

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 83-03
JANUAR 1983

Photoemission an den Seltenen Erdmetallen Cer bis
Lutetium im Energiebereich von 20 eV bis 200 eV

von

F. Gerken

Eigentum der	DESY	Bibliothek
Property of	DESY	Library
Zugang:	16. MARZ. 1983	
Accessions:		
Leihfrist:	7	Tage
Loan period:	7	days

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

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

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

Photoemission from the Rare Earth Metals Ce to Lu in the
Energy Range 20 eV to 200 eV

by
F. Gerken

Photoemission an den Seltenen Erdmetallen Cer bis
Lutetium im Energiebereich von 20 eV bis 200 eV

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Friedrich Gerken
aus Wehdel

Hamburg 1982

Abstract

Systematic investigations of photoemission from the rare earth metals (both experiments and theory) are reported, namely calculation of the atomic 4f final state multiplets in intermediate coupling, measurements of the surface binding energy shifts of core levels and intershell interaction (resonant photoemission) in the energy range of 4d excitations.

The surface shifts are evaluated by comparing the surface sensitive photoemission spectra in the VUV with volume sensitive XPS spectra and using the calculated spectra in a fit procedure. The divalent elements Eu and Yb give surface shifts of about 0.6 eV in good agreement with a thermodynamic theory. For the trivalent rare earth metals Ce to Lu a monotonous increase of the shift from 0.3 eV to 0.8 eV is observed. This behaviour is not described by the theory. The sign of the shift is such that the levels at the surface have higher binding energies, the width of the surface peaks is larger.

In the photon energy range where 4d excitations interfere large intensity variations are observed in the partial excitation cross sections of outer shells. For some of the lighter rare earths a quantitative decomposition of the decay of the primary 4d excitation into the different channels is achieved. From these results we conclude that two structures in the spectra of Ce (the peaks with 0.5 eV and 2 eV binding energies) have an appreciable contribution from the 4f level. In addition, with some of the metals not yet observed decay channels are found. The observed satellite structures of very weak intensity are described as excited 4f multiplet lines. Further, in the region of strong 4d-4f resonance interaction the individual multiplet lines show a pronounced variation of their relative intensities in several cases.

Inhaltsverzeichnis

		<u>Seite</u>
	Einleitung	1
	1. Einleitung	5
	1.1. Oberflächenbindungsenergieverschiebung	7
	1.2. Multiplett-Theorie für f-Elektronen	11
	1.2.1. Klassifizierung der Elektronenzustände	12
	1.2.2. Die Fractional-Parentage-Koeffizienten	16
	1.2.3. Energielagen der Multiplettlinien	17
	1.2.3.1. Elektrostatische Wechselwirkung	18
	1.2.3.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung	22
	1.2.3.3. Konfigurationswechselwirkung	25
	1.3. Theoretische Photoemissionsspektren der Seltenen Erden	26
	1.4. Modell zur inelastischen Elektronenstreuung im Festkörper	45
	2. Experimenteller Aufbau	52
	2.1. Justierung und Eichung des Monochromators FLIPPER	54
	2.1.1. Paraboloidjustierung	54
	2.1.2. Energieeichung des Monochromators	59
	2.2. Aufbau einer Probenpräparationskammer	62
	3. Oberflächenbindungsenergieverschiebung der Seltenen Erdmetalle	68
	3.1. Divalente Seltene Erden Eu, Yb	71
	3.2. Trivalente Seltene Erden Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu	78
	3.3. Valenzänderung im Sm	99
Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. C. Kunz	3.4. Diskussion der Ergebnisse 103
	Prof. Dr. K. Schönhammer	4. Resonante Photoemission an den Seltenen Erdmetallen 117
		4.1. Partielle Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit der Absorption 119
Gutachter der Disputation	Prof. Dr. K. Schönhammer	4.1.1. Experimentelle Details 119
	Prof. Dr. B. Sonntag	4.1.2. Ergebnisse und Diskussion für Ce, Pr, Nd, Eu, Gd 121
Datum der Disputation	17. 12. 1982	4.1.3. Die energetische Lage des 4f-Niveaus im Ce-Metall 141
		4.2. Angeregte 4f-Multiplettlinien in Elektronenenergieverteilungskurven 146
Sprecher des Fachbereichs Physik und Vorsitzende des Promotionsausschusses	Prof. Dr. P. Stähelin	4.3. Variation in den relativen Intensitäten von Multiplettlinien 161
		Zusammenfassung 179
		Referenzen 181

Einleitung

Die Reihe der Seltenen Erden (SE) von Cer bis Lutetium nimmt nicht nur im Periodensystem der Elemente sondern auch durch eine Vielzahl physikalischer Effekte eine Sonderstellung ein. Die stark lokalisierte, nur teilweise gefüllte 4f-Schale führt auch im Festkörper zu atomaren Effekten, die mit unterschiedlichen physikalischen Methoden untersucht werden.

Mit der Verfügbarkeit der Synchrotronstrahlung als kontinuierliche Photonenquelle vom infrarot bis ins harte Röntgengebiet und der Entwicklung leistungsfähiger Monochromatoren für das weiche Röntgengebiet (10...1000 eV) konnten in der SE starke Interschalenwechselwirkungen in Photoemissionsmessungen im Bereich der 4d Anregung nachgewiesen werden ("resonante Photoemission"). Anders als in ähnlichen Messungen an der 3p-Schwelle in den 3d-Übergangsmetallen gelingt eine Interpretation dieser Phänomene in den SE-Metallen in einem rein atomaren Bild. Die Interschalenwechselwirkungen führen zu Intensitätsvariationen im Photoionisationswirkungsquerschnitt der äußeren Elektronenschale bei Anregung einer zusätzlichen inneren Schale, die stark von den Erwartungen im Einelektronenbild abweichen. Die dabei gemessenen charakteristischen Linienformen ließen rasch die Hoffnung aufkommen, daß die resonante Photoemission einen einfachen Weg zum Verständnis der beobachteten Strukturen im Photoemissionsspektrum darstellt. Insbesondere für das Ce-Metall wurde versucht, das lang diskutierte Problem der 4f-Bindungsenergie durch Ergebnisse der resonanten Photoemission zu lösen. Dabei erwiesen sich die bisher

vorliegenden Daten jedoch als nicht ausreichend aussagekräftig, um zwischen den kontroversen Hypothesen verschiedener Autoren zu entscheiden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Tatsache, daß nur Ergebnisse von wenigen SE-Metallen vorliegen, da die erforderliche Probenpräparation sich als besonders schwierig erwies und die Anforderungen an die Meßapparatur häufig nur sehr unzureichend erfüllt werden konnte. Weiterhin war das Interesse der theoretischen Physiker an den SE bisher nur sehr gering, da auch sie durch die Komplexität des Vielelektronensystems vor teilweise unlösbare Probleme gestellt waren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung der gesamten Reihe der SE-Metalle von Cer bis Lutetium (außer dem künstlichen radioaktiven Element Promethium) zur Festlegung von Trends und Gemeinsamkeiten der verschiedenen Elemente in Photoemissionsexperimenten für Anregungsenergien zwischen ca. 20 eV und 200 eV. Die Schwerpunkte liegen dabei auf drei verschiedenen Gebieten: die Berechnung der atomaren 4f-Endzustandsmultiplettstrukturen im Photoemissionsspektrum, die Bestimmung der Oberflächenbindungsenergieverschiebung von Rumpfniveaus und die resonante Photoemission.

Die Photoemission eines 4f-Elektrons in den SE-Metallen führt auf Grund der atomaren Kopplung der zurückbleibenden Elektronen zu einer starken Multiplettaufspaltung im Spektrum. Die Lebensdauern breiten variieren dabei zwischen ca. 50 meV und 500 meV (HWHM), so daß die einzelnen Strukturen in hochaufgelösten Experimenten für viele der SE getrennt werden können. Eine Berechnung der erwarteten Strukturen wurde bisher nur in der Russell-Saunders (LS)-Kopplung durchgeführt, die aber insbesondere für die schweren SE

eine sehr schlechte Näherung darstellt. In Kapitel 1 wird deshalb eine von uns durchgeführte Rechnung in intermediärer Kopplung dargestellt, die eine so gute Näherung ist, daß sie kürzlich veröffentlichte XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy)-Spektren (LBC 81) praktisch reproduziert.

Weiterhin wird ein Modell zur Berechnung der inelastischen Elektronenstreuung im Festkörper vorgestellt und ein Überblick über die Theorie zur Oberflächenbindungsenergieverschiebung von Rumpfniveaus in Metallen gegeben.

Kapitel 2 der Arbeit befaßt sich mit dem Aufbau des seit Jahren erfolgreich arbeitenden Experimentierplatzes "FLIPPER" in der neuen HASYLAB-Experimentierhalle. Da konstruktive Details bereits in den Arbeiten von Eberhardt (E 78) und Kalkoffen (K 78) dargestellt sind, konzentrieren wir uns auf die Verbesserungsmaßnahmen, die unter anderem zu einer erheblichen Steigerung des verfügbaren Photonenflusses führen, die einen großen Teil der hier vorgestellten Messungen erst möglich machten.

Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen beträgt in dem von uns verwendeten Energiebereich nur wenige Ångström, so daß Oberflächeneffekte in unseren Untersuchungen eine wesentliche Rolle spielen. Durch Variationen der Photonenenergie kann die Oberflächenempfindlichkeit der Messung verändert werden. Der Vergleich zwischen XPS-Messungen und unseren Messungen mit hoher Auflösung von den 4f-Endzustandsmultipletts zeigt deutlich, daß die 4f-Rumpfniveaus in den SE-Metallen unterschiedliche Bindungsenergien an der Oberfläche und im Volumen aufweisen ("surface shift"). Durch einen Fit der gemessenen Spektren mit

den Ergebnissen der Rechnung aus Kapitel 1 sind wir in der Lage, die Größe des surface shifts für alle SE-Metalle zu bestimmen. Aus den ermittelten Verhältnissen der Volumen-zu Oberflächenemission für verschiedene Photonenenergien bestimmen wir nach einer Auswertemethode von Barth (B 82) die zugehörigen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen im Festkörper. Für Samarium können wir die Existenz einer komplett divalenten Oberfläche auf einem trivalenten Volumen bestätigen. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt und diskutiert.

In Kapitel 4 stellen wir Messungen der resonanten Photoemission im Bereich der 4d-Anregung für alle SE-Metalle vor. Erstmals gelingt für einige Beispiele eine Zerlegung der Absorptionskurve in die verschiedenen Photoionisationswirkungsquerschnitte, die einen wichtigen Aufschluß über die Wichtigkeit der einzelnen Zerfallskanäle nach der 4d→4f Anregung geben. Klar erkennbare Trends für verschiedene Elemente der SE-Metalle erlauben neue Diskussionsbeiträge zur Lage des 4f-Niveaus im Cer. Der über ein breites Energieintervall hohe Photonenfluß der Meßapparatur "FLIPPER" erlaubt darüber hinaus durch Messungen mit hoher Auflösung und guter Statistik den Nachweis von "Feinheiten" der resonanten Photoemission, wie das Auftreten von angeregten Multiplettlinien und Änderungen in den relativen Intensitäten von Endzustandsmultipletts.

1. Theorie

Unter dem Begriff "Seltene Erden" (SE) versteht man im allgemeinen die Elemente von Cer (Ce, Z = 58) bis Lutetium (Lu, Z = 71), also die Reihe der Lanthanide. Genaugenommen zählen jedoch auch die Elemente Scandium (Sc, Z = 21), Yttrium (Y, Z = 39) und Lanthan (La, Z = 57) zu den Seltenen Erden (GE 79), da bei Lanthanidfunden auch immer diese drei Elemente in den Erdproben vorkamen. Bei den Physikern, die sich mit der elektronischen Struktur der Elemente befassen, bezieht sich die Bezeichnung Seltene Erden in der Regel nur auf die Lanthanide, bei denen die 4f-Schale sukzessive aufgefüllt wird. Deshalb wollen wir auch in dieser Arbeit dieselbe Terminologie benutzen.

Obwohl die 4f Elektronen in den SE nahe am Kern lokalisiert sind, haben sie aufgrund des mit l=3 sehr hohen Drehimpulses der f-Elektronen und des damit verbundenen starken abstoßenden Zentrifugalpotentials eine niedrige Bindungsenergie (bis ca. 10 eV) (siehe z.B. G 79). Die Lokalisierung führt dazu, daß auch im Festkörper der Überlapp zwischen den 4f-Wellenfunktionen benachbarter Atome sehr klein ist und es dadurch nicht zu einer Bandbildung kommen kann. Dadurch ist es möglich, atomare Effekte an einer offenen Schale in Festkörperproben zu untersuchen.

In Tabelle 1.1. sind die Elektronenkonfigurationen der Seltenen-Erdenmetalle angegeben. Die 5d- und 6s-Elektronen bilden das Valenzband; sie sind so weit außen vom Kern angeordnet, daß die Bindung an der atomaren Kopplung der 4f-Elektronen vernachlässigt

Ce	$4f^1(5d6s)^3 2F_{5/2}$	Tb	$4f^8(5d6s)^3 7F_6$
Pr	$4f^2(5d6s)^3 3H_4$	Dy	$4f^9(5d6s)^3 6H_{15/2}$
Nd	$4f^3(5d6s)^3 4I_{9/2}$	Ho	$4f^{10}(5d6s)^3 5I_8$
Pm	$4f^4(5d6s)^3 5I_4$	Er	$4f^{11}(5d6s)^3 4I_{15/2}$
Sm	$4f^5(5d6s)^3 6H_{5/2}$	Tm	$4f^{12}(5d6s)^3 3H_6$
Eu	$4f^7(5d6s)^2 8S_{7/2}$	Yb	$4f^{14}(5d6s)^2 1S_0$
Gd	$4f^7(5d6s)^3 8S_{7/2}$	Lu	$4f^{14}(5d6s)^3 1S_0$

Tabelle 1.1. Grundzustandskonfigurationen der SE-Metalle. Es ist lediglich die Besetzung der ungefüllten Schalen angegeben. Die sich aus der Hund'schen Regel ergebenden Grundzustände sind in der Schreibweise $2S+1L_J$ angegeben. S ist der Gesamtspin, L der Gesamtbahndrehimpuls und J der Gesamtdrehimpuls des Zustandes.

Der sich aus der Hund'schen Regel ergebende Grundzustand für die verschiedenen 4f-Konfigurationen ist in LS-Kopplungssymbolen angegeben. Wird in einem Photoemissionsprozeß ein Elektron aus der 4f-Schale herausgeschlagen, so bleiben die restlichen 4f Elektronen in verschiedenen angeregten Zuständen zurück und man beobachtet die entsprechenden Multiplettstrukturen im Photoemissionsspektrum. Energielage und Photoemissionsintensität dieser Multipletts lassen sich im Rahmen der Atomtheorie berechnen. Dies ist in Kapitel 1.2. und 1.3. dargestellt. Der Einfluß des Festkörpers äußert sich hauptsächlich in der Linienform der Multiplettlinien (siehe Kapitel 1.4.) sowie in der Tatsache, daß die Elektronen auf dem Weg durch den Festkörper auf Grund ihrer engeren mittleren freien Weglänge Energie durch inelastische Stöße verlieren können. Dies führt unter anderem zu einem kontinuierlichen Untergrund in den Spektren und wird in Kapitel 1.4. näher illustriert.

In dem von uns genutzten Energiebereich des Monochromators von ca. 20 bis 400 eV betragen die freien Weglängen der untersuchten Photoelektronen nur wenige Ångström. Dies führt zu einer starken Oberflächenempfindlichkeit unserer Meßmethode, denn ungestreut erreichen nur Photoelektronen aus den obersten Atomlagen der Festkörperprobe den Analysator. Dadurch werden die Messungen stark beeinflusst von Oberflächeneffekten, wie z.B. Oberflächenverunreinigung oder auch intrinsische Effekte, die durch die Grenzfläche Festkörper-Vakuum entstehen. In den Seltenen Erdmetallen gehören hierzu Oberflächenbindungsenergieverschiebungen, die wir erstmals nachweisen konnten (siehe Kapitel 3). Ein theoretisches Modell hierfür wird in Kapitel 1.1. kurz dargestellt.

Die theoretischen Grundlagen der Photoemissionsspektroskopie und Vielteilcheneffekte sind bereits in vielen früheren Arbeiten unserer Gruppe ausführlich dargestellt worden (E 78, K 78, B 79, G 79, B 82a). Einen umfassenden Überblick über die Grundlagen der Photoionisation sowie über quantitative Photoemissionsmessungen an Festkörpern wird von Barth (B 82) und Barth et al. (BGK 82) gegeben, so daß auf eine erneute Darstellung in dieser Arbeit verzichtet wird.

1.1. Oberflächenbindungsenergieverschiebungen

Oberflächenbindungsenergieverschiebungen ("surface shift") von Rumpfniveaus an sauberen Metalloberflächen sind mittlerweile ein wohlbekannter Effekt, der bereits ausgenutzt wird zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen von Metallen (VHE 80) sowie zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung in Legierungen (JFHJBG 82a, JFHJBG 82b). Am intensivsten studiert wurden surface shifts an den 4f-Niveaus in der Reihe der 5d Übergangsmetalle, bei denen die Größe der Verschiebung durch die Reihe variiert und das Vorzeichen

in der Mitte der Reihe wechselt (DGLLJV 79).

Eine theoretische Erklärung für surface shifts wurde erstmals von Johansson und Martensson (JM 80) gegeben. Für ihre Berechnungen in einem thermodynamischen Modell verwenden sie experimentell zugängliche Meßgrößen wie die Kohäsionsenergie E_{coh} und die Oberflächenenergie E_S (siehe z.B. K 82). Der Photoemissionsprozeß wird in einem Born-Haber-Kreisprozeß genähert und zwar getrennt für Oberflächen- und Volumenatome des Festkörpers. Als entscheidende Voraussetzung geht dabei ein, daß das durch Photoemission entstandene Rumpfloch von den Valenzelektronen vollständig abgeschirmt wird und damit das angeregte Atom genähert werden kann durch das im Periodensystem benachbarte Element mit der höheren Kernladung ((Z+1)-Modell). Als Bindungsenergieverschiebung erhalten die Autoren dann das Ergebnis

$$\begin{aligned} \Delta E_B(Z) &= E_S(Z+1) - E_S(Z) \\ &= E_{\text{coh}}^B(Z+1) - E_{\text{coh}}^S(Z+1) - (E_{\text{coh}}^B(Z) - E_{\text{coh}}^S(Z)) \end{aligned} \quad (1.1.)$$

Z steht hier für die Kernladungszahl, B für Volumen-(Bulk) Atome und S für Oberflächen-(Surface) Atome. In diesem Modell gelang es den Autoren, die beobachteten surface shifts für die 5d-Metalle befriedigend zu erklären. In einer weitergehenden Arbeit von Johansson und Rosengren (RJ 80) erweitern sie dieses Modell auf unterschiedliche Kristalloberflächen der 5d-Metalle und erhalten das Resultat, daß der surface shift erheblich von der jeweils vorhandenden Oberflächenstruktur abhängen kann. In einem mikroskopischen Bild läßt sich der surface shift in den 5d-Metallen durch die Verschmälerung des d-Bandes erklären, die durch die geringere Koordinationszahl der Oberflächenatome verursacht wird (DSLG 80).

Das Johansson-Martensson-Modell konnte seine Allgemeingültigkeit für Metalle durch Anwendung auf die einfachen Metalle (Na, Mg, Al) und die Seltenen Erdmetalle unter Beweis stellen. Für die einfachen Metalle konnte der beobachtete surface shift in Zusammenhang gebracht werden mit Elektronendichteschwankungen an der Oberfläche ("Friedel-Oszillationen"), die wiederum eng mit der Oberflächenenergie verbunden sind (K 82, KBGKFJ 82).

Für die Seltenen Erdmetalle machte Johansson (J 79) eine Abschätzung über einen surface shift noch bevor experimentelle Daten vorlagen. Für alle trivalenten Seltenen Erden sollte danach ein surface shift von 0,3 bis 0,4 eV gefunden werden. Nachdem Kammerer et al. (KBGJF 82, siehe auch Kapitel 3) erste experimentelle Messungen der surface shifts der 4f-Niveaus an den divalenten Seltenen Erden Europium und Ytterbium ($\Delta E \approx 0,62$ eV) sowie den trivalenten Seltenen Erden Gadolinium, Terbium und Dysprosium ($\Delta E \approx 0,5$ eV) veröffentlicht hatten, führten Rosengren und Johansson (RJ 82) eine detailliertere Berechnung durch. In einem sogenannten "pair-bonding-model" berechneten sie einen surface shift von 0,63 eV für die divalenten Seltenen Erden und 0,5 eV für die trivalenten Seltenen Erden. Das positive Vorzeichen bedeutet dabei, daß die Bindungsenergie der Rumpfniveaus für Oberflächenatome größer ist als für Volumenatome. Außerdem wird in der Arbeit vorausgesagt, daß der surface shift beim Samarium zu einer komplett divalenten Oberfläche führt, d.h. durch die Bindungsenergieverschiebung werden an der Oberfläche vom Samarium die nur wenig oberhalb der Fermienergie liegenden leeren 4f-Zustände unter das Fermi-niveau

gezogen und durch Valenzelektronen besetzt. Dieser Effekt konnte gleichzeitig mit der theoretischen Vorhersage von Gerken et al. (GBKJF 82) experimentell nachgewiesen werden (siehe auch Diskussion in Kapitel 3).

Ein in jüngster Zeit heftig diskutiertes Problem ist die Frage, ob die surface shifts ein Anfangs- oder Endzustandseffekt sind. Durch Photoemissionsexperimente ist diese Frage nicht eindeutig zu entscheiden, da sie eine Kombination aus Anfangs- und Endzuständen widerspiegeln. Auch das Johansson-Martensson-Modell berücksichtigt durch die (Z+1)-Näherung explizit Endzustandseffekte und kann deshalb ebenfalls keine Entscheidung bringen. Citrin et al. weisen in einer experimentellen (CWB) und theoretischen (CW) Arbeit darauf hin, daß die Linienform der Rumpfniveaus im Kupfer, Silber und Gold identisch sind für Oberflächen- und Volumenatome. Da die Linienformen nur vom Endzustand abhängen, kommen sie zu dem Schluß, daß Anfangszustandseffekte als Ursache für die surface shifts bei weitem dominieren. In einer Berechnung des surface shifts des 3s-Niveaus im Cu (100) kommen Smith et al. (SAG 82) zu dem Schluß, daß Anfangs- und Endzustandseffekte von gleich großer Bedeutung sind. Sie erhalten als Anfangszustandseffekt einen Eigenwertshift von 0,66 eV und als Endzustandseffekt einen Relaxationsshift von -0,3 eV, woraus also ein gesamter surface shift von 0,36 eV resultiert. Dieses Ergebnis demonstriert, daß beide Effekte sogar in entgegengesetzte Richtungen laufen können. In unseren Photoemissionsmessungen an den Seltenen Erdmetallen können wir lediglich für den Fall des Samariums einen Beitrag zu dieser Diskussion liefern (GBJF), der in Kapitel 3 dargestellt wird.

1.2. Multiplett-Theorie für f-Elektronen

Die teilweise gefüllten 4f-Niveaus in den Seltenen Erden führen zu einer komplizierten Multiplettstruktur in den Photoemissionsspektren, die auch für die Seltenen Erdmetalle durch die starke Lokalisierung der 4f-Elektronen mit Hilfe der Atomtheorie beschrieben werden kann. Kürzlich veröffentlichte Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) Experimente an Seltenen Erdmetallen (LBC 81) haben ziemlich erfolgreich die Gültigkeit des sogenannten "fractional parentage"-Schemas zur Berechnung der Photoemissionsintensitäten der verschiedenen atomaren 4f-Endzustände gezeigt. Unterschiede zwischen Theorie und Experiment, speziell für die schweren Seltenen Erden, wurden erklärt als Anzeichen für ein Zusammenbrechen der Gültigkeit der LS-Kopplung (Russell-Saunders-Kopplung), in der die Rechnungen für die meisten Elemente durchgeführt wurden, während die intermediäre Kopplung, die eine wesentlich bessere Näherung darstellt, nur in einigen begrenzten Energiebereichen angewandt wurde.

Eine Verbesserung dieser Theorie wurde wünschenswert, nachdem wir in oberflächenempfindlichen Photoemissionsexperimenten im VUV-Bereich "surface shifts" für die Seltenen Erdmetalle nachweisen konnten (KBGJF 82, GBKJF 82, BGJF, siehe auch Kapitel 1.1. und Kapitel 3). Die gemessenen Spektren bestehen aus einer Überlagerung von Multiplettlinien der Volumen- und Oberflächenatome, die starr auf der Bindungsenergieskala um ca. 0,4 bis 0,7 eV gegeneinander verschoben sind. Die beiden Komponenten können nur durch Anwendung einer exakten Theorie für die Photoemissionsintensität getrennt werden. Ein Fit der experimentellen Spektren mit

der Theorie liefert dann als Ergebnis Größe und Richtung des "surface shift" sowie das Intensitätsverhältnis von Oberflächen- zu Volumenemission für verschiedene Photonenenergien, woraus wiederum die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Metall bestimmt werden kann (B 82, BGK 82).

Wir haben deshalb eine komplette Berechnung der Energielagen und Photoemissionsintensitäten der 4f-Endzustandsmultipletts in den Seltenen Erdmetallen in intermediärer Kopplung durchgeführt. In diesem Kapitel sind zunächst die Grundlagen für die Berechnung der Energielagen für die Multiplettlinien der verschiedenen 4f^N-Konfigurationen dargestellt und im Kapitel 1.3. wird die Berechnung der Photoemissionsintensitäten erläutert sowie die Ergebnisse der Rechnung dargestellt und diskutiert.

1.2.1. Klassifizierung der Elektronenzustände

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander ist abhängig von den Quantenzuständen, in denen sie sich befinden. Diese Zustände werden charakterisiert durch einen Satz von Quantenzahlen, die die Basis eines wohl-definierten Kopplungsschemas bilden. Die Wahl des Kopplungsschemas ist abhängig vom physikalischen Problem. Da in der Regel keine der wohl-definierten Kopplungsarten in der Natur realisiert ist, bemüht man sich ein Schema zu finden, das der physikalischen Kopplung am nächsten kommt. In diesem Kopplungsschema werden dann die Wechselwirkungen, d.h. die Matrixelemente des Hamiltonoperators, berechnet und durch Diagonalisierung in das aktuelle reelle Kopplungsschema transformiert.

Das am häufigsten benutzte Kopplungsschema, das auch wir für unsere Berechnungen benutzen wollen, ist die Russell-Saunders-Kopplung. Sie wird auch kurz LS-Kopplung genannt. In dieser Kopplungsart werden die Zustände der Elektronen beschrieben durch die Quantenzahlen S, L und J, wobei S den Gesamtspin, L den Gesamtdrehimpuls und J den resultierenden Gesamtdrehimpuls gekoppelt auch S und L repräsentiert. Die Kennzeichnung der Zustände erfolgt in der Schreibweise

$$2S+1 L_J \quad (1.2.)$$

$2S+1$ wird als Multiplizität bezeichnet. Für mehr als zwei äquivalente Elektronen in einer Schale treten Schwierigkeiten bei der Klassifizierung auf, da zahlreiche Zustände gleiche Quantenzahlen S und L besitzen. Zur eindeutigen Kennzeichnung dieser Zustände müssen folglich weitere Quantenzahlen eingeführt werden. Für die f^N -Konfiguration hat Racah (R 49) gezeigt, daß durch Anwendung der Gruppen-Theorie eine systematische Klassifizierung aller Zustände möglich ist und die Berechnung der Wechselwirkungsmatrixelemente dadurch stark vereinfacht wird. Zur eindeutigen Kennzeichnung aller Konfigurationsterme führt Racah drei neue Quantenzahlen ein, die Seniorität ν sowie die Quantenzahlen K und M , die wiederum aus zwei bzw. zwei gleichen Zahlen bestehen

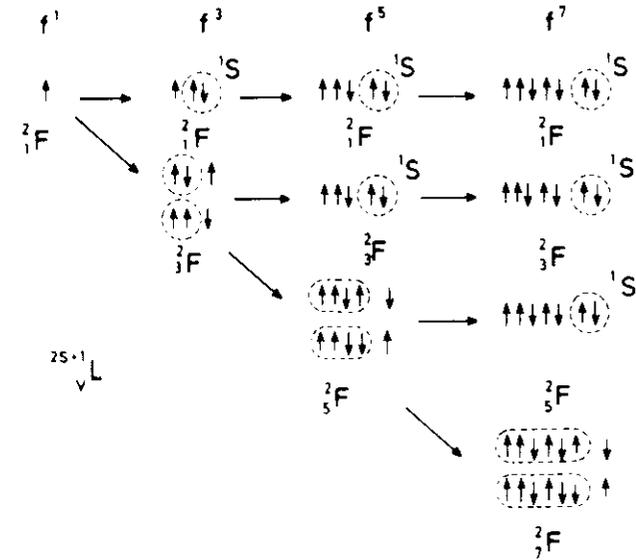
$$K = k_1 k_2 k_3, \quad M = (k_1 k_2 k_3) \quad (1.3.)$$

Erhalten werden die Zustände der f^N -Konfiguration, welche die Seniorität ν besitzen, durch die Parameterwerte ν, K, M spezifiziert durch die Parameterwerte ν, K, M

$$|f^N \nu K M \rangle \quad (1.4.)$$

M_J gibt hier die Projektion des Gesamtdrehimpulses J an. Eine Auflistung aller f^N Zustände klassifiziert nach den oben angegebenen Quantenzahlen befindet sich z.B. in dem Buch von Wybourne (W 65).

Eine anschauliche Erklärung für die zusätzlichen Quantenzahlen läßt sich am leichtesten für die Seniorität ν geben. Sie ist definiert als die Anzahl Elektronen N bei der ein Zustand mit den Quantenzahlen S und L erstmals auftritt. In Abb. 1.1. ist das



34722

Abb. 1.1. Darstellung des Vergleichs möglicher Möglichkeiten in der Konfigurationen f^1, f^3, f^5 und f^7 um Zustände zu bilden. Durch sukzessives Anheften von f -Konfigurationen bleibt die Seniorität ν erhalten, andere gekoppelte Zustände werden durch ein neues ν gekennzeichnet. Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

am Beispiel des Zustandes 2F dargestellt. Dieser Zustand tritt erstmals auf für die Konfiguration f^1 . Folglich wird diesem Zustand die Seniorität 1 zugeordnet. Sie ist als Index links unten am Symbol für den Gesamtdrehimpuls angegeben. Werden zwei weitere Elektronen mit entgegengesetztem Spin hinzuaddiert, so können die drei Elektronen wiederum den Zustand 2F bilden. Jedoch gelingt dies jetzt bereits auf mehrfache Weise. So können entweder die beiden hinzugekommenen Elektronen zum Zustand 1S koppeln und dann nur noch mit dem dritten Elektron zusammen den Zustand 2F formen oder es koppeln z.B. zunächst zwei Elektronen mit gleichem Spin zu einem Zwischenzustand (3F , 3P oder 3H), der sich dann mit dem dritten Elektron mit entgegengesetztem Spin zum Zustand 2F verbindet. Der zuletzt beschriebene Weg ist erstmals möglich für $N=3$ Elektronen und folglich wird dem so zusammengekoppelten Zustand die Seniorität 3 zugeordnet. Der zuerst beschriebene Weg, das Ankoppeln eines Elektronenpaares mit entgegengesetztem Spin und gekoppeltem Zustand 1S , läßt den Anfangszustand unverändert und erhält folglich die Seniorität 1. Diese Betrachtungsweise läßt sich entsprechend fortsetzen für die Konfigurationen mit $N=5$ und $N=7$. Für die mehr als halbgefüllte Schale ($N > 7$ für f Elektronen) sind die Vorgänge völlig analog zu der Betrachtung für die weniger als halbgefüllte Schale, da die Konfigurationen für f^{14-N} -Zustände nach dem Pauli'schen Äquivalenz-Theorem identisch sind mit denen der f^N -Zustände. Die Quantenzahl U dient zur weiteren Unterscheidung von Zuständen mit gleichen $\nu S L$ während die Quantenzahl W äquivalent ist zur Seniorität ν . Sie bietet jedoch Vorteile für die Berechnung bestimmter Wechselwirkungen (siehe 1.2.3.).

