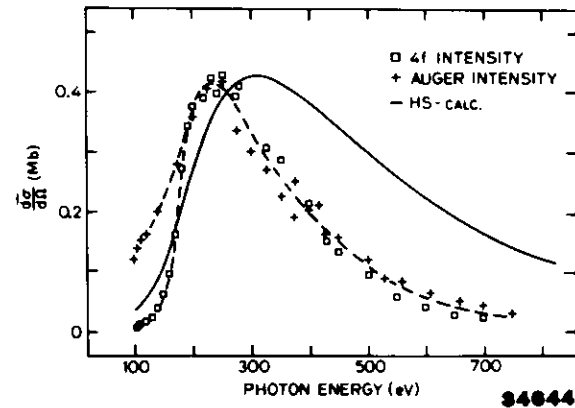


Abb. 2.21. 4f-Wirkungsquerschnitt von festem Au, bestimmt aus der 4f-Photoemissionsintensität (□) und der Intensität der NOO-Augeremission (+). Die Meßergebnisse sind in der Höhe des Maximums an eine Rechnung nach der Hartree-Slater-Näherung angepaßt (—). (aus JHL80)

Wir können dieser Fehlerquelle weitere hinzufügen: Die angenommene Transmission des Analysators ist nach Kapitel 2.3. nur für relativ hohe kinetische Energien eine gute Näherung, und für die Weglänge wurde bei der Festkörperkorrektur eine "universelle Kurve" basierend auf einer Datensammlung von Lindau und Spicer (LS73) herangezogen. Diese "universelle Kurve" zeigt das Minimum bei 100 eV kinetischer Energie statt bei 25 eV, wie es nach unseren Messungen (Abb. 2.15.) für Gold angemessen wäre.

Trotz dieser Unzulänglichkeiten unterstreicht die Messung von Johansson et al. eindrucksvoll die Möglichkeiten der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten durch quantitative Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung. Es wird ein Bereich von über 600 eV überstrichen, und die Streuung der Meßwerte zeigt eine befriedigende Meßgenauigkeit. Einen Monochromator mit entsprechend hoher Auflösung vorausgesetzt, wäre auch eine Bestimmung der freien Weglänge über diesen Energiebereich denkbar durch die Messung von Volumen-zu-Oberflächen-Intensitätsverhältnissen.

Die Bedeutung solcher Messungen reicht vom grundlegenden Interesse an der Interschalen-Wechselwirkung in Festkörpern bis zur Anwendung bei der chemischen Analyse von Proben. Zwischen diesen Extremen liegt ein weiter Bereich spektroskopischer Untersuchungen, die Nutzen aus der Kenntnis von Wirkungsquerschnitten und freien Weglängen ziehen. Als Beispiel sei hier auf die Ionendesorption von Festkörperoberflächen hingewiesen. Wird diese Desorption durch Bestrahlung eines Adsorbats mit Photonen erreicht, so kann man nur dann zwischen photonen- und elektronenstimulierter Desorption unterscheiden, wenn die Photoemission der Unterlage quantitativ bestimmbar ist (KF78).

TEIL 3 - p-d INTERSCHALENWECHSELWIRKUNG IN CALCIUM, SCANDIUM, TITAN, VANADIUM UND CHROM

3.1. Absorptionsresonanzen der 3d-Übergangsmetalle

Optische Anregungen in leere 3d-Zustände führen zu markanten Resonanzen in der Absorption der Übergangsmetalle, wenn die Anregungsschwellen p-symmetrischer Rumpfniveaus überstrichen werden. Messungen der 3p-Resonanzen in optischer Absorption (SHK69, BGK71, NNTT74) und in Energieverlust-Spektroskopie (DMYC74, WQ74, OTMR80) zeigen 20 bis 30 eV breite Maxima, deren Form für die schweren Elemente Mangan bis Nickel deutlich asymmetrisch erscheint, weniger dagegen für die leichten Elemente Scandium bis Chrom (Abb. 3.1.). Die erhebliche Breite der Resonanzen schließt eine Erklärung im Bändermodell aus (SHK69). Nachdem die Bedeutung quasigebundener, atomarer 3d-Endzustände für die 3p-Absorption erkannt worden war (DSFSC71), zeigte McGuire, daß die 3p-3d-Anregungen mit den 3d-4f-Anregungen durch den Super-Koster-Kronig-Zerfall des angeregten Zwischenzustands $3p^5 3d^{N+1}$ in das $3p^6 3d^{N-1} 4f$ -Kontinuum gekoppelt sind (M72). So wendeten zunächst Dietz et al. den Fano-Formalismus auf den einfachen Fall von Nickel an (DMYC74); später verallgemeinerten Davis und Feldkamp die Fano-Theorie und berechneten die 3p-Absorptionsprofile von Chrom bis Nickel (DF76). Der Einfluß des Festkörpers wurde in letzterer Arbeit ansatzweise berücksichtigt: Neben einem kubischen Potential für den Grundzustand wurde auch eine Bandbreite in die Rechnung eingefügt (DF76). In Anbetracht des groben Modells ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit den Messungen (vgl. auch B79a).

Die Sonderstellung der leichten 3d-Metalle, die durch die größere Breite und kleinere Asymmetrie der 3p-Resonanzen zum Ausdruck kommt, ist von Davis und Feldkamp ebenfalls

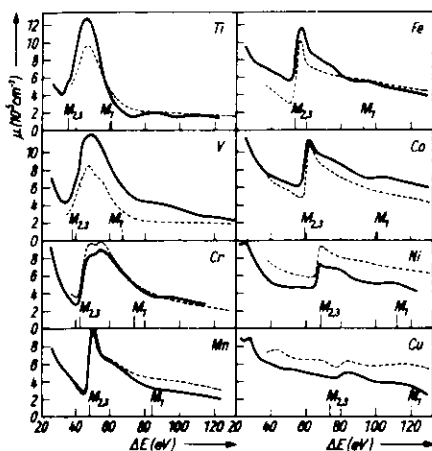


Abb. 3.1. Optischer Absorptionskoeffizient μ für die 3d-Übergangsmetalle Titan bis Kupfer: (---) aus direkter optischer Messung bestimmt (SHK69); (—) aus Energieverlustspektren berechnet (WG74). Mit $M_{2,3}$ und M_1 sind die Einsätze der 3p- bzw. 3s-Absorption gekennzeichnet. (aus WG74)

berührt worden (DF76). Sie erklären den Unterschied zwischen Chrom und Mangan, deren d-Schale jeweils halb gefüllt ist, durch die größere Multipllett-Aufspaltung in Chrom, dessen metallischer Grundzustand nicht der Hund'schen Regel entsprechend $S = 5/2$ sondern $S = 1/2$ aufweist. Dennoch ist es schwer vorstellbar, daß allein die Multipllett-Aufspaltung der $3p^5 3d^6$ -Konfiguration, für die Davis und Feldkamp eine Breite von etwa 20 eV berechnen (DF79), die gesamte Resonanzbreite im Chrom erklären kann. Die Zweifel gründen sich nicht nur auf das völlig andere Verhalten der Absorption, wie es für dampfförmiges Chrom gefunden wurde (B79a, BSSS82a), sondern vor allem auf die Messung partieller Wirkungsquerschnitte des Metalls (BCKWS80, vgl. auch Abb. 1.10.). Danach zeigt die

3d-Intensität in der Resonanz ein hochenergetisches Maximum bei einer Photonenenergie von 70 eV, obwohl bei dieser Energie nur wenige schwache $3p \rightarrow 3d$ -Anregungen liegen (DF79). Wie wir in Kapitel 1.6. bereits ausgeführt haben (vgl. Abb. 1.10.), weisen sowohl der Vergleich mit Wirkungsquerschnitt-Messungen an dünnen Chrom-Schichten (BSW80) als auch an Chrom-Dampf (BSSS82a) auf einen Einfluß des Festkörpers hin.

Entsprechende Wirkungsquerschnitt-Messungen an Mangan erhärten den Verdacht, daß dieser Effekt auf die leichten 3d-Metalle beschränkt bleibt. Zwar finden Bruhn et al. auch am Mangan ein hochenergetisches Maximum der 3d-Intensität, doch ist dieses weit schwächer als die Hauptresonanz (BSW80), die der atomaren 3d-Resonanz (BSSS82b) und auch der Gesamtabsorption besser entspricht.

Während die Erklärung der 3p-Resonanzen stets von einem atomaren Bild ihren Ausgang genommen hat und Festkörper-Effekte erst als Korrekturen berücksichtigt wurden, bildete bei den 2p-Absorptionsresonanzen bisher stets die Bandstruktur die Grundlage der Interpretation. Alle L-Kanten der Übergangsmetalle liegen oberhalb der Kohlenstoff-K-Kante und sind daher optischen Messungen nur schwer zugänglich. Eine Absorptionsmessung an Titan zeigt eine Resonanz als schmales Maximum mit einer Doppelstruktur am Einsatz der 2p-Absorption, die in Analogie zu ähnlichen Strukturen an Röntgenkanten als "weiße Linie" bezeichnet worden war (DWSS79, vgl. Abb. 1.1.). Hochaufgelöste Messungen der 2p-Kanten verschiedener Übergangsmetalle in Energieverlust-Spektroskopie sind erst seit kurzem publiziert von Leapman und Grunes (LG80, Abb. 3.2.). Die Messungen zeigen erheblich schmalere Resonanzen als für die 3p-Anregungen, und die 2p-Spin-Bahn-Aufspaltung wird aufgelöst.

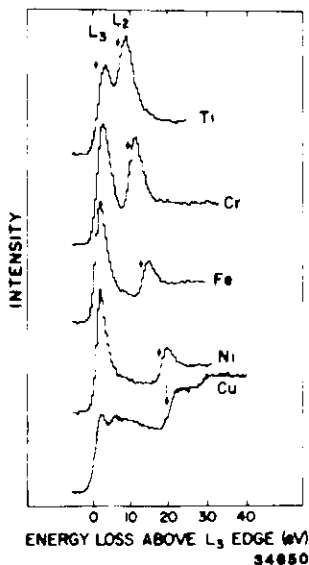


Abb. 3.2. "Weiße Linien" am Einsatz der $L_{2,3}(2p)$ -Absorption einiger 3d-Übergangsmetalle, gemessen in Energieverlustspektroskopie. (aus LG80)

Eine Erklärung der Resonanzen im Bändermodell des Festkörpers scheidet: Die Breiten der Resonanzen stimmen nicht mit den Breiten der leeren d-Bänder überein, und man beobachtet vom statistischen Verhältnis der Spin-Bahn-Partner (2:1) abweichende Intensitätsverhältnisse, wobei die Abweichungen für die leichten 3d-Metalle besonders drastisch sind (LG80). Eine zu den 3p-Resonanzen analoge Interpretation, die auf atomare Übergänge in quasigebundene $2p^5 3d^{N+1}$ -Zustände aufbaut, ist nicht versucht worden. Wir werden zeigen, daß eine solche Interpretation den Schlüssel zum Verständnis der 2p-Resonanzen bildet.

3.2. Durchführung und Auswertung der 3d-Intensitätsmessungen

Alle Proben wurden im Ultrahochvakuum auf V2A-Unterlagen aufgedampft. Die größte Sauberkeit wurde bei Chrom und Vanadium erreicht. Beide Substanzen zeigen eine Struktur nahe 6eV Bindungsenergie, wo in EDC's bei niedrigen Photonenenergien ebenfalls Verunreinigungen zu erkennen sind (vgl. BGKWS80 und JPBA80 für Cr). Eine quantitative Angabe der Sauberkeit erscheint somit schwierig; wir konnten jedoch feststellen, daß die Höhe der 3p-Absorptionsresonanz in Ausbeutespektren nur bei äußerst sauberen Proben reproduziert wird. Dieser Test ist sogar empfindlicher als die Messung von EDC's bei 30 bis 40 eV Photonenenergie. Wir konnten für Chrom noch eine Zunahme der Resonanzhöhe im Ausbeutespektrum feststellen, wenn in EDC's keine Veränderungen mehr auszumachen waren. Scandium und Titan wiesen Verunreinigungen auf, die in Augermessungen als Chlor identifiziert wurden. Für Calcium mußten wir Verunreinigungen von Natrium in Photoemission und Augerspektroskopie feststellen. Die Verunreinigungen blieben bei wenigen Prozenten einer Monolage. Da wir selektiv die 3d-Photoemission messen, erwarten wir keine Auswirkung auf unsere Messungen.

Die d-Band-Photoemission von Chrom ist in der Abbildung 3.3. dargestellt. Die Anregungsenergie wurde außerhalb der Resonanzen gewählt. Wir können die Messung nach geeignetem Abzug des Streuuntergrundes mit berechneten Zustandsdichten vergleichen. Dazu sei bemerkt, daß für die 3d-Metalle in guter Näherung das "starre Bandmodell" gilt: Für alle Metalle mit fcc-Struktur und alle Metalle mit bcc-Struktur gibt es ein starres, einheitliches d-Band, das je nach der 3d-Besetzung mehr oder weniger weit aufgefüllt ist (vgl. MWJ78).

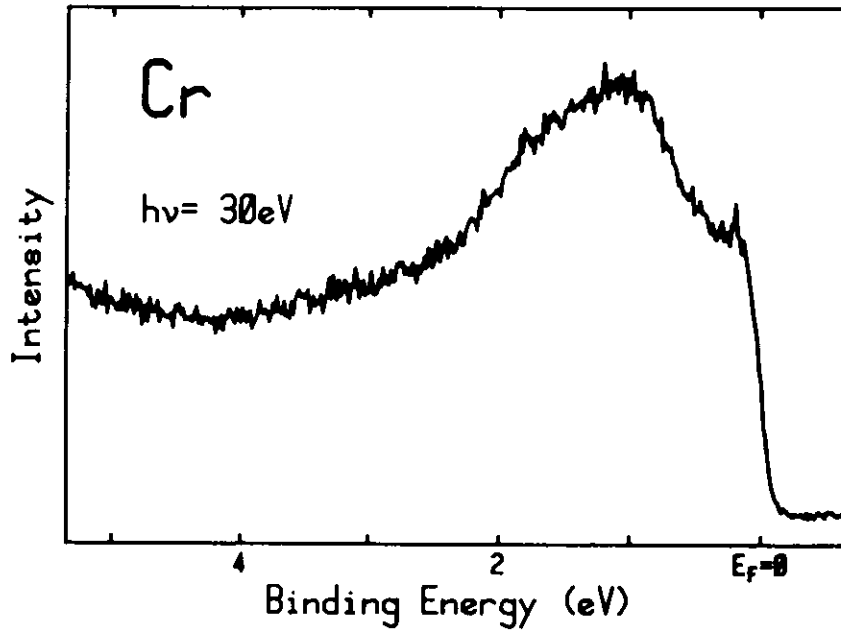


Abb. 3.3. d-Band-Photoemission von festem Chrom bei einer apparativen Auflösung von 0,1 eV.

Nur die leicht unterschiedliche Gitterkonstante führt zu einer Variation der Bandbreite. Entsprechend haben wir die d-Band-Emission von Vanadium und Chrom (bcc) im unteren Teil des Bandes aneinander angepaßt und vergleichen diese mit einer berechneten Zustandsdichte für Chrom (Abb.3.4.)

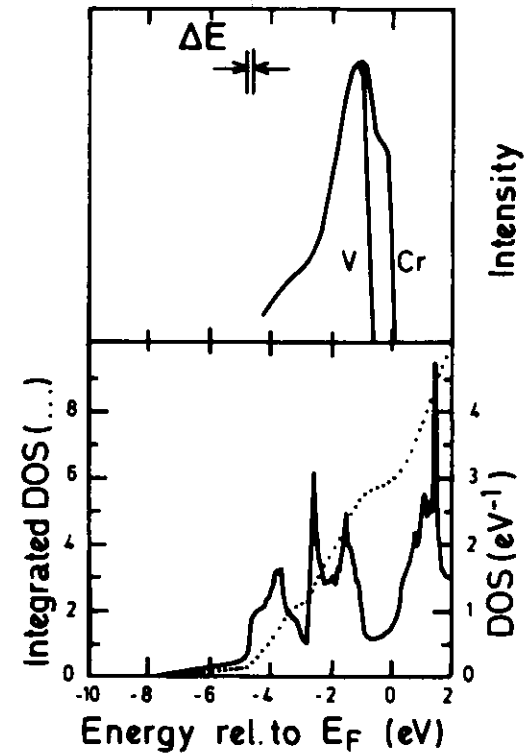


Abb. 3.4. oben: d-Band-Photoemission von Chrom und Vanadium ($h\nu = 30$ eV) nach Abzug eines Untergrunds gestreuter Elektronen; die Spektren sind in Energielage und Intensität im unteren Teil des Bandes angepaßt. unten: Berechnete Zustandsdichte für bcc-Chrom von Moruzzi et al (MWJ78).

Die Strukturen von Messung und Rechnung entsprechen einander gut, wenn man für die Rechnung die Fermienergie zum Boden des Bandes hin verschiebt. Ein ähnliches Ergebnis finden wir für die fcc-Metalle Scandium und Titan, wenn auch dieser Vergleich wegen fehlender markanter Strukturen weniger aussagekräftig ist (Abb. 3.5.).

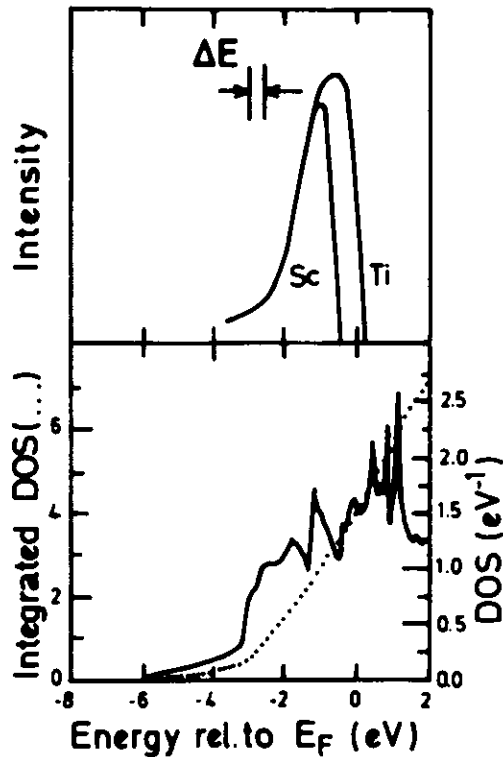


Abb. 3.5. oben: d-Band-Photoemission von Titan und Scandium ($\hbar\omega = 50$ eV) nach Abzug von Streuuntergrund und Anpassung entsprechend Abb. 3.4. unten: Berechnete Zustandsdichte für fcc-Titan von Moruzzi et al. (MWJ78).