1.2.2. Die Fractional parentage Koeffizienten

Bei der Klassifizierung der Elektronenzustände hat sich gezeigt, daß ein systematischer Aufbau einer Schale mit äquivalenten Elektronen zur eindeutigen Kennzeichnung aller möglichen Zustände vorteilhaft ist. Für die Aufstellung der Gesamtwellenfunktion einer Konfiguration mit N äquivalenten Elektronen hat sich das sogenannte "fractional parentage"-Konzept bewährt. In diesem Konzept wird jeder Zustand $\Psi(1^N \tau SL)$ zerlegt in ein Produkt aus Zuständen der ersten $(N-1)$ Elektronen und denen des N -ten Elektrons, d.h. man beschreibt die Zustände aus N Elektronen durch Ankopplung eines Elektrons an die bereits bekannten Zustände der $(N-1)$ -Elektronenkonfiguration.

$$\Psi(l^N \tau SL) = \sum G_{\tau' S' L'}^{\tau SL} \phi(l^{N-1}(\tau' S' L') l; \tau SL) \quad (1.5.)$$

τ steht in dieser Gleichung für eventuell erforderliche weitere Quantenzahlen (siehe Kapitel 1.2.1). Die Summation geht über alle Zustände $\Psi'(l^{N-1}(\tau' S' L'))$ der 1^{N-1} Konfiguration. Sie werden als Eltern des Zustandes τSL bezeichnet. Die Koeffizienten $G_{\tau' S' L'}^{\tau SL}$ werden "fractional parentage coefficients" (fpc) genannt. Sie beschreiben, wie der Zustand Ψ aufgebaut wird aus seinen möglichen Eltern Ψ' . Die fpc's sind so gewählt, daß das Pauli-Prinzip erfüllt ist und die Wellenfunktionen normiert sind.

$$\sum_{\tau' S' L'} |G_{\tau' S' L'}^{\tau SL}|^2 = 1 \quad (1.6.)$$

Für f Elektronen mit $l=3$ ist die Berechnung der fpc's sehr kompliziert. Methoden zur Berechnung wurden erstmals von Racah (R 49)

angegeben; eine ausführliche Beschreibung befindet sich außerdem in einem Buch von Judd (J 63). Nielson und Koster (NK 64) haben die fpc's für alle Zustände der p^N , d^N und f^N Konfigurationen berechnet und tabelliert, so daß eine detaillierte Auseinandersetzung mit den Berechnungsmethoden nicht mehr erforderlich ist. Die tabellierten Werte reichen jedoch nur bis zur jeweils halbgefüllten Schale; für die Berechnung der fpc's für die Zustände der mehr als halbgefüllten Schale gilt die Beziehung (R 49)

$$G(\ell^{4\ell+2-N}(\tau SL); \ell^{4\ell+1-N}(\tau' S' L')) = (-1)^{S'+L'+S+\ell-\ell-s} \cdot \left[\frac{(N+1)(2S'+1)(2L'+1)}{(4\ell+2-N)(2S+1)(2L+1)} \right]^{1/2} \cdot G(\ell^{N+1}(\tau' S' L'); \ell^N(\tau SL)) \quad (1.7.)$$

Für die Zustände der l^{2l+2} -Konfigurationen (also z.B. f^8) muß diese Gleichung mit dem Vorfaktor $(-1)^{(\nu'-1)/2}$ versehen werden, wobei ν die Seniorität des Elternzustandes bezeichnet.

1.2.3. Energielagen der Multiplettlinien

Die Strukturen der Energieniveaus der f^N Konfigurationen ist zurückzuführen auf die verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit dem Kern. Die stärksten Wechselwirkungen sind die elektrostatischen und die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die im folgenden ausführlicher behandelt werden. In Kapitel 1.2.3.3. werden wir dann auf nicht vernachlässigbare weitere Terme zur Gesamtenergie eingehen. Die in diesem Kapitel angegebenen Gleichungen sind den Büchern von Wybourne (W 65) und Sobelman (S 79) entnommen.

1.2.3.1. Elektrostatische Wechselwirkung

Für N Elektronen in einem Atom mit der Kernladung Ze lautet der nichtrelativistische Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.8.)$$

Der erste Term bezeichnet die kinetische Energie aller Elektronen, der zweite gibt die potentielle Energie aller Elektronen im Feld des Kerns an und der dritte Term beschreibt das abstoßende Coulomb-Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Da die Schrödinger-Gleichung für diesen Hamilton-Operator für $N > 1$ nicht exakt lösbar ist, muß ein Näherungsverfahren verwendet werden. In der gebräuchlichsten Näherung, der Zentralfeldnäherung, wird angenommen, daß sich jedes Elektron unabhängig in einem Zentralpotential U gebildet aus dem Kernpotential und dem gemittelten Potential aller anderen Elektronen bewegt

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \quad (1.9.)$$

Die Differenz $H - H_{CF}$ bezeichnet man als Störungs-Potential

$$H - H_{CF} \equiv V = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.10)$$

Die Schrödinger-Gleichung für das Zentralfeld lautet dann

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \cdot \Psi = E_{CF} \cdot \Psi \quad (1.11.)$$

Setzt man als Lösungsansatz an

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \psi_i(\alpha^i) \quad \text{und} \quad E_{CF} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.12.)$$

nimmt die Schrödinger-Gleichung die gleiche Form an wie für das Wasserstoff-Atom, wobei $-\frac{e^2}{r}$ durch $U(r)$ ersetzt ist. Die α^i repräsentieren die Quantenzahlen $(n \ l \ m_l \ m_s)$ des i -ten Elektrons. Um dem Pauli-Prinzip zu genügen, muß im Lösungsansatz die Funktion Ψ durch die Slater Determinante ersetzt werden. Dieses Zentralpotential ist unabhängig von den Quantenzahlen der Elektronen und bestimmt damit nur die energetische Lage des Schwerpunktes der Konfiguration. Für den Vergleich mit dem Experiment ist jedoch die relative Energielage der verschiedenen Multiplettlinien wesentlich wichtiger als die Lage des Schwerpunkts, der leicht durch starres Verschieben des gesamten Multipletts an die experimentellen Ergebnisse angepaßt werden kann. Wir müssen deshalb die Matrixelemente des Störungspotentials V errechnen, in dem wiederum nur die abstoßende Elektron-Elektron Wechselwirkung $\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ nicht radial ist und somit ist nur dieser Term unterschiedlich für die verschiedenen Zustände einer Konfiguration. Es müssen daher Matrixelemente der Form

$$\langle r \ S L J M_J | \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | r' \ S' L' J' M_J' \rangle \quad (1.13.)$$

berechnet werden. Auf Grund von Symmetrieeigenschaften des Hamilton-Operators (Vertauschungsrelationen) sind die Matrixelemente nur ungleich Null für $L = L'$ und $S = S'$ und unabhängig von J und M_J . Die Matrix ist jedoch nicht diagonal in den zusätzlichen Quantenzahlen ν , U und W , die hier mit τ abgekürzt sind. Gl. (1.13.)

reduziert sich also in die Form

$$\langle \tau S L | \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | \tau' S L \rangle \quad (1.14.)$$

Das Ergebnis der elektrostatischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist somit die Aufhebung der Entartung verschiedener LS-Terme einer Konfiguration. Mit Hilfe der Legendre-Polynome gelingt eine Aufspaltung der Wechselwirkung in einen radialen und einen winkelabhängigen Term

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} P_k(\cos \delta_{ij}) \quad (1.15.)$$

r_i und r_j bezeichnen die Abstände der Elektronen zum Kern und δ_{ij} gibt den Winkel an zwischen den beiden Abstandsvektoren \vec{r}_i und \vec{r}_j vom Kern zu den Elektronen i und j . Ersetzt man die Legendre Polynome P_k durch die bekannte Reihenentwicklung mit Kugelflächenfunktionen $Y_{kq}(\theta, \varphi)$ so erhält man für Gl. (1.14.)

$$\sum e^2 \langle \tau S L | \sum_{i < j}^N \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} (C_i^{(k)} \cdot C_j^{(k)}) | \tau' S L \rangle \quad (1.16.)$$

mit
$$C_p^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kp} \quad (1.17.)$$

Für die weitere Berechnung der Matrixelemente wird die Tensoralgebra von Racah (R 42, R 43, R 49) angewendet. Für ein System von äquivalenten Elektronen ergibt sich als Resultat für die Coulomb-Energie E_C

$$E_C = \sum_k f_k \cdot F^k \quad (1.18.)$$

Die F^k bezeichnet man als Coulomb-Integrale oder Slater-Radialintegrale; die f_k bilden den winkelabhängigen Teil der Matrixelemente.

die mit Hilfe der Racah'schen Tensoralgebra berechnet werden können. In den Gleichungen für die f_k 's treten 3-j Symbole auf, die nur für wenige Werte von k ungleich Null sind:

$$\begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \neq 0 \begin{cases} 1 + k + 1 \text{ gerade} \\ \text{und } 1 + 1 \neq k \end{cases} \quad (1.19.)$$

Dadurch läßt sich der Coulomb-Teil der Gesamtenergie durch wenige Summanden der unendlichen Reihe in Gl. (1.18.) angeben. Für f-Elektronen mit $l=3$ folgt aus Gl. (1.19.), daß die f_k nur für $k=0, 2, 4, 6$ ungleich Null wird.

Da die Berechnung der f_k 's für f-Elektronen sehr schwierig ist, hat Racah (R 49) Linearkombinationen der f_k 's gebildet, die einfache Transformatoreigenschaften hinsichtlich der Symmetriegruppen besitzen, in denen die verschiedenen Zustände klassifiziert werden. Dadurch ergibt sich als Coulomb-Energie die Schreibweise

$$E_C = \sum_{k=0}^3 e_k \cdot E^k \quad (1.20.)$$

wobei e_k und E^k die Linearkombinationen der f^k und F_k darstellen. Nielson und Koster (NK 64) haben alle e_k für die Konfigurationen f^2 bis f^7 nach den Methoden von Racah berechnet und tabelliert. Für die Konfigurationen der mehr als halb gefüllten Schale gilt die Beziehung

$$e_k (f^N) = e_k (f^{14-N}) \quad (1.21.)$$

1.2.3.2. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Für eine genaue Berechnung des Energieniveaus müssen neben der elektrostatischen Wechselwirkung ebenfalls die magnetischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Dies sind z.B. die Spin-Bahn-, Spin-Spin- und Spin-andere Bahn-Wechselwirkung. Hiervon ist die Spin-Bahn Wechselwirkung mit Abstand die stärkste. Der Hamilton-Operator hierfür lautet

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \cdot (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (1.22.)$$

Er muß für die Berechnung der Gesamtenergie zum Störungsoperator Gl. (1.10.) addiert werden. r_i bezeichnet die radiale Koordinate des i-ten Elektrons, s_i und l_i seinen Spin und Bahndrehimpuls. Wie schon bei der Coulomb-Wechselwirkung läßt sich also auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Produkt aus einem Radialteil $\xi(r_i)$ und einem winkelabhängigen Teil darstellen. Aus Symmetrieüberlegungen läßt sich ermitteln, daß die Spin-Bahn-Matrix diagonal in der Quantenzahl J und unabhängig von M_J sein wird. Sie ist jedoch nicht diagonal in \mathcal{L} , S und L mit dem Ergebnis, daß durch die Spin-Bahn Wechselwirkung Zustände mit verschiedenen L und S gekoppelt werden.

Die Matrixelemente der Spin-Bahn Wechselwirkung berechnen sich nach der Gleichung

$$\begin{aligned} \langle L' S' L' J' | \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i | L S L J \rangle &= (-1)^{J+L+S'} \xi_{nl} \\ &\cdot \left\{ \begin{matrix} L & L' & 1 \\ S & S' & J \end{matrix} \right\} \cdot [L(L+1)(2L+1)]^{1/2} \langle L' S' L' J' || V^{SO} || L S L J \rangle \end{aligned} \quad (1.23.)$$

Die Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Quantenzahl J ist also gegeben durch das 6-j Symbol in Gl. (1.23.), während die Abhängigkeit von den anderen Quantenzahlen in den reduzierten Matrixelementen V^{11} steckt, die sich mit Hilfe der fpc's G berechnen lassen:

$$\begin{aligned}
 \langle L^M \tau SL \| V^M \| L^{M'} \tau' S' L' \rangle &= N \cdot [s(s+1)(2s+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)]^{1/2} \\
 \sum_{\tau'' S'' L''} G_{\tau'' S'' L''}^{\tau SL} \cdot G_{\tau'' S'' L''}^{\tau' S' L'} \cdot (-1)^{S+L'+S'+L+S'+L''} &\cdot \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ s & s & S'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ l & l & L'' \end{Bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{1.24.}$$

Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung klein gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung, so kann man die Nichtdiagonalelemente in Gl. (1.23.) vernachlässigen, d.h. man berücksichtigt nur Beiträge der Matrixelemente V^{11} für $S=S'$ und $L=L'$. In diesem Fall spricht man von der LS-Kopplungs-Näherung. Das 6-j Symbol in Gl. (1.23.) läßt sich dann explizit ausschreiben, der Rest der Gleichung bildet die Konstante λ für einen gegebenen SL-Zustand. Man erhält so die bekannte Landé Intervall Regel

$$\langle L^M \tau SL | \xi_{nl} \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i | L^M \tau SL \rangle = \xi_{nl} \frac{\lambda}{2} [j(j+1) - L(L+1) - S(S+1)]
 \tag{1.25.}$$

Die Gleichung gibt die Energieaufspaltung eines festen LS-Zustandes bezüglich der verschiedenen Gesamtdrehimpulse J an. Die Abweichung der gemessenen Energielagen von der Landé-Regel stellt ein Maß für den Zusammenbruch der LS-Kopplung dar. Ist die Abweichung groß, so dürfen die Nichtdiagonalelemente der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden, sondern es muß für jeden Gesamtdrehimpuls J eine Gesamtenergiematrix aufgestellt werden aus Coulomb- und Spin-Bahn Wechselwirkung für alle auftretenden Quantenzahlen τ, S, L . Die anschließend diagonalisierte

Matrix ergibt dann Eigenfunktionen, die zusammengesetzt sind aus den verschiedenen Basisvektoren $|L^M \tau SL J M_j \rangle$. In diesem Fall spricht man von intermediärer Kopplung, die in der Natur für alle Elemente zur genauen Beschreibung der Energielagen anzuwenden ist. In Bild 1.2. ist der Übergang von der LS-Kopplung zur jj-Kopplung, zwei bekannten Extremfällen in der Multipllett-Theorie, für die Konfiguration p^2 dargestellt. Als Maß für die

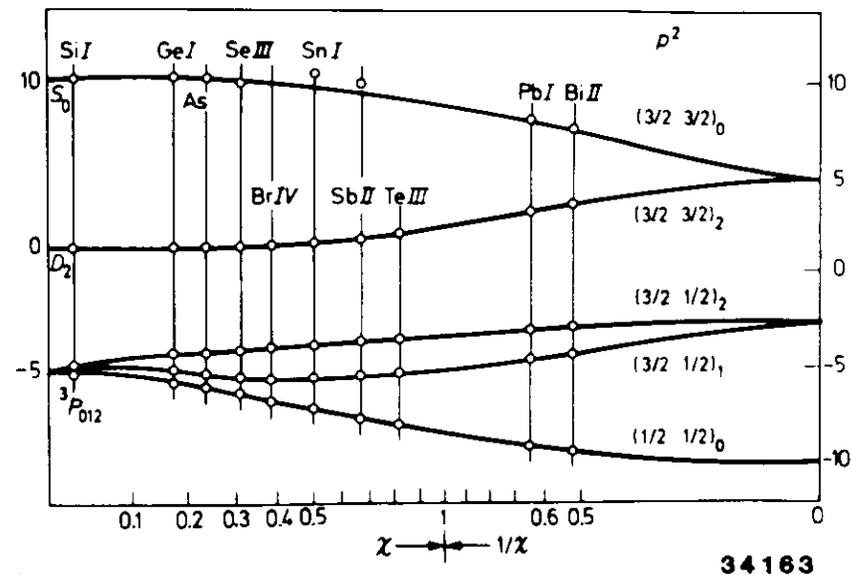


Abb. 1.2. Übergang von der LS-Kopplung zur jj-Kopplung am Beispiel der Konfiguration p^2 . χ ist das Verhältnis aus Spin-Bahn Wechselwirkung zu Coulomb-Wechselwirkung. Eingezeichnet sind die bei einigen Elementen beobachtete Energieniveaufspaltung. Man erkennt, daß die jj-Kopplung wichtiger wird für schwere Elemente und das keiner der beiden Extremfälle ein Element genau beschreibt. (Abbildung entnommen aus einem Buch von Sobelman (S 79))

Größe der Abweichung von den Extremfällen dient das Verhältnis aus Spin-Bahn- und Coulomb-Wechselwirkung χ . Liegt keine Spin-Bahn-Wechselwirkung vor ($\chi = 0$), so reden wir von reiner LS-Kopplung.

Sie ist recht gut erfüllt für die leichten Elemente des Periodensystems. Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung wesentlich größer als die Coulombwechselwirkung ($1/\lambda \rightarrow 0$), so kommen wir in den Bereich der jj-Kopplung, die für sehr schwere Elemente die bessere Beschreibung darstellt.

Wie wichtig die intermediäre Kopplung für die Seltenen Erden ist, läßt sich an Tabelle 1.2. erkennen. Hier sind berechnete Energie-lagen der Konfiguration $4f^6$ (7F_J) in LS-Kopplung mit der Landé-Intervall-Regel verglichen mit dem Ergebnis einer Rechnung in intermediärer Kopplung und experimentellen Werten. Die Abweichung der LS-Kopplungs-Werte vom Experiment lassen klar erkennen, daß diese Beschreibung völlig unzureichende Ergebnisse liefert, während die Rechnung in intermediärer Kopplung die experimentellen Werte mit vernachlässigbarer Abweichung reproduziert.

	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4	7F_5	7F_6
Experiment	0	36.3	100.7	184.7	281.8	387.5	498.5
LS-Kopplung	0	23.7	71.2	142.4	237.4	356.0	498.5
int. Kopplung	0	36.1	100.7	184.8	282.0	387.7	498.5

Tabelle 1.2. Vergleich zwischen experimentell bestimmten Energie-lagen der Konfiguration $4f^6$ (7F_J) am Eu^{3+} und Rechnungen in LS-Kopplung sowie in intermediärer Kopplung (W 65). Energieangaben in meV.

1.2.3.3. Konfigurationswechselwirkung

Bei der Berechnung der Gesamtenergiematrix werden gewöhnlich die Radialanteile (also die E^k und ξ_{n1}) als Parameter behandelt und so gewählt, daß die Übereinstimmung mit dem Experiment optimal ist.

Dadurch werden vernachlässigte Wechselwirkungen automatisch berücksichtigt, wenn sie in gleicher Weise von den Quantenzuständen der Elektronen abhängen wie die Coulomb- und Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Dies ist nicht der Fall für die in den Seltenen Erden wichtige Konfigurationswechselwirkung, die in einer Störungsrechnung 2. Ordnung behandelt werden kann. Für f^N Konfigurationen kann sie beschrieben werden durch (siehe z.B. CFR 68, W 75 und darin angegebene Referenzen)

$$E_{CI} = \alpha \cdot L(L+1) + \beta \cdot G(G_2) + \gamma \cdot G(R_7) \quad (1.26.)$$

α , β und γ sind Linearkombinationen von Radialintegralen, die ebenfalls als Parameter behandelt werden, $G(G_2)$ und $G(R_7)$ sind Eigenwerte des Casimir-Operators der Gruppen G_2 und R_7 , die zur Klassifizierung der Zustände verwendet werden. Sie können mit Hilfe der Quantenzahlen U und W berechnet werden

$$G(G_2) = g(U) = g(u_1 u_2) = (u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2 + 5u_1 + 4u_2) / 12 \quad (1.27.)$$

$$G(R_7) = g(W) = g(w_1 w_2 w_3) = (w_1(w_1+5) + w_2(w_2+3) + w_3(w_3+1)) / 10 \quad (1.28.)$$

Die so berechneten Zusatzterme müssen vor dem Diagonalisieren der Gesamtenergiematrix zu den Diagonalelementen hinzuaddiert werden.

1.3. Theoretische Photoemissionsspektren der Seltenen Erden

Die Berechnung der Energielagen der $4f$ -Multiplettlinien in den Seltenen Erden in intermediärer Kopplung ist bereits Ende der sechziger Jahre von Carnall et al. (CFR 68) durchgeführt worden.

Sie haben dabei die Radialterme der Gesamtenergiematrix als Parameter behandelt und sie so gewählt, daß die errechneten Energielagen mit den Ergebnissen aus Absorptionmessungen an Seltenen Erdionen in verdünnter Säurelösung übereinstimmen. Die Energiewerte sind tabelliert bis zu Energielagen von etwa 6 eV oberhalb des Grundzustandes. Dies entspricht den höchsten angeregten Zuständen, die sie in ihren Absorptionsspektren identifizieren konnten. Für einen Vergleich mit Photoemissionsspektren der Seltenen Erden ist dieser Energiebereich jedoch nicht ausreichend, da hier 4f-Multiplettaufspaltungen bis zu etwa 12 eV beobachtet werden. Weiterhin haben Carnall et al. nicht die zugehörigen Eigenfunktionen veröffentlicht, die für die Berechnung der Photoemissionsintensität wichtig sind.

Wir haben deshalb die Berechnung der 4f-Multiplettenenergielagen wiederholt unter Benutzung der in Kapitel 1.3. angegebenen Gleichungen und den veröffentlichten Radialparametern von Carnall et al. (CPR 68), die oben einmal in Tabelle 1.3. zusammengefaßt sind. Es wurden für die Berechnung die Gesamtenergiematrizen für alle auftretenden Quantenzahlen J unter Einbeziehung aller in Kapitel 1.1. beschriebenen Wechselwirkungen aufgestellt. Die Matrizen wurden diagonalisiert für alle Zustände der Konfigurationen 4f² bis 4f¹³ außer für 4f⁷, wo nur die Zustände der drei höchsten Multiplizitäten (8, 6 und 4) berücksichtigt wurden. Diese Einschränkung ist lediglich darauf zurückzuführen, daß ca. 35 % der mehr als 20.000 fpc's, die für die Zustände von f² bis f⁷ existieren, zum Zustand von f⁷ mit der niedrigsten Multiplizität 2 gehören.

f ^N	Element	E ¹	E ²	E ³	ε _{4f}	a	8	γ
f ²	Pr ³⁺	4548.2	21.937	466.73	740.75	21.255	-799.94	1342.9
f ³	Nd ³⁺	4739.3	23.999	485.96	884.58	0.5611	-117.15	1321.3
f ⁴	Pm ³⁺	4921.6	24.522	525.53	1000.8	10.991	-244.88	789.74
f ⁵	Sm ³⁺	5496.9	25.809	556.40	1157.3	22.250	-742.55	796.64
f ⁶	Eu ³⁺	5573.0	26.708	557.39	1326.0	25.336	-580.25	1155.7
f ⁷	Gd ³⁺	5761.0	28.02	582.0	1450.0	22.55	-103.7	997.0
f ⁸	Tb ³⁺	6021.5	29.03	608.54	1709.5	20.131	-370.21	1255.9
f ⁹	Dy ³⁺	6119.6	30.012	610.14	1932.0	37.062	-1139.1	2395.3
f ¹⁰	Ho ³⁺	6440.6	30.22	624.39	2141.3	23.635	-807.2	1278.4
f ¹¹	Er ³⁺	6769.9	32.388	646.62	2380.7	18.347	-509.28	649.71
f ¹²	Tm ³⁺	7142.4	33.795	674.27	2628.7	14.677	-631.79	0

Tabelle 1.3. Radiale Energieparameter, die für die Diagonalisierung der Gesamtenergiematrizen benutzt wurden. Die Energien sind in cm⁻¹ angegeben. Die Werte wurden der Veröffentlichung von Carnall et al. (CPR 68) entnommen.

Da die Einbeziehung der Multiplizität 8 in die Berechnung nur geringen Einfluß auf die Energielagen der beiden höchsten Multiplizitäten 8 und 6, die im Photoemissionsspektrum von Terbium (4f⁸ → 4f⁷) auftreten, erwarten läßt, wurde auf die arbeitsaufwendige Eingabe dieser fpc's in den Computer verzichtet.

Die aus der Diagonalisierung resultierenden Eigenfunktionen geben die Zusammensetzung der Zustände in intermediärer Kopplung aus den LS-Basisvektoren an und können in der folgenden Form geschrieben werden

$$|4f^N J M_J\rangle = \sum_{\tau SL} C_{\tau SL}^J \cdot |4f^N \tau SL J M_J\rangle \quad (1.29.)$$

mit

$$\sum_{\tau SL} |C_{\tau SL}^J|^2 = 1 \quad (1.30.)$$

Die Eigenwerte aus der Diagonalisierung geben die Energielage der zugehörigen Multiplettlinie relativ zum Grundzustand an. Der Grundzustand ist die Linie mit der niedrigsten Energie, die willkürlich Null gesetzt wird, da nur die relative Lage der Multiplettlinien zueinander und nicht die absolute Lage interessiert. Wie aus Gl. (1.29.) hervorgeht, werden die Energieniveaus charakterisiert durch die einzigen guten Quantenzahlen J und M_J , da alle berücksichtigten Wechselwirkungen diagonal in diesen beiden Quantenzahlen sind. Die Anzahl der Eigenwerte und Eigenfunktionen für alle 4f-Konfigurationen ist so groß, daß sie ungefähr 100 Seiten füllen und deshalb hier nicht mit angegeben werden können. Die Eigenfunktionen sind jedoch wichtig für die Berechnung der Photoemissionsintensitäten.

Für den Fall der LS-Kopplung ist die Berechnung der Photoemissionsintensitäten in der sogenannten sudden approximation detailliert von Cox (C 75) diskutiert worden. In der sudden approximation wird ein plötzliches Einschalten eines Rumpfloches im Atom angenommen, bei dem das austretende Photoelektron die angeregten Zustände des zurückbleibenden Ions widerspiegelt (siehe z.B. K 78). Diese Näherung ist bereits für Anregungsenergien von nur wenigen eV oberhalb der Ionisierungsschwelle gut erfüllt.

Nach Cox läßt sich die Photoemissionsintensität $Z(lr'S'L'J'|rSLJ)$ für einen Übergang $1^{N(2S+1)L_J} \rightarrow 1^{N-1(2S'+1)L'J'}$ berechnen durch die Gleichung

$$Z(lr'S'L'J'|rSLJ) = N \cdot (G_{r'S'L'}^{rSL})^2 \cdot (2J'+1)(2S+1)(2L+1) \sum_j (2j+1) \left\{ \begin{matrix} 1/2 & L & j \\ S & L & J \\ S' & L' & J' \end{matrix} \right\}^2 \quad (1.31.)$$

l bezeichnet den Drehimpuls der Elektronen. Die Summation geht über die Werte $j=1-1/2$ und $j=1+1/2$. Die Summe der Intensitäten über alle Zustände einer Konfiguration ist gleich der Anzahl der Elektronen N . Man erkennt aus Gl. (1.31.), daß die Abhängigkeit von den Quantenzahlen S und L durch das Quadrat der fractional parentage Koeffizienten G gegeben ist und die Intensität der zugehörigen (in strenger LS-Kopplung entarteten) Linien mit Gesamtdrehimpuls J durch das $9-j$ Symbol beschrieben wird.

In einem kürzlich erschienenen Artikel haben Cox et al. (CLB 81) diese Theorie erweitert für Bremsstrahlung-Isochromat-Spektroskopie (BIS), die auch als inverse Photoemission bezeichnet wird. Für diesen Fall haben sie außerdem die Intensitätsberechnung für den allgemeinen Fall der intermediären Kopplung abgeleitet. Diese Formel kann relativ einfach transformiert werden in eine Gleichung für Photoemissionsintensitäten. Wir erhalten als Ergebnis, daß die Intensität für einen Übergang von einem Anfangszustand $|1^N J M_J\rangle$ in einen Endzustand $|1^{N-1} J' M_J'\rangle$ proportional ist zu

$$N \cdot (2J'+1) \cdot \sum_j \left\{ (2j+1) \left[\sum_{r'S'L'} G_{r'S'L'}^J \cdot C_{r'S'L'}^{J'} \cdot [(2S+1)(2L+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} S & L & j \\ S & L & J \\ S' & L' & J' \end{Bmatrix} \cdot G_{r'S'L'}^{rSL} \right]^2 \right\} \quad (1.32.)$$

s ist der Spin der Elektronen und j ist wiederum der Gesamtdrehimpuls eines einzelnen Elektrons, der $5/2$ und $7/2$ für f-Elektronen mit $l=3$ beträgt. Formeln für die $9-j$ und $6-j$ Symbole, die wiederholt in den angegebenen Gleichungen auftreten, kann man z.B. dem Anhang des Lehrbuches von Messiah (M 79) entnehmen. Die $G_{r'S'L'}^J$ sind die Koeffizienten der Eigenfunktionen aus Gl. (1.29.)

mit den aus der Energieberechnung erhaltenen Eigenfunktionen haben wir mit Gl. (1.32.) Photoemissionsintensitäten für alle $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}$ Übergänge ausgerechnet, ausgenommen für die trivialen Fälle $4f^2 \rightarrow 4f^1$ (Pr) und $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ (Yb, Lu), bei denen nur die beiden Endzustände $^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$ auftreten. Als Anfangszustand wurde jeweils die Eigenfunktion mit der niedrigsten Energie verwendet, da sie den nach der Hund'scher Regel erwarteten Grundzustand einer Konfiguration repräsentieren. Die Resultate der Rechnung sind in Tabelle 1.4. zusammengefaßt. Die verschiedenen Endzustände sind nicht durch die gesamte zugehörige Eigenfunktion charakterisiert, sondern nur durch den LS-Basisvektor mit dem größten Koeffizienten.

Da die Tabelle nur wenig anschaulich die Qualität der Rechnung wiedergibt, sind die Multiplettlinien außerdem in Abbildung 1.3. auf einer Bindungsenergieskala graphisch dargestellt und mit sogenannten Doniach-Sunjic-Linienprofilen (DS 70) sowie mit einer Gaußkurve gefaltet. Die Doniach-Sunjic-Profile sind asymmetrische Lorentz-Kurven, die die Vielteilchenreaktionen der Leitungsbandelektronen im Metall beim plötzlichen Erzeugen des Rumpfloches berücksichtigen. Eine ausführliche Diskussion dieser Linienformen befindet sich z.B. in der Diplomarbeit von Kammerer (K 82). Die Faltung mit einer Gaußkurve berücksichtigt eine hypothetische experimentelle Auflösung. Die Kurvenparameter sind in Tabelle 1.5. angegeben. Um einen Vergleich dieser Spektren mit experimentellen Resultaten so realistisch wie möglich zu machen, ist weiterhin ein Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen hinzugefügt, dessen Verlauf in einem Rechnerprogramm ermittelt wurde, das den Weg der Photoelektronen durch einen metallischen Festkörper simuliert. Die Details dieser Berechnung sind in Kapitel 1.4. dargestellt.

Tabelle 1.4. Energielagen und Intensitäten der Endzustandsmultipletts für Übergänge von $f^N \rightarrow f^{N-1}$ für $N=3$ bis $N=13$. Intensitäten kleiner als 0,01 sind vernachlässigt. Für die gewählten Anfangszustände sind die Eigenfunktionen vollständig angegeben; für die Endzustände nur die Quantenzahlen des Hauptbeitrages in der Darstellung $(w_1 w_2 w_3)$, $(u_1 u_2)$, Seniorität, $2S+1$ und L.