Die Messungen der 3d-Intensitäten als Funktion der Photonenenergie wurden in "constant initial state (CIS)"-Spektroskopie durchgeführt (K78b, B79b). Diese Meßtechnik erlaubt eine kontinuierliche Messung, da die Energie des Elektronen-Analysators synchron mit der des Monochromators durchgestimmt wird. Die gemessene Photoemissionsintensität wurde auf die Primärintensität der einfallenden Photonen und die Transmission des Analysators (vgl. Teil 2) korrigiert. Der Einfluß letzterer Korrektur läßt sich an Abbildung 3.6. ablesen: die Analysator-Transmission sinkt mit wachsender kinetischer Energie, wenn die Pass-Energie konstant gehalten wird (vgl. Kap. 2.3.). Das Ergebnis unserer Messung einschließlich dieser beiden Korrekturen wollen wir im folgenden die 3d-Intensität nennen. Wie wir gezeigt haben, läßt sich aus dem Verlauf dieser Intensität mit der Energie der Verlauf des Wirkungsquerschnitts ermitteln, wenn die freie Weglänge bekannt ist. Darüber liegen jedoch keine zuverlässigen Daten für die 3d-Metalle vor. Wir begnügen uns daher mit der Feststellung aus Kapitel 2.7., daß auch ohne genaue Kenntnis der freien Weglänge die Strukturen der 3d-Intensität oberhalb von etwa 20 eV Endenergie den Strukturen des Wirkungsquerschnitts zugeordnet werden dürfen.

Schließlich wollen wir anmerken, daß eine weitere Korrektur zur Bestimmung der 3d-Intensität nötig wird, wenn durch eine zu schlechte Energieauflösung der Messung die 3d-Intensität verfälscht wird. Dies ist für unsere Messung der 2p-Resonanzen der Fall. Will man die 3d-Intensität in der 3p-Resonanz und in der 2p-Resonanz miteinander vergleichen, muß man diesen Effekt daher berücksichtigen. Als Beispiel zeigt Abbildung 3.6. die 3d-Intensität von Titan in beiden Resonanzen; die Intensitätsskalen sind aufeinander bezogen. Wir haben eine Intensitätskorrektur der 2p-Resonanz

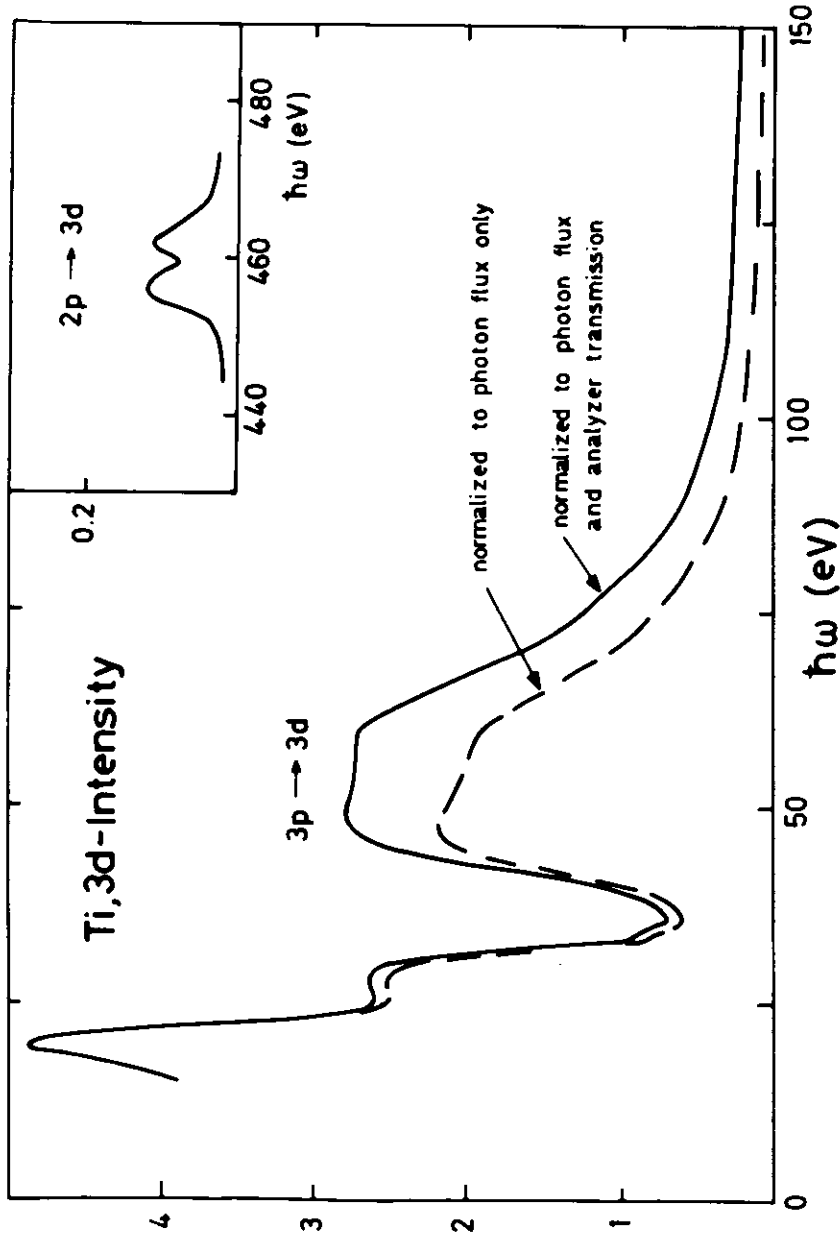


Abb. 3.6. 3d-Photoemissionsintensität von Titan im Bereich der 3p-3d Resonanz und der 2p-3d Resonanz (Einsatz). Die Abbildung verdeutlicht den Einfluß der Korrektur auf die Analysator-Transmission.

Jedoch nur in Abbildung 3.6. durchgeführt. Da im Energiebereich oberhalb der Kohlenstoff-K-Kante (280 eV) Streulicht des Monochromators die Messung der Primärintensität zunehmend verfälscht, ist eine Intensitätskorrektur in diesem Bereich problematisch. Allerdings überstreichen die im folgenden gezeigten Ausbeute- und 3d-Intensitätsmessungen im Bereich der 2p-Resonanzen auch nur einen relativ geringen Energiebereich, so daß eine Bestimmung der Kurvenprofile an Hand der unkorrigierten Meßspektren gut möglich ist.

3.3. Die 2p-Resonanzen

Abbildung 3.7. zeigt die 2p-Resonanzen von Calcium, Scandium und Titan, die wir über die partielle Ausbeute langsamer Photoelektronen (Ausbeutespektroskopie, vgl. G74, K78b, B79a) gemessen haben und die den Absorptionsverlauf wiedergeben. Die Messung für Titan ist direkt vergleichbar mit dem Energieverlustspektrum von Leapman und Grunes (LG80) aus Abbildung 3.2. Man erkennt jeweils eine Doppelstruktur, deren Aufspaltung der Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Niveaus entspricht. Die energetische Lage der Maxima ist in Tabelle 3.1. angegeben. Für Titan weicht die von uns ermittelte Lage um etwa 1 eV von dem Wert von Leapman und

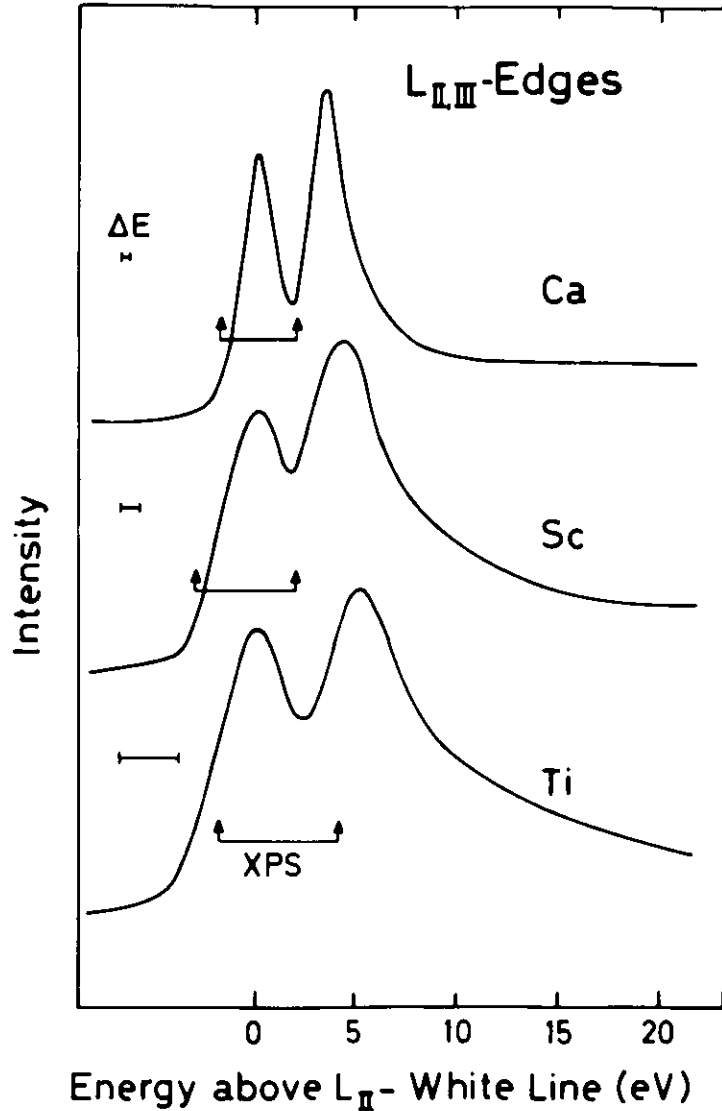
Tabelle 3.1.

Energielagen der 2p→3d-Absorptionsmaxima in eV

	diese Arbeit		Vergleichsdaten	
Ca	348,2	351,6	349,27	352,54 ^{a)}
Sc	401,7	405,9		
Ti	456,8	462,0	458	464 ^{b)}

a) Absorptionsmessung an Ca-Dampf, M76

b) Energieverlustmessung an Ti-Metall, LG80



34271

Abb. 3.7. $L_{II,III}$ -Kanten von Calcium, Scandium und Titan, gemessen in "constant final state (CFS)"-Technik ($E_{final} = 5 \text{ eV}$). Die Bindungsenergien der 2p-Spin-Bahn-Partner aus XPS-Spektren (CL78) sind durch Pfeile markiert.

Grunes ab. Dies liegt im Rahmen der Ungenauigkeit der Energie-Eichung unseres Monochromators bei hohen Energien, so daß der Wert von Leapman und Grunes sicherlich genauer ist. Diese Feststellung wird gestützt von einem Vergleich der Lage der Absorptionsstrukturen mit XPS-Bindungsenergien der 2p-Niveaus (Abb. 3.7.). Für Calcium und Scandium, deren 2p-Resonanzen noch im Bereich einer genauen Energie-Eichung liegen, zeigen die 2p-Absorptionseinsätze im Ein-Teilchen-Bild (entsprechend den XPS-Bindungsenergien) auf den Fußpunkt der gemessenen Resonanzstrukturen. Für Titan führt eine Verschiebung der von uns gemessenen Resonanz entsprechend der Messung von Leapman und Grunes zu demselben Resultat.

Entsprechend der Arbeit von Leapman und Grunes finden auch wir ein Intensitätsverhältnis zwischen der $2p_{3/2}$ - und der $2p_{1/2}$ -Resonanz, welches deutlich vom statistischen Verhältnis 2:1 der 2p-Spin-Bahn-Partner abweicht. Ein Intensitätsverhältnis, das dem statistischen Verhältnis entspricht, muß erwartet werden, wenn man von Anregungen in 3d-Bandzustände entsprechend dem Ein-Teilchen-Bild ausgeht (Bändermodell). In der Tat zeigt eine jüngste Berechnung der 2p-Absorptionsprofile im Bändermodell, daß Abweichungen von diesem Intensitätsverhältnis für die 3d-Übergangsmetalle nur minimal sein können (MJW82). Als Erklärung dieser offensichtlichen Diskrepanz wurden von Leapman und Grunes Vielteilchen-Effekte vermutet (LG80).

An Hand unserer Messung an metallischem Calcium können wir zeigen, daß eine Interpretation im Bild atomarer $2p \rightarrow 3d$ Anregungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen dem Loch und dem angeregten Elektron das beobachtete Intensitätsverhältnis zwanglos erklärt. Wir orientieren uns dazu an einer Arbeit von Mansfield, der eine Messung der 2p-Absorptionsstrukturen von Calcium-Dampf mit einer termabhängigen

Hartree-Fock-Rechnung vergleicht (M76). Für die $2p^5 3d^1$ -Endzustände werden nicht nur die Energielagen in intermediärer Kopplung berechnet sondern auch der 1P -Anteil der Gesamtwellenfunktionen. Da aus dem Grundzustand von Calcium (1S_0 in LS-Näherung) nur Anregungen nach 1P_1 optisch erlaubt sind, ist der 1P -Anteil der $2p^5 3d^1$ -Endzustände gerade das Maß für die Stärke der Absorption. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Absorptionsintensitäten ist zwar nicht besonders gut (M76), doch mag dies auch an der Ungenauigkeit der Intensitätsbestimmung der Messungen mit Photoplatten liegen. Vergleichen wir die Rechnung in Abbildung 3.8. dagegen mit unserer Messung an metallischem Calcium, so finden wir eine hervorragende Übereinstimmung der Intensitäten.

Für die Richtigkeit der Annahme einer Wechselwirkung zwischen dem Loch und dem angeregten Elektron, die in der Rechnung durch die Bildung von $2p^5 3d^1$ -Gesamtwellenfunktionen zum Ausdruck kommt, ist uns auch der experimentelle Nachweis gelungen. Wir haben dazu die Valenzband-Intensität durch die $2p$ -Absorptionsresonanz verfolgt und finden eine resonante Erhöhung der Intensität, die das Profil der Absorptionsstruktur im Rahmen der Meßgenauigkeit nachzeichnet (Abb. 3.8., unten). Dies beweist die Kopplung der Photoemission beider Schalen, die analog zu Abbildung 1.11. nur über gut lokalisierte, quasi-atomare Anregungen erklärbar ist durch eine direkte Rekombination zwischen dem angeregten Elektron und dem Loch.

Der Nachweis der direkten Rekombination aus dem in Abbildung 3.8. dargestellten Meßergebnis bedarf einer Erläuterung im Detail.

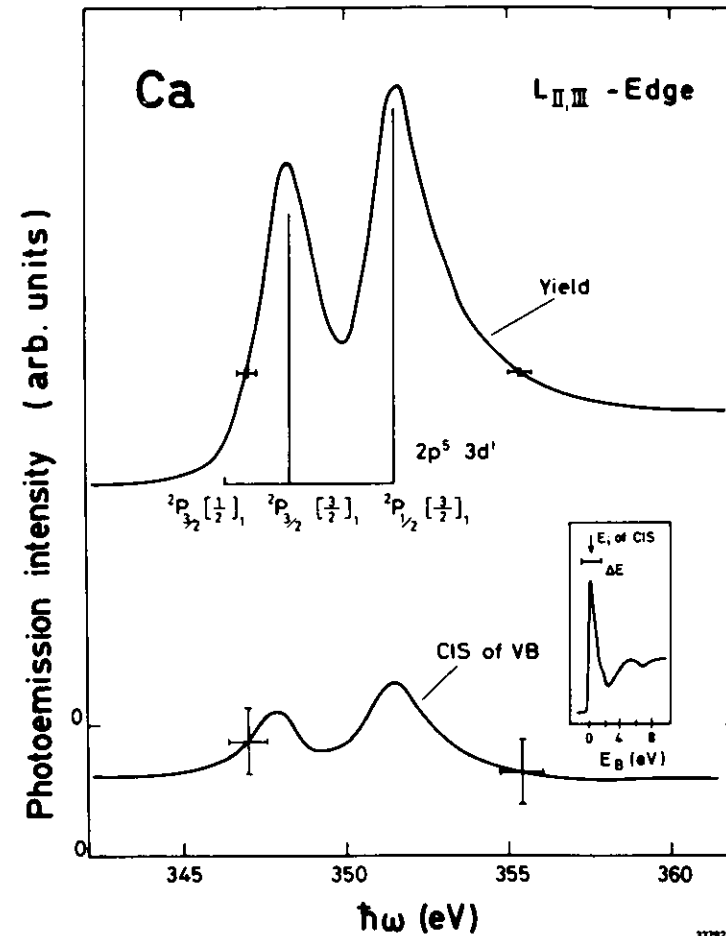


Abb. 3.8. oben: Yield (CFS)-Spektrum der $L_{II,III}$ -Kante von metallischem Calcium im Vergleich zu berechneten Intensitäten der optischen Übergänge $(2p^6 3d^0) ^1S_0 \rightarrow 2p^5 3d^1$ (M76). Die energetische Aufspaltung wurde ebenfalls der Rechnung entnommen, die Gesamtenergie ist dem Meßspektrum angepaßt. unten: "constant initial state (CIS)"-Spektrum des Valenzbands im Bereich der $L_{II,III}$ -Kante. Der Fehler bezüglich der Energieskala entspricht der Auflösung des Monochromators. Die EDC im Einsatz ($\hbar\omega = 50$ eV) zeigt die Lage von $E_{initial}$ und die Gesamtauflösung relativ zum Valenzband.

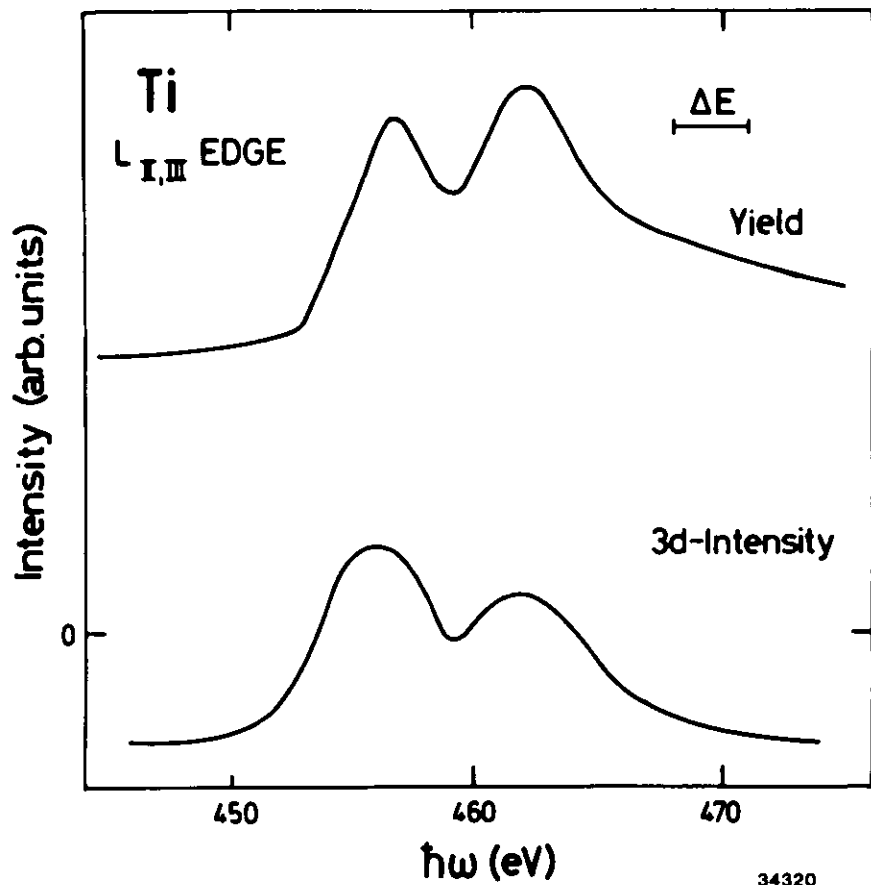


Abb. 3.9. CFS- und Valenzband-CIS-Spektren im Bereich der $L_{II,III}$ -Kante von Titan. ΔE gibt die Energieauflösung des Monochromators an.

Bei Anregung direkt oberhalb der Schwelle eines Rumpfniveaus C können Augerelektronen aus dem Zerfall CVV (V für Valenzband) teilweise der Valenzemission überlagert sein. Wird die Valenzemission als Funktion der Photonenenergie direkt am Fermineveau bei guter Auflösung gemessen, so ist das Ergebnis praktisch unbeeinflusst von dieser Überlagerung. Im vorliegenden Fall mußte jedoch auf Grund der geringen Intensität der Valenzemission eine nur mäßige Auflösung in Kauf genommen werden. Der Einsatz in Abbildung 3.8. zeigt die Gesamtauflösung ΔE an einer Energieverteilungskurve des Valenzbandes, die bei 50 eV Photonenenergie aufgenommen wurde. Danach wird die Photoemission bis etwa 2 eV unterhalb des Fermineveau registriert. Da die gemessenen Resonanzstrukturen mindestens doppelt so breit sind, können sie also nicht allein durch einen Augerzerfall im Ein-Elektronen-Modell erklärt werden, wie wir zusätzlich auch durch die Messung von Energieverteilungskurven bei resonanter Anregung bestätigen konnten. Ein gewisser Einfluß von Augerelektronen auf das Resonanzprofil in der niederenergetischen Flanke kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

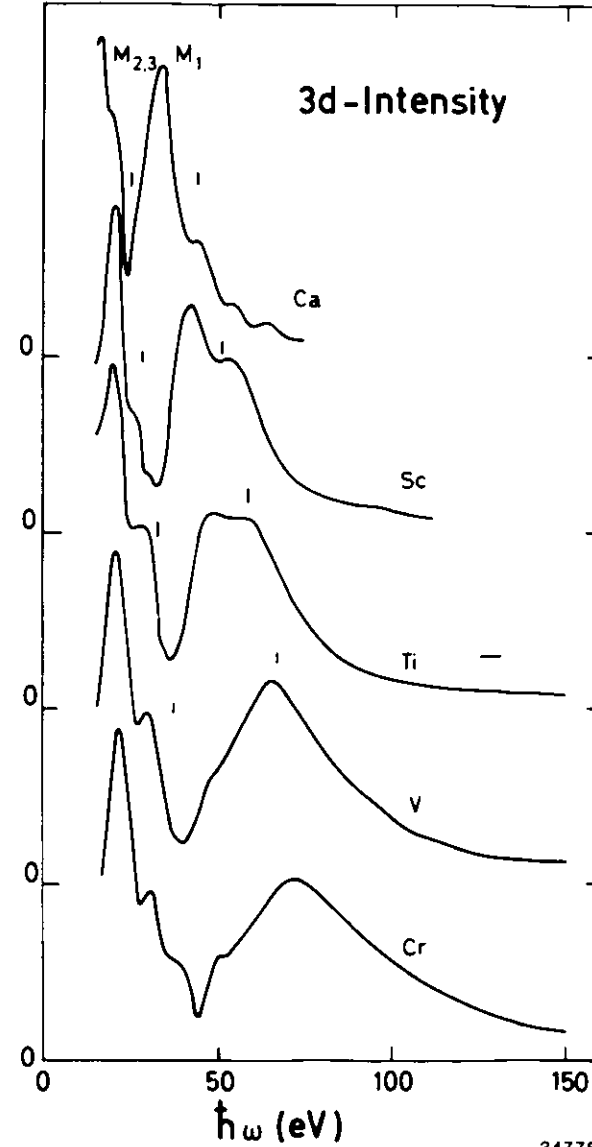
Wir haben die 2p-3d-Interschalenwechselwirkung durch direkte Rekombination in den 2p-Absorptionsresonanzen auch für Scandium und Titan gefunden. Die Messung an Titan ist in Abbildung 3.9. dargestellt, wobei der obere Teil die Valenzband-Intensität wiedergibt. Auch hier erlaubt die Breite der Resonanzen nicht, die 3d-Resonanz ausschließlich durch einen LVV-Augerprozeß zu erklären, so daß der Nachweis der direkten Rekombination gesichert ist. Es fällt jedoch auf, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima der 3d-Intensität ein anderes ist als das der Absorptionsstrukturen.

Wir erklären dies durch den Augerzerfall $L_{III}L_{III}V$, der für ein $2p_{1/2}$ -Loch in Konkurrenz zu der direkten Rekombination tritt und bei zunehmender d-Band-Füllung immer wahrscheinlicher wird. Bei diesem Augerprozeß zerfällt ein $2p_{1/2}$ -Loch in ein $2p_{3/2}$ -Loch unter Emission eines Valenzelektrons (oder umgekehrt). Für Kupfer mit einer vollständig gefüllten d-Schale ist der Prozeß der wahrscheinlichste Zerfall eines $2p_{1/2}$ -Lochs (HST78).

Die Höhe der 2p-Absorptionsresonanz läßt sich für Scandium und Titan nicht so einfach berechnen wie für Calcium, da hier Übergänge in Endzustände mit verschiedenen Gesamtdrehimpulsen und Gesamtspins möglich werden. Die aus unseren Messungen abgeleitete Erklärung der 2p-Resonanzen als quasi-atomare Übergänge in gekoppelte Endzustände lassen jedoch ein Intensitätsverhältnis von 2:1 entsprechend dem statistischen Gewicht der 2p-Spin-Bahn-Partner nicht generell erwarten.

3.4. Die 3p-Resonanzen

Die Intensität der Valenzband-Photoemission im Bereich der 3p-Absorptionsresonanzen ist für Calcium, Scandium, Titan, Vanadium und Chrom in Abbildung 3.10. als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Die Messung für Chrom ist mit dem früher gewonnenen Resultat von Barth et al. (BGKWS80) zu vergleichen, wobei das hier gezeigte Ergebnis nicht nur wegen der kontinuierlichen "constant-initial-state"-Messung sondern vor allem wegen der genaueren Intensitätskorrekturen von besserer Qualität ist. Für die übrigen Metalle sind dies die ersten Messungen der Valenzband-Intensität. Die Wechselwirkung mit den $3p \rightarrow 3d$ -Anregungen äußert sich deutlich in asymmetrischen Resonanzen, wobei



34778

Abb. 3.10. 3d-Valenzband-Intensitäten im Bereich der 3p- und 3s-Anregungen für Calcium, Scandium, Titan, Vanadium und Chrom.

die Minima der Resonanzprofile mit den Einsätzen der 3p-Absorption zusammenfallen. Abweichend von den Absorptionsprofilen (vgl. Abb. 3.1.) folgt jedoch kein einfaches Maximum sondern jeweils eine Doppelstruktur; beim Calcium sind sogar vier Maxima zu erkennen. In der Reihe vom Scandium zum Chrom nimmt die Intensität des zweiten Maximums relativ zum ersten zu, so daß das erste Maximum bei Vanadium und Chrom nur noch als eine Schulter erscheint. Die energetischen Lagen der Strukturen sind in Tabelle 3.2. zusammengestellt. Wir entnehmen dem Vergleich mit der Lage der Absorptionsmaxima, daß diesen die niederenergetischen Maxima der 3d-Intensitätskurven entsprechen (Tab. 3.2.).

Tabelle 3.2.

Energielagen der Strukturen der 3d-Intensitätsmessungen (Abb. 3.10.) und Maximum-Position der 3p-Absorption in eV.

	1. Min.	2. Min.	1. Max.	2. Max.	Absorptionsmaximum	
					SHK 69	WG74
Sc	29,5	31,7	42	53		
Ti	33,2	35,5	48	59	45,9	45
V	36,6	39,5	45,5	65	47,7	49
Cr	43,5	-	50	72	49,4/54	49/54

Die hochenergetischen Maxima finden keine Entsprechungen in den Absorptionskurven. Für Chrom ist dieses Ergebnis bereits in der früheren Arbeit festgestellt worden (BGKWS80). Für die niederenergetischen Strukturen unterhalb der 3p-Schwelle kommen möglicherweise Festkörper-Einflüsse in Betracht analog zu der Korrekturfunktion für Gold aus Abbildung 2.10. Eine genaue Analyse ist ohne Kenntnis der freien Weglänge allerdings nicht möglich.

Für die Interschalen-Wechselwirkung in Festkörpern, bei denen die d-Elektronen sich in ausgedehnten Bandzuständen befinden, ist von Davis und Feldkamp eine theoretische Formulierung angegeben worden (DF81). Damit wird das Auftreten von Resonanzen in der 3d-Intensität generell verständlich, wenn die Photonenenergie die Absorptionsresonanzen der 3p- und 2p-Schalen überstreicht. Für die 3p-Resonanzen bleiben jedoch die hochenergetischen Maxima, die keine Entsprechungen im Absorptionsverlauf haben, unerklärt. Alternative Erklärungsmöglichkeiten, die nicht eine Interschalen-Wechselwirkung auch für diese Strukturen zugrunde legen, wurden für Chrom im Detail diskutiert, mußten aber verworfen werden (BGKWS80). Das vorliegende Ergebnis, das für alle leichten 3d-Metalle eine Doppelstruktur in der Resonanz zeigt, erhärtet die Annahme, daß es sich tatsächlich um einen Resonanzeffekt handelt, auch wenn der Einfluß des Festkörpers nach Kapitel 1.6. (vgl. Abb. 1.10.) eine wichtige Rolle zu spielen scheint.

Wie man Abbildung 3.10. entnimmt, fällt das hochenergetische Maximum (bei Calcium das erste der hochenergetischen Maxima) stets in die Nähe der 3s-Anregungsschwelle. Zwar ist der Übergang von 3s nach 3d optisch verboten und die 3s \rightarrow 3p-Oszillatorstärke nur schwach (vgl. BGKWS80), dennoch kann eine Kopplung der 3d-Emission an die 3s-Anregungen nicht ausgeschlossen werden. Grunes und Leapman haben durch inelastische Streuung schneller Elektronen die 3s \rightarrow 3d-Anregungen untersuchen können und finden auch hier deutliche Abweichungen vom Bändermodell, das eine Wechselwirkung zwischen dem 3s-Loch und dem angeregten Elektron nicht berücksichtigt (GL80). Die Anregung kann in optischer Spektroskopie über eine Konfigurationswechselwirkung erfolgen. Wir wollen diese und weitere Erklärungsmöglichkeiten im Detail untersuchen.

3.5. Diskussion der 3p-3d-Wechselwirkung in Calcium

Unsere Messungen an metallischem Calcium können wiederum verglichen werden mit Messungen und termabhängigen Hartree-Fock-Rechnungen zur 3p-3d-Absorption von atomarem Calcium (MN77). Die Energielagen der gekoppelten $3p^5 3d^1$ -Endzustände (MN77) sind in Abbildung 3.11. zusammen mit der Valenzband-Intensität des Metalls eingezeichnet. Die Absorption in die niederenergetischen Endzustände 3P und 3D ist nur schwach; sie wird durch die Beimischung von 1P -Charakter auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung verursacht (MN77). Die 3s-Anregungsschwelle des Metalls ist ebenfalls markiert. Das große Resonanzmaximum des Metalls fällt also in die Nähe der $3p^5 3d^1 ^1P$ -Energie des freien Atoms. Es folgen drei weitere Maxima etwa in konstanten Abständen von jeweils 10 eV.

Wendin berechnet die Absorption von Calcium in RPA-Näherung, wobei er eine lokale Dichtebasis benutzt (W82) ähnlich der TDLDA-Methode, die von Zangwill und Soven erfolgreich auf die 4d-Absorption von Barium angewandt wurde (ZS80, vgl. Kap. 1.5.+6.). In der lokalen Dichtebasis tritt kein langreichweitiges Coulomb-Potential für große Kernabstände auf, so daß die Rechnung den Verhältnissen im Festkörper entspricht (G. Wendin, private Mitteilung; vgl. W82). Erste vorläufige Resultate dieser Rechnung wurden uns von Wendin zur Verfügung gestellt, wir haben sie in den Abbildungen 3.12. und 3.13. wiedergegeben. Dazu sind einige Erläuterungen nötig (G. Wendin, private Mitteilung):

Der Calcium-Grundzustand ist $3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$; aus diesem Zustand ist das selbstkonsistente Potential berechnet worden.

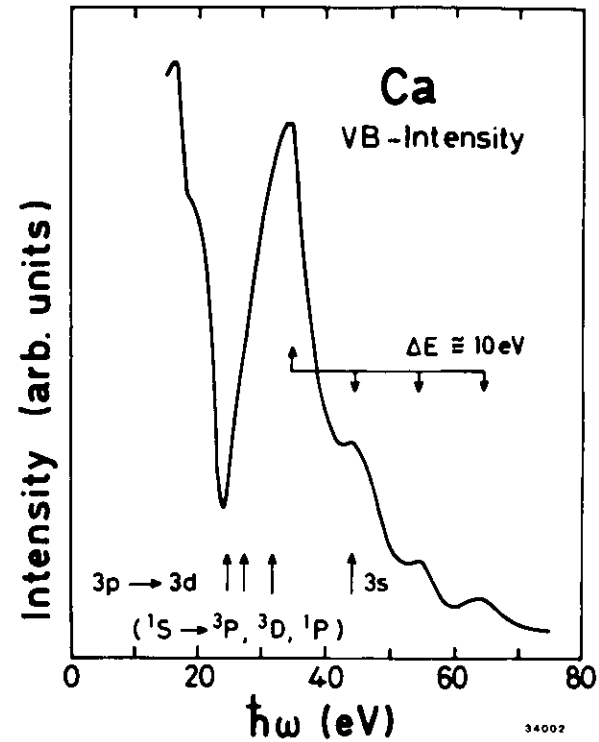


Abb. 3.11. Valenzband-Intensität von Calcium als Funktion der Photonenenergie im Bereich der 3p- und 3s-Anregungsschwellen. Die energetischen Lagen der optischen 3p→3d Übergänge sind aus Messungen an Ca-Dampf übernommen (MN77) und durch Pfeile gekennzeichnet.

Das Anregungsspektrum ist dagegen mit der Ausgangskonfiguration $3s^2 3p^6 3d^x 4s^{2-x}$ berechnet worden, wobei der Wert $x = 1$ willkürlich festgesetzt wurde. Daher werden die 4s- und 3d-Wirkungsquerschnitte pro Elektron angegeben; sie lassen sich für beliebige Werte $0 < x < 1 \dots 2$ skalieren. Die Anregungen aller aufgeführten Schalen sind miteinander gekoppelt.

Abbildung 3.12. zeigt die Gesamtabsorption sowie die partiellen Wirkungsquerschnitte der $3d \rightarrow \epsilon f$ - und $3p \rightarrow \epsilon d$ -Anregungen. Letztere können in der Nähe des Absorptionseinsatzes auch $3p \rightarrow 3d$ -Anregungen genannt werden, da die Wellenfunktion des Endzustands dann in Kernnähe einer 3d-Wellenfunktion entspricht (WS78). Die $n l \rightarrow \epsilon (l-1)$ -Anregungen wurden nicht berechnet; wir erwarten davon einen nur geringen Beitrag. Der $3d \rightarrow \epsilon f$ -Wirkungsquerschnitt spiegelt Wechselwirkungen sowohl mit den 4s- als auch mit den 3p-Anregungen wider.