Photoemission-Intensity in intermediate couplings Transition from 4f 3 to 4f 2			Photoemission-Intensity in intermediate couplings Transition from 4f 4 to 4f 3		
Initial state eigenfunction: J = 4.5			Initial state eigenfunction: J = 4.0		
J	E (eV)	Intensity	J	E (eV)	Intensity
(110)(10) 2 3 F 2.0	0.9846	0.5856	(111)(20) 4 5 I	0.9850	0.3752
(110)(10) 2 3 F 3.0	0.6080	0.0741	(110)(11) 2 3 M	0.0777	0.6844
(110)(11) 2 3 M 4.0	0.0000	2.0280	(211)(21) 4 3 M	0.0835	0.1210
(110)(11) 2 3 M 5.0	0.2574	0.2968	(211)(30) 4 3 M	-0.1270	0.1580
Final state intensities:			Final state intensities:		
J	E (eV)	Intensity	J	E (eV)	Intensity
(110)(10) 2 3 F 2.0	0.7805	0.0741	(111)(20) 3 4 F 1.5	1.4130	0.6844
(110)(10) 2 3 F 3.0	0.0000	2.0280	(111)(20) 3 4 F 2.5	1.5428	0.1210
(110)(11) 2 3 M 4.0	0.2574	0.2968	(111)(20) 3 4 F 3.5	2.0622	0.1580
Photoemission-Intensity in intermediate couplings Transition from 4f 5 to 4f 4			Photoemission-Intensity in intermediate couplings Transition from 4f 6 to 4f 5		
Initial state eigenfunction: J = 2.5			Initial state eigenfunction: J = 0.0		
J	E (eV)	Intensity	J	E (eV)	Intensity
(110)(11) 5 6 M	0.9788	0.5856	(100)(10) 6 7 F	0.9666	0.0354
(111)(20) 3 4 G	-0.1246	0.0741	(111)(20) 4 5 D	-0.1848	0.2679
(110)(20) 5 4 G	0.0293	2.0280	(210)(21) 6 5 D	0.1676	0.4745
(211)(21) 5 4 G	0.0350	0.2968			0.0165
(211)(30) 5 4 G	-0.1523	0.2968			0.8813
Final state intensities:			Final state intensities:		
J	E (eV)	Intensity	J	E (eV)	Intensity
(110)(11) 5 6 M	0.7805	0.0741	(211)(30) 5 4 P 2.5	4.0663	0.0354
(110)(20) 3 4 G	0.0000	2.0280	(110)(11) 5 4 P 2.5	3.4330	0.2679
(110)(20) 5 4 G	0.2574	0.2968	(110)(11) 5 4 P 2.5	2.9791	0.4745
(111)(20) 3 4 G	0.2574	0.2968	(211)(21) 5 4 F 2.5	2.7364	0.0165
(111)(20) 5 4 G	0.0000	2.0280	(110)(10) 5 6 M 2.5	0.8813	1.5167
(211)(21) 5 4 G	0.0350	0.2968	(110)(11) 5 6 M 2.5	0.0000	1.3743
(211)(30) 5 4 G	-0.1523	0.2968	(110)(11) 5 6 P 3.5	3.2910	0.0249
			(110)(10) 5 6 P 3.5	0.9863	0.4233
			(110)(11) 5 6 H 3.5	0.1285	1.8309

Photoemission-Intensity in intermediate coupling
Transition from 4f 9 to 4f 8

Photoemission-Intensity in intermediate coupling
Transition from 4f 8 to 4f 7

Initial state eigenfunction: J = 6.0

0.9786 (100)(10) 6 7 F
-0.1431 (111)(20) 4 5 G
0.0565 (210)(20) 6 5 G
0.1341 (210)(21) 6 5 G
0.0130 (210)(21) 6 5 H

Final state intensities:

	J	E (eV)	Intensity
(200)(20) 7 6 D	2.5	5.0783	0.0311
(110)(11) 5 6 F	2.5	4.0627	0.2804
(110)(10) 5 6 F	3.5	6.7767	0.0252
(200)(20) 7 6 G	3.5	6.1717	0.0574
(200)(20) 7 6 D	3.5	5.0511	0.1854
(110)(11) 5 6 F	3.5	4.0106	0.4287
(110)(10) 5 6 F	3.5	0.0000	1.1809
(110)(10) 5 6 F	4.5	6.7887	0.0497
(200)(20) 7 6 G	4.5	6.1569	0.3327
(200)(20) 7 6 D	4.5	4.9330	0.4494
(110)(11) 5 6 H	5.5	7.3015	0.0173
(211)(21) 5 4 H	5.5	7.1523	0.0160
(110)(10) 5 6 F	5.5	6.7117	0.0106
(200)(20) 7 6 G	5.5	6.1621	0.9388
(200)(20) 7 6 I	5.5	4.5280	0.0172
(110)(11) 5 6 H	6.5	7.4495	0.0838
(211)(21) 5 4 H	6.5	7.0398	0.1189
(200)(20) 7 6 G	6.5	6.3591	0.8445
(200)(20) 7 6 I	6.5	4.5512	0.0939
(220)(20) 7 4 I	7.5	8.2659	0.0186
(220)(21) 7 4 L	7.5	7.3060	0.0213
(110)(11) 5 6 H	7.5	7.2400	0.8748
(200)(20) 7 6 I	7.5	4.5523	0.4053
(200)(20) 7 6 I	8.5	4.5214	1.4569

Initial state eigenfunction: J = 7.5

0.9707 (110)(11) 5 6 H
-0.1101 (111)(20) 3 4 I
-0.2109 (211)(30) 5 4 I
-0.0233 (211)(21) 5 4 K

Final state intensities:

	J	E (eV)	Intensity
(210)(21) 6 5 F	4.0	4.3759	0.0409
(210)(21) 6 5 D	4.0	2.5045	0.4154
(100)(10) 6 7 F	4.0	0.4045	0.1539
(111)(10) 4 5 F	5.0	8.0699	0.0105
(210)(20) 6 5 G	5.0	5.2199	0.0433
(210)(21) 6 5 F	5.0	4.3078	0.2685
(210)(21) 6 5 G	5.0	3.5028	0.0573
(100)(10) 6 7 F	5.0	0.2505	0.5778
(221)(31) 6 3 I	6.0	6.0375	0.0137
(221)(31) 6 3 H	6.0	5.8580	0.0109
(210)(20) 6 5 G	6.0	5.0630	0.4286
(210)(11) 6 5 H	6.0	4.0594	0.0241
(210)(21) 6 5 G	6.0	3.4414	0.3686
(100)(10) 6 7 F	6.0	0.0000	1.7419
(111)(20) 4 5 I	7.0	8.0008	0.0560
(221)(30) 6 3 I	7.0	7.7136	0.0128
(221)(31) 6 3 K	7.0	6.3025	0.0217
(210)(21) 6 5 H	7.0	5.8097	0.3456
(221)(31) 6 3 K	7.0	5.5909	0.0433
(210)(21) 6 5 K	7.0	5.1427	0.0106
(210)(20) 6 5 I	7.0	4.5570	0.0274
(210)(11) 6 5 H	7.0	3.9107	0.3837
(210)(21) 6 5 L	7.0	3.6192	0.0724
(221)(31) 6 3 L	8.0	7.9523	0.0249
(111)(20) 4 5 I	8.0	7.7813	0.3991
(210)(21) 6 5 K	8.0	5.0534	0.1230
(210)(20) 6 5 I	8.0	4.3670	0.4670
(210)(21) 6 5 L	8.0	3.6057	0.1049
(210)(21) 6 5 K	9.0	4.8361	0.8905
(210)(21) 6 5 L	9.0	3.5206	0.3457
(210)(21) 6 5 L	10.0	3.3584	1.3589

Tabelle 1.4. b

34301

- 33 -

- 34 -

Photoemission-Intensity in intermediate coupling
Transition from 4f10 to 4f 9

Initial state eigenfunction: J = 8.0

0.9666 (111)(20) 4 5 I
0.1180 (211)(21) 4 3 K
-0.2224 (211)(30) 4 3 K
-0.0318 (211)(21) 4 3 L

Final state intensities:

	J	E (eV)	Intensity
(211)(21) 5 4 F	4.5	2.6050	0.3033
(110)(10) 5 6 F	4.5	1.1174	0.1997
(110)(11) 5 6 H	4.5	0.7424	0.0428
(211)(21) 5 4 G	5.5	6.1565	0.0272
(211)(20) 5 4 G	5.5	4.3673	0.0404
(211)(11) 5 4 H	5.5	4.2120	0.0138
(211)(30) 5 4 G	5.5	2.8184	0.4920
(110)(10) 5 6 F	5.5	0.9499	0.7590
(110)(11) 5 6 H	5.5	0.7101	0.2441
(111)(20) 3 4 I	6.5	9.4050	0.0120
(221)(31) 5 2 I	6.5	6.7236	0.0125
(211)(11) 5 4 H	6.5	6.2930	0.0266
(211)(30) 5 4 H	6.5	5.9177	0.0266
(211)(20) 5 4 I	6.5	5.3287	0.0216
(211)(21) 5 4 K	6.5	4.1767	0.0317
(211)(11) 5 4 H	6.5	4.1649	0.1279
(211)(30) 5 4 I	6.5	3.2680	0.1015
(110)(11) 5 6 H	6.5	0.4257	0.6307
(111)(20) 3 4 I	7.5	9.2255	0.1093
(211)(30) 5 4 K	7.5	6.8926	0.0215
(221)(30) 5 2 K	7.5	6.1742	0.0196
(211)(20) 5 4 I	7.5	5.1511	0.1131
(211)(21) 5 4 K	7.5	3.9883	0.0250
(211)(30) 5 4 I	7.5	3.0013	0.6888
(110)(11) 5 6 H	7.5	0.0000	2.1067
(221)(21) 5 2 L	8.5	6.9797	0.0262
(211)(30) 5 4 K	8.5	6.6976	0.0815
(211)(30) 5 4 M	8.5	3.8207	0.1345
(211)(21) 5 4 K	8.5	3.2594	0.8551
(211)(21) 5 4 L	9.5	3.9812	0.3025
(211)(30) 5 4 H	9.5	3.3653	0.9105
(211)(30) 5 4 H	10.5	3.2564	1.3334

Photoemission-Intensity in intermediate coupling
Transition from 4f11 to 4f10

Initial state eigenfunction: J = 7.5

0.9853 (111)(20) 3 4 I
-0.1702 (210)(21) 3 2 K
-0.0173 (210)(21) 3 2 L

Final state intensities:

	J	E (eV)	Intensity
(211)(21) 4 3 F	4.0	4.7644	0.1740
(111)(20) 4 5 G	4.0	4.3037	0.0189
(111)(20) 4 5 G	4.0	3.1919	0.2065
(111)(10) 4 5 F	4.0	2.2975	0.1500
(211)(30) 4 3 G	5.0	8.5036	0.0108
(211)(21) 4 3 H	5.0	7.4712	0.0119
(111)(20) 4 5 G	5.0	3.4185	0.0448
(111)(20) 4 5 G	5.0	2.9516	0.6014
(111)(10) 4 5 F	5.0	1.9141	0.5520
(111)(20) 4 5 I	5.0	1.3742	0.0716
(110)(11) 2 3 H	6.0	11.5694	0.0354
(211)(21) 4 3 K	6.0	7.2880	0.0215
(211)(21) 4 3 H	6.0	6.9850	0.0909
(211)(11) 4 3 H	6.0	6.5996	0.0142
(211)(20) 4 3 I	6.0	4.9281	0.0341
(211)(30) 4 3 H	6.0	3.4212	0.4247
(111)(20) 4 5 G	6.0	2.7293	0.9833
(111)(20) 4 5 I	6.0	1.0580	0.2943
(211)(30) 4 3 I	7.0	8.0653	0.0392
(211)(21) 4 3 K	7.0	7.2367	0.0168
(220)(21) 4 1 K	7.0	6.2424	0.0281
(211)(20) 4 3 I	7.0	4.7595	0.1252
(211)(21) 4 3 L	7.0	4.7040	0.0138
(211)(30) 4 3 K	7.0	3.2280	0.1504
(111)(20) 4 5 I	7.0	0.6243	0.7072
(211)(21) 4 3 K	8.0	6.8333	0.0645
(220)(22) 4 1 L	8.0	4.5174	0.0325
(211)(30) 4 3 K	8.0	2.6318	1.0015
(111)(20) 4 5 I	8.0	0.0000	2.4197
(211)(21) 4 3 L	9.0	3.5880	1.2397
(211)(30) 4 3 H	10.0	4.2380	1.3609

Tabelle 1.4. c

34300

Photoemission-Intensity in intermediate couplings
Transition from 4f13 to 4f12

Initial state eigenfunction: J = 3.5

1.0000 (100)(10) 1 2 F

Final state intensities:

(J)	J	E (eV)	Intensity
(0)	0	9.8428	0.0900
(10)	0	4.3932	0.1600
(10)	1	4.4752	0.3750
(11)	1	4.7101	0.2872
(20)	2	3.4501	0.7502
(10)	2	1.8491	0.8376
(10)	2	1.7736	0.9750
(20)	2	2.6250	0.5199
(10)	2	1.3520	0.9373
(10)	2	0.6995	2.5177
(10)	2	1.0151	1.3750
(20)	2	4.3002	1.7617
(10)	2	0.0000	3.1133

Photoemission-Intensity in intermediate couplings
Transition from 4f 7 to 4f 6

Initial state eigenfunction: J = 3.5

0.9869 (0) (0) 7 8 S
0.1600 (110)(11) 5 6 F
-0.0117 (200)(20) 7 6 D

Final state intensities:

(J)	J	E (eV)	Intensity
(100)	6	7 F	0.0000
(100)	6	7 F	0.1487
(100)	6	7 F	0.4453
(100)	6	7 F	0.7361
(100)	6	7 F	1.0165
(100)	6	7 F	1.2855
(100)	6	7 F	1.5458
(100)	6	7 F	1.8016

34298

Gegenüber den tabellierten Energiewerten für die Multipllettlinien sind die Energien in Abbildung 1.3. mit einem Skalierungsfaktor versehen, der ebenfalls in Tabelle 1.5. angegeben ist. Dieser Skalierungsfaktor ist erforderlich, da die Kernladung für gleiche 4f^N-Endzustandskonfigurationen im Photoemissions- experiment und Absorptionsexperiment von Carnall et al., von den die radialen Energieparameter zur Diagonalisierung verwendet wurden, unterschiedlich sind: im Absorptionsexperiment wird lediglich ein Übergang vom Grundzustand einer 4f^N-Konfiguration zu den verschiedenen angeregten 4f^N-Konfigurationen erzeugt, während im Photoemissionsprozeß ein Übergang vom 4f^N Grundzustand in die angeregten 4f^{N-1} Zustände stattfindet.

Photoemission-Intensity in intermediate couplings
Transition from 4f12 to 4f11

Initial state eigenfunction: J = 6.0

0.9956 (110)(11) 2 3 H
0.0932 (200)(20) 2 1 I

Final state intensities:

(J)	J	E (eV)	Intensity
(210)	3	2 D	0.0333
(111)	3	4 D	6.0651
(210)	3	4 D	4.7686
(110)	3	2 D	4.3010
(111)	3	4 D	4.1256
(111)	3	4 F	2.7230
(100)	3	2 F	0.1096
(100)	3	2 F	12.0490
(210)	3	2 F	6.8249
(111)	3	4 D	0.2398
(111)	3	4 D	4.8410
(111)	3	4 G	4.1355
(111)	3	4 G	3.3651
(111)	3	4 F	2.5079
(210)	3	2 G	8.4283
(210)	3	2 H	5.9047
(111)	3	4 F	3.3921
(111)	3	4 F	2.9689
(111)	3	4 F	0.2858
(111)	3	4 I	1.8603
(210)	3	2 H	1.5002
(210)	3	2 H	0.0264
(111)	3	2 I	5.3090
(111)	3	2 I	6.0704
(111)	3	2 I	3.2717
(210)	3	2 H	0.9438
(210)	3	2 H	2.3740
(111)	3	4 I	0.6224
(210)	3	2 I	1.2532
(210)	3	2 I	5.4061
(111)	3	2 K	4.0880
(111)	3	4 I	0.8037
(210)	3	2 K	3.4330
(111)	3	4 I	1.2899
(210)	3	2 L	0.0000
(210)	3	2 L	5.1545

Tabelle 1.4. d

Element	Nd	Pu	Sm	Eu ₂ O ₃	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Kr	Tm	Yb ₂ O ₃
Transition	f ³ -f ²	f ⁴ -f ³	f ⁵ -f ⁴	f ⁶ -f ⁵	f ⁷ -f ⁶	f ⁷ -f ⁶	f ⁸ -f ⁷	f ⁹ -f ⁸	f ¹⁰ -f ⁹	f ¹¹ -f ¹⁰	f ¹² -f ¹¹	f ¹³ -f ¹²
HWHM γ (eV)	0.37	0.2	0.16	0.2	0.06	0.18	0.17	0.17	0.12	0.12	0.12	0.2
Asymmetry α	0.12	0.12	0.11	0.2	0.18	0.19	0.16	0.13	0.19	0.16	0.21	0.2
Scaling factor	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

Tabelle 1.5. Parameter der Doniach-Sunjc-Kurven (DS 70) aus Abbildung 1.3. Für Eu₂O₃ und Yb₂O₃ wurden willkürliche Parameter verwendet, für die Metalle sind die Parameter aus der Veröffentlichung von Lang et al. (LBC 81) entnommen.

Die verwendeten Parameter für die Breite γ und Asymmetrie α in Tabelle 1.5. sind im wesentlichen der Veröffentlichung von Lang et al. (LBC 81) entnommen, die die Parameter bestimmt haben durch einen Fit ihrer Röntgen-Photoemissionsspektren mit ihren in LS-Kopplung berechneten Multipllettlinien. Es fällt auf, daß insbesondere die Halbwertsbreiten (HWHM γ) in der Serie der Seltenen Erden stark variieren. Dieser Effekt wird von Cox et al. diskutiert (CLB 81). Sie kommen zu dem Ergebnis, daß sich im

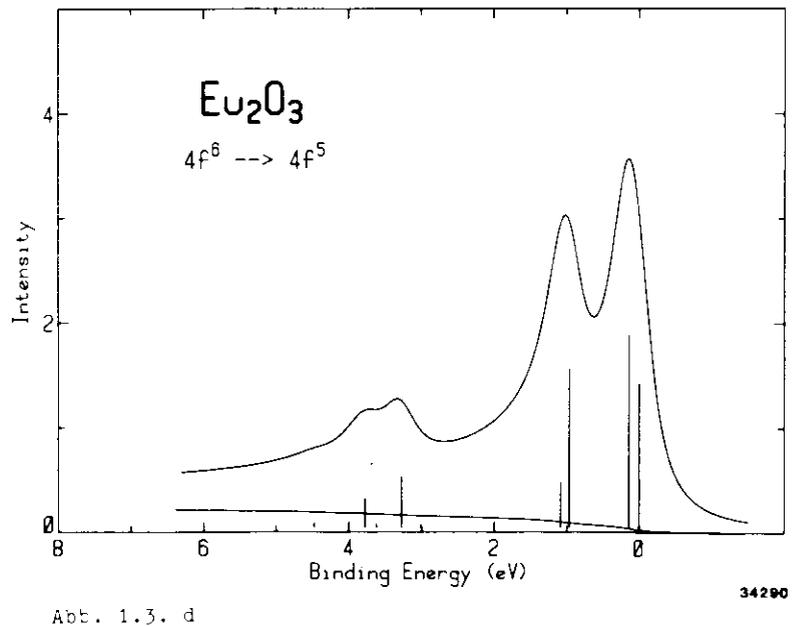
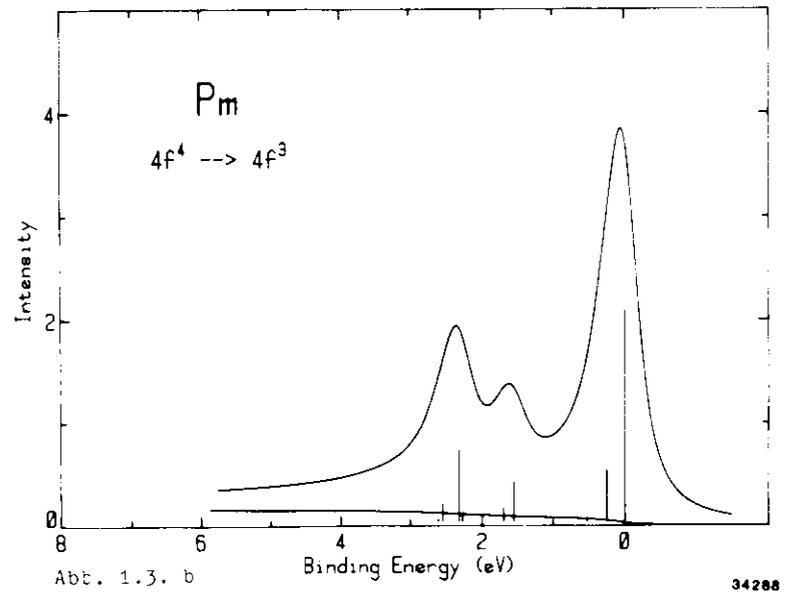
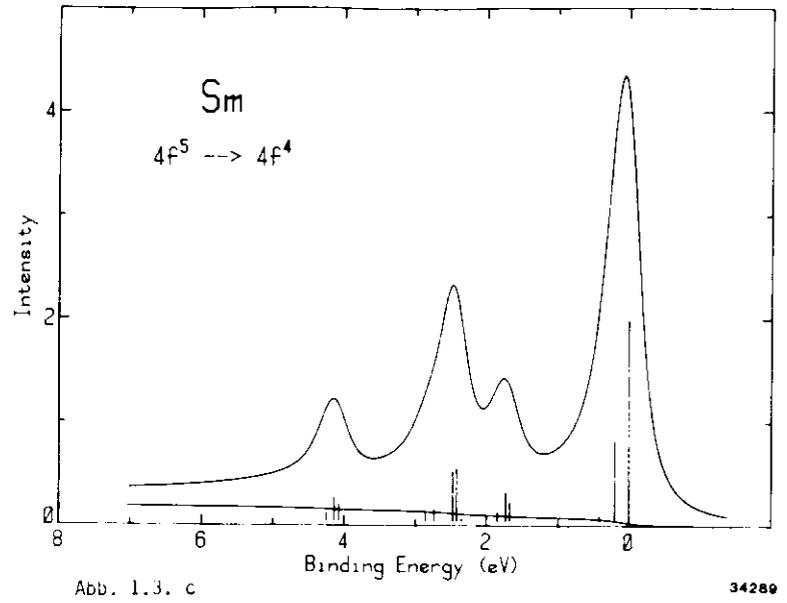
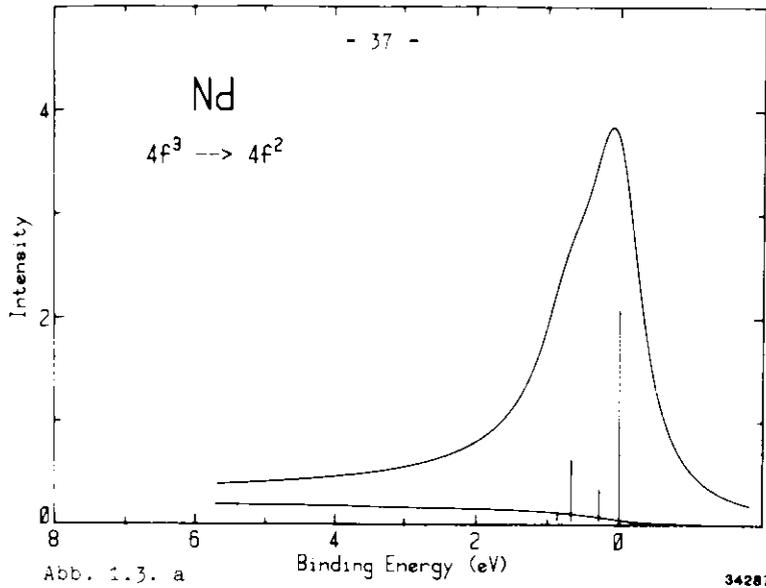


Abb. 1.3. Berechnete Spektren der SE-Metalle auf einer Bindungsenergieskala relativ zur niedrigsten Multipllettlinie. Die berechneten Multipllettlinien aus Tabelle 1.4. sind gefaltet mit Doniach-Sunjic-Kurven, deren Parameter in Tabelle 1.5. zusammengefaßt sind. Anschließend wurde ein berechneter Untergrund (siehe Kapitel 1.4.) addiert und die resultierenden Kurven mit einem Gauß-Prifol mit 0,2 eV FWHM gefaltet zur Berücksichtigung einer hypothetischen experimentellen Auflösung.