In Abbildung 3.13. vergleichen wir die berechneten partiellen Wirkungsquerschnitte der Valenzanregungen mit unserem Meßergebnis der Valenzband-Intensität. Um optimale Übereinstimmung herbeizuführen, haben wir die Energieskalen gegeneinander verschoben. Dieser Verschiebung kommt keine Bedeutung zu, da die Rechnung ohne Berücksichtigung typischer Festkörpereffekte wie extraatomarer Relaxation nicht die richtigen Rumpfniveau-Bindungsenergien des Festkörpers ergibt. Der Vergleich ergibt folgendes Bild: Minimum, ansteigende Flanke und Maximum der 3p-3d-Resonanz werden von Messung und Rechnung übereinstimmend wiedergegeben. Außerdem zeigt die Rechnung eine leichte Wechselwirkung zwischen den 3d- und 3s-Anregungen, allerdings scheint dieser Einfluß viel zu klein zu sein, um als Erklärung

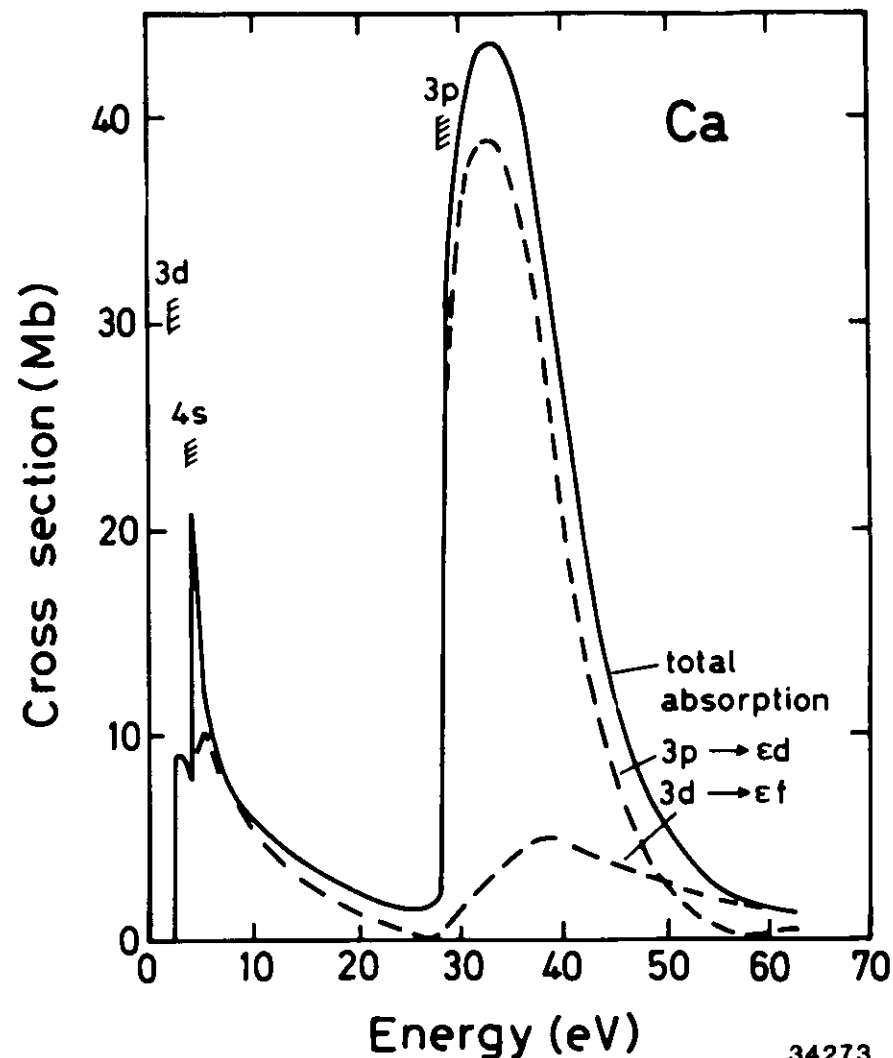
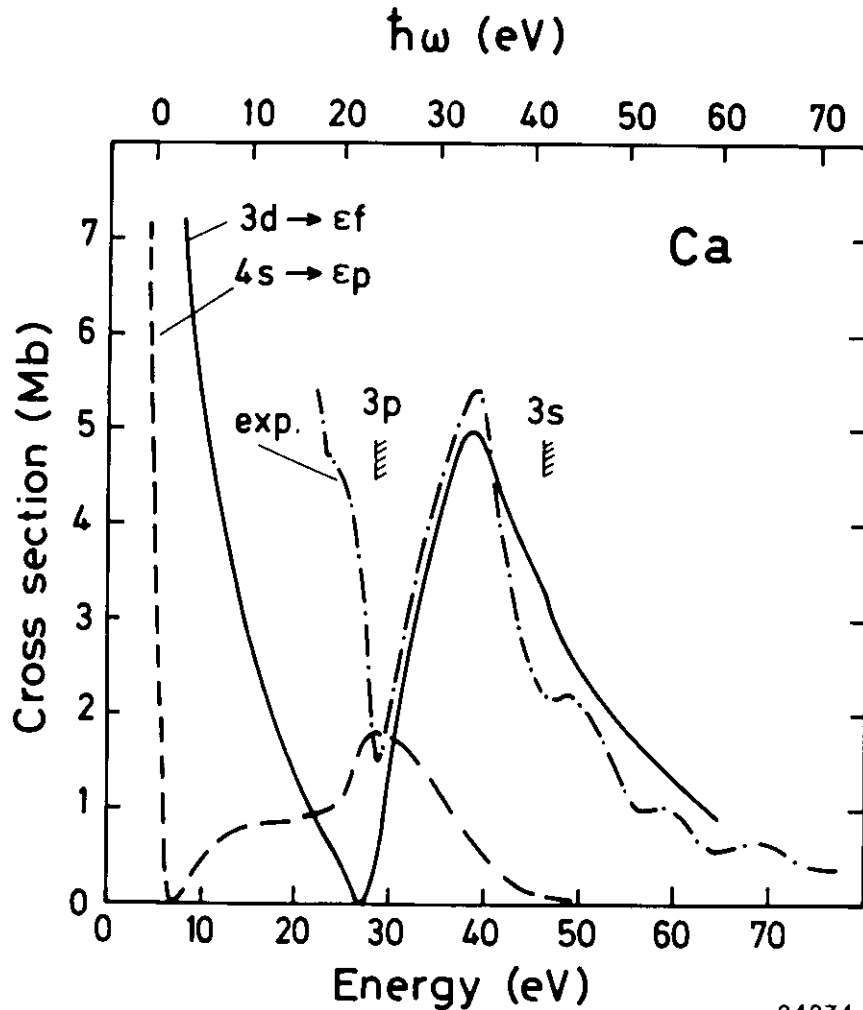


Abb. 3.12. Berechnete Absorption und partielle $3p \rightarrow \epsilon d$ - und $3d \rightarrow \epsilon f$ -Wirkungsquerschnitte für Calcium. (G. Wendin, private Mitteilung vorläufiger Resultate)



34274

Abb. 3.13. Vergleich zwischen der gemessenen Valenzband-Intensität (exp.) und den berechneten $3d \rightarrow \epsilon f$ - und $4s \rightarrow \epsilon p$ -Wirkungsquerschnitten (G. Wendin, private Mitteilung) für Calcium. Die Energieskalen sind gegeneinander verschoben.

des ersten hochenergetischen Maximums der Meßkurve in Frage zu kommen. Schließlich erfolgt der Abfall der Resonanz zu hohen Energien hin in der Rechnung langsamer als in der Messung, und die Oszillationen der Meßkurve treten in der Rechnung nicht auf.

Die periodisch auftretenden hochenergetischen Maxima der Resonanzkurve legen eine Analogie zu Plasmonensatelliten nahe, die die Rumpfniveau-Linien in XPS-Spektren begleiten (vgl. Kap. 1.3.). XPS-Messungen an Calcium-Metall zeigen tatsächlich extrem intensive Satellitenstrukturen der 2p- und 3p-Photoemission (LMA80). Die Energielagen der Strukturen deuten auf eine Interpretation als intrinsisch erzeugte Plasmonensatelliten, da sie mit den Positionen der berechneten Energieverluststrukturen der Rumpfniveau-Photoelektronen übereinstimmen (LMA80). Die Rechnung bezieht sich auf Energieverlustmessungen (L75b), die über den k-Raum integriert wurden. Die zwei Plasmonen, die für Calcium beobachtet werden (vgl. auch NF77), führen dann zu Verluststrukturen, deren Abstand von der Hauptlinie etwa 4,5 eV und 9 eV beträgt (LMA80). Es wird darauf hingewiesen, daß die enorme Intensität der Satelliten relativ zur Hauptlinie auf eine besonders große extraatomare Relaxation schließen läßt, wenn der Satellit auf eine Festkörper-Anregung zurückzuführen ist (vgl. Kap. 1.3.). Für Calcium steht eine große extraatomare Relaxation im Einklang mit theoretischen Untersuchungen (LMA80, vgl. auch JM80).

Übernehmen wir einmal die Interpretation der XPS-Satelliten als intrinsische Plasmonen-Anregungen, verbunden mit einer großen Kopplungskonstanten, so stellt sich die Frage, ob auch die $3p \rightarrow 3d$ -Resonanzanregung an die Plasmonen koppeln kann und welche Auswirkung dies auf die 3p-3d-Interschalen-Wechselwirkung hat. Letzteres ist in einer Modellrechnung

von Oh und Doniach untersucht worden (OD81). Die Autoren kommen zu folgendem Ergebnis: Wenn ein angeregter Zustand durch einen Relaxationsprozeß relaxieren kann, für den die Plasmonenanregung nur als ein Beispiel gewählt wurde, so erfolgt neben der üblichen Resonanzemission, bei der die Energie der emittierten Elektronen der Photonenenergie folgt, auch die Emission von Elektronen bei fester kinetischer Energie, die durch die Resonanzenergie des Zwischenzustands gegeben ist. Die Resonanzenergie kann also stets durch Emission oder Absorption von Plasmonen erreicht werden; Oh und Doniach nennen die so emittierten Elektronen "Fluoreszenz-Elektronen" in Analogie zur Photonen-Fluoreszenz, die in einem resonanten Raman-Experiment mit der Raman-Emission konkuriert (OD81). Im Photoemissionsspektrum treten die Fluoreszenz-Elektronen zusätzlich zur direkten Photoemissionslinie und zum Plasmonensatelliten auf. Sie zeigen eine Resonanz, wenn die Photonenenergie gleich der Resonanzenergie plus der Plasmaenergie ist (OD81). Ihre kinetische Energie ist dann ununterscheidbar von der des normalen Plasmonensatelliten (OD81).

Übertragen wir die Ergebnisse dieser Modellrechnung auf die 3p-3d-Resonanz von Calcium, so kommt offenbar den Minima der Intensitätsmessung des Valenzbandes die entscheidende Bedeutung zu. Da die Emission der "Fluoreszenz-Elektronen" als Konkurrenz zur resonanten Photoemission auftritt, müssen in der Valenzband-Intensitätskurve Minima auftreten, wenn die "Fluoreszenz-Elektronen" resonant emittiert werden, d.h. wenn die Photonenenergie die 3p-3d-Resonanzenergie um die Plasmaenergie (oder ein Vielfaches davon) übersteigt. Die Minima werden in Abständen von jeweils 8,5 eV zum Resonanzmaximum gemessen, was dem Wert der größeren Plasmaenergie von Calcium recht nahe kommt (8,8 eV, L75b).

Daß das niederenergetische Plasmon (4,3 eV, L75b) keinen erkennbaren Einfluß auf die Valenzband-Intensitätskurve hat, mag durch die größere Lebensdauer erklärt werden (Halbwertsbreite: 1,2 eV gegenüber 2,1 eV des hochenergetischen Plasmons, L75b). Nach Oh und Doniach ist die Emission von "Fluoreszenz-Elektronen" besonders stark, wenn die Lebensdauer des Zwischenzustands größer als die des Plasmons ist (OD81).

Es bleibt die Stärke der Kopplungen eines 3p-Rumpfloches und des 3p⁵ 3d¹-Zwischenzustands an Plasmonen zu berechnen. Der Ausdruck für die Stärke der Rumpfloch-Plasmon-Kopplung ist von Lundqvist entwickelt worden (L67/69):

$$g_q^2 = \frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\omega_p^2}{\omega_q^2} ; \quad \begin{array}{l} e - \text{Elementarladung} \\ q - \text{Wellenvektor} \\ \omega_p - \text{Plasmafrequenz (q = 0)} \\ \omega_q - \text{q-abhängige Plasmafrequenz.} \end{array}$$

Daraus läßt sich die relative Intensität β des ersten Plasmonensatelliten in XPS-Spektren (nur intrinsischer Anteil!) berechnen (GSFL81):

$$\beta = \sum_{|q| < q_c} \left(\frac{g_q}{\omega_q} \right)^2, \quad q_c - \text{"cut-off"-Wellenvektor.}$$

Der "cut-off"-Wellenvektor ist dadurch definiert, daß dort die Plasma-Anregungen in die Ein-Teilchen-Anregungen übergehen (vgl. auch 071).

In der Näherung quadratischer Dispersion der Plasmaenergie

$$\omega_q = \omega_p \left(1 + A \left(\frac{q}{2k_F} \right)^2 \right), \quad A - \text{Dispersionskoeffizient,}$$

läßt sich β explizit berechnen

$$\beta = \sum_{|q| < q_c} \left(\frac{q_q}{\omega_q} \right)^2 = \frac{16\pi^2 e^2 k_F}{\omega_p} \int_0^{x_c} \frac{dx}{(1+Ax^2)^3}$$

mit $x = \frac{q}{2k_F}$. Der "cut-off"-Wellenvektor ergibt sich zu

$$x_c = \frac{q_c}{2k_F} = -\frac{2}{4-A\frac{\omega_p}{\omega_F}} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{\omega_p}{\omega_F} - \frac{A}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega_F} \right)^2} \right),$$

wobei ω_F und k_F die Fermienergie und Fermi-Wellenvektor bedeuten. In Tabelle 3.3. haben wir alle Parameter zur Berechnung von β und die Ergebnisse zusammengestellt.

Die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium zeigen deutliche Analogien, da sie im Periodensystem direkt vor den Übergangsmetallen stehen. Für alle wurde in XPS-Rumpfniveauspektren eine ungewöhnlich starke Satellitenstruktur gefunden, deren Form auch in allen Fällen auf Plasma-Anregungen schließen ließ (LMA80). Alle beobachteten Satelliten-Intensitäten erscheinen größer, als es die berechneten Werte von β aus Tabelle 3.3. erwarten lassen, der Unterschied ist für Calcium offenbar sogar am größten (LMA80). Die Analyse der Meßdaten beruht jedoch auf der Annahme von einfachen Spin-Bahn-Partnern (LMA80). Angesichts der Stellung der Metalle im Periodensystem erscheint dagegen die Annahme von Multiplett-Effekten des Rumpflochs mit einer d-artigen Abschirmladung der Valenzelektronen eher angebracht, wodurch möglicherweise auch ein Teil der Satellitenintensität alternativ erklärt werden kann. Andererseits bedeutet eine Abschirmung des Rumpflochs allerdings auch eine Abschwächung der Plasmonenkopplung (O. Gunnarsson und K. Schönhammer, private Mitteilung).

Eine abschließende Klärung der Natur der XPS-Satelliten von Calcium kann also nicht gegeben werden. Da aber die große extraatomare Relaxation von Calcium (JM80) unabhängig

Tabelle 3.3.

Parameter zur Berechnung der Stärke β des ersten Plasmonsatelliten in XPS-Spektren für Ca, Sr, Ba.

	Ca	Sr	Ba
Fermienergie (eV) E_F a)	4,68	3,95	0,41
Fermi-Wellenvektor (Å^{-1}), k_F a)	1,11	1,02	0,98
Plasmaenergie (eV), ω_p b)	4,3	4,1	7,20
Plasmalebensdauer (eV), ΔE b)	1,2	1,5	2,70
Dispersionskoeffizient A b)	0,26	0,31	1,01
"cut-off"-Wellenvektor $x_c = \frac{q_c}{2k_F}$ b)	0,194	0,271	0,41
β	0,40	0,43	0,38

a) C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg Verlag, München, Wien 1976

b) L75b

von diesem Problem zeigt, das im Metall ein effektiver Relaxationsmechanismus vorhanden ist, bietet die von Oh und Doniach vorhergesagte "Fluoreszenz-Elektronen-Emission" dennoch eine gute Möglichkeit, die periodisch auftretenden Nebenmaxima der Valenzband-Intensitätskurve in der 3p-3d-Resonanz zu erklären. Sollte sich eine hohe Plasmonenkopplung bestätigen, so kann unsere Messung als indirekter Nachweis für die Emission von "Fluoreszenz-Elektronen" angesehen werden. Einen direkten Nachweis an Hand von EDC's können wir auf Grund der nicht ganz sauberen Probe nicht führen, da die Emission von Verunreinigungen sich den Verluststrukturen des Valenzbands überlagert.

3.6. Diskussion der 3p-3d-Wechselwirkung in den Übergangsmetallen

Analog zum Calcium wollen wir uns zur Diskussion unserer Messungen an Scandium, Titan, Vanadium und Chrom auch an den XPS-Satelliten dieser Metalle orientieren. Auch hier begleiten intensive Satelliten die Rumpfniveau-Linien in XPS-Spektren. Für Titan und Vanadium sind XPS-Spektren von Greuling aufgenommen und mit Hilfe eines Computer-Programms analysiert worden (G80). Die 3p- und 3s-Spektren sind in den Abbildungen 3.14. und 3.15. dargestellt, das Ergebnis der Computer-Analyse vergleichen wir in Tabelle 3.4. mit den Energielagen der Strukturen unserer 3d-Intensitätskurven. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der 3p-Linien mit den Minima unserer Intensitätskurven, auch die Lage des 3s-Niveaus paßt gut zur Lage unseres zweiten Maximums. Entsprechungen der Satellitenlinien, für die Breiten von bis zu 15 eV angenommen wurden (G80), lassen sich jedoch nicht überzeugend finden.

Die Satellitenstrukturen lassen sich nicht aus der Energieverlustfunktion der Metalle herleiten (H. Höchst, private Mitteilung). Als Erklärung kommen Shake-up-Prozesse in Frage, bei denen die Elektronen des ionisierten Atoms in angeregten Zuständen zurückbleiben, verbunden mit Konfigurationswechselwirkungen. So werden beispielsweise Satelliten der 3s-Photoemission von MnF_2 erklärt über die Wechselwirkung mit 3p-Doppelanregungen (S78).

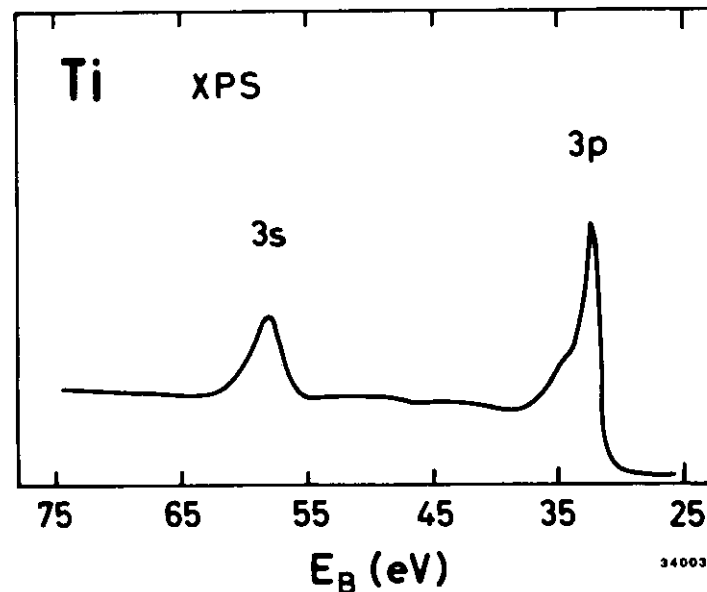


Abb. 3.14. XPS-Spektrum der 3p- und 3s-Photoemission von Titan. (aus G80)

Tabelle 3.4.

Energielagen der Strukturen in den 3p- und 3s-XPS-Spektren von Titan und Vanadium (G80) im Vergleich zu den Energielagen der Strukturen der 3d-Intensitätsmessungen (Angaben in eV)

	3p		Satelliten			3s	
Ti	32,18	34,47	42,1	49,8	54,0	57,79	XPS-Resultate aus G80
V	36,70	39,5	46,4	51,7	57,8	65,36	
Ti	33,2	35,5	48			59	3d-Intensität, diese Arbeit
V	36,6	39,5	45,5			65	
	Minima		Maxima				

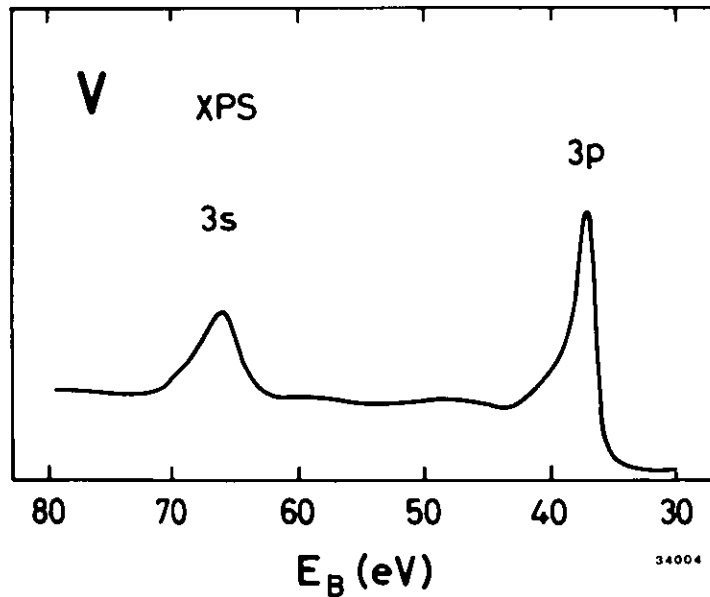
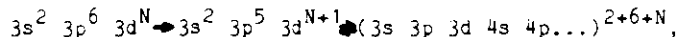


Abb. 3.15. XPS-Spektrum der 3p- und 3s-Photoemission von Vanadium. (aus G80)

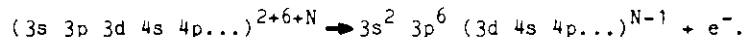
Man spricht von Konfigurationswechselwirkung, wenn zwei Konfigurationen in allen guten Quantenzahlen übereinstimmen. In LS-Näherung sind diese also Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und die Parität. Der Hamiltonoperator enthält dann auch Nicht-Diagonalelemente; die Energie-Eigenwerte und die zugehörigen Eigenfunktionen, die Linearkombinationen beider Konfigurationen sind, liefert die Säkulargleichung (S79). Konfigurationswechselwirkung ist beispielsweise die Ursache für die Kopplung des 3d-Wirkungsquerschnitts von Calcium an die $3s \rightarrow 4p$ -Anregung, die in der Rechnung von Wendin zum Ausdruck kommt (Abb. 3.13.); sie tritt zwischen den Konfigurationen $3s^2 3p^5 3d^1 \ ^1P$ und $3s^1 3p^6 3d^0 4p^1 \ ^1P$ auf. Diese Wechselwirkung läßt sich leicht auf die übrigen 3d-Übergangsmetalle verallgemeinern: Da die Ankopplung des 3s-Loches und 4p-Elektrons an den $3p^6 3d^N$ -Grundzustand dessen Gesamtbahndrehimpuls maximal um 1 ändert, ergibt sich stets eine Wechselwirkung mit optisch erlaubten $3p \rightarrow 3d$ -Resonanzanregungen. Da diese allerdings sehr viel größere Oszillatorstärke besitzen als die $3s \rightarrow 4p$ -Anregungen, wird der Einfluß dieser Konfigurationswechselwirkung auf die 3p-3d-Wechselwirkung auch für die Übergangsmetalle ähnlich gering zu erwarten sein wie im Fall des Calcium. Andere Konfigurationswechselwirkungen, beispielweise mit 3p-Doppelanregungen, sind schwer abzuschätzen, da die Energie dieser Anregungen im Festkörper durch Abschirm-Effekte stark modifiziert werden kann. Ein Überblick über Konfigurationswechselwirkungen in Photoemissionsspektren gibt Wendin (W81).

Wir wollen eine Erklärung der 3p-3d-Wechselwirkung vorschlagen, die Shake-up-Anregungen qualitativ einbezieht, ohne auf die Prozesse im Einzelnen einzugehen. Da die energetische Breite der $3p \rightarrow 3d$ Anregungen der Breite des Energiebereichs entspricht, in dem 3p-Satellitenanregungen im Photoemissionsspektrum beobachtet werden, erscheint es

möglich, daß die $3p \rightarrow 3d$ -Anregungen mit den Satelliten in Wechselwirkung treten. Wir beschreiben den Anregungsprozeß durch



wobei die letzte Konfiguration eine in weiten Grenzen beliebige Aufteilung der Elektronen auf die Schalen bezeichnen soll. Eine solche Konfiguration mag nun aber beim Zerfall nicht unbedingt in den Grundzustand einer $3d$ -Ionisation übergehen, sondern es kommen wiederum in weiten Grenzen beliebige Shake-up-Strukturen der $3d$ -Anregungen als Endzustände in Frage:



Dieser Interpretationsansatz läßt sich an Hand von Valenzband-EDC's überprüfen. Dazu zeigt Abbildung 3.16. eine Serie von EDC's von Vanadium, die auf gleiche maximale Intensitäten normiert wurden. In dieser Auftragung erkennt man deutlich eine relative Anhebung der Photoemissionsintensität im unteren Teil des d -Band und außerhalb des d -Bands, wenn die Photonenenergie im Maximum der Absorptionsresonanz gewählt wird (50 eV). Im oberen Teil der Resonanz (68 eV) gleicht der Verlauf der d -Band-Emission dem bei Anregung vor der Resonanz (30 eV). Dies legt nahe, das zweite Maximum der d -Band-Resonanzen dadurch zu erklären, daß der Zerfall des Zwischenzustands jetzt bevorzugt in den Grundzustand der $3d$ -Ionisation erfolgt. Der niederenergetische Teil der $3p$ -Absorptionsresonanz bevölkert dagegen in der Tat Shake-up-Zustände von Valenzanregungen, deren Verteilung auf der Bindungsenergie-Skala kontinuierlich erscheint.

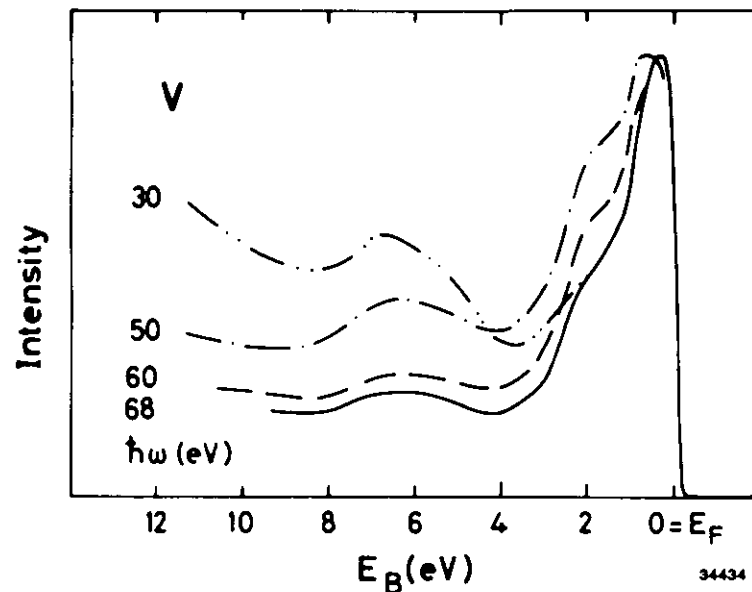


Abb. 3.16. Energieverteilungskurven der Valenzband-Emission für Photonenenergie vor (30 eV) und innerhalb der $3p$ - $3d$ Resonanz für Vanadium.

Das vorgeschlagene Modell der 3p-3d-Wechselwirkung in den Übergangsmetallen läßt weitere Folgerungen zu:

1. Die Zahl der Shake-up-Zustände wird mit zunehmender d-Band-Besetzung größer. Dies kann die beobachtete Tendenz erklären, daß die Stärke des ersten 3d-Intensitätsmaximums relativ zum zweiten abnimmt in der Reihe vom Scandium zum Chrom.
2. Bei halbgefüllter 3d-Schale im Grundzustand ($3d^5 6s$) werden Shake-up-Anregungen wieder unwahrscheinlicher. Dies steht im Einklang mit den Messungen von Bruhn et al. an Mangan (BSW80).
3. Die Wirkungsquerschnitte der Einelektronen-Anregungen ergeben in ihrer Summe nicht die gesamte Absorption. Dies wurde von Barth et al. für Chrom bereits festgestellt (BGKWS80).
4. Abschirmeffekte im Festkörper können die Energien von Shake-up-Zuständen modifizieren und damit auch die Stärke der Konfigurationswechselwirkung. Hierin ist möglicherweise der Festkörper-Einfluß auf die 3p-3d-Interschalenwechselwirkung begründet, der in Kapitel 1.6. beschrieben wurde (Abb.1.10.).

Die Interpretation der Details der 3p-3d-Interschalen-Wechselwirkung als unvollständige Relaxation im Endzustand zeigt also durchaus eine Analogie zu der Interpretation im Falle des Calcium. Während dort jedoch die Plasmonen für die unvollständige Relaxation verantwortlich zu sein scheinen, wird deren Rolle bei den Übergangsmetallen von Shake-up-Prozessen übernommen.

TEIL 4 - DER EINFLUSS DER INTERSCHALENWECHSELWIRKUNG AUF DIE PHOTOEMISSION VON ABGESCHLOSSENEN SCHALEN

4.1. "Branching Ratios" der d-Valenzemission von Kupfer, Silber und Gold

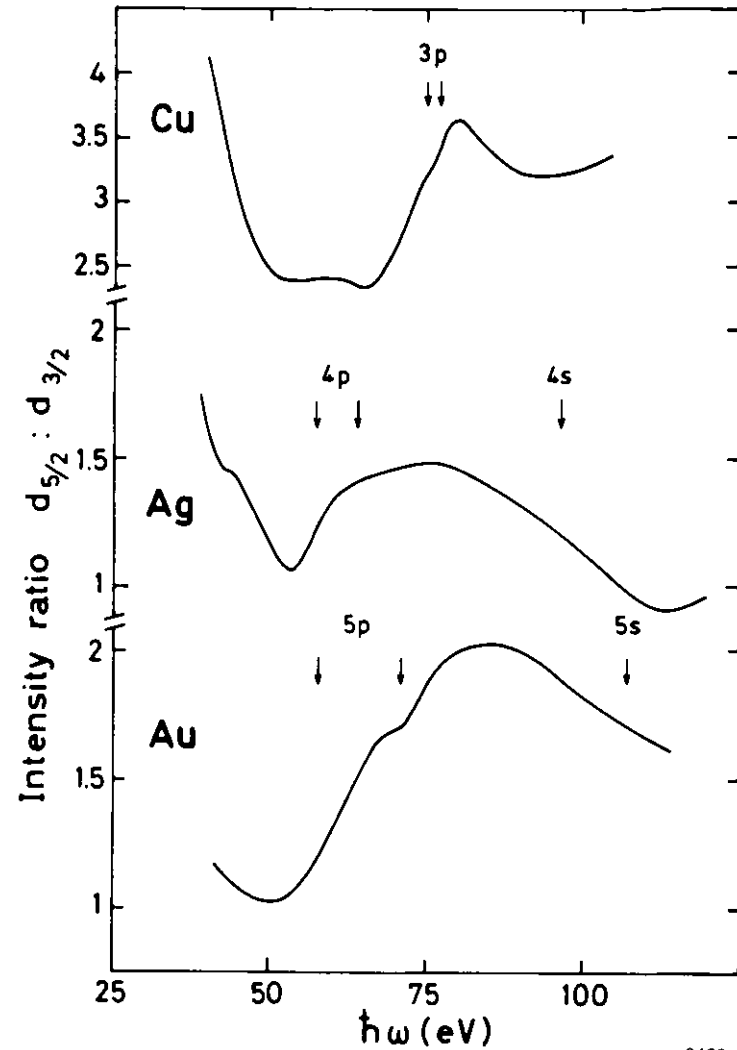
Gehen wir in der Reihe der 3d-Übergangsmetalle bis zum Kupfer, so finden wir nur noch eine geringe 3p-3d-Wechselwirkung in der 3d-Intensitätskurve (BBSW80). Dies steht in Einklang mit einem geringen verbleibenden Anteil leerer 3d-Zustände, die sich durch die s-d-Hybridisierung bis oberhalb des Fermi-niveaus erstrecken. Man findet zusätzlich eine Veränderung der Form der Valenzband-Emission, die sich in einer Erhöhung der relativen Intensität im oberen Teil des Maximums im Valenzband äußert (BBSW80).

Für Gold wurden Änderungen des Intensitätsverhältnisses zwischen den d-Band-Teilen niedriger und hoher Photoemissionsmessung von Freeouf et al. festgestellt, als sie den Photonenenergiebereich von 30 eV bis 100 eV erschlossen (FEE73). Lindau et al. fanden eine drastische Modulation dieses Intensitätsverhältnisses zwischen 100 eV und 200 eV Anregungsenergie und vermuteten einen atomaren Wirkungsquerschnitt als Ursache (LPYS76b). Diese Interpretation wurde in Zweifel gezogen von Stöhr et al., die für einen Bandstruktur-Effekt als Folge einer Vorzugsorientierung der Gold-Kristallite einer polykristallinen Aufdampfschicht plädierten (SAWMS76). Barth stellte eine Verbindung her zwischen den Daten von Lindau et al. und von Freeouf et al. und konnte so zeigen, daß die Einsätze der Modulationen im Intensitätsverhältnis den Anregungsschwellen innerer Schalen entspricht (B79b, B81). Die Auswertung publizierter Photoemissionsmessungen von Silber (B79b, B81) unterstützt diese Beobachtung ebenso wie eine genaue Messung der Valenzband-Emission von Kupfer und Gold im Bereich der 3p- bzw. 5p-Anregungsschwellen (BBSW80).

Die Berechnung Spin-projizierter Zustandsdichten hat gezeigt, daß für Silber und Gold jeweils der d-Band-Teil niedriger Bindungsenergie überwiegend $d_{5/2}$ -Charakter, der Teil hoher Bindungsenergie überwiegend $d_{3/2}$ -Charakter trägt (C78). Die Korrespondenz zwischen den Anregungen innerer Schalen und dem Intensitätsverhältnis der äußeren Schale deuten daher auf eine Spin-abhängige Interschalen-Wechselwirkung, die das $d_{5/2} : d_{3/2}$ -"Branching Ratio" (Verzweigungsverhältnis) beeinflusst (B81, BBSW80). Tatsächlich werden solche Effekte an den Atomen schwerer Edelgase beobachtet (AWSKSM78) und in relativistischer RPAE-Rechnung unter Berücksichtigung der Interschalen-Wechselwirkung richtig beschrieben (JC79, JLCL80).

In Abbildung 4.1. sind die experimentellen Ergebnisse für das $d_{5/2} : d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnis für Kupfer (BBSW80), Silber (diese Arbeit) und Gold (BBSW80) zusammengestellt. Für Kupfer wurde das Intensitätsverhältnis für zwei feste Bindungsenergien nach Abzug eines linearen Untergrunds gebildet, für Gold wurden die Flächen beider d-Band-Teile ins Verhältnis gesetzt; die Ergebnisse wurden aus EDC's gewonnen, deren Anregungsenergie in Schritten von 1 eV variiert wurde (BBSW80). Für Silber haben wir das Verhältnis zweier "constant-initial-state"-Messungen gebildet. Das Ergebnis ist in allen Fällen eine gute Korrespondenz zwischen dem Einsatz von Modulationen des Intensitätsverhältnisses und der Anregungsschwelle des p-Rumpfniveaus, wobei insbesondere für Gold die Spin-Bahn-Aufspaltung des 5p-Niveaus in dem Verlauf des Intensitätsverhältnisses wiederzufinden ist (BBSW80).