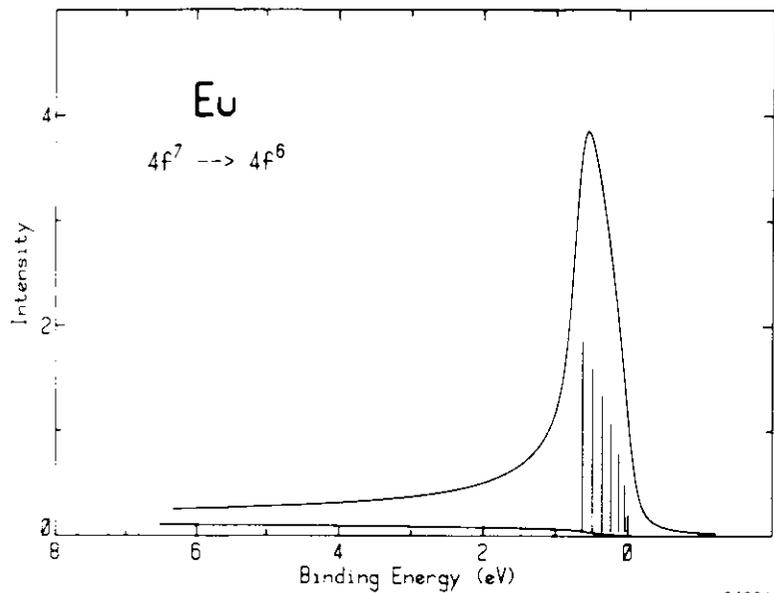


Abb. 1.3. e

34201

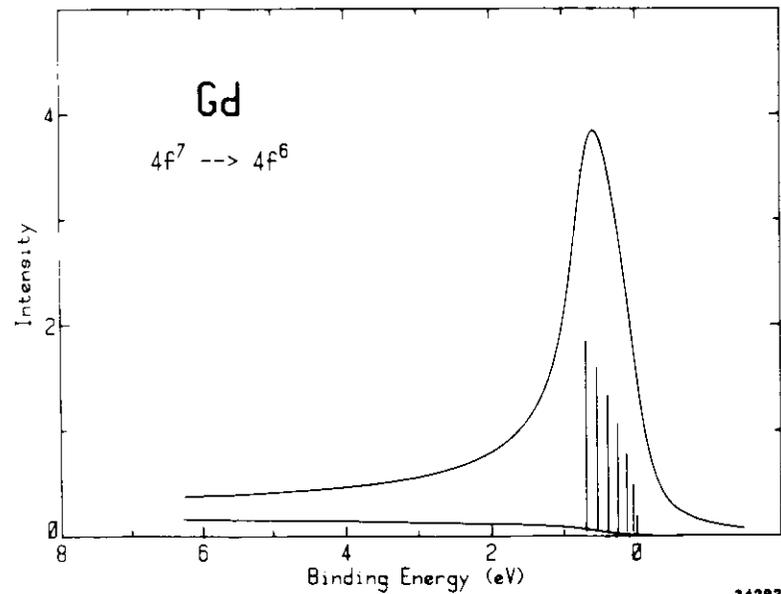


Abb. 1.3. f

34202

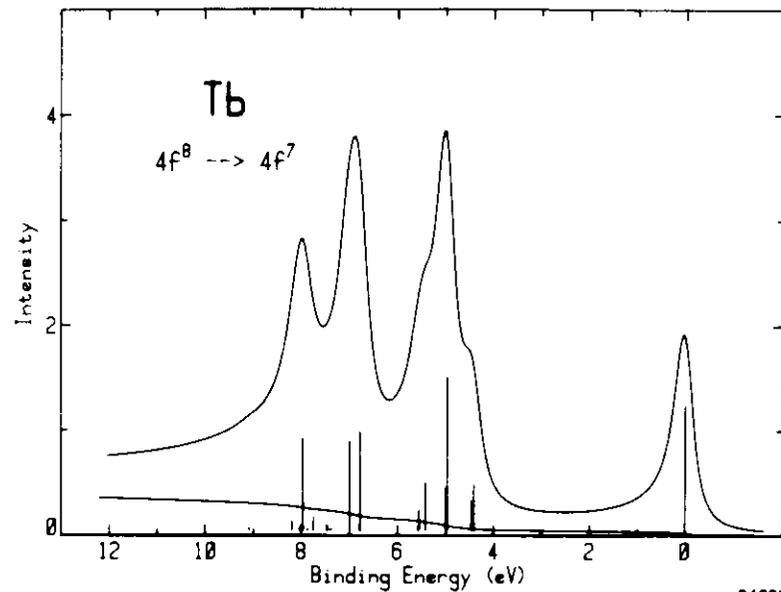


Abb. 1.3. g

34203

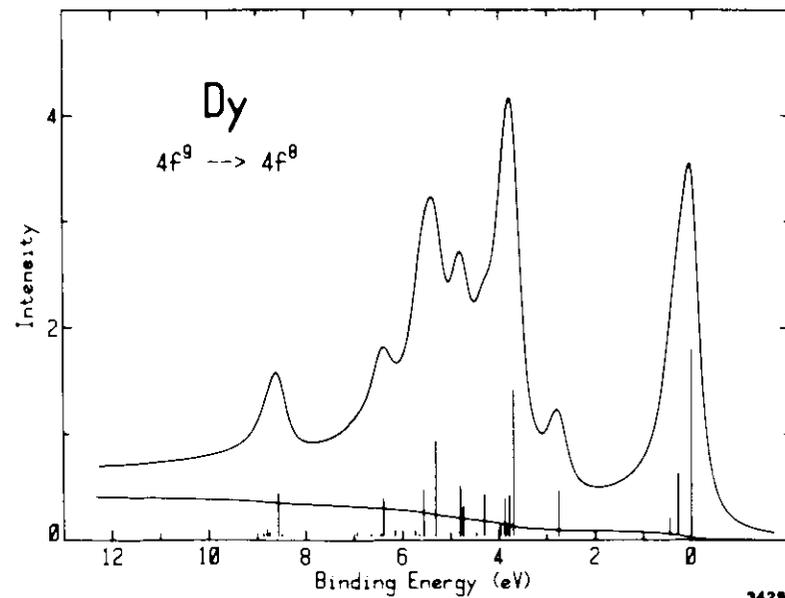


Abb. 1.3. h

34204

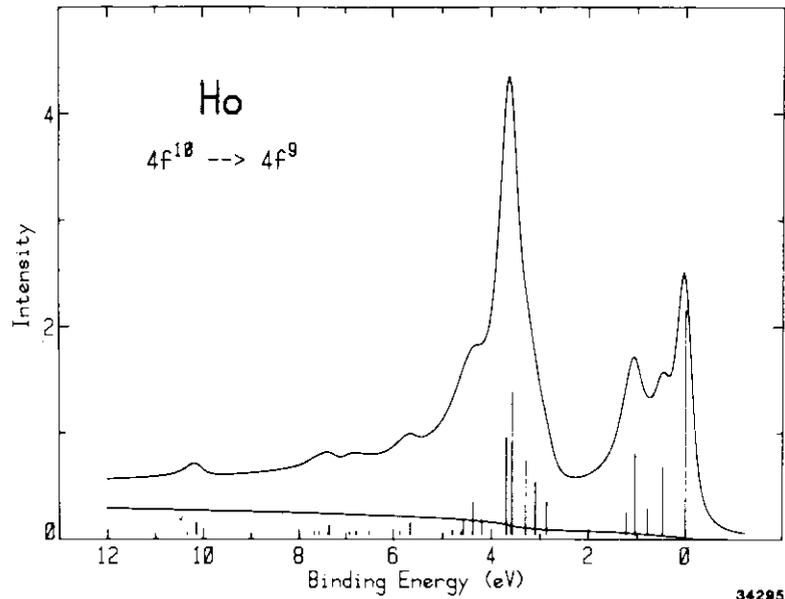


Abb. 1.3. i

34295

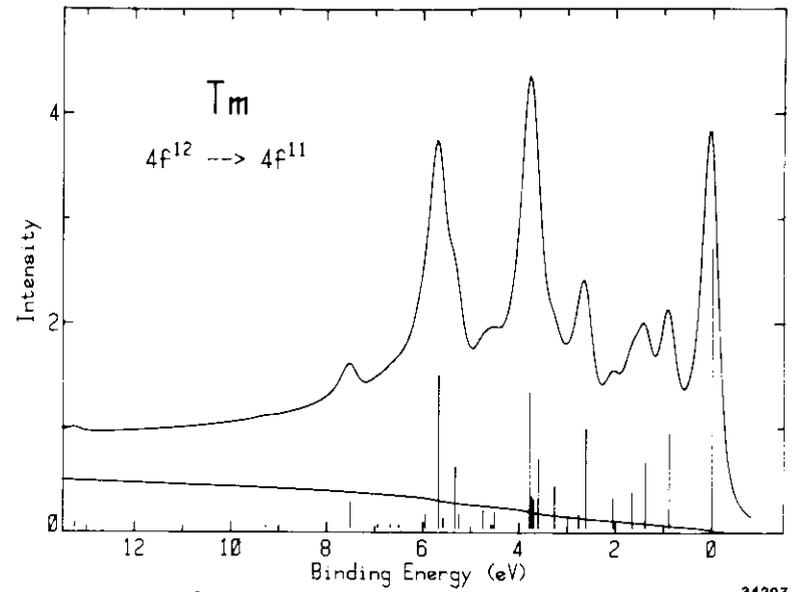


Abb. 1.3. l

34297

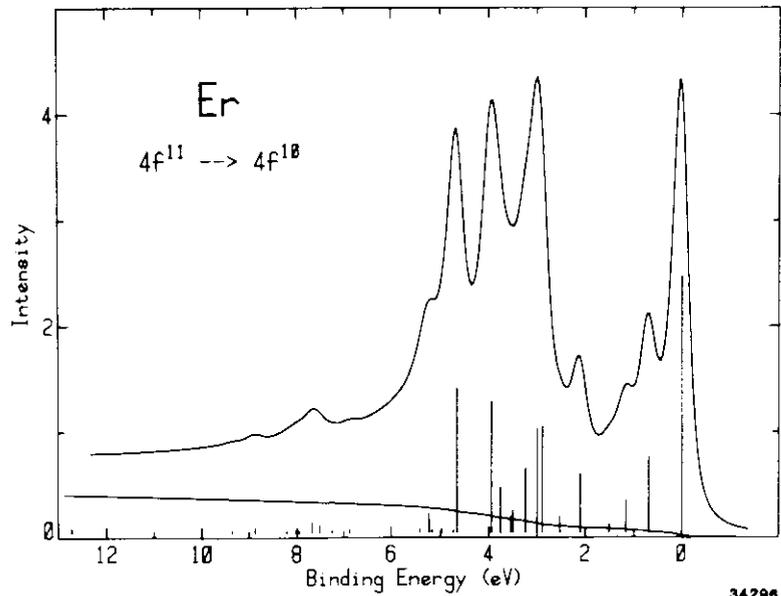


Abb. 1.3. k

34296

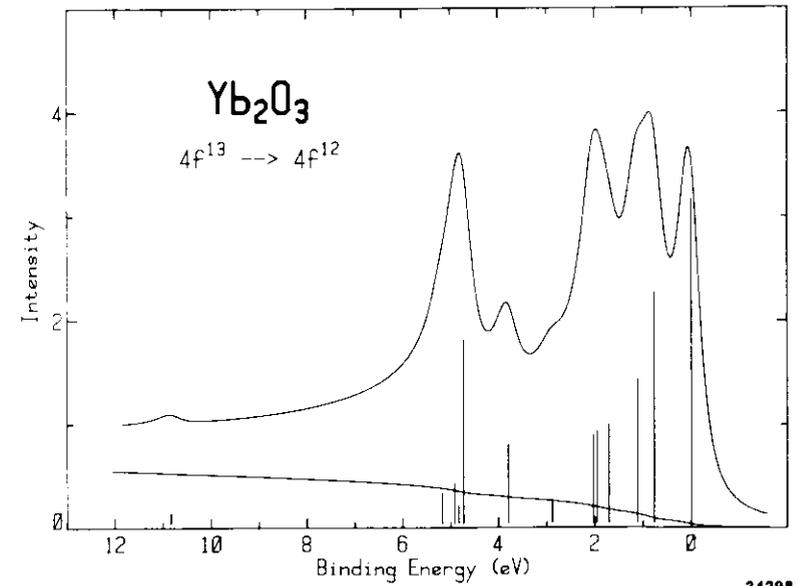


Abb. 1.3. m

34298

Rahmen der fractional parentage Theorie ergibt, daß die Linienbreite in Photoemission proportional zu $15-N$ sein sollte (N = Anzahl der 4f-Elektronen). Anschaulich kann man diese Proportionalität damit erklären, daß die Zahl möglicher Zerfallsprozesse des angeregten 4f-Loches abnimmt mit wachsender Besetzung der 4f Schale und damit ebenfalls die Lebensdauer des Loches steigt.

Weiterhin wird erwartet, daß die Linienbreite steigt je größer die Bindungsenergie des 4f-Niveaus ist. Auch dieser Effekt läßt sich anschaulich durch die Erhöhung zugänglicher Zerfallskanäle für das zurückbleibende Loch erklären. Dieser Effekt läßt sich besonders deutlich erkennen an den Photoemissionsspektren von Eu und Gd. Beide Elemente haben sieben 4f-Elektronen. Die 4f-Photoemissionsmultipletts besitzen für das Gd lediglich eine höhere Bindungsenergie und eine deutlich größere Linienbreite.

Die erhaltenen theoretischen Photoemissionsspektren aus Abbildung 1.3. können verglichen werden mit den XPS-Spektren und der Berechnung in LS-Kopplung von Lang et al. (LBC 81). Diese Spektren sind ebenfalls in Kapitel 3 im Vergleich mit eigenen Messungen gezeigt. Die Rechnung in intermediärer Kopplung zeigt eine starke Verbesserung in der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gegenüber der LS-Kopplungs-Rechnung insbesondere bei den schweren Seltenen Erden von Terbium bis Thulium. Da die hier dargestellte Rechnung alle möglichen Endzustände der verschiedenen $4f^N$ -Konfigurationen einbezieht, erscheinen mehrere Strukturen bei relativ hoher Bindungsenergie, die bisher nicht gemessen wurden. Obwohl die Intensität dieser Strukturen nur gering

ist, sollte es doch möglich sein, sie im Experiment nachzuweisen und damit die Qualität dieser Rechnung demonstrieren.

Obwohl die theoretischen Spektren alle wesentlichen Strukturen der XPS-Spektren reproduziert, gibt es doch kleine Differenzen zwischen Theorie und Experiment besonders bei den relativen Intensitäten. Hierfür können folgende Argumente angeführt werden:

Wir konnten durch oberflächenempfindliche Photoemissionsexperimente nachweisen, daß die Bindungsenergie der 4f-Niveaus in den Seltenen Erdmetallen unterschiedlich ist für Oberflächen- und Volumenatome (KBGJF 82, GBKJF 82, GBJF). Dieser Effekt wird ausführlich in Kapitel 3 behandelt. Dieser sogenannte "surface shift" führt in den Photoemissionsspektren zu einer Überlagerung von Oberflächen- und Volumenmultiplett mit einem Intensitätsverhältnis, daß von der freien Weglänge der Photoelektronen abhängt. Obwohl die freie Weglänge in XPS schon etwa 20 \AA beträgt, kann doch abgeschätzt werden (B 82), daß etwa 10 bis 20 % Oberflächenemission in winkelintegrierten Spektren enthalten sein sollte. Je nach der Größe des "surface shift" und nach der Art der Multiplettstrukturen können dadurch bereits die relativen Intensitäten der Multiplettstrukturen oder zumindest Änderungen in den Fitparametern (insbesondere im Asymmetrieparameter) auftreten.

Für Erbium und Thulium ist die Photonenenergie der XPS-Messungen ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) in der gleichen Größe wie die $3d \rightarrow 4f$ Anregungsenergie. Unsere Experimente mit Synchrotronstrahlung im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung (resonante Photoemission, siehe auch Kapitel 4) zeigen, daß die Interschalenwechselwirkung zu einer drastischen Änderung in den relativen Intensitäten der 4f-Multiplettstrukturen führen, die nicht im Rahmen der fractional parentage

Theorie erklärt werden können (GBK 82). Ähnliche Effekte können auch für den Bereich der $3d \rightarrow 4f$ Anregungen nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Übereinstimmung zwischen der hier dargestellten Theorie und Photoemissionsexperimenten sehr zufriedenstellend ist und damit die Wichtigkeit der Berechnung in voller intermediärer Kopplung überzeugend demonstriert ist. Wir haben hiermit die Grundlage geschaffen für die Entfaltung unserer mit verschiedenen Photonenenergien gemessenen Photoemissionsspektren in einen Oberflächen- und Volumenanteil und können dadurch den "surface shift" genau bestimmen. Die tabellierten Resultate ermöglichen außerdem die Anpassung der Theorie an andere Probleme, wie z.B. Photoemission an Seltenen Erd-Atomen, -Oxiden, -Einkristallen und -Verbindungen, durch Faltung der Multiplettlinien mit den jeweils erforderlichen Linienprofilen.

Für einen weiteren Test der Theorie wären zusätzliche hochauflösende Photoemissionsexperimente mit verschiedenen Photonenenergien (z.B. $MgK\alpha$, $CuK\alpha$ oder Synchrotronstrahlung), ausgeführt in der gleichen hervorragenden Qualität wie von Lang et al. (LBC 81), zur Ausschaltung von Oberflächeneffekten und Interschalenwechselwirkungen sehr hilfreich.

1.4. Modell zur inelastischen Elektronenstreuung im Festkörper

Ein Photoemissionsspektrum besteht nicht nur aus Strukturen, die direkt auf das Energieniveauschema des untersuchten Festkörpers Aufschluß geben, sondern beinhaltet außerdem einen großen Teil inelastisch gestreuter Elektronen. Ein im Festkörper

angeregtes Photoelektron wechselwirkt auf dem Weg zur Oberfläche mit anderen Elektronen oder mit Plasmonen. Im ersten Fall führt die Streuung zumindest im metallischen Festkörper zu einem Untergrund mit kontinuierlicher Energieverteilung, während im zweiten Fall auf Grund der diskreten Anregungsenergie von Plasmonen das Photoelektron nur in definierte Endzustände getreut werden kann. Im Spektrum erscheinen die so getreuten Elektronen als Satelliten auf der niederenergetischen Seite der Photoemissionshauptlinie. Wir wollen uns im folgenden nur mit dem strukturlosen inelastischen Untergrund beschäftigen. Die Linienform der Photoemissionshauptlinie wird durch diese extrinsische inelastische Elektronenstreuung im gemessenen Spektrum beeinflusst. In der Literatur findet man viele verschiedene Möglichkeiten, den Streuuntergrund vom direkten Photoemissionssignal zu trennen, wie z.B. lineare oder parabolische Extrapolationen.

Da letztlich keine der angewandten Methoden überzeugende Argumente für die Richtigkeit gibt, haben wir versucht, in einem einfachen Modell die Wanderung der Photoelektronen durch den metallischen Festkörper zu simulieren. In diesem Modell wird der Festkörper in Schichten der Dicke Δx parallel zur Oberfläche aufgeteilt. Beginnend bei einer Maximaltiefe X_{\max} wird durch einen vorgegebenen Absorptionskoeffizienten errechnet, wieviel Elektronen im Intervall $[x - \frac{1}{2}\Delta x, x + \frac{1}{2}\Delta x]$ entstehen. Diese Elektronen werden dann durch eine wählbare Linienform auf die Skala der kinetischen Energie verteilt. Die Energieskala ist ebenfalls in Intervalle der Größe ΔE von einer Maximalenergie E_{\max} bis 0

aufgeteilt. In einem Rechnerprogramm wird dann für jedes Energieintervall ΔE bei vorgegebener freier Weglänge $l(E)$ errechnet, wieviele Elektronen ungestreut auf den Weg zur Oberfläche die nächste Schicht erreichen. Für die gestreuten Elektronen mit Primärenergie E_0 wird angenommen, daß jede Energie $E < E_0$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch die Streuung besetzt wird; d.h. die errechnete Zahl verlorengegangener Elektronen auf der Strecke Δx wird gleichmäßig auf alle niedrigen Energien verteilt. Da bei jeder Streuung aus einem Elektron mit Energie E_0 zwei neue entstehen mit $E_1 + E_2 = E_0$, muß die Summe der aufgeteilten Elektronen das doppelte der verlorenen Primärelektronen ergeben. Ist diese Rechnung für alle Energien von E_{\max} bis 0 durchgeführt, wird wieder das in der neuen Schicht angeregte Primärelektronenspektrum hinzuaddiert. Dieser Zyklus wird solange durchlaufen, bis die Oberfläche erreicht ist.

Nach dieser Darstellung des verwendeten Modells wollen wir noch die Gleichungen herleiten, die für die Berechnung wichtig sind.

Die Gesamtzahl der entstehenden Photoelektronen $N(x)$ in der Tiefe x im Intervall Δx ist gegeben durch

$$N(x) = I_0 \left[e^{-\mu(x - \frac{1}{2}\Delta x)} - e^{-\mu(x + \frac{1}{2}\Delta x)} \right] \quad (1.33.)$$

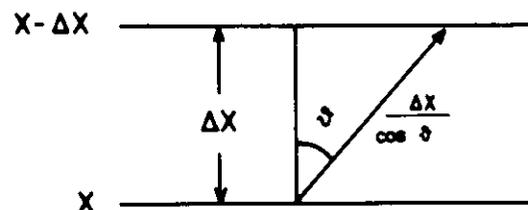
μ bezeichnet den Absorptionskoeffizienten, I_0 die Photonenintensität.

Die Photoelektronen breiten sich kugelförmig im Festkörper aus. Die Gesamtzahl der Photoelektronen $N(x)$ verteilt sich entsprechend einer Anregungsfunktion $Z(E)$ auf der Skala der kinetischen Energie. Für jede Energie kommt der Teil Z' mit

$$Z'(E) = Z(E) \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_{\max}} e^{-\frac{\Delta x}{l \cdot \cos \theta}} \cdot \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$$

$$= \frac{Z(E)}{2} \int_0^{\theta_{\max}} e^{-\frac{\Delta x}{l \cdot \cos \theta}} \cdot \sin \theta \, d\theta \quad (1.34.)$$

ungestreuert um das Stück Δx näher an die Oberfläche. Die Bedeutung der Größen θ und Δx sind graphisch dargestellt. l bezeichnet die mittlere freie Weglänge der Elektronen und ist energieabhängig, φ ist der Azimuthwinkel. Die Integration wird nur über den oberen Halbraum durchgeführt, da uns nur der Teil der Elektronen interessiert, der zur Oberfläche läuft.



84748

Die Lösung des Integrals in Gl. (1.34.) läßt sich nicht geschlossen angeben. Mit der Substitution $u = 1/\cos \theta$ läßt es sich in der Form

$$\int \frac{e^{-\frac{\Delta x}{l} \cdot u}}{u^2} du = -\frac{e^{-\frac{\Delta x}{l} \cdot u}}{u} - \frac{\Delta x}{l} \int \frac{e^{-\frac{\Delta x}{l} \cdot u}}{u} du \quad (1.35.)$$

schreiben. Es gilt allgemein:

$$\int \frac{e^{ax}}{x} dx = \ln x + \frac{a \cdot x}{1 \cdot 1!} + \frac{a^2 x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{a^3 x^3}{3 \cdot 3!} + \dots \quad (1.36.)$$

Damit ergibt sich als Lösung

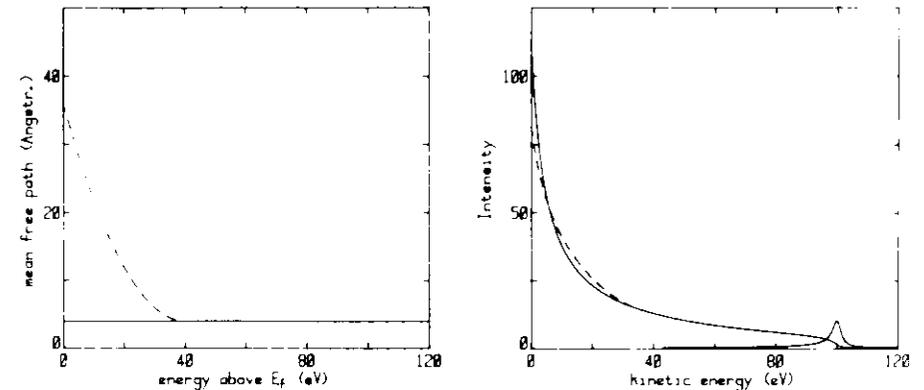
$$Z'(E) = \frac{Z(E)}{2} \left[-\cos \vartheta \cdot e^{-\frac{\Delta x}{L \cos \vartheta}} - \frac{\Delta x}{L} \left\{ \ln \frac{1}{\cos \vartheta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{\Delta x}{L \cos \vartheta}\right)^n}{n \cdot n!} \right\} \right]_0^{\Delta x_{\max}} \quad (1.37.)$$

Für $\Delta x/L \ll 1$ läßt sich diese Gleichung mit dem Computer leicht mit hoher Genauigkeit berechnen. Die gesuchte Anzahl Streuelektronen $S(E)$ ist dann

$$S(E) = 2(Z(E) - Z'(E)) \quad (1.38.)$$

Als Ergebnis der Rechnung erhält man den vorgegebenen Verlauf der Energieverteilung der Photoelektronen $Z(E)$ plus Untergrund gestreuter Elektronen. Subtrahiert man hiervon wieder $Z'(E)$, so erhält man nur den Anteil der Streuelektronen. Die Durchführung des Rechnerprogramms mit verschiedenen Werten für die Parameter Absorptionskoeffizient μ , Maximaltiefe X_{\max} und Schichtabstand Δx zeigt, daß die Linienform des Untergrundes zwar unverändert blieb, die absolute Intensität jedoch stark variierte. Resultate für die Untergrundlinienformen im Bereich der Photoemissionshauptlinie sind in den theoretischen Spektren Abb. 1.3. im Kapitel 1.3. sowie in einigen Flitspektren für die Seltenen Erdmetalle im Kapitel 4 gezeigt. Eine Analyse der Linienform zeigt, daß die Intensität des Untergrundes proportional zum Integral der Peakfläche der Energieverteilung $Z(E)$ beginnend bei E_{\max} steigt. Dieses Ergebnis erscheint physikalisch sinnvoll, da man natürlich erwarten sollte, daß der Untergrund gestreuter Elektronen mit der Anzahl verfügbarer primär angeregter Elektronen steigt.

Interessant ist noch zu untersuchen, ob in diesem einfachen Modell auch der Streuuntergrund im Fernbereich von der Hauptlinie, also für kinetische Energien gegen 0 vernünftig wiedergegeben wird und wie der Einfluß der freien Weglänge auf den Untergrund ist. Wir haben dazu den Untergrund zu einer Doniach-Sunjic-Kurve ($E_0=100$ eV, $\gamma = 1,5$ eV, $\alpha = 0,15$) für zwei verschiedene Verläufe der freien Weglänge berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 1.4. dargestellt.



34725

Abb. 1.4. Berechneter Streuuntergrund für eine Doniach-Sunjic-Kurve ($E_0=100$ eV, $\gamma = 1,5$ eV, $\alpha = 0,15$) für zwei verschiedene Verläufe für die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Die im linken Bild als durchgezogene Kurve dargestellte konstante mittlere freie Weglänge führt zu dem im rechten Bild durchgezogen gezeichneten Streuuntergrund. Entsprechendes gilt für die gestrichelten Kurven.

Der in allen experimentellen Spektren beobachtete starke Anstieg der Streuelektronen zu niedrigen kinetischen Energien wird für beide freie Weglängen gut wiedergegeben. Im Detail unterscheiden sich jedoch beide Kurven und man erkennt, daß sich offensichtlich die Form der freien Weglänge in dem Verlauf des Streuuntergrundes widerspiegelt. Eine genaue Analyse dieses Problems wird von

Barth et al. (BGKKF) veröffentlicht. Es soll noch erwähnt werden, daß die Variation der Maximaltiefe X_{\max} nur bei kleinen Werten für X_{\max} Änderungen im Streuuntergrund bewirkt. Für größere Werte kommt das Programm in die "Sättigung". So gibt es z.B. für die gezeigten Kurven in Abbildung 1.4. keinen Unterschied, wenn man X_{\max} von 50 Å auf 100 Å vergrößert. Sinkt X_{\max} jedoch unter ca. 20 Å (hängt ab von der jeweiligen freien Weglänge), so ist die Intensität des Streuuntergrundes bei niedrigen kinetischen Energien zu klein. Im Bereich der Photoemissionslinie stabilisiert sich der Untergrund schon bei Maximaltiefen von 2 Gitterabständen Δx .

Die Einfachheit des hier vorgestellten Modells läßt jedoch nicht erwarten, daß hiermit bereits freie Weglängen aus gemessenen Kurvenformen des Streuuntergrundes bestimmt werden können. So ist für eine genaue Analyse sicherlich die Berücksichtigung variabler Zustandsdichten und Streuwirkungsquerschnitte sowie die Einfügung der Oberflächenbrechung erforderlich. Für den Streuuntergrund unmittelbar im Bereich einer Photoemissionslinie spielen diese Effekte nur eine untergeordnete Rolle, so daß dieses einfache Modell eine gute Möglichkeit bietet, in diesem Bereich einen physikalisch sinnvollen Untergrund zu berechnen.

2. Experimenteller Aufbau

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente wurden durchgeführt im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB mit dem Monochromator FLIPPER. Dieses Gerät wurde bereits seit 1975 im alten Labor am Speicherring DORIS erfolgreich betrieben (EKK 78) und 1980 im HASYLAB mit erneuerten optischen Komponenten wieder aufgebaut. Die einzig wesentliche Änderung gegenüber dem alten Aufbau ist die Beschichtung aller Spiegel mit Metalloberflächen (B 82, BGKS 82). Das ebenfalls neu erworbene Gitter (Firma Astron, ionengeätzt) hatte dieselben Spezifikationen wie die vorher verwendeten Gitter (EKK 78); es wies jedoch eine Ausbeute von ca. 10 % in der 1. Ordnung auf (Herstellerangabe für eine Wellenlänge von 40 Å bei 4° Einfallswinkel). Der Erfolg der Verbesserungsmaßnahmen war eine Erhöhung des Photonenflusses um ca. 2 Zehnerpotenzen sowie eine Ausweitung des nutzbaren Photonenenergiebereichs von vorher 250 eV auf ca. 500 eV. Die Photonenintensität konnte mit einer in der Probenkammer neu installierten Photodiode (B 82) hinter dem Austrittsspalt leicht bestimmt werden. Es zeigte sich, daß durch die Kohlenstoffkombination der optischen Elemente die Photonenintensität oberhalb der Kohlenstoff K-Kante (ca. 280 eV) bereits nach einigen Monaten stark abfiel (B 82a, B 82, BGKS 82). Wir haben deshalb den shut down während des Umbaus des Speicherrings DORIS Anfang 1982 dazu genutzt, erneut die Spiegel in der Monochromatorspiegelschiene und das Gitter zu wechseln. Das neue Gitter wurde 5 cm verlängert (neue Dimensionen: 650 x 40 x 15 mm) und über die gesamte Oberfläche geritzt, da für die vorher verwendete geritzte Fläche (500 x 30 mm) bereits ab einer Photonenenergie von 150 eV (Spiegel S1) das gesamte Gitter ausgeleuchtet war. Für höhere Photonenenergien kann deshalb durch das neue Gitter

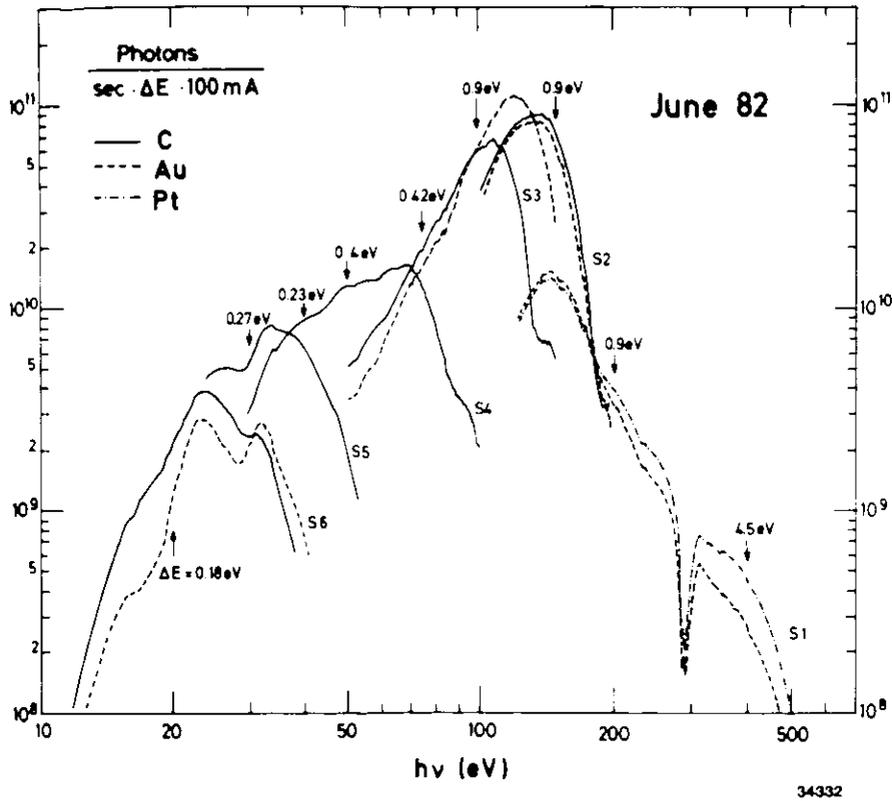


Abb. 2.1. Photonenfluß des FLIPPER-Monochromators mit teilweise erneuerten optischen Komponenten (siehe Text) im Juni 1982 für verschiedene Vorspiegelbeläge. Die gegebenen Intensitäten und die eingetragene Energieauflösung gilt für einen 200 μm Austrittsspalt. Die Auflösung kann durch reduzierte Spaltöffnung um einen Faktor 4 verbessert werden.

eine Intensitätserhöhung von bis zu 30 % erwartet werden. Gleichzeitig weist das neue Gitter eine nochmals erhöhte Ausbeute in der 1. Ordnung von jetzt 13 bis 14 % auf (Herstellereingabe, Firma Astron). Bei einigen Vorspiegeln in der Spiegelschiene wurde Gebrauch gemacht von der Möglichkeit, zwei verschiedene reflektierende Beläge aufzubringen (BGKD 82). In Abbildung 2.1. ist die ermittelte Photonenintensität für maximal geöffneten Austrittsspalt (~200 μm)

und für die verschiedenen Spiegelbeläge dargestellt. Man erkennt, daß durch den erneuten Wechsel einiger optischer Elemente wieder erhebliche Intensität oberhalb der Kohlenstoff K-Kante bis ca. 500 eV zur Verfügung steht. Gegenüber dem vorigen Aufbau ist jedoch der Intensitätseinbruch bei ca. 280 eV unverändert geblieben, was sicherlich auf die nicht erneuerten Vorspiegel für die horizontale und vertikale Ablenkung vor dem Monochromator zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist die deutlich höhere Reflektivität von Platin gegenüber Gold für den Vorspiegel S1 bei sehr hohen Photonenenergien.

2.1. Justierung und Eichung des Monochromators FLIPPER

2.1.1. Paraboloidjustierung

Nach dem Neuaufbau des Monochromators im HASYLAB wurde er zunächst mit dem sichtbaren Anteil der Synchrotronstrahlung unter Luft vorjustiert. Die Justierkriterien für die Paraboloidjustierung sind ausführlich von Kalkoffen dargestellt worden (K 78). Das Paraboloid wurde bei dieser Vorjustierung solange verstellt, bis ein mit dem Auge beobachteter Fokus in dem in Sollposition aufgestellten Spalt lag (30 80). Diese Vorjustierung erwies sich später bei der Kontrolle mit dem direkten Bild unter Ultrahochvakuum als total falsch, so daß wir an dieser Stelle darauf hinweisen wollen, daß zumindest für den Monochromator FLIPPER Justierungen unter den oben genannten Bedingungen nur eine sehr grobe VorEinstellung liefern.

Durch den Einbau einer schwenkbaren Photodiode in die Probenkammer (S 82) hat sich die Paraboloidjustierung wesentlich vereinfacht

gegenüber der Darstellung von Kalkoffen (K 78). Wir wollen deshalb den jetzt üblichen Justiervorgang des Paraboloids unter Vakuum im direkten Bild (z.B. mit Vorspiegel S4) noch einmal ausführlich beschreiben.

Ziel der Justierung ist es, bei gleicher Höhe von Austrittsspalt und Paraboloidmitte, den Fokus des Paraboloids in den Spalt zu legen bei gleichzeitiger optimaler Paraboloidausleuchtung (K 78). Das verwendete Paraboloid (P) hat eine Brennweite f von 1010 mm. Der Abstand zwischen dem Quellpunkt der Synchrotronstrahlung und P beträgt g = 37840 mm. Für das direkte Bild (Gitter wirkt als Spiegel) ergibt sich damit durch die Beziehung

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{f} - \frac{1}{g} \quad (2.1.)$$

eine Brennweite b von 1037,7 mm. Für die Paraboloidjustierung muß der Austrittsspalt also in diesem Abstand vom Paraboloidmittelpunkt stehen.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die P.-Justierung ist die vertikale Lochblende am FLIPPER-Eingangsflansch. Sie befindet sich im Strahlengang, wenn die Meßmarke an der zugehörigen Gewindestange 3 bis 13 mm herausragt (im folgenden Position 3 bis 13). Mit dieser Blende läßt sich die Ausleuchtung des Paraboloids in Längsrichtung und die Lage des Fokus relativ zum Spalt bestimmen. Da die Lochblende einen Durchmesser von 1 mm besitzt und die große horizontale Blende am FLIPPER-Eingangsflansch 10 mm hoch ist, wird die Lochblende zwischen Position 3,5 und 12,5 voll und in Position 3 und 13 nur halb ausgeleuchtet. Vor P befindet sich eine 8 mm

hohe Blende, die verhindert, daß schlechte Randbereiche des Paraboloids beleuchtet werden. Ist P optimal ausgeleuchtet, so erhält man nur zwischen Positionen 4,5 und 11,5 ein Signal mit der hinter dem Austrittsspalt befindlichen Photodiode.