Dennoch ist die Interpretation dieser Ergebnisse auf der Basis atomarer Interschalen-Wechselwirkung nicht unumstritten.



34321

Abb. 4.1. Verhältnis der d-Band-Intensitäten niedriger und hoher Bindungsenergie für Kupfer (BBSW80), Silber (diese Arbeit) und Gold (BBSW80); die Auswertungsmethoden sind jeweils unterschiedlich (siehe Text). Die Absorptionseinsätze innerer Schalen sind durch Pfeile gekennzeichnet (CL78).

Johansson et al. finden Modulationen des $d_{5/2} : d_{3/2}$ Intensitätsverhältnisses zwischen 50 eV und 200 eV zwar auch für Platin und Gold, nicht jedoch für Blei, dessen 5d-Niveau bereits keine Dispersion mehr zeigt, so daß sein atomarer Charakter im Metall kaum gestört sein sollte (JLHK80).

Die Abbildungen 4.2. und 4.3. geben die Auswertungsmethoden und die Ergebnisse für die $d_{5/2} : d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisse aus dieser Arbeit wieder. Margaritondo et al. stellen einen drastischen Unterschied der 5d-"Branching-Ratios" von Quecksilber fest, wenn sie ihre Messungen an festem Quecksilbersulfid HgS mit atomaren Daten (SC78) vergleichen (MRWB80). Die Messung an HgS zeigt erhebliche Modulationen im Bereich bis 50 eV, während die Messung an atomarem Quecksilber ein monoton abfallendes "Branching Ratio" ergibt (MRWB80). Im Bereich zwischen 50 eV und 100 eV, in den die 5p-Anregungsschwellen fallen, liegen nur Daten an HgS vor (MRWB80); Modulationen lassen diese nicht erkennen. Schließlich sind uns erste vorläufige Resultate an Gold-Dampf bekannt, die ebenfalls keine Modulationen im Bereich der 5p-Schwellen zeigen (B. Sonntag et al., private Mitteilung).

Die "Branching Ratios" zweier Spin-Bahn-Partner im Photoemissionsexperiment geben im einfachsten Fall die unterschiedlichen statistischen Gewichte der Endzustände des Ions wieder ($^2P_{3/2} : ^2P_{1/2} = 2 : 1$; $^2D_{5/2} : ^2D_{3/2} = 3 : 2$; $^2F_{7/2} : ^2F_{5/2} = 4 : 3$). Ein Unterschied der relativistischen Wellenfunktionen der Spin-Bahn-Partner kann diese Verhältnisse noch modifizieren (MCWL79). Eine Energieabhängigkeit tritt dann auf, wenn die Photoelektronen in einer Messung bei fester Photonenenergie wegen der energetischen Aufspaltung der Anfangszustände in Endzustände unterschiedlicher kinetischer Energie angeregt werden (WW74, MCWL79). Danach führt ein ansteigender Wirkungsquerschnitt zu einer relativ höheren Intensität des Ausgangszustands niedriger Bindungsenergie und umgekehrt,

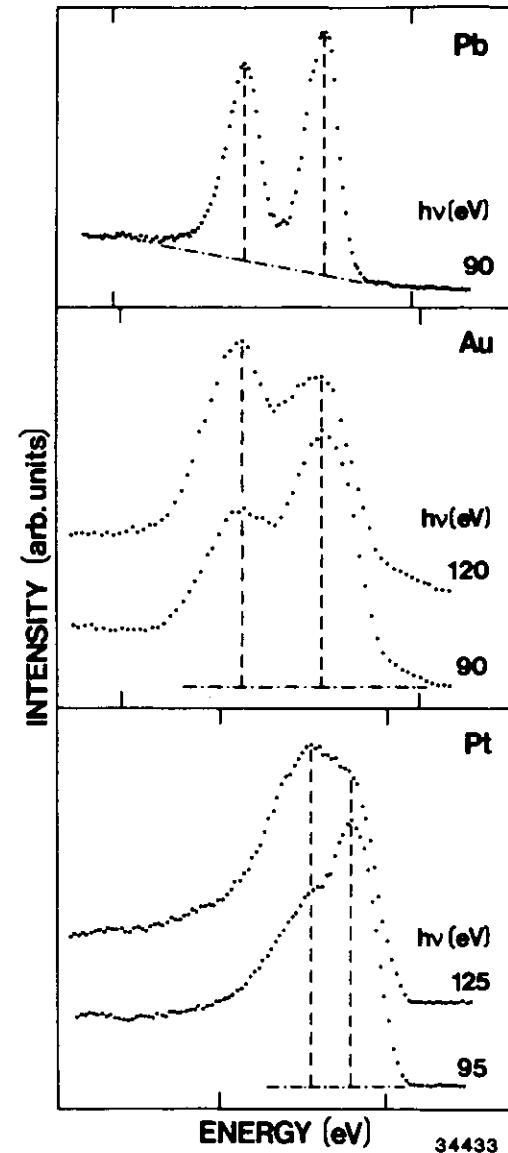


Abb. 4.2. Energieverteilungsmessungen der 5d-Emission von Blei, Gold und Platin, aus denen die $d_{5/2} : d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisse wie eingezeichnet entnommen werden. (aus JLHK80)

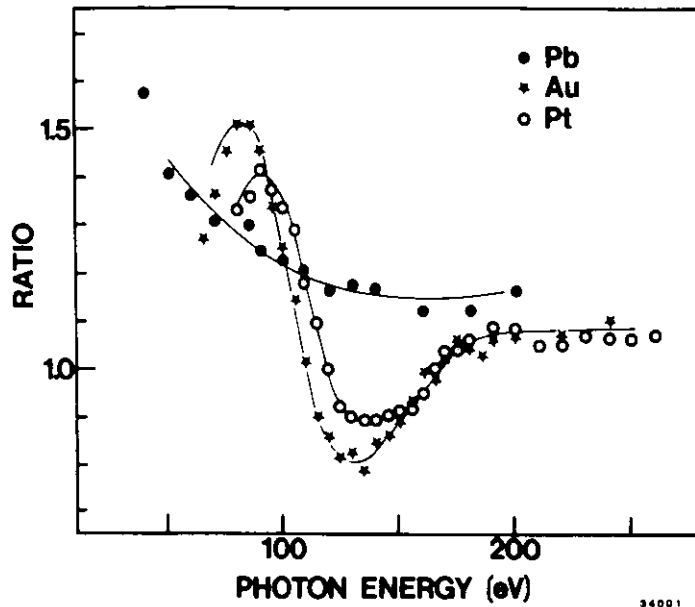


Abb. 4.3. $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisse für Blei, Gold und Platin. (aus JLHK80)

da der Wirkungsquerschnitt von der Endzustands-Energie abhängt. Die Wirkungsquerschnitte für die d-Band-Elektronen in den Edelmetallen erreichen ihre Maxima bei Photonenenergien um 50 eV (BBSW80; WSAMWS76, JLHK80). Oberhalb nehmen die Wirkungsquerschnitte für Kupfer und Gold mit wachsender Photonenenergie stets ab, so daß die drastischen Modulationen der Intensitätsverhältnisse (Abb. 4.1.) nicht durch Anregung in Endzustände unterschiedlicher Energie erklärt werden können.

Für Silber zeigt erst eine quantitative Analyse, daß dieser Effekt nicht allein verantwortlich ist für die beobachteten Modulationen, da das Cooper-Minimum der 4d-Emission berücksichtigt werden muß (B81).

Die Messung von "Branching Ratios" an Festkörpern wird natürlich entsprechend auch von der freien Weglänge der Photoelektronen und der Oberflächenbrechung beeinflusst, da auch diese Effekte von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängen. Nach Kapitel 2.7. können jedoch diese Einflüsse oberhalb von etwa 20 eV kinetischer Energie vernachlässigt werden, da ihre Energieabhängigkeit in diesem Bereich nur schwach ist. Es ist daher der Einfluß des Festkörpers auf die Photoionisation zu untersuchen. Da ab etwa 30 eV oberhalb der Anregungsschwelle die Bandstruktur für den Endzustand der Photoionisation bei winkelintegrierten Messungen keine Rolle mehr spielt (vgl. Kap. 1.3.), bleiben als Auswirkung auf den Anfangszustand eine Modifikation der Wellenfunktion im Festkörper und als Auswirkung auf den Endzustand die Rückstreuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen zu diskutieren (L76).

4.2. "Branching Ratio" der 5d-Emission von Blei, Bleiverbindungen und Legierungen

Wir zeigen im folgenden Messungen an metallischem Blei und Bleiverbindungen. Die metallische Probe wurde durch Aufdampfen im UHV auf eine V2A-Unterlage hergestellt; Verunreinigungen waren nicht nachweisbar. Ein PbJ_2 -Kristall wurde durch Spalten im UHV präpariert, PbO_2 wurde als Pulver an Luft in eine Indium-Unterlage gepreßt und ohne einen Reinigungsprozeß gemessen. Blei-Legierungen wurden durch getrenntes Aufdampfen von zunächst Blei und dann Gold auf

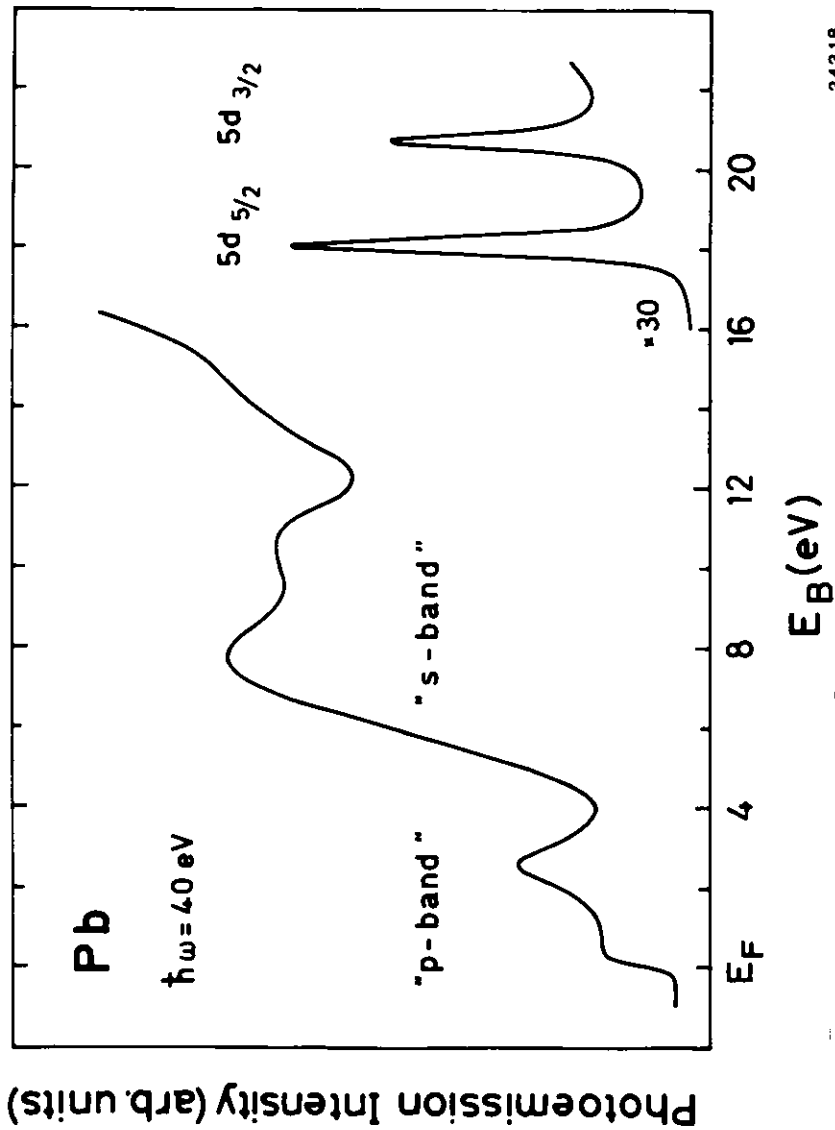


Abb. 4.4. Energieverteilungsmessungen der Valenzband- und 5d-Photoemission von Blei (exp. Auflösung: 0,2 eV). 34318

V2A-Unterlagen hergestellt. Da eine Legierungsbildung bei Zimmertemperatur festgestellt wurde, wurden die Proben nicht geheizt. Die Zusammensetzung der Oberflächenschicht, aus der die Photoelektronen stammen, ist nicht untersucht worden. Entsprechendes gilt für die Gold-Legierungen; als Legierungspartner wurden außer Blei auch Natrium und Europium gewählt.

Eine Energieverteilungsmessung des Valenzband-Bereichs von Blei-Metall ist in Abbildung 4.4. dargestellt. Zur Auswertung des $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisses benutzen wir dieselbe Methode wie Johansson et al. (JLHK80, vgl. Abb. 4.2.). Wir haben die Messungen über die Energie von 200 eV hinaus ausgedehnt, das Resultat zeigt Abbildung 4.5. Während sich die Ergebnisse im Bereich unter 200 eV an die von Johansson et al. anschließen, finden wir im Bereich oberhalb von 200 eV eine drastische Modulation.

Für Gold ist darauf hingewiesen worden, daß das Anwachsen der 4f- σ -Oszillatorstärke etwa 50 eV oberhalb der 4f-Anregungsschwelle eine Entsprechung findet in dem Anstieg des $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisses bei der entsprechenden Photonenenergie (B81, BBSW80). Auch unser Ergebnis an Blei-Metall zeigt diese Koinzidenz; es bleibt jedoch die Frage, warum die 5p-Anregungen keinen Niederschlag im Verlauf des Intensitätsverhältnisses finden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnten wir durch genaue Messungen in "constant-initial-state"-Technik bestätigen.

Durch Änderung der chemischen Umgebung können wir den Einfluß des Festkörpers auf die Intensitätsverhältnisse untersuchen. Entsprechend haben wir die Halbleiter PbJ_2 und PbO_2 untersucht. Das Ergebnis für PbJ_2 ist in Abbildung 4.5. gezeigt, die Messungen an PbO_2 haben ein ähnliches Resultat

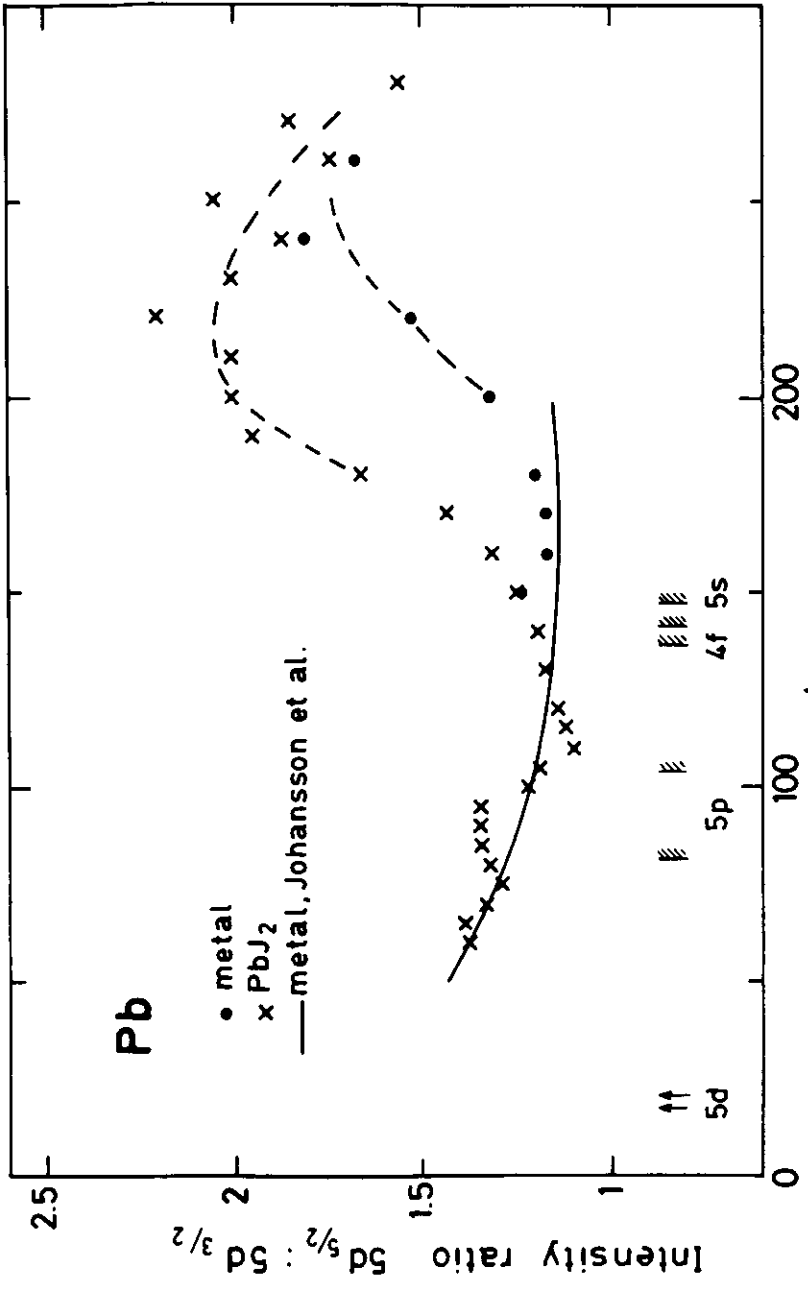


Abb. 4.5. $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisse für Blei-Metalle (●) und festes PbJ₂ (x). Der in Abbildung 4.3. interpolierte Verlauf für Blei-Metall (JLHK80) ist ebenfalls gezeigt (—). Die Absorptionseinsätze der Schalen sind entsprechend ihren XPS-Bindungsenergien (CL78) gekennzeichnet.

ergeben. Wir stellen fest, daß geringe Modulationen im Bereich der 5p-Anregungsschwellen auftreten. Auffallend ist auch, daß die hochenergetische Modulation bereits mindestens 30 eV früher einsetzt.