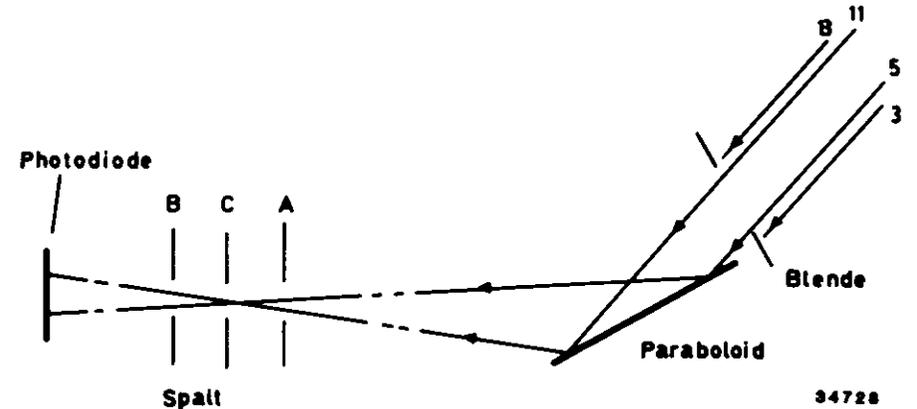
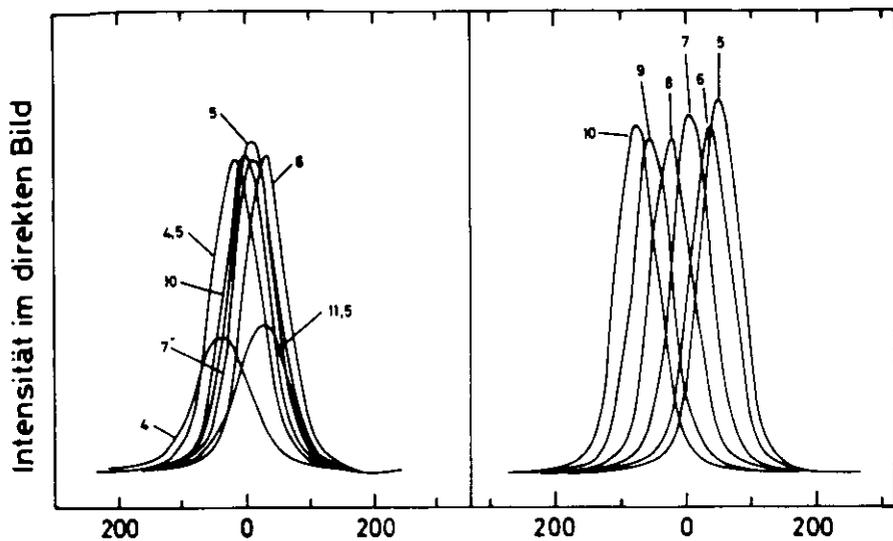


Abb. 2.2. Schematische Darstellung des Strahlengangs vom Paraboloid zum Austrittsspalt für verschiedene Positionen der Lochblende am FLIPPER-Eintrittsspalt. Für die Positionen des Spalts A, B und C liegt der Fokus hinter, vor bzw. im Spalt.

Für die verschiedenen Punktblendenpositionen wird die Intensität am Spalt mit der Photodiode aufgezeichnet (Spalt ~ 20 µm, 364 Heidenhain-einheiten ("Heinis") entsprechen einer vertikalen Bewegung des Fokus von 100 µm am Spalt). Aus der Reihenfolge der Peaks für die verschiedenen Lochblendenpositionen kann dann ermittelt werden, ob der Fokus vor, hinter oder im Spalt liegt. In Abbildung 2.2. ist der Strahlengang für zwei Lochblendenpositionen schematisch dargestellt. Abbildung 2.3. zeigt zwei Messungen für den Fall, daß der Fokus hinter dem Spalt bzw. im Spalt liegt. Aus Abbildung 2.2. lassen sich folgende Fälle erkennen

Fall A: Fokus liegt hinter dem Spalt

Von links nach rechts erhält man auf dem Meßblatt Peaks



Ablage des direkten Bildes am Austrittspalts (μm)

34723

Abb. 2.3. Messungen der Photonenintensität mit der Photodiode für verschiedene Positionen der Lochblende. Im Bild links ist keine Reihenfolge der gemessenen Peaks zu erkennen; der Fokus liegt im Spalt. Im Bild rechts liegt der Fokus hinter dem Spalt.

der Lochpositionen in der Reihenfolge 11, 10, 9, 8, 7,

6, 5

Fall B: Fokus liegt vor dem Spalt

Von links nach rechts erhält man die Reihenfolge 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

Fall C: Fokus liegt im Spalt

Alle Peaks liegen eng beieinander ohne feste Reihenfolge

Für eine Änderung der Fokallage wird nur der Winkel des Paraboloids verändert (Schraube, die zum FLIPPER zeigt) und P geringfügig um die Normale gedreht, bis die Intensität des direkten Bildes maximal ist (der Heidenhainwert des Maximums verändert sich durch die Justierung, so daß das Gitter immer wieder nachgefahren werden muß). Während der Justierung werden die großen FLIPPER-Eintrittsblenden in den Strahl gefahren und mit der Photodiode bei möglichst kleinem Spalt ($\sim 20 \mu\text{m}$) gelegentlich das Intensitätsprofil des direkten Bildes gemessen. Im Idealfall ähnelt dieses Profil einer Gaußverteilung.

Liegt der Fokus hinter dem Spalt, so ist der Winkel der einfallenden Strahlung zu steil. Das Paraboloid muß mit der oben genannten Schraube gesenkt werden; es wird also flacher gestellt. Liegt der Fokus vor dem Spalt, wird P steiler gestellt.

Liegt der Fokus im Spalt und die Ausleuchtung von P ist nicht optimal, so kann sie durch gleichmäßiges Heben oder Senken von Paraboloid und Spalt (bzw. Probenkammer) optimiert werden, ohne die Lage des Fokus zu verändern.

Das Heben und Senken von P geschieht mit den drei Schrauben am Paraboloidtisch. Da es in der Praxis nicht gelingt, Spalt und P um exakt gleiche Beträge in der Höhe zu verändern und da gleichzeitig durch verbesserte Ausleuchtung mehr Paraboloidfläche zum Fokus beiträgt, muß in der Regel die Lage des Fokus erneut nachjustiert werden. Fehlt beim Ausleuchtungstest Intensität bei hohen Lochblendenpositionen (also z.B. 10, 11, 12), müssen P und Spalt angehoben werden; fehlen niedrige Positionen, werden sie gesenkt.

Nach Abschluß der Justierung wird der Abstand P - Spalt auf 1015 mm verringert, da sich die Lage des Fokus in Abhängigkeit von der Photonenenergie ändert (E 78) und diese Position die Monochromatorauflösung für hohe Photonenenergien optimiert.

2.1.2. Energieeichung des Monochromators

Für die Energieeichung hat sich eine neue Methode bewährt, die nur noch die Aluminium L_{III} -Kante bei 72,72 eV (CM 68) als Referenzenergie benutzt. Hierzu werden Transmissionsmessungen einer Aluminium-Folie, die sich am FLIPPER-Eintrittsflansch in den Strahlengang schwenken läßt, für drei verschiedene Vorspiegel (S2, S3, S4) aufgenommen. Den Rest der erforderlichen Eichpunkte (mindestens zwei pro Vorspiegel um einen Computerfit mit der Gittergleichung sinnvoll zu machen) ermitteln wir durch Photoemission des 4f ($^2F_{7/2}$) Volumenpeaks von Ytterbium (Yb). Dazu werden zunächst Photoemissionsspektren vom Yb bei den Gitterpositionen der L_{III} -Kante von Al (72,72 eV) aufgenommen und daraus die Differenz zwischen kinetischer Energie der $^2F_{7/2}$ -Linie und Photonenenergie bestimmt. Danach können von der gleichen Probe bei unveränderter Analysatorauflösung und Probenposition weitere Photoemissionsspektren für die verschiedenen Vorspiegel und bei unterschiedlichen Gitterpositionen gemessen werden. Mit Hilfe der jeweils gemessenen kinetischen Energie für die $^2F_{7/2}$ -Linie und der bekannten Differenz zwischen kinetischer Energie und Photonenenergie lassen sich so beliebig viele Eichpunkte ermitteln.

Ytterbium erweist sich für diese Art der Eichung gleich aus mehreren Gründen als ideales Material:

- durch Aufdampfen der Probe aus Wolframkörnchen im Ultrahochvakuum läßt sich sehr einfach eine saubere Schicht präparieren
- die 4f-Volumen Peaks ($^2F_{5/2}$ und $^2F_{7/2}$) sind sehr scharf (HWHM $\sim 0,05$ eV) und sie sind deutlich von den bei höherer Bindungsenergie liegenden Oberflächenpeaks getrennt
- der 4f-Wirkungsquerschnitt im Yb ist hoch genug um die 4f-Peaks über den gesamten Photonenenergiebereich des FLIPPER's (15 bis 500 eV) zu messen
- die 4f-Peaks im Yb haben nur eine sehr schwach asymmetrische Linienform, so daß das Peakmaximum sich nur minimal verschiebt, wenn die Auflösung des Monochromators variiert

Abbildung 2.4. zeigt eine Serie von Energieverteilungskurven (EDC's) vom Yb für verschiedene Photonenenergien. Ein Rechnerprogramm ermittelt aus den eingegebenen Eichpunkten mit Hilfe der Gittergleichung (E 78) eine Eich-tabelle und genaue Werte für die Parameter in der Gittergleichung. Diese werden benutzt zur Programmierung eines Mikroprozessors (G 79), der für eine Synchronisation zwischen Photonenenergie und Einstellung der kinetischen Energie am Elektronenanalysator bei der Messung von "Constant Initial State" (CIS)-Spektren sorgt.

Ein großer Vorteil der hier beschriebenen Energieeichung besteht darin, daß sie nur von einem Eichpunkt (Al- L_{III} -Kante bei 72,72 eV) abhängt. Sollte sich der Energiewert für diese Kante einmal ändern, so kann jede Eichung leicht korrigiert werden.

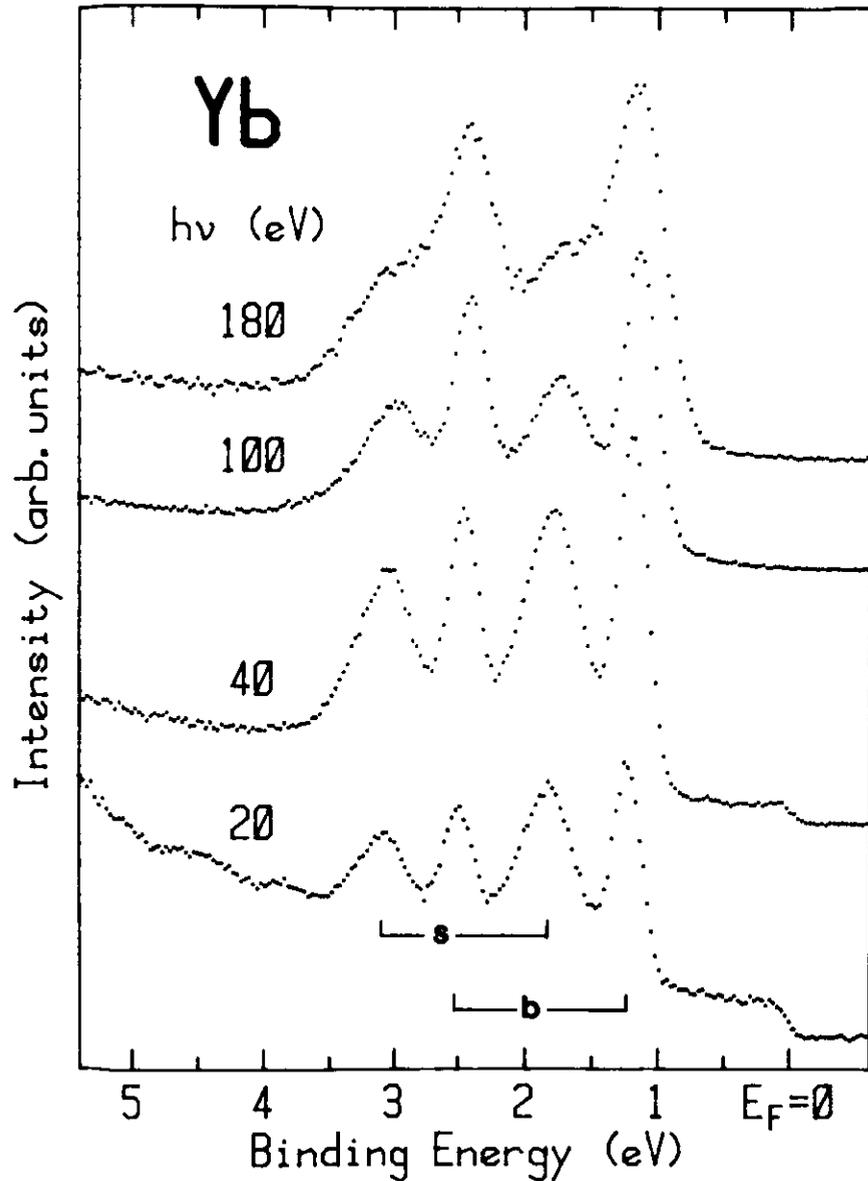


Abb. 2.4. Photoemissionsspektren vom Yb-Metall im Valenzbandbereich für verschiedene Photonenenergien, die die Volumen-(b) bzw. Oberflächen-(s) Doublets $2F_{7/2}$ und $2F_{5/2}$ der $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$ Photoemission zeigt. Oberflächenbindungsenergieverschiebungen werden ausführlich in Kapitel 1.1. und 3 diskutiert.

2.2. Aufbau einer Probenpräparationskammer

Die am FLIPPER-Monochromator angeschlossene Meßkammer ist hauptsächlich ausgerüstet für Oberflächenuntersuchungen an Festkörpern durch Photoemission (K 78). In den letzten Jahren wurden ständig Erweiterungen vorgenommen, die zum Teil die Anwendung weiterer Meßmethoden betrafen, wie Augerelektronenspektroskopie (G 79) und Einbau einer Röntgenröhre (B 82a), und zum Teil vorhandene Meßmethoden verbesserten. Alle Experimente müssen wegen der hohen Oberflächenempfindlichkeit der vorhandenen Meßmethoden im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Da bisher keine Probenschleuse an der Meßkammer angeschlossen war, bedeutete dies, daß für jeden Probenwechsel ca. 1 bis 2 Tage durch Umbauten und erneutes Herstellen des Ultrahochvakuums in der Meßkammer für Messungen ausfielen.

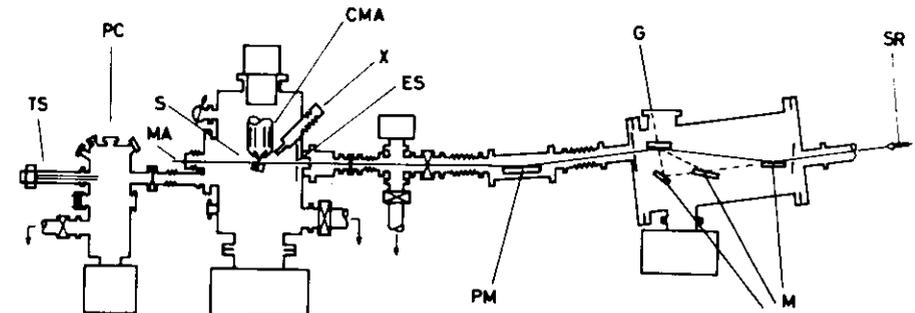


Abb. 2.5. Schematische Darstellung des FLIPPER-Experimentierplatzes mit Monochromator, Probenkammer und Präparationskammer (PC). Bedeutung der Abkürzungen: SR Synchrotronstrahlung, M Spiegel, G Gitter, PM Paraboloid, ES Austrittsspalt, X Röntgenröhre, CMA Elektronenanalysator, S Probe, MA Manipulator, TS Dreh-Schiebe-Probentransfersystem.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb eine Probenpräparationskammer entwickelt, die über ein Ventil mit der Meßkammer verbun-

den ist und durch ein eigenes Pumpsystem (Turbopumpe und Ionengetterpumpe) bedient wird. Ohne Beeinträchtigung laufender Experimente in der Meßkammer können in der Präparationskammer (PC) neue Proben vorbereitet und anschließend über ein Transfersystem in die Meßkammer geschleust werden. In Abbildung 2.5. ist der gesamte Aufbau schematisch dargestellt.

Die Platzverhältnisse am Experiment machten es leider unmöglich, bereits bewährte Konzepte von anderen Präparationskammern (siehe z.B. E 81) zu übernehmen.

Zur Probenpräparation verfügt PC über einen Aufdampfofen mit drei unabhängigen Verdampfern, der identisch ist zu dem in der Meßkammer bereits vorhandenen Ofen, sowie über eine Kristallspaltanlage, ein Gaseinlaßsystem und eine Ionensputterkanone. In einem Probenkarussell können bis zu fünf Probenhalter gleichzeitig untergebracht werden. Weiterhin gibt es die Möglichkeit eine Probenschleuse einzubauen, mit der wiederum einzelne Proben ohne Belüften der Präparationskammer gewechselt werden können, und über Stromzuführungen von außen einzelne Probenkarussellpositionen zu heizen. Die Konstruktionszeichnung für PC ist in Abbildung 2.6., die Zeichnung für den zugehörigen Deckel mit einigen Flanschen, die direkt auf eine Probenoberfläche weisen, ist in Abbildung 2.7. gegeben.

Für den Transport der Proben im Ultrahochvakuum von PC in die Meßkammer wurde ein magnetisch gekoppelter Transfer entwickelt. Bei diesem System werden die Bewegungen eines außen auf einem Rohr gleitenden Magneten auf zugehörige Magneten übertragen,

die innen im Rohr mit der Probentransferstange verbunden sind. Dieser Transfer bietet den Vorteil, daß zwei unabhängige Bewegungsrichtungen auf die Probe übertragen werden können: Drehen der Transferstange um die eigene Achse und axiales Verschieben der Transferstange. Eine auf dem Transfer befindliche Probe

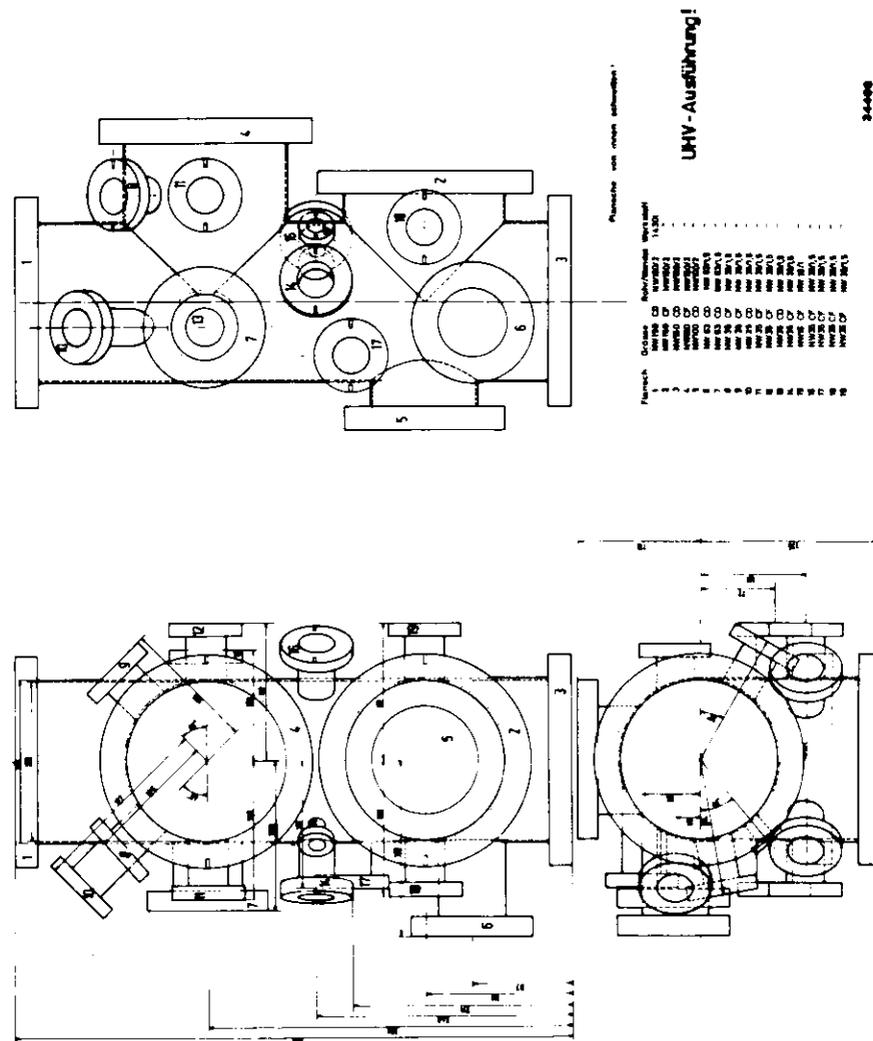
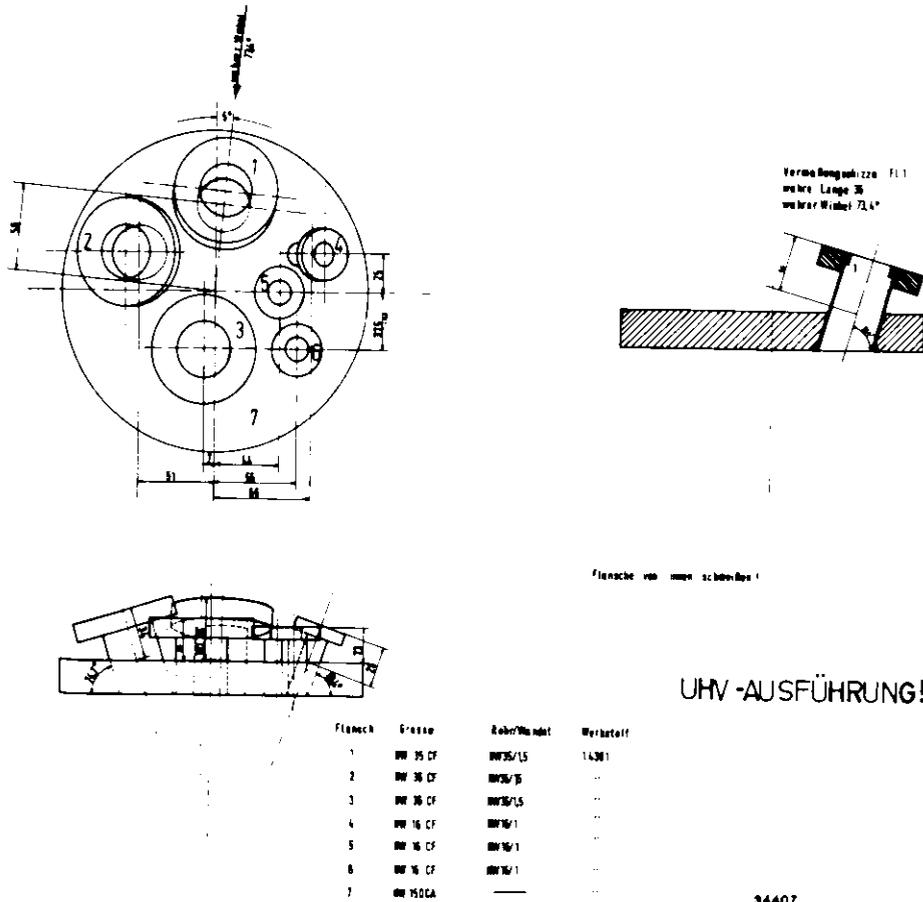


Abb. 2.6. Konstruktionszeichnung der Präparationskammer

kann mit Hilfe dieser beiden Bewegungsmöglichkeiten in einem Bajonettverschluß in dem Probenkarussell abgesetzt werden, wodurch ein zusätzlicher Manipulator in PC überflüssig wird. Die Konstruktionszeichnung für den Magnettransfer ist in Abbildung 2.8. gegeben.

Das Herzstück des Magnettransfers besteht aus zwei Magnetpaaren: ein Paar zur Übertragung der Drehbewegung (achtpolig, lateral magnetisiert), ein Paar zur Übertragung der Schiebbewegung (axial



34407

Abb. 2.7. Konstruktionszeichnung des Deckels für die Präparationskammer.

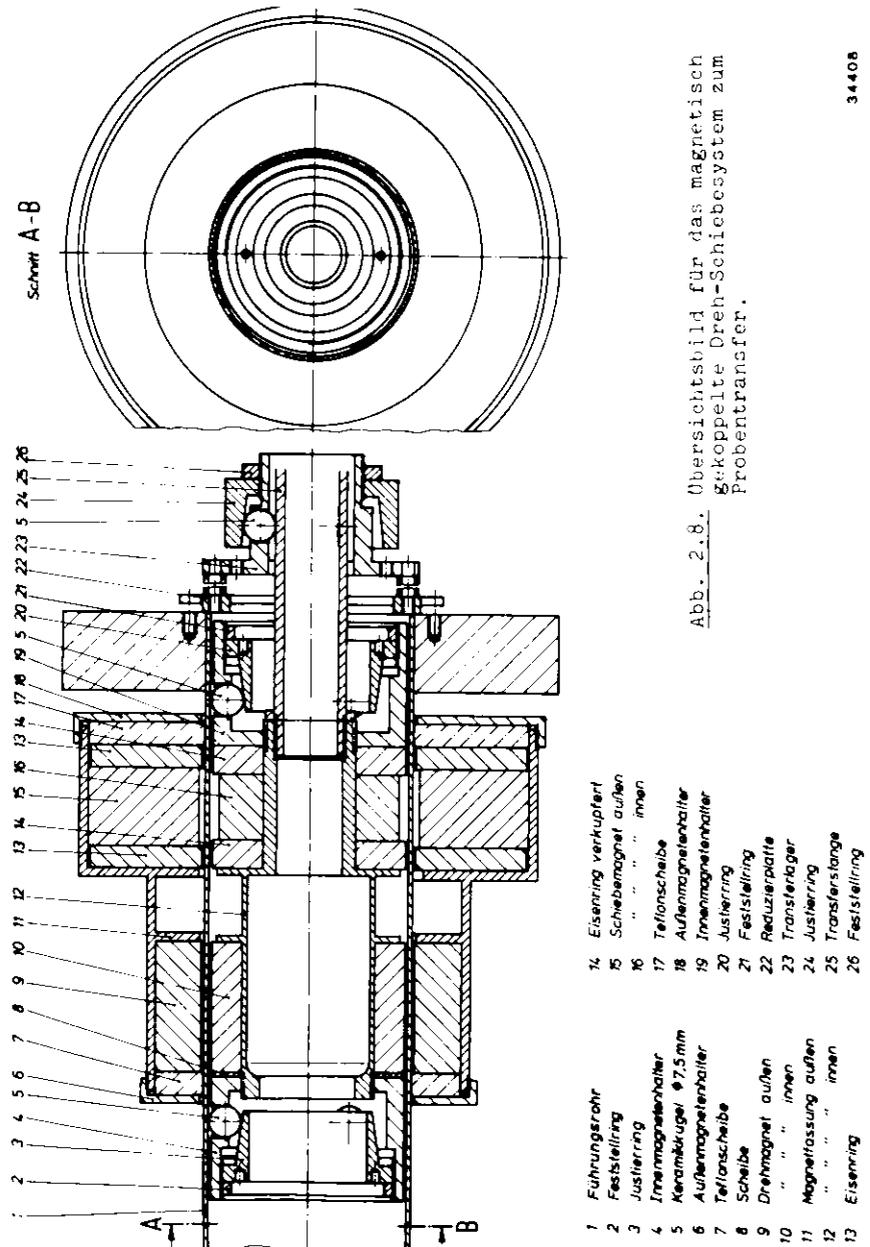


Abb. 2.8. Übersichtsbild für das magnetisch gekoppelte Dreh-Schiebesystem zum Probentransfer.

34408

magnetisiert). Die Magneten sind aus Keramik hergestellt und wurden von der Firma Magnetfabrik Bonn gekauft. Die Führung des Magnetträgers erfolgt im Innern des Rohres durch Keramikugeln (Durchmesser 7,5 mm, 3 Stück auf jeder Seite), die sich in einem justierbaren Lager befinden. Der Außenmagnetenhalter, mit dem von Hand die Bewegung ins Vakuum übertragen wird, benutzt als Führung Teflonscheiben. Die Transferstange ist mit dem Innenmagnetenhalter verschraubt und wird durch ein zusätzliches stationäres Lager, das am Flansch des Führungsrohres befestigt ist, gestützt.

Ein besonderes Problem stellte die Beschaffung eines passenden Führungsrohres für die erhältlichen Magnetgrößen dar. Es wurde schließlich ein Rohr gekauft, das den erforderlichen Innendurchmesser aufwies (46 mm), aber durch eine Wandstärke von 2 mm einen zu großen Außendurchmesser besaß. Das Abdrehen des Rohres in der Werkstatt über die Gesamtlänge von 70 cm führte zu leichten Variationen des Innendurchmessers, die die Benutzung des Transfers an einigen Stellen recht schwierig machten. Durch geeignete Justierung der Führungslager gelang es jedoch, diesen Fehler befriedigend auszugleichen.

Da Entwicklung und Bau der Präparationskammer parallel zu den Messungen liefen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, konnten folglich keine Experimente hierfür mit PC durchgeführt werden. Seit Wiederanlauf des Speicherrings DORIS im Mai 1982 konnte die Präparationskammer jedoch schon vielfach unter Beweis stellen, daß sie die geforderten Spezifikationen erfüllt, den Meßbetrieb erheblich erleichtert sowie wesentlich zu einer optimalen Nutzung der zur Verfügung stehenden Meßzeit mit Synchrotronstrahlung beiträgt.

3. Oberflächenbindungsenergieverschiebungen der Seltenen Erdmetalle

Bei der Größenordnung der erwarteten Oberflächenbindungsenergieverschiebung von Rumpfniveaus ("surface core level shift", im folgenden SCS) von etwa 0,3 bis 0,7 eV bei den Seltenen Erdmetallen gelingt ein experimenteller Nachweis nur an Rumpfniveaus mit entsprechend niedrigen Lebensdauerbreiten. Erschwerend kommt bei den Seltenen Erden hinzu, daß im Photoemissionsspektrum stets eine starke Multiplettaufspaltung der Rumpfniveaus durch Kopplung des erzeugten Rumpfloches mit der teilweise besetzten lokalen 4f-Schale beobachtet wird (KEMLS 74, MKLS 74). So erscheint es noch am einfachsten, direkt die Photoelektronen der 4f-Schale zu spektroskopieren, da hier die beobachtete Multiplettaufspaltung nur von den Elektronen einer Schale abhängt. Die Berechnung theoretischer Photoemissionsspektren, die zur Entkopplung des Oberflächen- und Volumenanteils in den gemessenen Spektren unbedingt benötigt werden, wird dadurch wesentlich erleichtert (G82).

Vom experimentellen Standpunkt war die Untersuchung der 4f-Elektronen in Photoemission an sauberen Seltenen Erdmetalloberflächen lange Zeit ein außerordentliches Problem. Die Präparation sauberer Oberflächen erfordert Ultrahochvakuum von mindestens 10^{-10} Torr, da die Metalle sehr stark mit allen Gasen der Luft reagieren. In der Natur kommen die Seltenen Erden nicht rein sondern nur in Verbindungen und Oxiden vor. Bei der Gewinnung der reinen Substanzen bleiben immer noch Restgase zurück, die in den Photoemissionsspektren nachweisbar sind. Der Nachweis von SCS erfordert weiterhin eine hohe experimentelle Auflösung bei gleichzeitig ausreichender Photonenintensität für Meßspektren mit guter Zählratenstatistik. Bedingt durch diese Schwierigkeiten wurden Photoemissionsspektren von der

gesamten Reihe der Seltenen Erdmetalle in Überzeugender Qualität und sehr guter Auflösung erst 1981 von Lang et al. veröffentlicht (LBC 81). Als Photonenquelle benutzten sie eine Röntgenröhre mit einer Photonenenergie von 1.486,6 eV. Die dabei entstehenden 4f-Photoelektronen hoher kinetischer Energie besitzen bereits freie Weglängen von etwa 20 \AA , so daß der Oberflächenanteil in den gemessenen Winkel-integrierten Messungen nur etwa 10-20 % beträgt (B 82). Folglich konnten die Autoren keine SCS in ihren Spektren nachweisen.

Durch Anwendung der Synchrotronstrahlung als Photonenquelle ist es jedoch möglich, mit Hilfe eines leistungsfähigen Monochromators die Photonenenergie so zu wählen, daß die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in der Größenordnung von nur ein bis zwei Gitterkonstanten liegt. Weiterhin kann durch Variation der Photonenenergie und damit gleichzeitig Variation der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen das Verhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenemission verändert werden. Die Identifizierung der verschiedenen Beiträge wird dadurch wesentlich erleichtert.

Erste experimentelle Daten für SCS an Seltenen Erdmetallen wurden von Alvarado et al. (ACG 80) vom Ytterbium (Yb), das eine vollbesetzte 4f-Schale besitzt, präsentiert. Der beobachtete SCS von 0,6 eV zu höherer Bindungsenergie wurde jedoch als chemische Verschiebung durch oxidierte Oberflächenatome interpretiert. Erst später gelang es Hecht et al. (HJAOL 80) den Nachweis zu führen, daß die beobachtete Verschiebung ein Effekt der sauberen Metalloberfläche darstellt. Mittlerweile sind die Messungen ausgedehnt worden auf Seltene Erdverbindungen, wobei hauptsächlich die gemischtvalenten Systeme starkes Interesse finden (AJLH 80, G 81 et al, MRSMGP 82,

WEKO 80). Wir haben die ganze Reihe der Seltenen Erdmetalle vom Cer ($\text{Ce } 4f^1$) bis Lutetium ($\text{Lu } 4f^{14}$) (außer dem künstlichen radioaktiven Element Promethium ($\text{Pm } 4f^4$)) in Hinblick auf SCS untersucht. Die hochreinen Metalle (Hersteller Rare Earth Products Ltd, England, Reinheit 99,99%) wurden in der Meßkammer aus Wolframkörnchen (0,7 mm Drahtdurchmesser) auf V2A- oder Kupferprobenhalter aufgedampft. Der Basisdruck in der Kammer lag typisch bei 1 bis $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Die Reinheit der Oberflächen wurde durch Augerelektronenspektroskopie und Photoemission bei 40 eV Photonenenergie, also im Bereich des Wirkungsquerschnittsmaximums für Sauerstoff und Chlor 2p-Photoemission, überprüft. Trotz intensiver Bemühungen, wie Wechsel der Aufdampfbedingungen und besonderer Auswahl der verwendeten Probenstücke, gelang es nicht, völlig verunreinigungs-freie Proben zu präparieren. Aus den Augenelektronenspektren war zu erkennen, daß immer Reste von Chlor und Sauerstoff in den Proben vorhanden waren. In den Photoemissionsspektren führen beide Elemente zu Peaks bei etwa 6 eV Bindungsenergie. Es ist zu vermuten, daß die Verunreinigungen nicht durch das Restgas in der Probenkammer hervorgerufen werden, sondern vielmehr als Rückstände aus der Herstellungsprozedur der Metalle im Grundmaterial gelöst sind (P 82). Da die gewählten Nachweismethoden für die Verunreinigungen extrem empfindlich sind und die gemessenen Signale nur eine schwache Intensität aufweisen, halten wir die Verunreinigungseffekte für vernachlässigbar.

Die im folgenden gezeigten Spektren sind im Photonenenergiebereich von 20 bis 200 eV bei einer experimentellen Gesamtauflösung von 0,15 bis 0,4 eV aufgenommen worden.

3.1. Divalente Seltene Erden Eu, Yb

Die einzigen Seltenen Erdmetalle mit nur zwei 5d 6s-Valenzelektronen sind Europium (Eu, $4f^7$) und Ytterbium (Yb, $4f^{14}$). Aufgrund der gefüllten 4f-Schale im Yb entstehen im Photoemissionsspektrum im Bereich der 4f-Bindungsenergie nur zwei Peaks entsprechend den beiden möglichen Endzuständen $4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$). Entsprechend der Entartung bezüglich der magnetischen Quantenzahl M_J erwartet man ein Intensitätsverhältnis der beiden Strukturen von vier ($^2F_{7/2}$) zu drei ($^2F_{5/2}$). In Abbildung 3.1. ist ein Yb-Röntgenphotoemissions-(XPS)-Spektrum von Lang et al. (LBC 81) verglichen mit einem von uns gemessenen Spektrum bei 100 eV. Die Darstellung erfolgt auch bei allen folgenden Spektren in diesem Kapitel auf einer Bindungsenergieskala bezüglich der Fermienergie E_F . Im XPS-Spektrum erkennt man bei ca. 1,3 und 2,6 eV Bindungsenergie die beiden erwarteten Multiplettlinien. Die durchgezogene Kurve stellt einen Fit der Messung mit asymmetrischen Lorentzprofilen, sogenannten Doniach-Sunjic-(DS)-Kurven (DS 70) dar. Dieses Linienprofil berücksichtigt die Reaktion der Leitungselektronen an der Fermikante auf das durch die Photoemission entstandene Rumpfloch in der "sudden approximation" (siehe z.B. K 82). Die verwendeten Parameter - Linienbreite und Asymmetrie - sind für alle gezeigten Kurven in Kapitel 3.4., Abb. 3.31. dargestellt. Für die experimentelle Auflösung der XPS-Spektren geben Lang et al. einen Wert von 0,25 eV an. Das mit 0,17 eV Gesamtauflösung gemessene 100 eV-Spektrum weist deutlich ein weiteres, zu höherer Bindungsenergie verschobenes, Dublett auf. Die Gründe für das erneute Ansteigen der Intensität oberhalb von ca. 5 eV Bindungsenergie sind bisher nicht eindeutig geklärt. Es ist jedoch bekannt, daß bei der Oxidation von Yb-Metall eine Änderung der 4f-Besetzung von $4f^{14}$ nach $4f^{13}$ auftritt

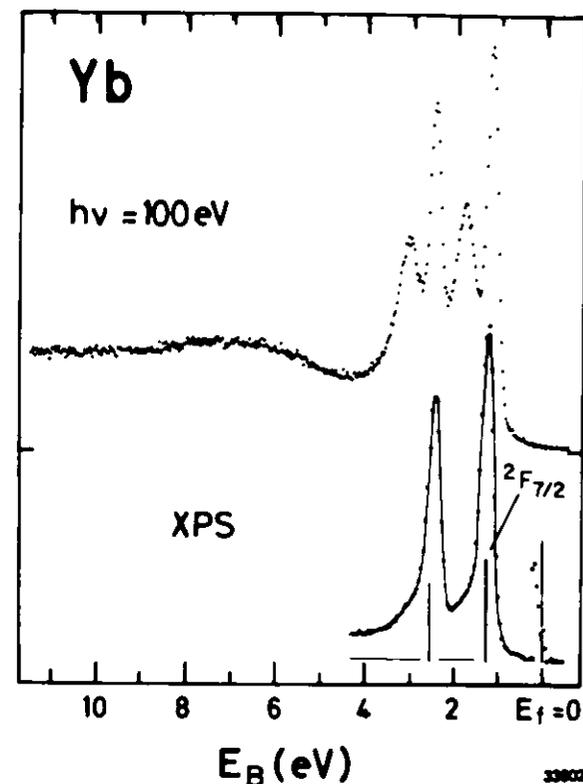
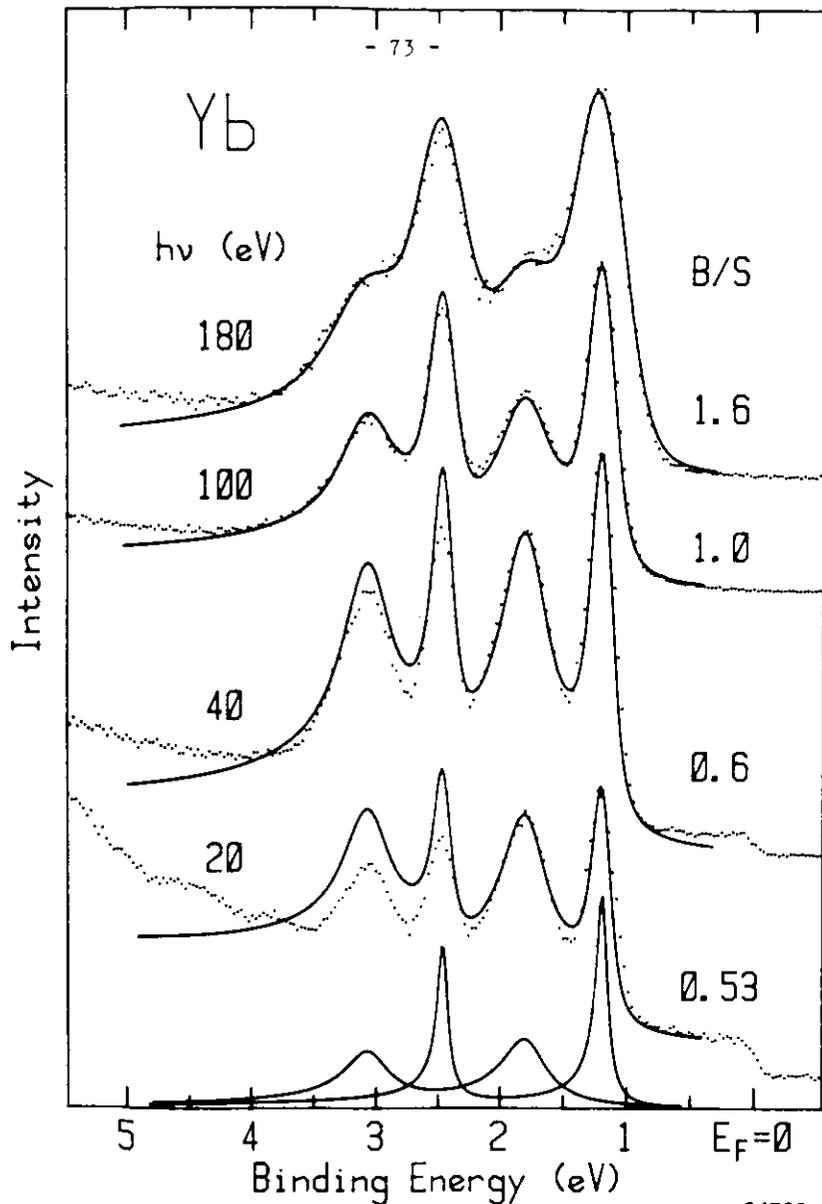


Abb. 3.1. Vergleich zwischen einem XPS-Spektrum (LBC 81) und einem Spektrum bei 100 eV Photonenenergie vom Yb im Bereich der 4f-Emission.

(JALHH 80). Die entsprechenden $4f^{12}$ -Photoemissionsendzustandsmultipletts erscheinen dann zwischen etwa 6 und 13 eV Bindungsenergie. Möglicherweise ist also die schon angesprochene schwache Verunreinigung der untersuchten Proben für diese Intensitätserhöhung verantwortlich. Derselbe Effekt wird auch für das divalente Eu beobachtet (siehe Abb. 3.3. und BGSFJ).

Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den Voraussetzungen bei dem XPS-Spektrum und dem 100 eV-Spektrum liegt in der Änderung der mittleren freien Weglänge (B 82), so daß das zusätzlich beobachtete



34788

Abb. 3.2. Vergleich zwischen experimentellen Daten von Yb (Punkte) bei verschiedenen Photonenenergien mit einem Fit der 4f-Emission aus Volumen- und Oberflächenanteil. Die Einzelkurven für das 100 eV-Spektrum mit der Volumenemission bei ca. 1,3 und 2,6 eV Bindungsenergie und dem um 0,6 eV zu höherer Bindungsenergie verschobenen Oberflächenemission sind unten eingezeichnet. Das Verhältnis Volumen-zu-Oberflächenemission B/S ist für die einzelnen Kurven angepaßt, das Spin-Bahn-Intensitätsverhältnis ist für alle Kurven konstant 4:3.

Dublett in dem sehr oberflächenempfindlichen 100 eV-Spektrum klar als Emission von der Oberfläche interpretiert werden kann. Aus Abbildung 3.2. ist die drastische Änderung der Volumen- zu Oberflächenemission bei Variation der Photonenenergie zu erkennen. Ein Fit der Kurven zeigt, daß die Parameter für die Linienform der Volumenemission in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des XPS-Spektrums sind (siehe Abb. 3.31.). Die fehlende Übereinstimmung in den relativen Intensitäten zwischen Fit und Meßspektrum bei niedrigen Photonenenergien ist auf 4f-Wirkungsquerschnittsänderungen in diesem Bereich zurückzuführen (siehe ausführliche Diskussion in Kapitel 3.2.). Das Oberflächendublett weist eine Bindungsenergieverschiebung von 0,60 eV auf und ist gegenüber dem Volumendublett erheblich verbreitert. Auf mögliche Gründe hierfür wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der anderen Seltenen Erd (SE-)Metalle im Kapitel 3.4. eingegangen.

Neben dem surface shift erhält man aus den Fits der Spektren für die verschiedenen Photonenenergien Intensitätsverhältnisse für die Volumen zu Oberflächenemission (Bulk/Surface, im folgenden B/S), die in Abbildung 3.2. angegeben sind. Nach einem Modell von Barth (B 82, BGK 82) können aus diesen B/S-Werten die zugehörigen freien Weglängen bestimmt werden. Für einige unserer gemessenen SE-Metalle haben wir diese Auswertung durchgeführt und in Kapitel 3.4., Abbildung 3.36. dargestellt.

Eine ungleich kompliziertere Situation als beim Yb liegt beim Eu vor. In Abbildung 3.3. ist wieder der Vergleich zwischen dem XPS-Spektrum und einem 100 eV-Spektrum gezeigt. Im Grundzustand besitzt Eu eine halbgefüllte 4f-Schale, die zum Zustand $^8S_{7/2}$ koppelt.

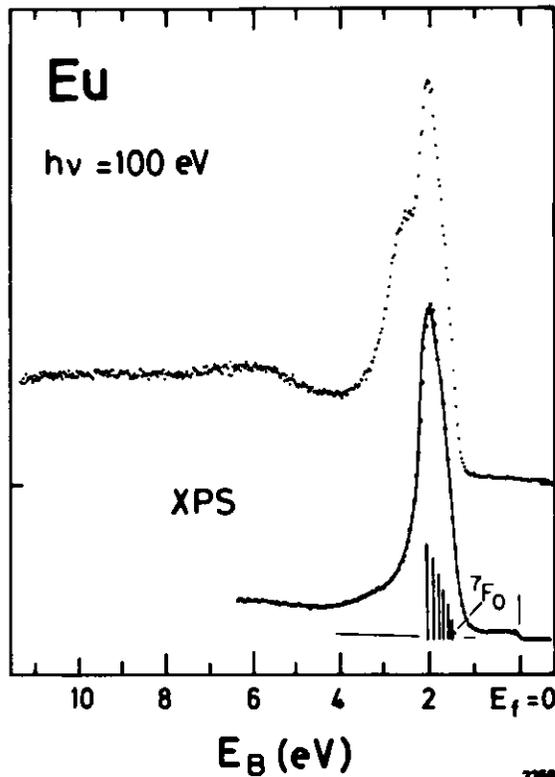


Abb. 3.3.
Vergleich zwischen einem XPS-Spektrum (LBC 81) und einem Spektrum bei 100 eV Photonenenergie vom Eu im Bereich der 4f-Emission.

Der im XPS-Spektrum beobachtete 4f-Peak mit einer Bindungsenergie von 2 eV besteht aus einer Überlagerung der sieben möglichen Photoemissionsendzustände $4f^6$ ($7F_J$, $J = 0$ bis 6, siehe Tabelle 1.4.d). Der Fit des XPS-Spektrums in Abbildung 3.3. zeigt, daß eine Faltung der Multipllettlinien mit DS-Kurven das Meßspektrum reproduziert.

Auch im 100 eV-Spektrum ist ein Maximum bei 2 eV Bindungsenergie zu erkennen; auf der hochenergetischen Seite erscheint jedoch eine deutliche Schulter, die wieder der Emission aus der Oberfläche zugeordnet wird. Ein Fit des Spektrums erfordert also bereits die Überlagerung von 14 DS-Kurven - je sieben für Oberflächen- und

Volumenemission. In Abbildung 3.4. ist dies für ein 60 eV-Spektrum gezeigt. Die relativen Intensitäten der einzelnen Multipllettlinien sind jedoch durch die Theorie festgelegt (G 82, siehe auch Kapitel 1), so daß als Fitparameter nur das Verhältnis B/S sowie Lebensdauerbreite und Asymmetrie der DS-Kurven verbleiben.

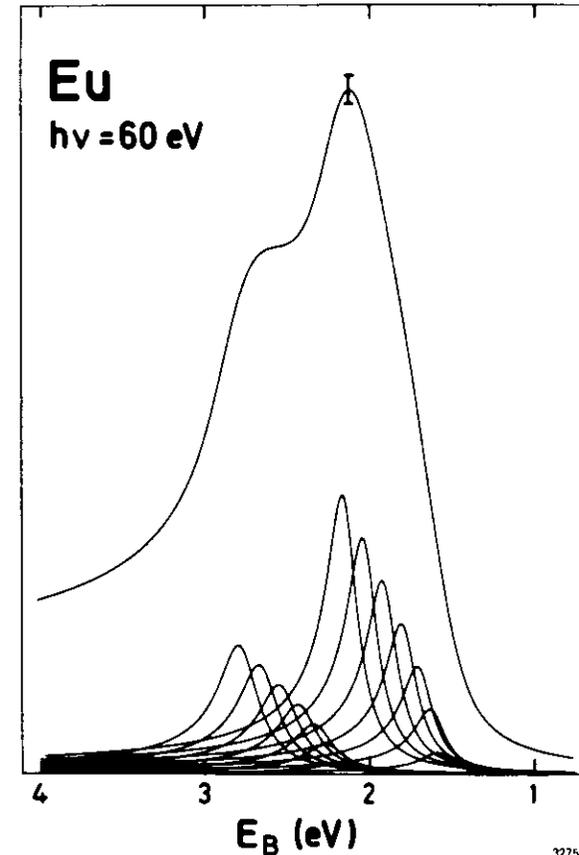


Abb. 3.4.
Fit der Eu 4f-Emission für ein Spektrum bei 60 eV Photonenenergie durch eine Überlagerung eines Volumenmultipletts und eines um 0,63 eV zu höherer Bindungsenergie verschobenes Oberflächenmultipllett. Die jeweils sieben Kurven der $4f^6$ ($7F_J$, $J = 0, \dots, 6$) sind eingezeichnet. Die gemessene Kurve stimmt im Rahmen des eingezeichneten Fehlerbalkens mit dem Fit überein.

In Abbildung 3.5. ist eine Serie von EDC's für verschiedene Photonenenergien dargestellt und mit einem Fit verglichen. Die Kurvenparameter bleiben dabei für alle Photonenenergien unverändert. Die einzelnen Fitkurven unterscheiden sich nur durch verschiedene Verhältnisse B/S sowie in der experimentellen Auflösung, die durch eine

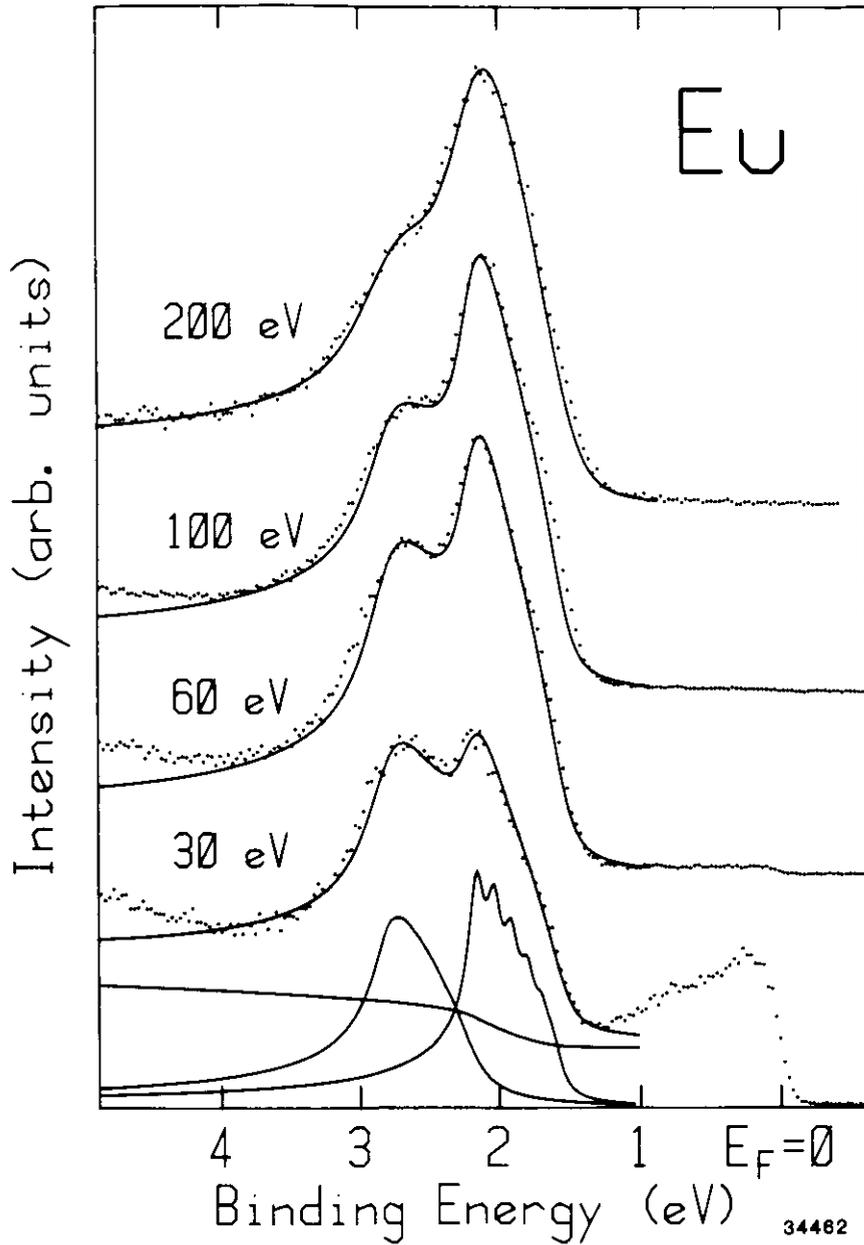


Abb. 3.5. Vergleich zwischen Meßkurven (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für verschiedene Photonenenergien. Für das 30 eV-Spektrum sind beide Anteile getrennt angegeben und der verwendete Untergrund, der nur für die Volumenemission berechnet wurde, ist ebenfalls eingezeichnet. Die Volumen-zu-Oberflächenemissionsintensitäten B/S betragen: 30 eV:0,93; 60 eV:1,35; 100 eV:1,7; 200 eV:2,2.

Faltung der theoretischen Kurven mit einer Gaußkurve berücksichtigt wird. Für das 30 eV-Spektrum sind in Abbildung 3.5. noch einmal die einzelnen Beiträge des Fits - Volumenanteil, Oberflächenanteil und Untergrund - getrennt angegeben. Der Untergrund berücksichtigt die Streuung der Photoelektronen auf dem Weg durch den Festkörper zur Oberfläche. Er wird nach einem Modell, das in Kapitel 1.4. beschrieben ist, nur für den Volumenanteil der Fits berechnet. Die Intensität des Untergrundes wird als Fitparameter behandelt. Die Strukturierung des Volumenanteils ist auf die geringe Lebensdauer- verbreiterung von $HWHM=60$ meV zurückzuführen. Wie schon beim Yb sind die Parameter für den Volumenanteil in sehr guter Übereinstimmung mit dem XPS-Fit, und der um $0,63$ eV verschobene Oberflächenanteil ist ebenfalls erheblich verbreitert.

3.2. Trivalente Seltene Erden Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

Der Vergleich zwischen einem XPS- und einem 100 eV-Spektrum hat sich bei den divalenten SE-Metallen als wertvolle Hilfe erwiesen für die Identifizierung der Oberflächenemission. Ein solcher Vergleich wird deshalb in Abbildung 3.6. bis 3.15. auch für alle trivalenten SE-Metalle (außer Promethium und Samarium) vorgestellt. Nach dem theoretischen Modell von Rosengren und Johansson (RJ 82) wird für alle trivalenten SE-Metalle unabhängig von der Anzahl der 4f-Elektronen ein SCS von $0,5$ eV erwartet. Die Gegenüberstellung der XPS- und 100 eV-Spektren gibt jedoch nur bei einigender Elemente eine so klare Entscheidung über einen vorhandenen SCS wie beim Yb und Eu. Insbesondere für die leichten SE-Metalle Ce, Pr und Nd gibt der Vergleich keinen Aufschluß, da die Lebensdauerbreiten der Multi-pletlinien für diese Elemente schon in der Nähe des zu erwartenden SCS liegen (siehe Abb. 3.31.). Für die beiden Elemente Gd ($4f^7$) und

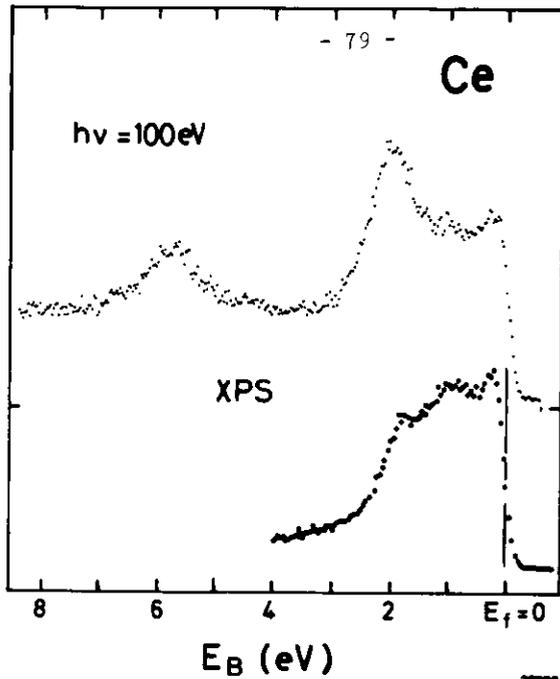


Abb. 3.6.

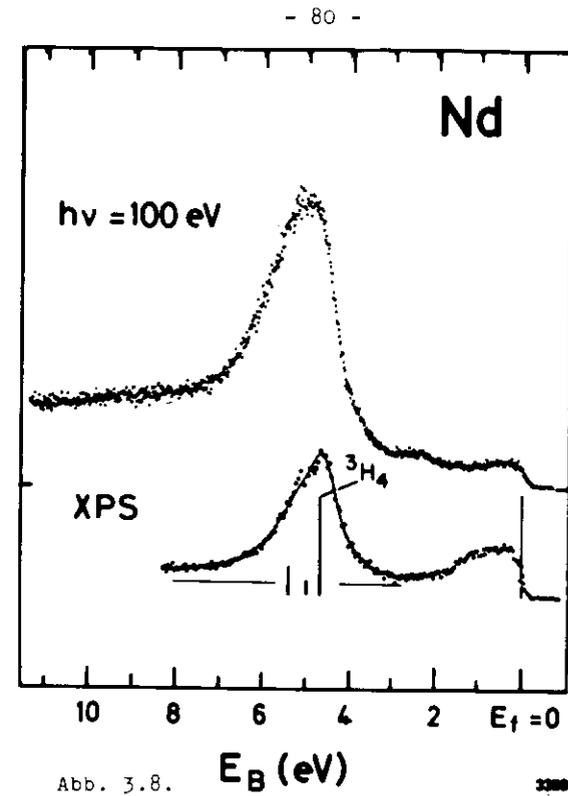


Abb. 3.8.

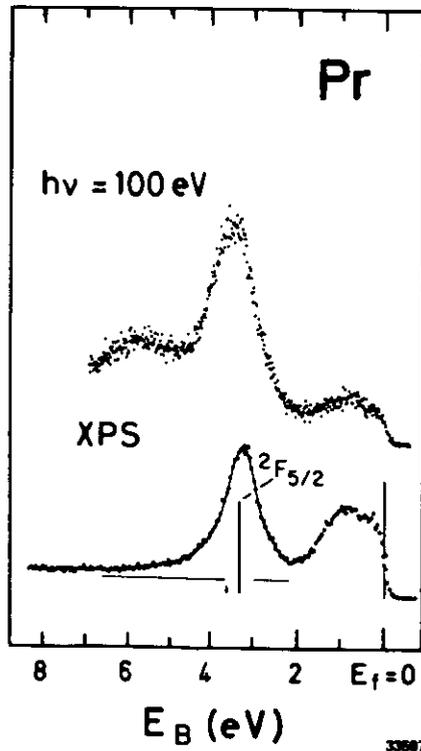


Abb. 3.7.

Abb. 3.6.-3.15.

Vergleich zwischen XPS-Spektren bei 100 eV Photonenenergie (exp. Auflösung $\approx 0,2$ eV) für die trivalenten SE-Metalle Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu.

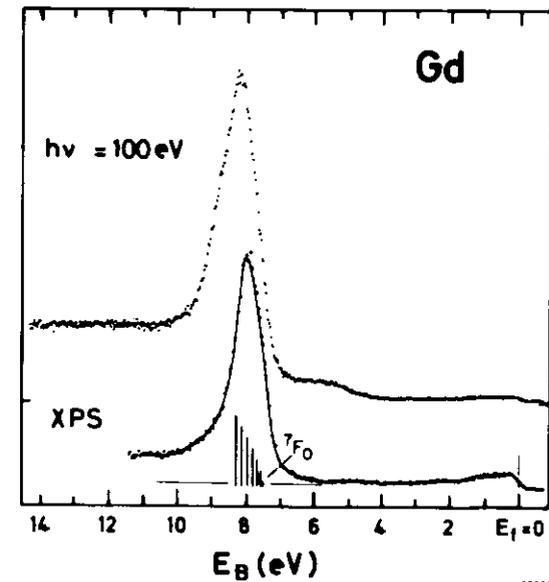


Abb. 3.9.

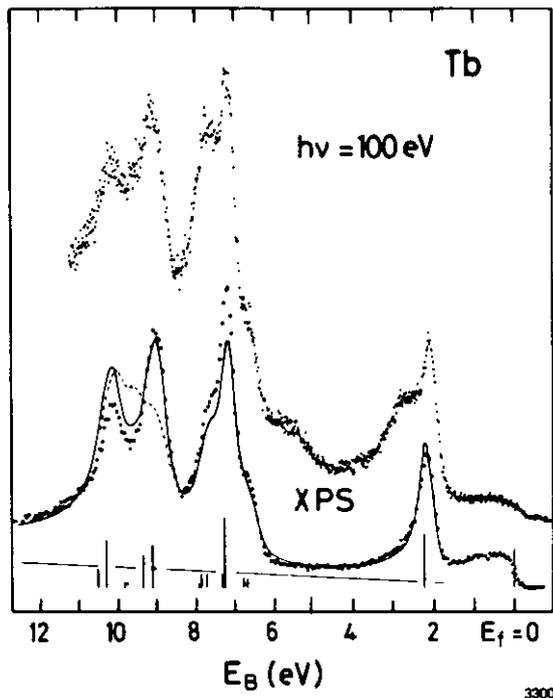


Abb. 3.10.

33007

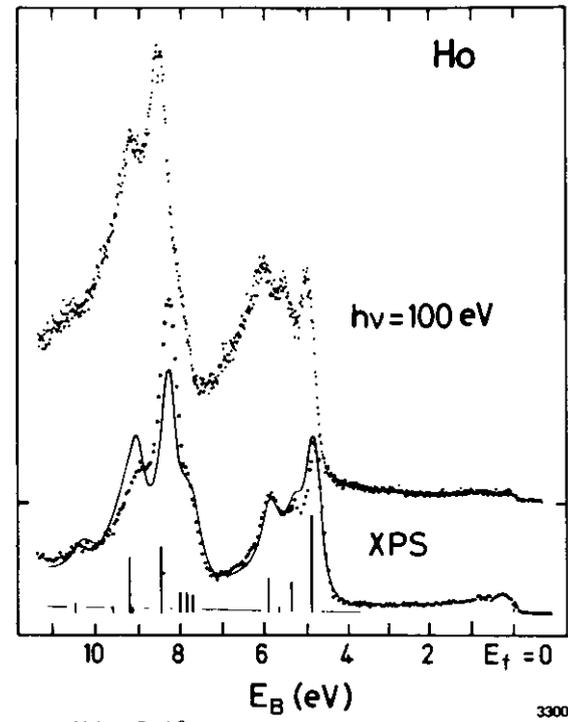


Abb. 3.12.