Die Experimente an Pb/Au-Legierungen ergeben, daß selbst für die größte Verdünnung von Blei in Gold keine Modulationen im Bereich der 5p-Anregungsschwellen gefunden werden konnten. Die hochenergetische Modulation bleibt in gleicher Stärke wie im Blei-Metall erhalten. Die Messungen deuten an, daß sich der Einsatz zu niedrigeren Energien hin verschiebt, allerdings ist dies Ergebnis nicht außerhalb des Meßfehlers. Für Gold wurde in den Legierungen das Intensitätsverhältnis im Bereich der 5p-Anregungsschwellen untersucht (40...150 eV). Unabhängig vom Partner der Legierung (Na, Eu, Pb) wurde stets eine Abnahme der Modulation bis hin zum völligen Verschwinden für abnehmende Konzentration von Gold beobachtet.

Auf der Grundlage der experimentellen Resultate wollen wir zunächst die Modulation des Intensitätsverhältnisses für Gold diskutieren. Im vorangegangenen Kapitel wurde auf die möglichen Auswirkungen des Festkörpers auf Ausgangs- und Endzustand der Photoionisation hingewiesen. Die Legierungsexperimente lassen eine Rückstreuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen als Erklärung sehr unwahrscheinlich erscheinen, da insbesondere Modulationen des Blei 5d-"Branching Ratios" in Pb/Au Legierungen nicht gefunden wurden im Bereich um 100 eV, wo sie für Gold besonders stark beobachtet werden. Da für die Messungen an reinem Gold keine für alle Atome gleiche Umgebung angenommen werden darf wegen der polykristallinen Natur der Proben (vgl. Kap. 2.7., Surface-Shift-Messungen an polykristallinem Gold), ist auch die genaue Umgebung der in Gold gelösten Bleiatome nicht von Bedeutung.

Wir schließen daher darauf, daß Modifikationen der 5d-Wellenfunktionen im Festkörper, die sich durch Hybridisierung und Bandbildung äußern und bei Verdünnung von Gold durch Hinzulegieren anderer Metalle reduziert werden, die entscheidende Rolle für die Ausbildung der Modulationen im Intensitätsverhältnis spielen.

Eine analoge Erklärung haben auch Margaritondo et al. für die Modulation des 5d-"Branching Ratios" in festem HgS vorgeschlagen, die keine Entsprechung in atomarem Hg finden (MRWB80). Für Gold schließen wir aus der Koinzidenz zwischen den Modulationen und den Einsätzen der 5p-Anregungen (Abb. 4.1.) weiter, daß die 5d-Wellenfunktionen durch den Festkörper spezifisch in solcher Weise modifiziert werden, daß sie auch ihr Verhalten bezüglich der Interschalen-Wechselwirkung ändern. So kann die Interschalen-Wechselwirkung im Festkörper sogar noch ausgeprägter sein als im Atom. Eine entsprechende Interpretation kann für Kupfer und Silber direkt übernommen werden.

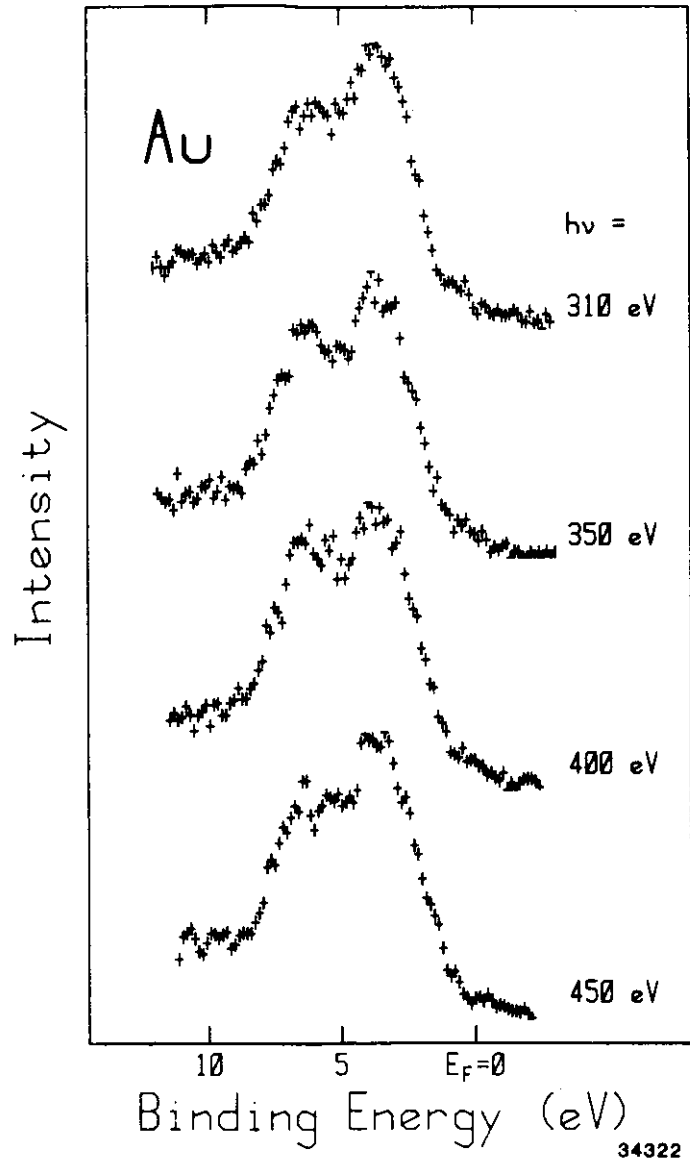
Für Blei zeigen die 5d-Niveaus im Festkörper keine Dispersion, sind also gegenüber dem Atom kaum modifiziert. Entsprechend ist eine Interschalen-Wechselwirkung nach dem oben entwickelten Interpretationsmodell nicht in gleicher Stärke zu erwarten wie im Gold-Metall. In jedem Fall sollte das Intensitätsverhältnis kaum durch die chemische Umgebung beeinflusst werden können. Modulationen des Intensitätsverhältnisses wurden im Bereich unter 200 eV nur für PbJ_2 gefunden (Abb. 4.5.). Da sie nur schwach ausgeprägt sind, kann die Koinzidenz mit den 5p-Anregungsschwellen nicht in gleichem Maße für die Edelmetalle als Beweis einer Interschalen-Wechselwirkung angesehen werden. Andererseits mag die ausgeprägte Modulation oberhalb von 200 eV (Abb. 4.5.) auch bei fehlender Kopplung an die 5p-Anregungen als Wechselwirkung mit den 4f-Anregungen erklärt werden wegen der höheren

Oszillatorstärke der letzteren. Da sich jedoch der "verzögerte Einsatz" der 4f-Emission über einen relativ großen Energiebereich erstreckt (JHL80), ist in diesem Fall die energetische Übereinstimmung mit dem Einsatz der Modulation weniger aussagekräftig. So bleibt festzustellen, daß in diesem Fall alle im vorangegangenen Kapitel aufgeführten Erklärungsmöglichkeiten für ein energieabhängiges "Branching Ratio" nicht anwendbar sind. Der Wirkungsquerschnitt der 5d-Emission für Blei ist ab 150 eV völlig strukturlos (JLHK80), und das Ergebnis der Pb/Au-Legierungen zeigt, daß die Streuung der Photoelektronen außer Acht gelassen werden kann, da die Modulation oberhalb von 200 eV für alle Legierungen in gleicher Stärke, wenn auch bei leicht unterschiedlichen Energien gefunden wurde. Deshalb ist die für Gold entwickelte Interpretation der 5d-Intensitätsverhältnisse auch auf das Blei zu übertragen.

4.3. "Branching Ratio" der 5d-Emission von Gold bis 500 eV

Wir haben die Messungen des $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnisses an metallischem Gold über den Bereich hinaus weitergeführt, der von den früheren Arbeiten erfaßt wurde (FEE73, LPYS76b, BBSW80, JLHK80). Die Proben wurden wiederum durch Aufdampfen im UHV hergestellt, die Auswertungsmethode entsprechend der von Johansson et al. gewählt (JLHK80, vgl. Abb. 4.2.), um einen Vergleich zu ermöglichen. Die Auflösung wurde gut genug gewählt, um eine Trennung der beiden Valenzband-Maxima im Abstand von 3 eV zu erlauben ($\Delta E \ll 1,5$ eV).

In Abbildung 4.6. sind drei EDC's als Beispiel dargestellt. Diese Messungen verdienen besondere Beachtung, da bislang keine Valenzbandspektren veröffentlicht wurden, die mit variabler

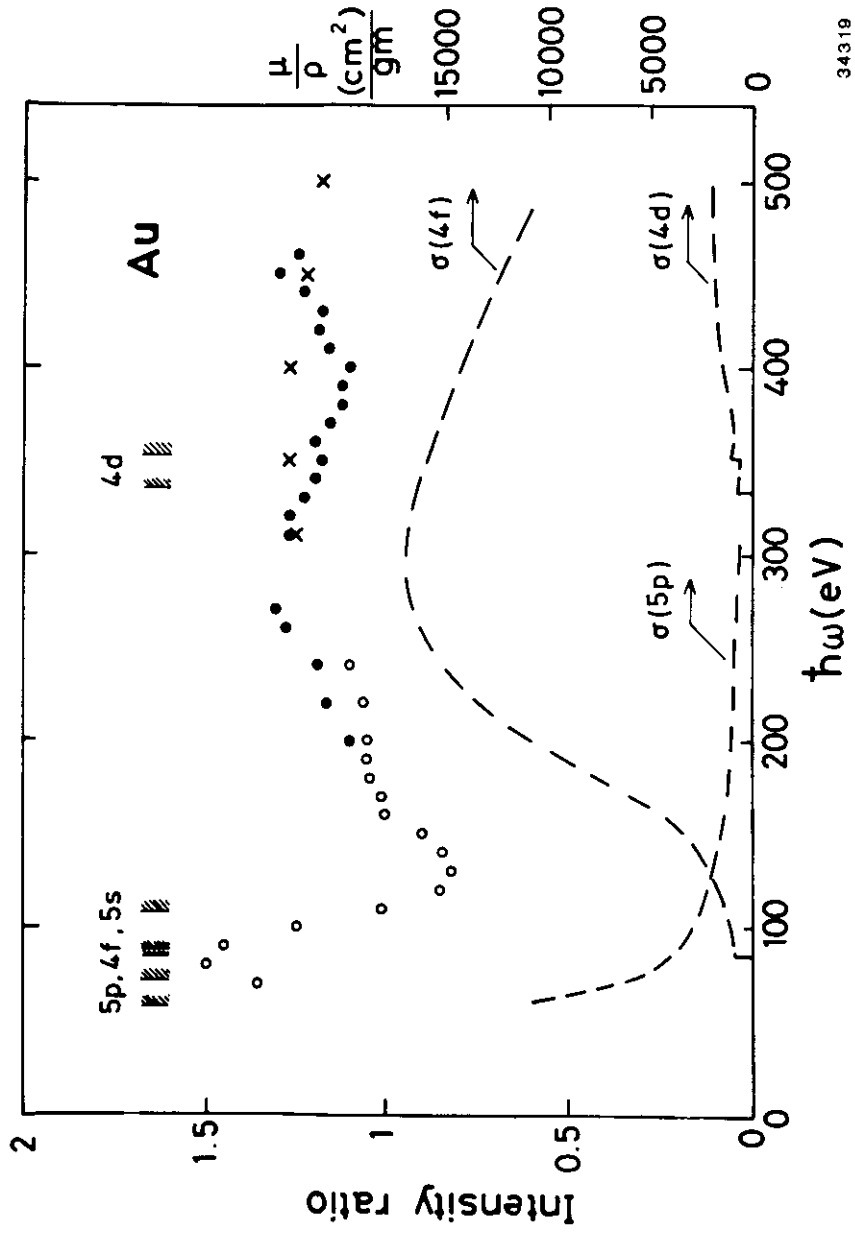


Anregungsenergie oberhalb der Kohlenstoff-K-Kante aufgenommen wurden. Das Ergebnis unterstreicht die Bedeutung dieser Untersuchungen, indem es zeigt, daß die Photoemission des Valenzbands auch in diesem Bereich nicht unabhängig ist von der Anregungsenergie. Vielmehr reichen die Modulationen des Intensitätsverhältnisses offenbar bis in den Röntgenbereich hinein, wie man der Abbildung 4.7. entnimmt, in der die Ergebnisse aller unserer Messungen und die Ergebnisse von Johansson et al (JLHK80) zusammengestellt sind. Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses zeigt eine Korrespondenz mit markanten Strukturen in den Wirkungsquerschnitten der Rumpfniveau-Anregungen. Die Modulation, die wir im hochenergetischen Bereich oberhalb von 350 eV finden, entspricht dabei offensichtlich dem Verlauf des 4d-Wirkungsquerschnitts mit seinem Cooper-Minimum.

Wir haben auch das 4f-"Branching Ratio" im Bereich der 4d-Anregungsschwelle untersucht (Abb. 4.7., x) und finden ein leichtes Maximum bei 400 eV. Diese schwache Energieabhängigkeit kann durch den abfallenden 4f-Wirkungsquerschnitt erklärt werden. Auch dieses Ergebnis paßt zu der vorgeschlagenen Interpretation, daß nur solche Niveaus an einer Interschalen-Wechselwirkung teilnehmen, deren Wellenfunktionen durch den Festkörper modifiziert werden.

Zum Abschluß sei eine historische Anmerkung erlaubt. Als Eastman und Grobman 1972 zum ersten Mal die Durchstimbarkeit der Synchrotronstrahlung zu Photoemissionsmessungen nutzten, wählten sie Gold als Probe wegen der einfachen Präparation (EG72). Ihre Messungen im Photonenenergiebereich von 10 eV bis 30 eV zeigten eine starke Abhängigkeit der Photoemission von der Anregungsenergie, was durch die "joint density of states" erklärt wurde (vgl. Kap. 1.3.). Ein Jahr später

Abb. 4.6. Energieverteilungskurven der Valenzbandemission von Gold für Photonenenergien zwischen 300 eV und 450 eV (exp. Auflösung $\leq 1,5$ eV).



34319
 Abb. 4.7. $5d_{5/2}$: $5d_{3/2}$ -Intensitätsverhältnis (o: JLNK80, •: diese Arbeit) und $4f_{7/2}$: $4f_{5/2}$ -Intensitätsverhältnis (x) von Au. Die Absorptionsseinsätze der inneren Schalen sind entsprechend den XPS-Bindungsenergien (CL78) gekennzeichnet, die partiellen Wirkungsquerschnitte wurden aus einer Hartree-Slater-Rechnung übernommen (- - -, MC68).

erschlossen Freeouf et al. den Energiebereich bis 90 eV, wiederum war Gold die untersuchte Substanz (FEE73). Die Autoren zeigten sich erstaunt über die geringe Abhängigkeit ihrer Valenzbandspektren von der Anregungsenergie. Sie schlossen daraus, daß die Endzustands-Wellenfunktionen denen freier Elektronen gleichen und die Valenzbandspektren nur noch Abbild der Anfangs-Zustandsdichte sind ("X-ray-limit", vgl. Kap. 1.3.). Gleichwohl wiesen sie bereits auf die Modulation des Intensitätsverhältnisses der d-Band-Maxima hin. Lindau et al. dehnten den Energiebereich bis 220 eV aus; jetzt konzentrierte sich die Aufmerksamkeit ganz auf die Variation des Intensitätsverhältnisses (LPYS76b). Unsere Messung verdoppelt den Energiebereich erneut. Sie unterstreicht eindeutig die Bedeutung der Interschalen-Wechselwirkung für das Intensitätsverhältnis, das wir als $5d_{5/2} : 5d_{3/2}$ -"Branching Ratio" interpretieren. Die Wechselwirkung bezieht die inneren Schalen je nach deren Oszillatorstärke ein; sie äußert sich über den gesamten Energiebereich. Da jedoch auch dem Festkörper eine entscheidende Rolle für diese atomare Interschalen-Wechselwirkung zuerkannt werden muß, ist eine theoretische Beschreibung außerordentlich schwierig.

Obwohl also Gold als Probenmaterial einfach zu handhaben und seine Elektronenstruktur eingehend untersucht worden ist, hat es in den zehn Jahren der Photoemission im weichen Röntgengebiet stets eine prominente Rolle gespielt in der grundlegenden Diskussion des Problems, den Einfluß des Festkörpers einerseits und atomarer Effekte andererseits in der Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern gegeneinander abzuwägen.

ZUSAMMENFASSUNG

Atomare Effekte in der Spektroskopie an Festkörpern werden seit langem gerade auch in der Hamburger Synchrotronstrahlungsgruppe untersucht. Die hier vorgelegten Messungen konnten atomare Effekte in der Photoemission an Festkörpern mit abgeschlossenen Schalen bestätigen; dies war bislang umstritten. Wir sehen jedoch das eigentlich interessante Ergebnis dieser Arbeit eher in dem Zusammenspiel zwischen atomaren Effekten und Festkörper-Eigenschaften, das unsere Daten insbesondere durch Vergleich mit atomaren Rechnungen und neuesten Experimenten an freien Metall-Atomen zum Ausdruck bringen. Erst wenige theoretische Arbeiten haben dieses Wechselspiel beider Effekte untersucht: Davis und Feldkamp behandeln die atomare 3p-3d-Wechselwirkung unter Berücksichtigung des Bandcharakters der 3d-Zustände im Metall (DF81), und Oh und Doniach sagen eine Kopplung resonant angeregter, atomarer Zwischenzustände an Plasmaschwingungen der Valenzelektronen voraus (OD81). Die hier vorgelegten experimentellen Resultate zeigen die Wichtigkeit solcher theoretischen Ansätze und mögen weitere Arbeit in dieser Richtung stimulieren.