33006

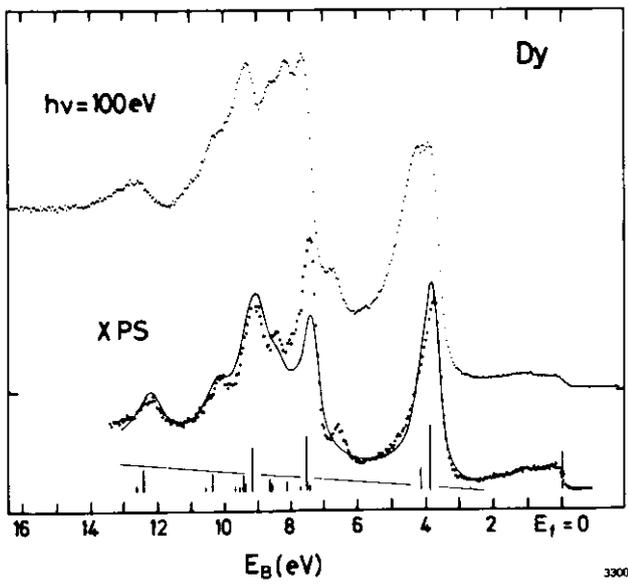


Abb. 3.11.

33008

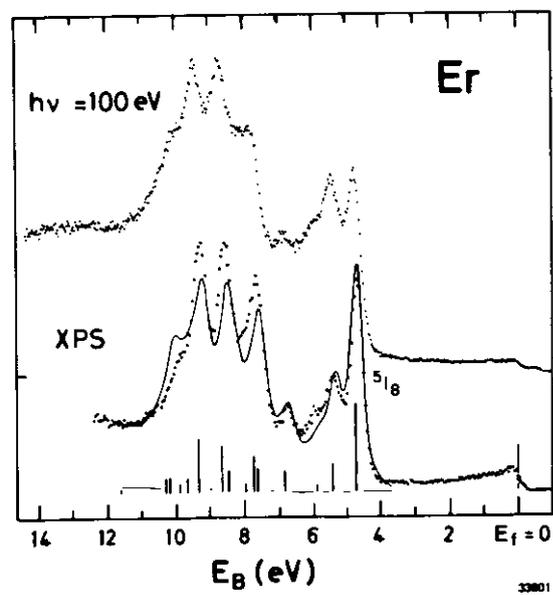


Abb. 3.13.

33001

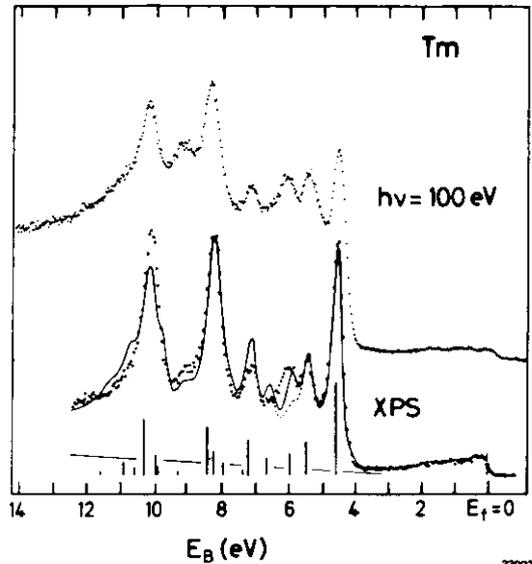


Abb. 3.14.

33003

Lu ($4f^{14}$), die dieselbe $4f$ -Besetzung haben wie die divalenten SE-Metalle Eu und Yb, zeigen die Vergleichsspektren Abb. 3.9. und 3.15. wieder deutliche Unterschiede. Auch für diese beiden Elemente sind die Lebensdauerbreiten jedoch größer als für ihre entsprechenden divalenten Pendanten. Dies ist auf die höhere $4f$ -Bindungsenergie zurückzuführen (siehe auch Kapitel 1.3.). Oberflächen- und Volumenanteil sind im 100 eV-Spektrum folglich nicht so klar getrennt.

Die schweren SE-Metalle Tb ($4f^8$) bis Tm ($4f^{12}$) weisen eine starke Multiplettaufspaltung in den Photoemissionsspektren auf. Für Tb und Dy gruppieren sich die Multiplettlinien in zwei Bereiche mit einigen eV Abstand. Die Gruppe bei niedriger Bindungsenergie repräsentiert dabei die möglichen Endzustände mit maximal möglichem Gesamtspin der $4f$ -Endzustandskonfiguration und weist nur wenige Linien auf. Dadurch sind in diesem Bereich Unterschiede zwischen XPS- und 100 eV-Spektrum leicht zu erkennen, und es läßt sich aus Abbildung 3.10. und 3.11. schon vermuten, daß auch im Tb und Dy ein SCS' vorliegt. Dies wird noch untermauert durch einen Vergleich von einem 40 eV- und 80 eV-Spektrum (Abbildung 3.16. und 3.17.), für die die Oberflächenempfindlichkeit noch weiter erhöht ist gegenüber dem 100 eV-Spektrum.

Für die Elemente Ho, Er und Tm läßt sich aus dem Vergleich zwischen XPS- und 100 eV-Spektrum nur erkennen, daß die relativen Intensitäten der gemessenen Strukturen nicht übereinstimmen. Durch Oberflächenemission verursachte zusätzliche Peaks treten nicht erkennbar hervor. Da sich jedoch aus den Fits für die divalenten SE-Metalle ergeben hat, daß die Kurvenparameter für die Volumenemission weitgehend unabhängig von der gewählten Photonenenergie sind, liegt der Schluß nahe, daß die veränderten relativen Intensitäten durch eine

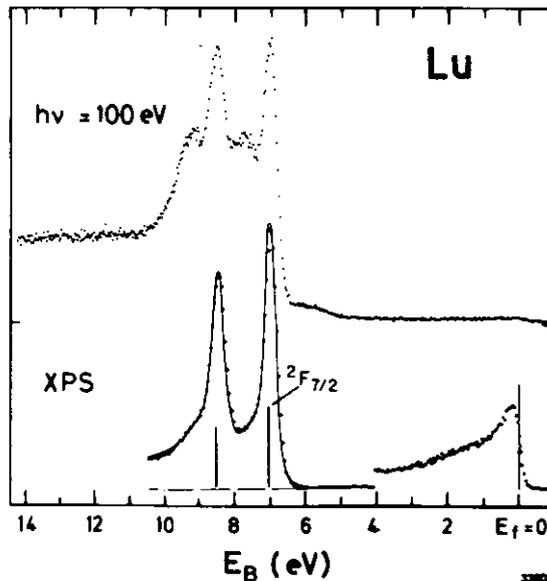


Abb. 3.15.

33003

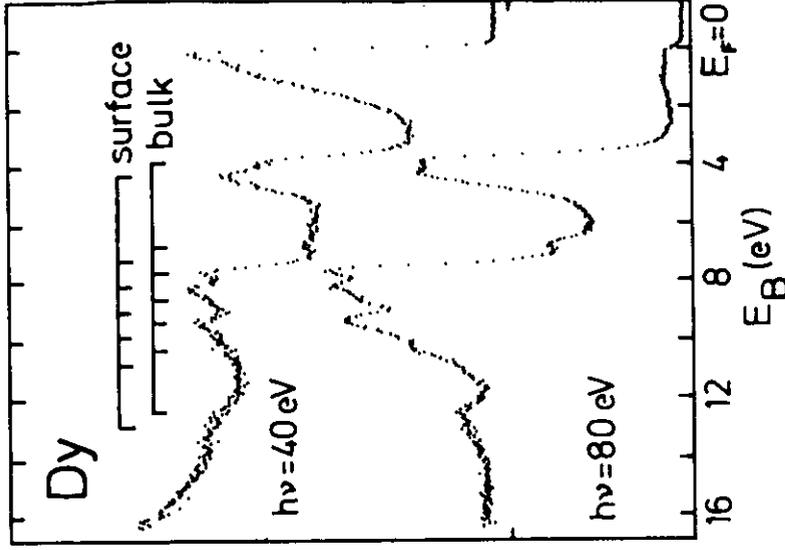


Abb. 3.17. Photoemissionsspektrum von Dy im Bereich der 4f-Emission für 40 eV und 80 eV Photonenenergie zur Demonstration der Variation in der Intensität der Oberflächenemission.

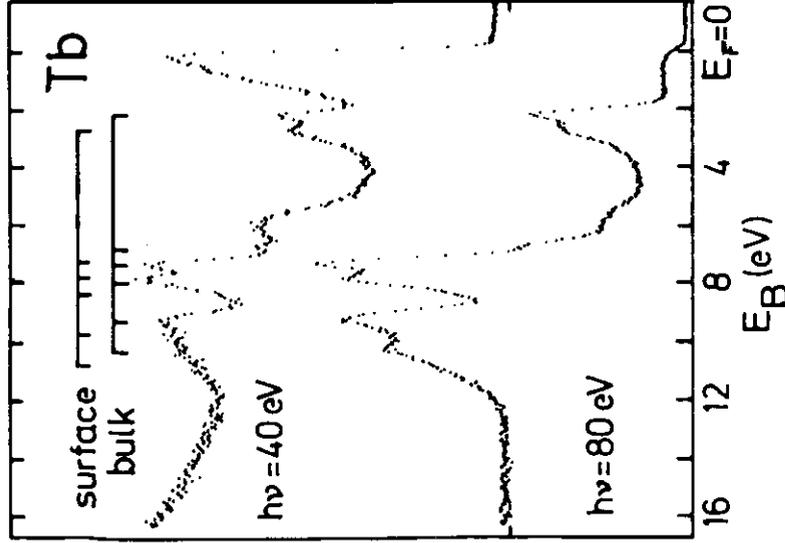


Abb. 3.16. Photoemissionsspektren von Tb im Bereich der 4f-Emission für 40 eV und 80 eV Photonenenergie zur Demonstration der Variation in der Intensität der Oberflächenemission.

Überlagerung von Oberflächen- und Volumenmultiplettlinien verschiedener Bindungsenergie verursacht werden. Eine endgültige Klärung kann hier nur ein Fit der gemessenen Spektren mit theoretischen Spektren, die die Energielage und Photoemissionsintensität der einzelnen Multiplettlinien genau beschreiben (G 82, siehe auch Kapitel 1.3.), bringen.

Die Ergebnisse dieser Fits für die Elemente von Gd bis Lu sind in Abbildung 3.18. bis 3.24. für jeweils verschiedene Photonenenergien dargestellt. Wie schon bei den Fits für die divalenten SE-Metalle sind die Kurvenparameter für die Volumenemission ähnlich gewählt wie von Lang et al. für die XPS-Spektren angegeben (siehe Abb. 3.31.). Leichte Abweichungen in den Parametern sind zurückzuführen auf die verbesserten theoretischen Spektren, die unseren Fits zu Grunde liegen und auf eine völlige Vernachlässigung von Oberflächenemission in den Fits von Lang et al. für die XPS-Spektren.

Die DS-Kurven-Parameter für die Oberflächenmultiplettlinien sind so gewählt, daß alle Spektren einer Serie mit verschiedenen Photonenenergien optimal mit demselben Parametersatz gefittet werden. Die Fits der einzelnen Spektren einer Serie unterscheiden sich somit nur noch im Verhältnis B/S und in der Größe des gewählten Untergrundes. Die so ermittelten SCS sind in Kapitel 3.4., Abb. 3.32. dargestellt, die Kurvenparameter sind in Abbildung 3.31. zusammengefaßt. Wie schon bei den divalenten SE-Metallen zeigt auch die Oberflächenemission der trivalenten SE-Metalle deutlich breitere Strukturen in den Spektren als die jeweilige Volumenemission. Dies läßt sich an den einzeln eingezeichneten Komponenten der Fits für jeweils ein Beispiel der verschiedenen Elemente in den Abbildungen 3.18. bis 3.24. erkennen (siehe auch Abbildung 3.31.). Die Unterschiede zwischen den Linien-

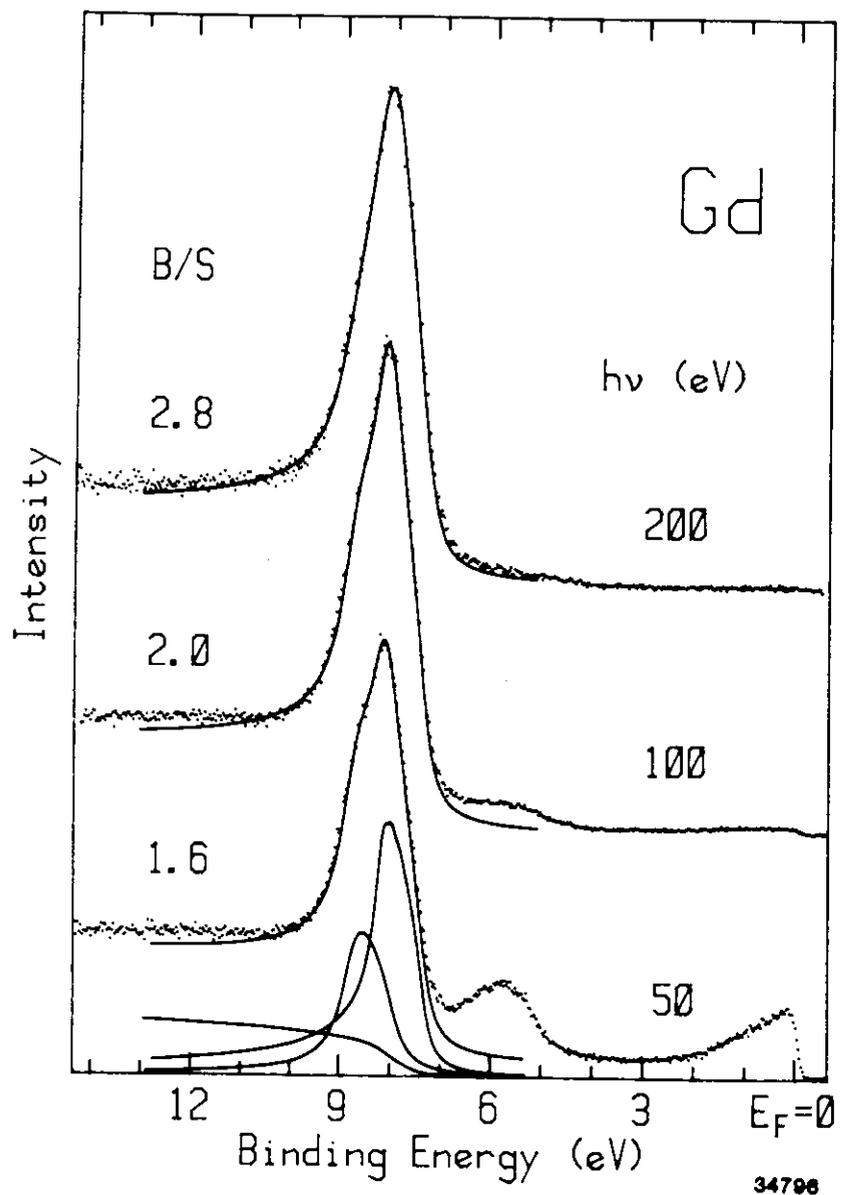


Abb. 3.18. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für drei verschiedene Photonenergien für Gd. Die Einzelkurven für das 100 eV-Spektrum mit berechnetem Untergrund sind unten eingezeichnet.

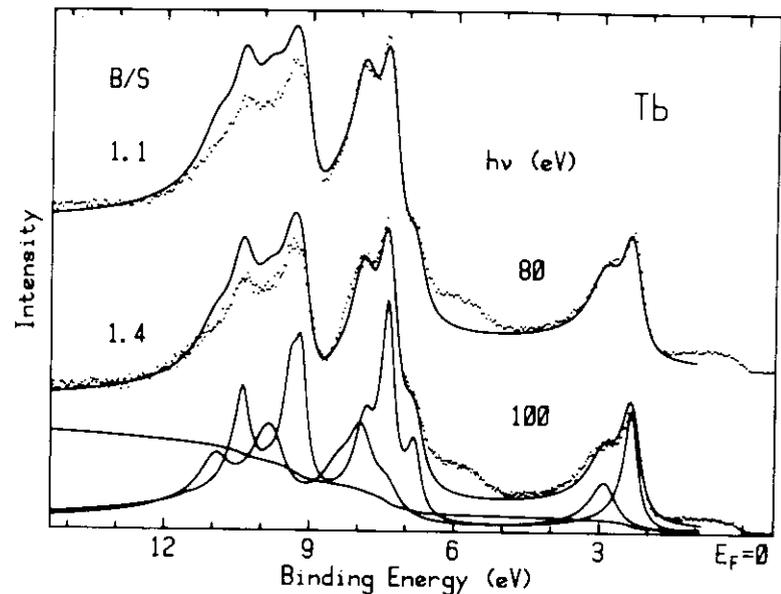


Abb. 3.19. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für zwei verschiedene Photonenergien für Tb. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der berechnete Untergrund unten eingezeichnet.

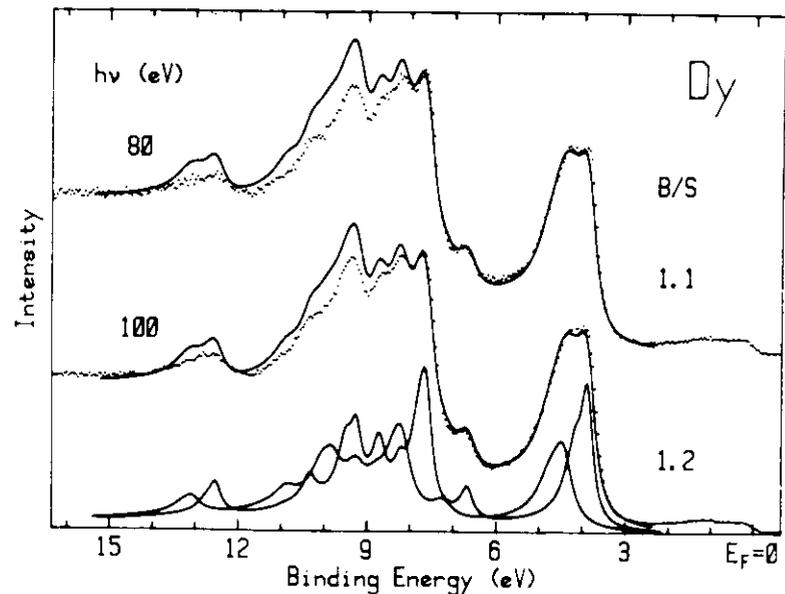
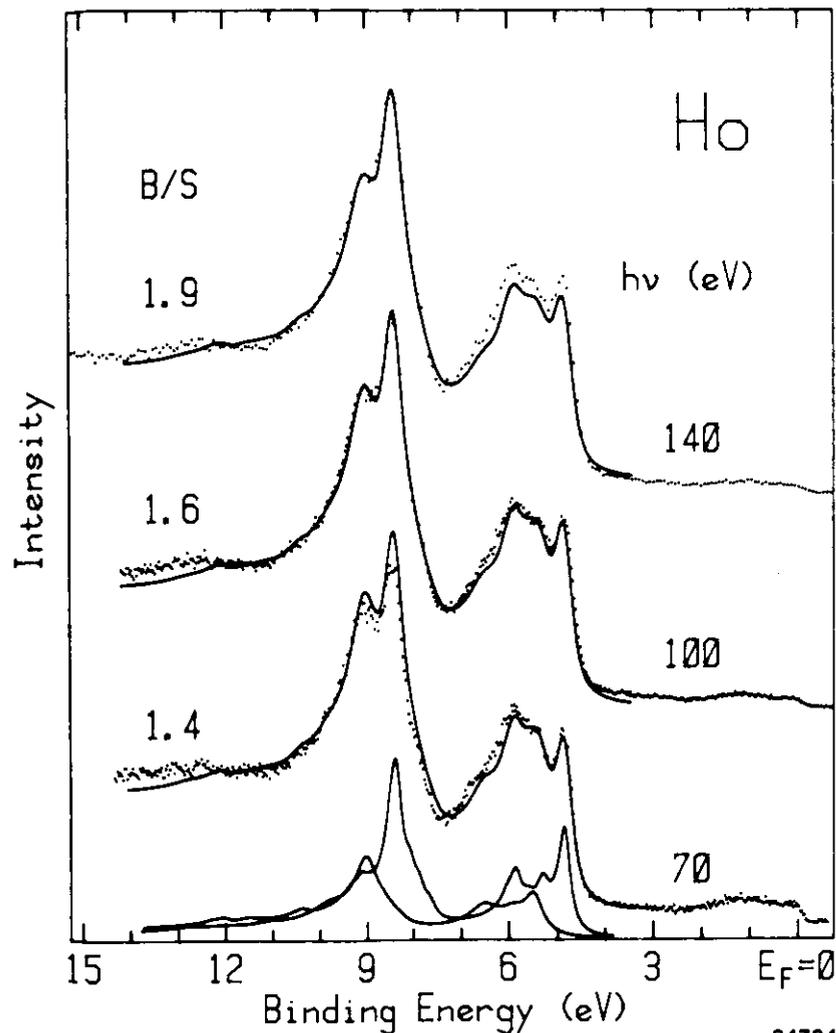


Abb. 3.20. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für zwei verschiedene Photonenergien für Dy. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der berechnete Untergrund unten eingezeichnet.

formen der Volumen- und Oberflächenemission sind jedoch nicht einheitlich für die gezeigte Fitserie.

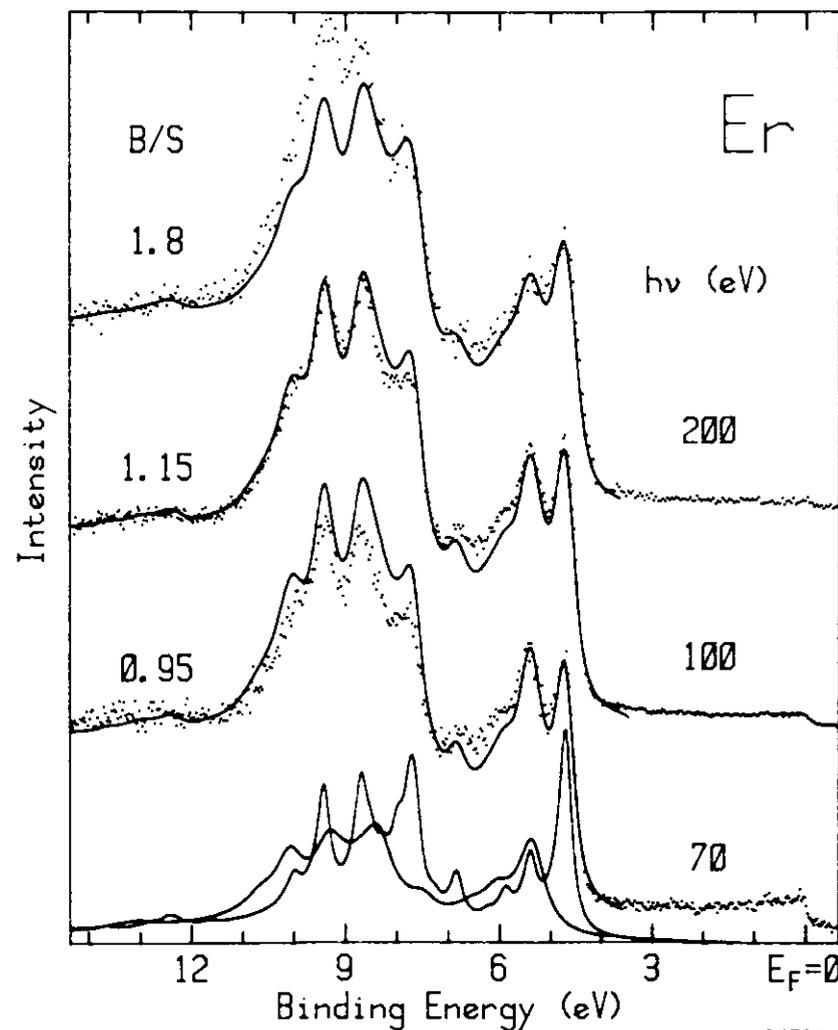
Für die Elemente Tb bis Tm (Abb. 3.19. bis 3.23.) fällt die teilweise fehlende Übereinstimmung in den relativen Intensitäten zwischen



34794

Abb. 3.21. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Ho bei drei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven unten eingezeichnet.

gemessenem Spektrum und Fit auf. Dieser Effekt ist nicht etwa auf eine mangelnde Qualität der verwendeten theoretischen Spektren zurückzuführen sondern hängt vielmehr zusammen mit der starken Variation des 4f-Photoionisationswirkungsquerschnitts ("partial photoionization



34795

Abb. 3.22. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Er bei drei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven unten eingezeichnet.

cross section" PPCS) in dem von uns verwendeten Energiebereich. Die starke Zentrifugalbarriere im Gesamtpotential der 4f-Elektronen führt nur zu einem schwachen Überlapp zwischen Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen beim Photoemissionsprozeß für Photonenenergien knapp oberhalb der Schwelle (siehe z.B. G 79). Erst für Photonenenergien deutlich oberhalb der Schwelle wird der Überlapp - und damit der 4f-PPCS - stärker ("delayed onset"). Durch diesen verzögerten Einsatz wird das Maximum des 4f-PPCS erst etwa 50 bis 100 eV oberhalb der Anregungsschwelle erreicht. Dies bedeutet, daß für Photonenenergien unter 100 eV kein konstanter Wirkungsquerschnitt für alle Multiplettlinien einer 4f-Konfiguration erwartet werden kann, wenn die Multiplettaufspaltung bis zu 15 eV beträgt. Besonders drastisch ist dieser Effekt für die schweren SE-Metalle für niedrige Photonenenergien (~ 40 eV), also in einem Bereich in dem der 4f-PPCS

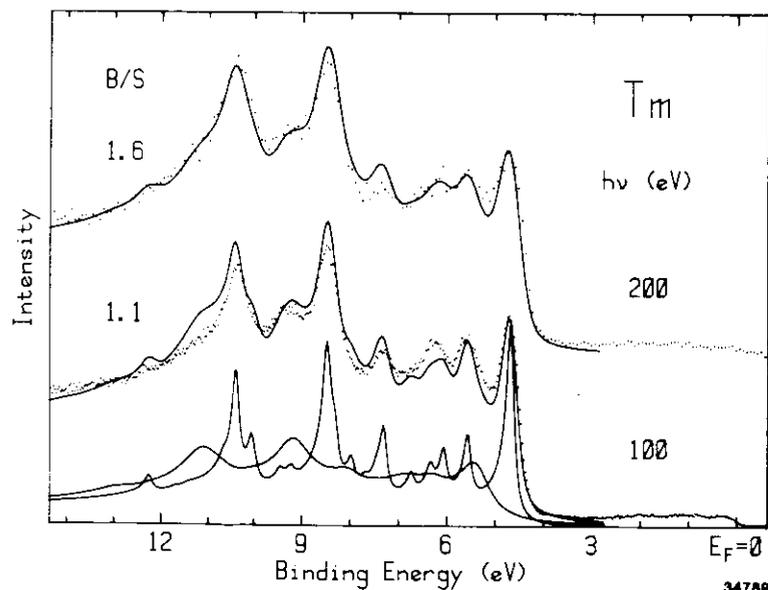


Abb. 3.23. Vergleich zwischen experimenteller Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Tm bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der für die Volumenemission berechnete Untergrund unten eingezeichnet.

recht stark ansteigt, zu beobachten. In Abbildung 3.16. und 3.17. ist klar zu erkennen, wie im 40 eV-Spektrum der 4f-PPCS für die Multiplettlinien höherer Bindungsenergie, d.h. niedrigerer kinetischer Energie, deutlich abnimmt relativ zur Multiplettlinie mit

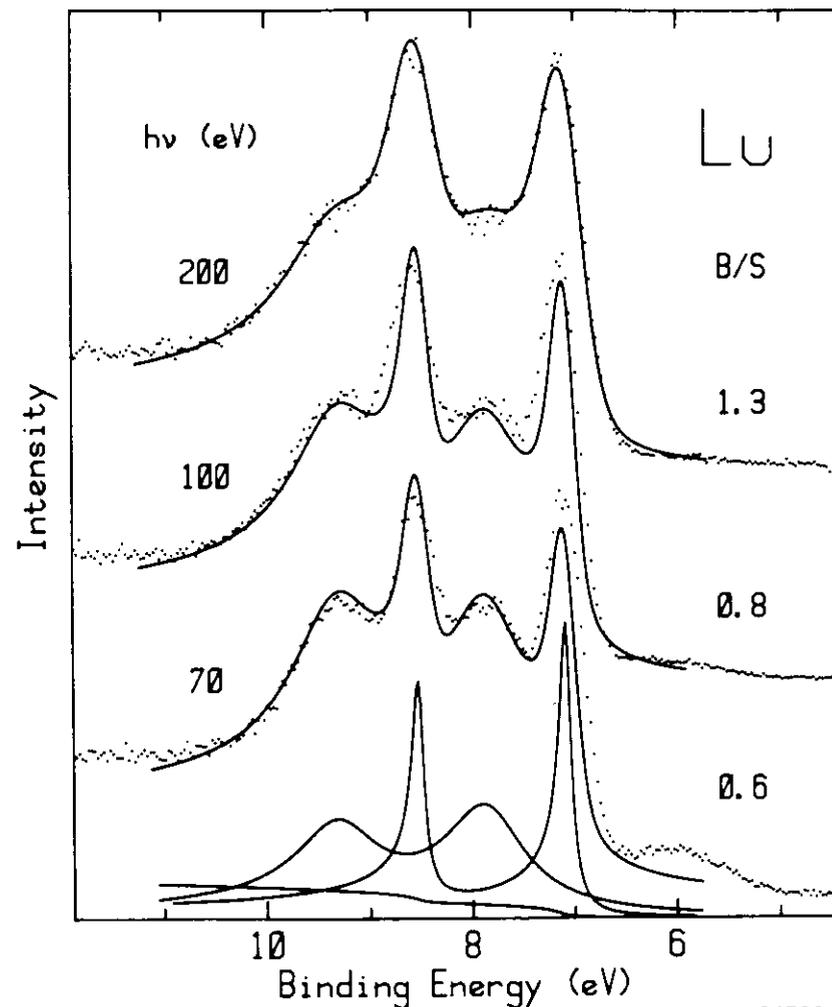


Abb. 3.24. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Lu bei drei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der für die Volumenemission berechnete Untergrund unten eingezeichnet.

der niedrigsten Bindungsenergie. Die im Rahmen der "fractional parentage"-Theorie errechneten theoretischen Spektren setzen jedoch einen konstanten 4f-PPCS voraus, so daß ein exakter Fit der gemessenen Spektren in diesem Photonenenergiebereich nicht erwartet werden kann. Für Photonenenergien zwischen etwa 100 eV und 200 eV wird der 4f-PPCS stark beeinflusst durch Interschalenwechselwirkung mit der 4d-Schale, deren Anregungsschwelle in diesem Bereich für die SE-Metalle liegt (siehe Kapitel 4). Somit ist auch für diesen Anregungsbereich keine ideale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erwarten.

Wir können aus den dargestellten Fits jedoch klar erkennen, daß alle gemessenen Strukturen sehr gut reproduziert werden, so daß die Existenz eines SCS für die schweren SE dadurch bewiesen ist. Gleichzeitig bestätigen die Fits die Gültigkeit der benutzten Theorie für die berechneten Spektren (G 82).