Zur Auswertung unserer Messungen war es nötig, die Grundlagen der Bestimmung partieller Wirkungsquerschnitte aus der Messung von Photoemissionsintensitäten an Festkörpern neu zu entwickeln, da bisherige Experimente dieser Art mit erheblichen Ungenauigkeiten, die zum Teil nicht einmal quantitativ angegeben werden konnten, belastet waren. So wurde ein Konzept quantitativer Photoelektronenspektroskopie mit variabler Anregungsenergie entwickelt, das weitreichende Anwendung finden kann. Es gestattet die Bestimmung freier Weglängen von Photoelektronen im Festkörper, wenn Oberflächen- und Volumenphotoemission getrennt werden können, etwa durch eine Oberflächen-Energieverschiebung für Rumpfniveaus. Die Möglichkeit

von Strukturuntersuchungen der Oberfläche wurde ebenfalls angedeutet. Bei Kenntnis dieser Parameter lassen sich im Rahmen dieses Modells partielle Wirkungsquerschnitte in winkelintegrierter Meßtechnik, Asymmetrieparameter in winkelauflösender Technik bestimmen. Es konnte ein Bereich angegeben werden, in dem auch ohne genaue Kenntnis der freien Weglänge der Photoelektronen aus der Messung von Photoemissionsintensitäten Rückschlüsse auf den Verlauf des partiellen Wirkungsquerschnitts gezogen werden können. Auf Grund dieses Konzepts lassen sich genaue experimentelle Daten zur Interschalen-Wechselwirkung in Festkörpern erstellen.

Referenzen

- A 80 M. Ya Amusia, Applied Optics 19, 4042
- AC 75 M. Ya Amusia und N.A. Cerepkov, Case Stud. At. Physics 5, 47
- AIC 76 M. Ya Amusia, V.K. Ivanov und L.V. Chernysheva, Phys. Lett. A 59, 191
- AJLH 80 J.W. Allen, L.I. Johansson, I. Lindau und S.B. Hagström, Phys. Rev. B21, 1335 und J.W. Allen, L.I. Johansson, R.S. Bauer, I. Lindau und S.B. Hagström, Phys. Rev. Lett. 41, 1499 (1978)
- AWSKSM 78 M.Y. Adam, F. Wuilleumier, N. Sandner, S. Krummacher, V. Schmidt und W. Mehlhorn, Jpn. J. Appl. Phys. 17, 170
- B 75 C.R. Brundle, Surf. Sci. 48, 99
- B 79 a R. Bruhn, Dissertation Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-F41-79/08
- B 79 b J. Barth, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-F41-79/04
- B 80 S. Bernstorff, Staatsexamensarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-HASYLAB-80/01
- B 81 J. Barth, Phys. Rev. B23, 4276
- B 82 a J. Bahrtdt, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-HASYLAB-82/02
- B 82 b K. Boller, Diplomarbeit Universität Hamburg
- BBSW 80 J. Barth, R. Bruhn, B. Sonntag und J.H. Weaver, Phys. Lett. A 78, 331
- BGK 71 F.C. Brown, C. Gähwiler und A.B. Kunz, Solid State Commun. 9, 487
- BGKS 82 J. Barth, F. Gerken, C. Kunz und J. Schmidt-May, Int. Conf. on X-Ray and VUV Synchrotron Radiation Instrumentation, Hamburg 1982, Nucl. Instr. Methods (im Druck)
- BGKWS 80 J. Barth, F. Gerken, K.L.I. Kobayashi, J.H. Weaver und B. Sonntag, J. Phys. C 13, 1369
- BGSFJ 82 J. Barth, F. Gerken, J. Schmidt-May, A. Flodström und L.I. Johansson, Chem. Phys. Lett. (eingereicht)
- BHHJK 82 K. Boller, R.-P. Haelbich, H. Hogrefe, W. Jark und C. Kunz, Int. Conf. on X-Ray and VUV Synchrotron Radiation Instrumentation, Hamburg 1982, Nucl. Instr. Methods (im Druck)
- BKK 79 J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, Phys. Lett. A 74, 360
- BS 64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys. Rev. A 136, 1030
- BSSS 82 a R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder und B. Sonntag, J. Phys. B 15, 2807 (1982)
- BSSS 82 b R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder und B. Sonntag, Phys. Lett. A 90, 41
- BSW 80 R. Bruhn, B. Sonntag und J.H. Weaver, VI. Int. VUV-Conference, Charlottesville 1980, p.I-22
- C 78 N.E. Christensen, J. Phys. F 8, L 51
- CB 80 F. Combet-Farnoux und M. Ben-Amar, Phys. Rev. A 21, 1975
- CL 78 M. Cardona und L. Ley (ed.), "Photoemission in Solids", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (Band I 1978, Band II 1979)
- CM 68 K. Codling und R.P. Madden, Phys. Rev. Lett. 167, 587
- CWB 78 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys. Rev. Lett. 41, 1425
- D 82 L.C. Davis, Phys. Rev. B 25, 2912
- DF 76 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, Solid State Commun. 19, 413
- DF 79 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, unveröffentlichte Daten
- DF 81 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, Phys. Rev. B 23, 6239
- DF 82 L.C. Davis und L.A. Feldkamp, unveröffentlichte Daten
- DKLTS 80 R.F. Davis, S.D. Kevan, B.-C. Lu, J.G. Tobin und D.A. Shirley, Chem. Phys. Lett. 71, 448
- DMYC 74 R.E. Dietz, E.G. McRae, Y. Yafet und C.W. Caldwell, Phys. Rev. Lett. 33, 1372
- DS 70 S. Doniach und M. Sunjic, J. Phys. C 3, 385

- DSFSC 71 J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys. Rev. Lett. 26, 1521
- DSLJ 80 M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Y. Lasailly und C. Guillot, Solid State Commun. 34, 807
- DWPSS 79 D. Denley, R.S. Williams, P. Perfetti, D.A. Shirley und J. Stöhr, Phys. Rev. B 19, 1762
- DYWLA 81 R.E. Dietz, Y. Yafet, G.P. Williams, G.J. Lapeyre und J. Anderson, Phys. Rev. B 24, 6820
- EG 72 D.E. Eastman und W.D. Grobman, Phys. Rev. Lett. 28, 1327
- EKK 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, Nucl. Instr. Methods 152, 81
- F 61 U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866
- F 74 C.S. Fadley, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 5, 725
- FC 68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441
- FD 79 L.A. Feldkamp und L.C. Davis, Phys. Rev. Lett. 43, 151
- FEE 73 J. Freeouf, M. Erbudak und D.E. Eastman, Solid State Commun. 13, 771
- FMS 72 S. Flügge, W. Mehlhorn und V. Schmidt, Phys. Rev. Lett. 29, 7
- G 74 W. Gudat, Dissertation Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-F41-74/10
- G 80 H. Greuling, Staatsexamensarbeit Universität Saarbrücken
- G 82 F. Gerken, Dissertation Universität Hamburg, in Vorbereitung
- G et al 77 C. Guillot et al. Phys. Rev. Lett. 25, 1632
- GBK 81 F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 47, 993
- GBK 82 F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, int. Conf. on X-Ray and Atomic Inner Shell Physics, Eugene 1982, invited paper, zur Veröffentlichung in der AIP-Konferenzserie
- GL 80 L.A. Grunes und R.D. Leapman, Phys. Rev. B 22, 3778
- GSFL 81 O. Gunnarsson, K. Schönhammer, J.C. Fuggle und R. Lässer, Phys. Rev. B 23, 4350
- H 80 U. Heinzmann, Applied Optics 19, 4087

- HL 81 M. Hecht und I. Lindau, Phys. Rev. Lett. 47, 821
- HVE 81 P. Heimann, J.F. van der Veen und D.E. Eastman, Solid State Commun. 38, 595
- HST 78 H.W. Haak, G.A. Sawatzky und T.D. Thomas, Phys. Rev. Lett. 41, 1825
- IHE 79 M. Iwan, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 43, 1829
- JAGLH 78 L.I. Johansson, J.W. Allan, T. Gustafsson, I. Lindau und S.B.M. Hagström, Solid State Commun. 28, 53
- JC 79 W.R. Johnson und K.T. Cheng, Phys. Rev. A 20, 978
- JFHJBK 82 L.I. Johansson, A. Flodström, S.-E. Hörnström, B. Johansson, J. Barth und F. Gerken, Solid State Commun. 41, 427 und Surf. Sci. 117, 475
- JHL 80 L.I. Johansson, M. Hecht und I. Lindau, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 18, 271
- JLCL 80 W.R. Johansson, C.D. Lin, K.T. Cheng und C.M. Lee, Physica Scripta 21, 409
- JLHK 80 L.I. Johansson, I. Lindau, M.H. Hecht und E. Källne, Solid State Commun. 34, 83
- JM 80 B. Johansson und N. Martensson, Phys. Rev. B 21, 4427
- JPBA 80 L.I. Johansson, L.-G. Petersson, K.-F. Berggren und J.W. Allen, Phys. Rev. B 22, 3294
- K 70 H. Kanter, Phys. Rev. B 1, 522
- K 76 C. Kunz in "Optical Properties of Solids-New Developments", Ed. B.O. Seraphin, North-Holland, Amsterdam 1976
- K 78 a G. Kalkoffen, Dissertation Universität Hamburg
- K 78 b C. Kunz in "Photoemission in Solids II", Ref. CL 78
- K 82 R. Kammerer, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-HASYLAB-82/05
- KBFGO 82 E.E. Koch, J. Barth, J.-H. Fock, A. Goldmann und A. Otto, Solid State Commun. 42, 897
- KBGFJ 82 R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, A. Flodström und L.I. Johansson, Solid State Commun. 41, 435
- KBGKFJ 82 R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, C. Kunz, A. Flodström und L.I. Johansson, Phys. Rev. B (im Druck)

- KF 78 M.L. Knotek und P.J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 40, 964
KM 82 W. Kronast und W. Mehlhorn, HASYLAB-Jahresbericht
1981 und zur Veröffentlichung
KS 73 H.P. Kelly und R.L. Simons, Phys. Rev. Lett. 30, 529
L 67/69 B.I. Lundqvist, Phys. Konden. Mater. 6, 193 (1967)
und Phys. Konden. Mater. 9, 236 (1969)
L 75 a W. Lenth, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int.
Bericht DESY-F41-75/07
L 75 b J. Langkowski, J. Phys. D 8, 2058
L 76 A. Liebsch, Phys. Rev. B 13, 544
LG 80 R.D. Leapman und L.A. Grunes, Phys. Rev. Lett. 45, 397
LH 82 S.H. Lin und K.-M. Ho, zur Veröffentlichung
LLBKK 78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und
C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 41, 1185
LMA 80 L. Ley, N. Martensson und J. Azoulay, Phys.
Rev. Lett. 45, 1516
LPYS 76 a I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer,
J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 8, 487
LPYS 76 b I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer,
Phys. Rev. B 13, 492
LS 74 I. Lindau und W.E. Spicer, J. Electr. Spectr.
Rel. Phenom. 3, 409
M 70 E.J. McGuire, Sandia Laboratories Research
Report SC-RR-70, 721
M 72 E.J. McGuire, J. Phys. Chem. Solids 33, 577
M 76 M.W.D. Mansfield, Proc. R. Soc. Lond. A 348, 143
M 78 S.T. Manson in "Photoemission in Solids I",
Ref. CL 78
MC 68 S.T. Manson und J.W. Cooper, Phys. Rev. 165, 126
MCWL 79 G. Margaritondo, F. Cerrina, G.P. Williams und
G.J. Lapeyre, J. Vac. Sci. Technol. 16, 507
MJW 82 J.E. Müller, O. Jepsen und J.W. Wilkins, Solid
State Commun. 42, 365
MN 77 M.W.D. Mansfield und G.H. Newson, Proc. R. Soc.
Lond. A 357, 77

- MRWB 80 G. Margaritondo, R. Rosei, J.H. Weaver und W.M. Becker,
Solid State Commun. 34, 401
MWJ 78 V.L. Moruzzi, A.R. Williams und J.F. Janak, "Calculated
Electronic Properties of Metals", Pergamon Press,
New York 1978
NF 77 P.O. Nilsson und G. Forssell, Phys. Rev. B 16, 3352
NNTT 74 S. Nakai, H. Nakamori, A. Tomita und K. Tsutsumi,
Phys. Rev. B 9, 1870
NW 78 D. Norman und D.P. Woodruff, Surf. Sci. 75, 179
O 71 A.W. Overhauser, Phys. Rev. B 3, 1888
OD 81 S.-J. Oh und S. Doniach, Phys. Lett. A 81, 483
OTMR 80 J. Onsgaard, S. Tougaard, P. Morgen und F. Ryborg,
J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 18, 29
P 74 C.J. Powell, Surf. Sci. 44, 29
P 74/75 P.W. Palmberg, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.
5, 691 (1974) und J. Vac. Sci. Technol. 12, 379 (1975)
P 76 D.R. Penn, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 9, 29
und Phys. rev. B 13, 5248
P 77 D.R. Penn, Phys. Rev. Lett. 38, 1429
P 79 D.R. Penn, Phys. Rev. Lett. 42, 921
PKK 82 J.C. Parlebas, A. Kotami und J. Kanamori, Solid State
Commun. 41, 439
PL 78 C.J. Powell und P.E. Larson, Appl. Surf. Sci. 1, 186
PT 78 Y. Petroff und P. Thiry, Applied Optics 19, 3957
R 80 H. Raether, "Excitation of Plasmons and Interband
Transitions by Electrons", Springer Verlag, Berlin,
Heidelberg, New York 1980
RH 80 P. Rabe und R. Haensel, "The Extended X-Ray Absorption
Fine Structure and its Applicability for Structural
Analysis", Pergamon/Vieweg, Braunschweig 1980
S 76 W.E. Spicer in "Optical Properties of Solids-New
Developments", Ed. B.O. Seraphin, North-Holland,
Amsterdam 1976
S 78 D.A. Shirley in "Photoemission in Solids I",
Ref. CL 78

- S 79 I.I. Sobel'man, "Atomic Spectra and Radiative Transitions", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979
- S 80 A.F. Starace, Applied Optics 19, 4051
- S et al. 67 K. Siegbahn et al., "Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist und Wiksells, Uppsala 1967
- SAWMWS 76 J. Stöhr, G. Apai, P.S. Wehner, F.R. McFeely, R.S. Williams und D.A. Shirley, Phys. Rev. B 14, 5144
- SC 78 S.P. Shannon und K. Codling, J. Phys. B 11, 1193
- SHH 78 P. Steiner, H. Höchst und S. Hüfner in "Photoemission in Solids II", Ref. CL 78
- SHK 69 B. Sonntag, R. Haensel und C. Kunz, Solid State Commun. 7, 597
- SJLL 80 J. Szajman, J.G. Jenkin, R.C.G. Leckey und J. Liesegang, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 19, 393
- SL 81 J. Szajman und R.C.G. Leckey, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 23, 83
- W 76 G. Wendin in "Photoionization and Other Probes of Many-Electron Interactions", Ed. F.J. Wuilleumier, Plenum, New York 1976
- W 79 H.W. Wolff, Dissertation Universität Hamburg, Int. Bericht DESY-HASYLAB-80/07
- W 81 G. Wendin in "Structure and Bonding", Bd. 45, Springer, Heidelberg
- W 82 G. Wendin, 8. Int. Conf. of Atomic Physics, Göteborg 1982
- WC 78 G.K. Wertheim und P.H. Citrin in "Photoemission in Solids I", Ref. CL 78
- WG 74 C. Wehenkel und B. Gauthé, phys. stat. sol. b 64, 515
- WL 78 A.R. Williams und N.D. Lang, Phys. Rev. Lett. 40, 954
- WLADCY 79 G.P. Willimas, G.J. Lapeyre, J. Anderson, F. Cerrina, R.E. Dietz und Y. Yafet, Surf. Sci. 89, 606
- WRSH 72 H.W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel, Z. Physik 257, 353

- WS 78 G. Wendin und A.F. Starace, J. Phys. B 11, 4119
- WSAMWS 76 P.S. Wehner, J. Stöhr, G. Apai, F.R. McFeely, R.S. Williams und D.A. Shirley, Phys. Rev. B 14, 2411
- WW 74 T.E.H. Walker und J.T. Waber, J. Phys. B 7, 674
- WWCH 76 J.B. West, P.R. Woodruff, K. Codling und R.G. Houlgate, J. Phys. B 9, 407
- WWLO 82 D. Wielizka, J.H. Weaver, D.W. Lynch und C.G. Olson, zur Veröffentlichung
- VHE 80 J.F. van der Veen, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 44, 189
- ZS 80 A. Zangwill und P. Soven, Phys. Rev. Lett. 45, 204 und Phys. Rev. A 21, 1561
- Y 80 Y. Yafet, Phys. Rev. B 21, 5023 (1980) und Phys. Rev. B 23, 3558 (1981)

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB. Ich fühle mich allen Kollegen in diesem Labor zu Dank verpflichtet, insbesondere natürlich denjenigen, die mit mir die Leidenschaft zum Fußballspielen teilen.

Herr Prof. C. Kunz gab mir die Gelegenheit zur Durchführung dieser Arbeit, die er durch Anregungen und Diskussionen gefördert hat. Alle Experimente wurde in enger freundschaftlicher Zusammenarbeit mit Friedrich Gerken durchgeführt. Sein Beitrag auch bei der Diskussion der Resultate war für mich von größter Bedeutung. Geholfen haben mir auch weitere Mitarbeiter am FLIPPER-Experiment, Johannes Bahrdt, Reinhard Kammerer, Zeus Schmidt-May, Anders Flodström, Leif Johansson und Ralf Nyholm. Die Blaue Blume gab oft den angenehmer äußeren Rahmen ab für intensive Diskussionsabende.

Technische Unterstützung erfuhr ich von Detlef Strothmann, K. Porges und H. Zeiger. Johann Fock gab Anregungen zum Thema quantitativer Intensitätsmessungen. Details der Inter-schalen-Wechselwirkung in Übergangsmetallen wurden mit den Herren K. Schönhammer, O. Gunnarsson, H. Höchst, G. Wendin und L.C. Davis diskutiert. Auch Ernst Koch und B. Sonntag begleiteten den Fortgang meiner Arbeit mit Interesse und Anregungen.

Um eine ansprechende äußere Form der Arbeit kümmerten sich in zuverlässiger Weise Frau B. Kaufner (Zeichnungen), Herr J. Schmidt (Fotografien) und Frau A. Ehrhardt (Scheibarbeit).

Ihnen allen bin ich für ihre Mühe dankbar.