Für die leichten SE-Metalle Ce, Pr und Nd ist eine eindeutige Bestimmung des SCS wesentlich schwieriger als für die anderen SE-Metalle, da sich die Oberflächenemission durch die hohe Lebensdauerbreite der Linien nicht als Schulter oder separate Struktur im Spektrum abzeichnet. Für Pr und Nd können jedoch wieder die Kurvenparameter von Lang et al. für die XPS-Spektren als Startwerte für den Fit des Volumenanteil des Photoemissionsspektrums verwendet werden. Dadurch gelingt für diese beiden Materialien auch der Nachweis für einen vorhandenen SCS, wie Abbildung 3.25. und 3.26. zeigen. Der Wert des SCS hängt dabei jedoch insbesondere beim Pr stark von der Wahl der Kurvenparameter ab. Wir geben daher für Pr und Nd einen Fehler von $\pm 0,1$ eV für den bestimmten SCS an.

Für Pr haben wir ebenfalls versucht, das 40 eV- und 100 eV-Spektrum

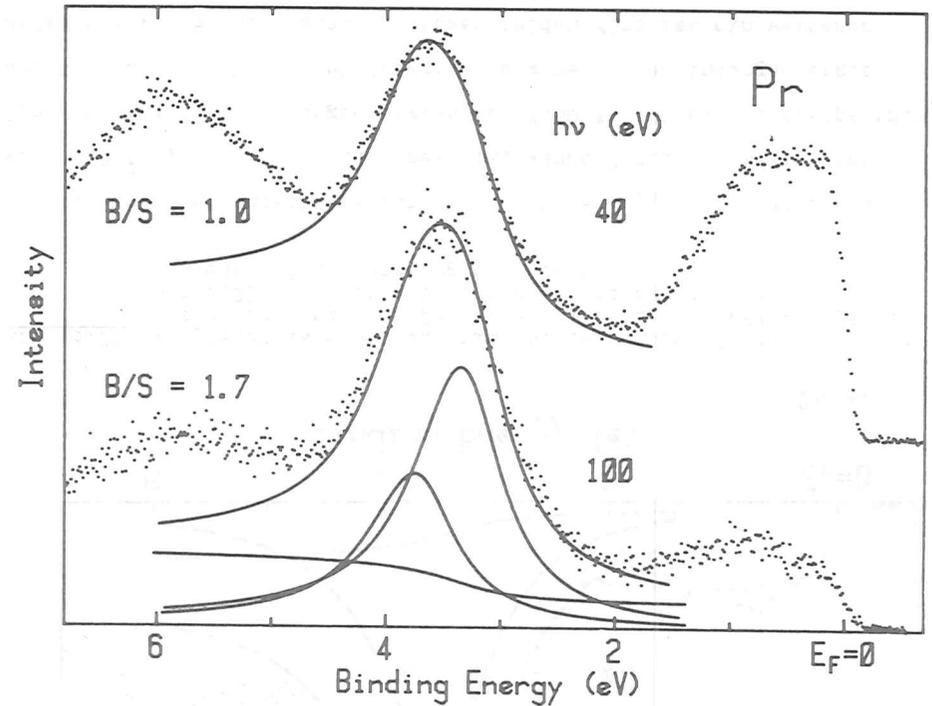


Abb. 3.25. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Pr bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der für die Volumenemission berechnete Untergrund eingezeichnet.

mit jeweils nur einem Volumenanteil zu reproduzieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.27. dargestellt. Man erkennt, daß die Qualität des Fits vergleichbar ist mit dem Fit aus einer Summe von Volumen- und Oberflächenanteil. Trotzdem gibt es einige Hinweise, daß diese Art der Reproduktion falsch ist. Die Breite der verwendeten Einzelkurve ist mit 0,55 eV (HWHM) etwa 40 % höher als der Wert, der für die XPS-Spektren angegeben ist. Aus den Fits der anderen SE-Metalle ist aber bekannt, daß die Kurvenparameter der Volumenemission wesentlich besser mit den XPS-Parametern übereinstimmen. Weiterhin ergibt sich aus den Fits der beiden Pr-Spektren mit Volumen- und Oberflächen-

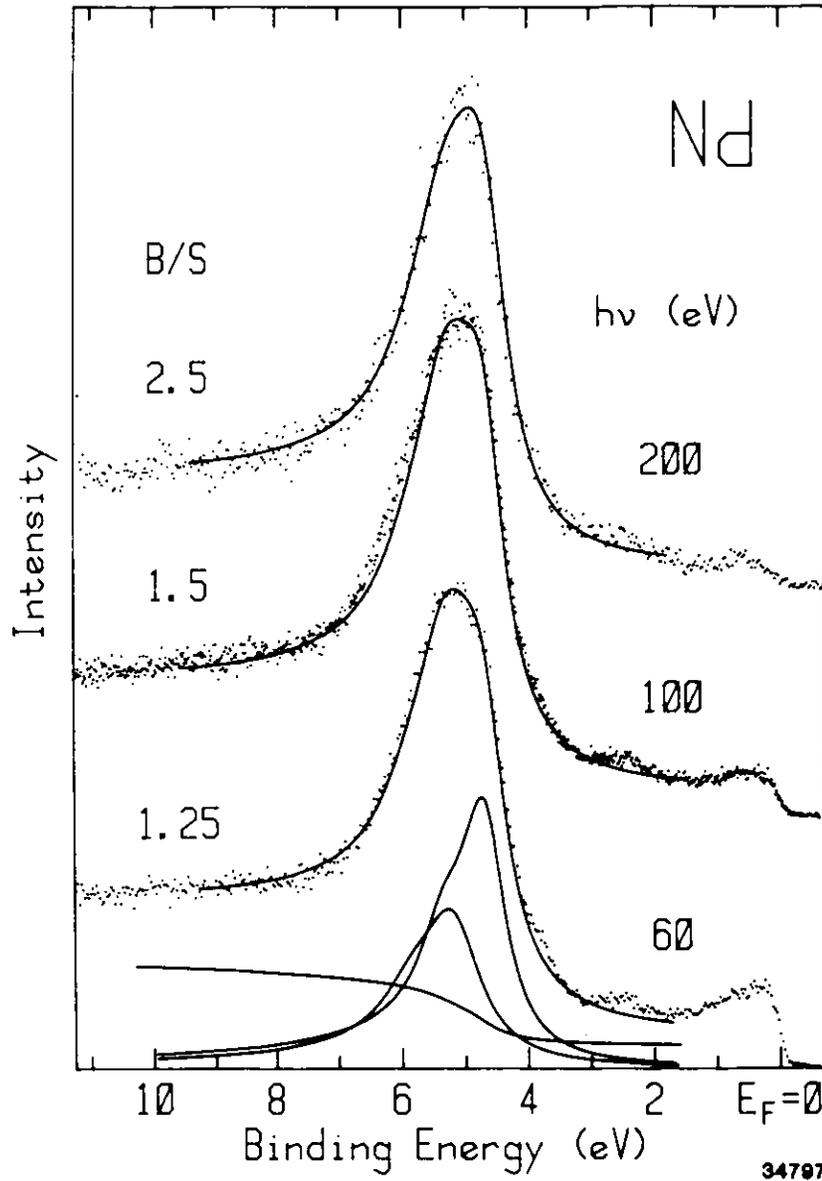


Abb. 3.26. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit aus Volumen- und Oberflächenemission für Nd bei drei verschiedenen Photonenenergien. Für das 100 eV-Spektrum sind die Einzelkurven und der errechnete Untergrund für die Volumenemission unten eingezeichnet.

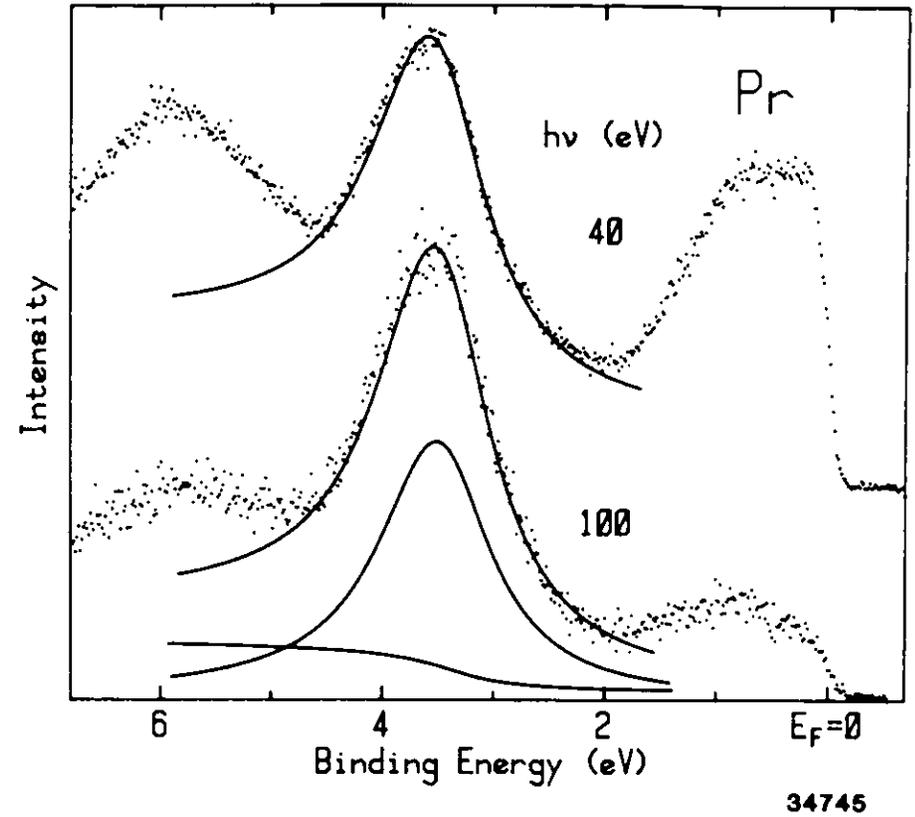
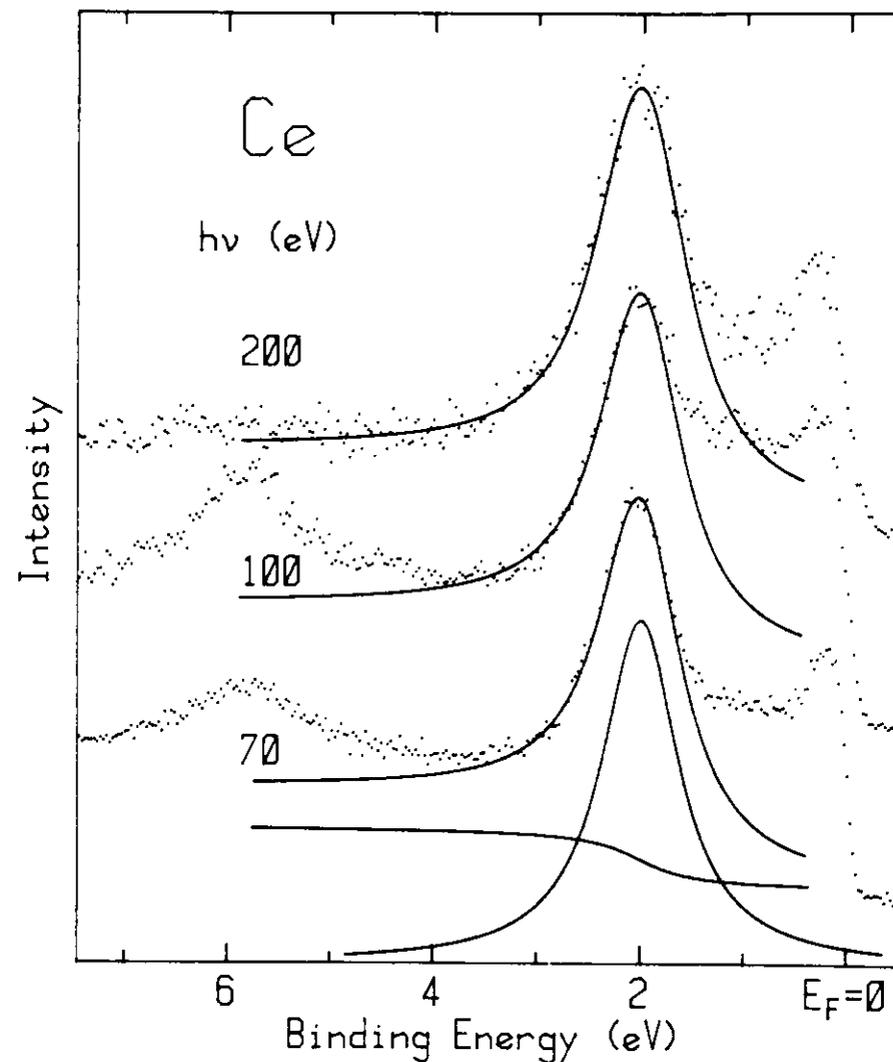


Abb. 3.27. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit mit einer einzelnen Doniach-Sunjic-Kurve (HWHM = 0,55 eV, $\alpha = 0,05$) und einem berechneten Untergrund für zwei verschiedene Photonenenergien beim Pr.

anteil eine Bindungsenergie für die Volumen- $^2F_{5/2}$ -Multipllettlinie von $3,30 \pm 0,01$ eV für beide Spektren, während sich beim Fit ohne Oberflächenanteil Bindungsenergien von $3,50 \pm 0,01$ eV (40 eV-Spektrum) und $3,45 \pm 0,01$ eV (100 eV-Spektrum) ergeben. Die Bindungsenergie-differenz von 50 meV zwischen diesen beiden Fits ist ein weiterer klarer Hinweis darauf, daß tatsächlich ein SCS im Pr vorliegt.

Völlig anders ist die Situation beim Cer. Aus Abbildung 3.6. ist klar zu erkennen, daß es unmöglich ist im XPS-Spektrum zu entscheiden,

wo die 4f-Emission im Spektrum liegt und welche Linienbreite sie hat. Im 100 eV-Spektrum ist eine deutliche Struktur bei ca. 2eV Bindungsenergie zu erkennen. Es ist heute klar, daß diese Struktur "4f-Charakter" hat, auch wenn noch nicht endgültig geklärt ist, ob weitere 4f-Strukturen im Valenzband auftreten (siehe auch Kapitel 4). Wir haben versucht, durch dieselbe Analyse wie oben für Pr beschrieben, den SCS am Cer 2 eV-Peak zu bestimmen. In Abbildung 3.28. sind Fit-Ergebnisse für drei Spektren, gemessen mit unterschiedlichen Photonenenergien, dargestellt zusammen mit jeweils einer Summe aus einer Lorentzkurve und Untergrund. Die genaue Untergrundbestimmung ist durch die weiteren Strukturen an der Fermikante natürlich unmöglich. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Spektrum und Lorentzkurve mit 0,45 eV HWHM ist sehr gut. Die Bindungsenergie der Lorentzkurve ist für alle drei Spektren im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch ($2,01 \pm 0,02$ eV). Damit sind wir nicht in der Lage, für das Cer einen SCS zu bestimmen. Die Tatsache, daß die gemessenen Cer-Spektren sich durch eine einzelne Lorentzkurve wiedergeben lassen, bedeutet natürlich nicht, daß sie nicht auch durch Überlagerung mehrerer Kurven gefittet werden können. So haben Parks et al. (PMR 82) gezeigt, daß der Peak bei 2 eV Bindungsenergie ebensogut durch eine Einzelkurve wie durch Überlagerung von Volumen- und Oberflächenemission mit einem SCS von 0,3 eV wiedergegeben werden kann. Als Obergrenze für den SCS geben sie 0,4 eV an. Auch bei einem Fit der 2 eV-Peaks mit Volumen- und Oberflächenanteil bei verschiedenen Anregungsenergien erhalten die Autoren gleichbleibende Bindungsenergien (1,85 eV) für den Volumenanteil. Somit kann für das Cer mit Hilfe der bis heute zur Verfügung stehenden Daten nur die Aussage getroffen werden, daß der SCS zwischen 0 eV und 0,4 eV liegt.



34744

Abb. 3.28. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Punkte) und Fit mit einer einzelnen Lorentzkurve (HWHM=0,45 eV) und einem berechneten Untergrund für drei verschiedene Photonenenergien beim Ce.

3.3. Valenzänderung im Samarium

Für Samarium-(Sm) Metall ist eine unterschiedliche Besetzungszahl der 4f-Schale im Volumen und an der Oberfläche durch oberflächenempfindliche Photoemissionsmessungen nachgewiesen worden (WC 78, AJLH 80). Im Volumen ist Samarium danach vollständig trivalent ($4f^5(5d6s)^3$) und für die Oberfläche geben die Autoren ein Gemisch aus trivalenten und divalenten ($4f^6(5d6s)^2$) Atomen mit einer mittleren Valenz von 2,6 an. Diesen Wert erhalten die Autoren durch Vergleich der Photoemissionsintensitäten verschiedener Rumpfniveaus von den divalenten und trivalenten Atomen bei Variation der Oberflächenempfindlichkeit der Messungen. Als entscheidende Annahme geht dabei ein, daß die Atomdichte in den Festkörperschichten unabhängig von der Valenz ist und die mittlere freie Weglänge der jeweils beobachteten Photoelektronen bekannt ist.

Aus kombinierten XPS- und Bremsstrahlungs-Isochromat-Spektroskopie (BIS, auch inverse Photoemission) Messungen (LB 78) wurde geschlossen, daß der Valenzwechsel verursacht wird durch einen surface shift, der die niedrigsten Zustände der divalenten $4f^6$ -Konfiguration, die im trivalenten Volumen unbesetzt sind, unter das Fermi-niveau zieht. In Abbildung 3.29. ist ein XPS-Spektrum (LBC 81) verglichen mit zwei von uns gemessenen Spektren bei 35 eV und 100 eV Photonenenergie. Gleichzeitig sind die Multiplettlinien für die leeren $4f^6$ -Zustände im Sm-Volumen eingezeichnet. Die Summe aus der Bindungsenergie der ersten Multiplettlinie des divalenten Endzustands ($4f^5(^6H_{5/2})$) von 0,77 eV und der Energielage der ersten Multiplettlinie des unbesetzten Zustands $4f^6(^7F_0)$ im Sm-Volumen von 0,46 eV (siehe Abb. 3.29.) wurde von Lang und Baer (LB 79) als gesamter surface shift angegeben. Es sollte jedoch bedacht werden, daß bereits ein SCS von 0,46 eV

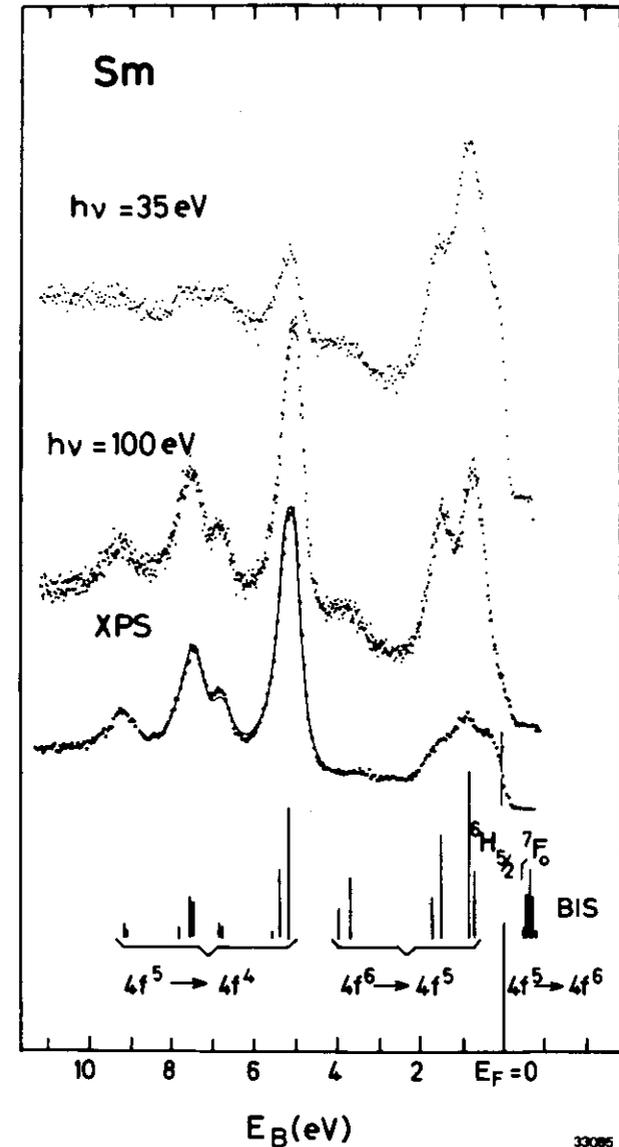


Abb. 3.29. Vergleich zwischen einem XPS-Spektrum und zwei Spektren bei 35 eV und 100 eV Photonenenergie vom Sm. Die vertikalen Striche bezeichnen die Energiepositionen und berechnete Intensitäten der Volumenemission ($4f^5 \rightarrow 4f^4$), der Oberflächenemission ($4f^6 \rightarrow 4f^5$) und der Bremsstrahlungs-Isochromaten-Spektroskopie (BIS, $4f^5 \rightarrow 4f^6$).

ausreicht, um einen Valenzwechsel herbeizuführen. Zusätzliche Energie, die zu der relativ hohen Bindungsenergie der divalenten Endzustände führt, könnte durch den Valenzwechsel selbst aufgebracht werden.

Die hohe Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und dem unbesetzten $4f^6$ -Zustand im Volumen einerseits sowie dem besetzten $4f^6$ -Zustand an der Oberfläche andererseits führte Lang und Baer (LB 79) zu dem Schluß, daß die Oberfläche komplett divalent und das Volumen komplett trivalent sein müssen. Dieses Ergebnis, das im Gegensatz steht zu den früheren Bestimmungen der Sm-Oberflächenvalenz (WC 78, AJLH 80), erhält eine starke Unterstützung durch unsere Messungen. Trivalente Sm-Oberflächenatome sollten mindestens den SCS von 0,46 eV zeigen, der erforderlich ist um den Valenzwechsel herbeizuführen. Wenn dieser trivalente Oberflächenanteil einen gewissen Betrag ($\sim 10\%$) übersteigt, sollte ein um den SCS verschobenes Multiplett neben der Volumenemission im Spektrum nachweisbar sein. Unsere oberflächenempfindlichen Spektren in Abbildung 3.29. zeigen deutlich die Multiplettstrukturen der trivalenten Volumenemission ($4f^5 \rightarrow 4f^4$) und der divalenten Oberflächenemission ($4f^6 \rightarrow 4f^5$), die der Emission aus dem (5d6s)-Valenzband überlagert ist. Man erkennt, daß die Spektren keine Anzeichen für eine verschobene Emission eines trivalenten $4f^5$ Grundzustands enthält. Auch die relativen Intensitäten der $4f^5 \rightarrow 4f^4$ Photoemissionsstrukturen sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem XPS-Spektrum. In Abbildung 3.30. ist gezeigt, daß sich das 100 eV-Spektrum in der Tat überzeugend nur durch einen trivalenten Volumen- und divalenten Oberflächenanteil reproduzieren läßt. Das ermittelte Intensitätsverhältnis zwischen Volumen- und Oberflächenemission B/S von 1,23 ist ebenfalls verträglich mit der Interpretation einer komplett divalenten Oberfläche.

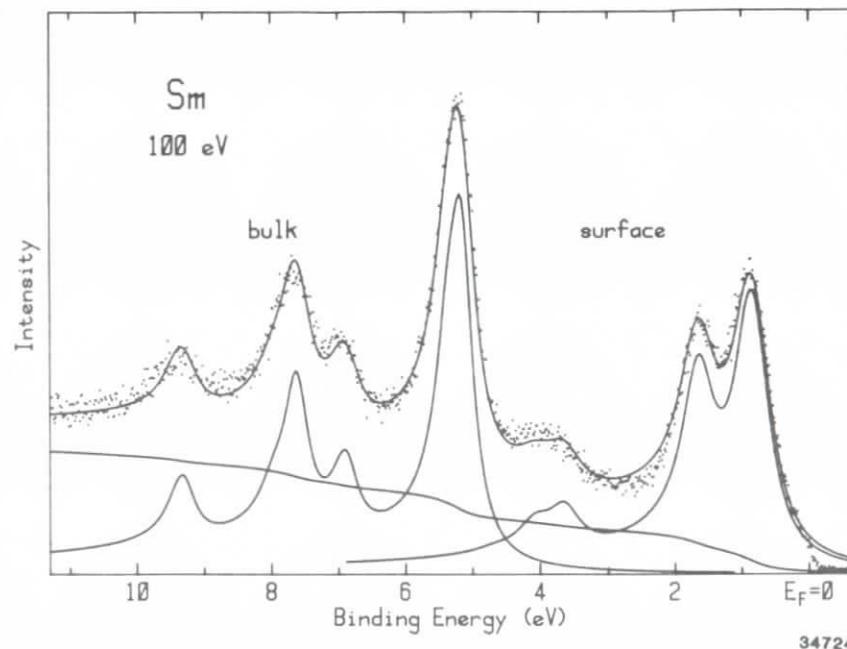


Abb. 3.30. Vergleich zwischen Spektrum (Punkte) und Fit aus Volumen- ($4f^5 \rightarrow 4f^4$) und Oberflächenemission ($4f^6 \rightarrow 4f^5$) vom Sm für 100 eV Photonenenergie. Die Einzelkurven und der berechnete Untergrund sind eingezeichnet.

Die verwendeten DS-Kurven-Parameter für den Fit der Volumenemission weichen leicht ab von den Parametern, die Lang et al. (LBC 81) für den Fit des XPS-Spektrums angeben (siehe Abb. 3.31.). Wir können hier nicht entscheiden, ob die Gründe hierfür in den experimentellen Unterschieden (Gesamtauflösung für 100 eV-Spektrum: 0,19 eV; für XPS-Spektrum: 0,25 eV), in den leicht unterschiedlichen Multiplettlinien für die Fits (intermediäre Kopplung für 100 eV-Spektrum, LS-Kopplung für XPS) oder in physikalischen Effekten liegen. So ist z.B. denkbar, daß auch die zweite Atomlage einen sehr kleinen SCS aufweist, der nicht für einen Valenzwechsel ausreicht und dadurch im Photoemissionsspektrum zu einer Verbreiterung der Volumenemissionsstrukturen führt.

Die Interpretation einer komplett divalenten Sm-Oberfläche wird gestützt durch eine theoretische Arbeit von Rosengren und Johansson (RJ 82), die die Stabilität der Samarium-Oberfläche gegen den divalenten Zustand im sogenannten "pair-bonding model" untersucht haben. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß eine komplett divalente Oberfläche energetisch begünstigt ist und die Rekonstruktion an der Oberfläche zu einer divalenten Schicht verantwortlich ist für die relativ hohe Bindungsenergie von 0,77 eV für die $4f^6$ -Zustände. Für eine hypothetische trivalente Sm-Oberfläche berechnen die Autoren einen SCS von 0,72 eV; also eine Größenordnung, die im Photoemissionsspektrum leicht zu bestimmen ist.

Rosengren und Johansson weisen ferner darauf hin, daß divalente Sm-Atome beträchtlich größer sind als trivalente. Die Anzahl der benötigten divalenten Sm-Atome zur Bedeckung einer Oberflächen-schicht ist dadurch um ca. 25 % niedriger als die benötigte Anzahl trivalenter Sm-Atome. Dies mag zumindest teilweise erklären, warum andere Autoren (WC 78, AJHL 80) aus Vergleich der Photoemissionsintensitäten für trivalenten und divalenten Anteil nur auf eine Oberflächenvalenz von 2,6 geschlossen haben. Die unterschiedliche Größe der trivalenten und divalenten Sm-Atome führt zu einer Rekonstruktion der Oberflächenatome auf dem trivalenten Volumen, die leicht durch Strukturuntersuchungen am Sm-Einkristall (z.B. mit LEED) nachgewiesen werden könnte. Damit wäre eine weitere Prüfung der Theorie von Rosengren und Johansson möglich.

3.4. Diskussion der Ergebnisse

Die ermittelten SCS für alle gemessenen SE-Metalle sowie die verwendeten Parameter für die Fitkurven der Volumen-(Bulk) und Oberflächen-(Surface) Emission sind in Tabelle 3.1. zusammengefaßt.

Element	Bulk		Surface		SCS ΔE_{S-B} (eV)	Energy scaling factor
	HWHM γ (eV)	Asymmetry α	HWHM γ (eV)	Asymmetry α		
Ce	0.45	0				
Pr	0.40	0.07	0.40	0.07	0.4 ± 0.1	1.10
Nd	0.38	0.12	0.50	0.10	0.5 ± 0.1	1.10
Sm	0.19	0.13	0.26	0.10		$1.11/0.97^*$
Eu	0.06	0.18	0.13	0.22	0.63 ± 0.03	0.97
Gd	0.15	0.19	0.25	0.07	0.50 ± 0.05	1.25
Tb	0.15	0.15	0.30	0.15	0.55 ± 0.05	1.11
Dy	0.16	0.13	0.25	0.15	0.55 ± 0.05	1.11
Ho	0.13	0.20	0.22	0.22	0.63 ± 0.05	1.075
Er	0.14	0.12	0.30	0.12	0.65 ± 0.05	1.11
Tm	0.08	0.23	0.35	0.25	0.70 ± 0.05	1.11
Yb	0.05	0.13	0.20	0.12	0.60 ± 0.03	1.0
Lu	0.06	0.22	0.45	0.10	0.77 ± 0.07	1.14

Tabelle 3.1. Parameter der Doniach-Sunjić-Kurven für Volumen- und Oberflächenemission sowie die ermittelten surface shifts. Die Fehler für die Kurvenparameter betragen ca. ± 10 % für die Bulk-Parameter und ca. ± 20 % für die Surface-Parameter. Weiterhin sind die Energieskalierungsfaktoren angegeben, die zur Anpassung der theoretischen Spektren aus Experiment erforderlich sind. Für Sm bezeichnet der Skalierungsfaktor mit * den Wert für die Oberflächenemission, die im Grundzustand eine $4f^6$ -Konfiguration aufweist.

Weiterhin sind die Energieskalierungsfaktoren angegeben, die die erforderliche Spreizung der Multiplettaufspaltung der verschiedenen Konfigurationen zur Anpassung an die experimentellen Daten beschreiben (G 82, siehe auch Kapitel 1.3.). Für Sm sind die Skalierungsfaktoren unterschiedlich für Volumen- und Oberflächenemission, da hier eine Valenzänderung an der Oberfläche vorliegt. Somit finden wir am Sm im Volumen und an der Oberfläche verschiedene $4f$ -Endzustandskonfi-

gurationen, deren Multiplettaufspaltung auch für Elemente mit unterschiedlicher Kernladungszahl berechnet wurde. Entsprechend müssen die theoretisch berechneten Linien natürlich unterschiedlich skaliert werden, wenn sie zusammen in einem Element und somit für eine gemeinsame Kernladungszahl beobachtet werden. Für die beiden Elemente Eu und Gd mit sehr kleiner Multiplettaufspaltung ($\sim 0,6$ eV) ist eine genaue Bestimmung der Skalierungsfaktoren schwierig. Da sich bei den Fits der gemessenen Spektren gezeigt hat, daß die XPS-Parameter von Lang et al. (LBC 81) übereinstimmen mit den Parametern für die Bulk-Emission, haben wir auch für Eu und Gd die Skalierungsfaktoren aus den XPS-Daten übernommen. Für Gd, bei dem Bulk- und Surface-Anteil im Spektrum nicht deutlich getrennt sind, konnten so durch Verwendung der XPS-Parameter für die Bulk-Emission die Spektren nur durch Variation der Surface-Parameter gefittet werden. In Abbildung 3.31. sind noch einmal die verwendeten Kurvenparameter (Linienbreite und Asymmetrie) der verwendeten DS-Kurven für alle SE-Metalle im Vergleich mit den XPS-Parametern dargestellt. Insbesondere für die schweren SE-Metalle (Tb bis Tm) konnten die XPS-Parameter nur als Startwerte für den Bulkanteil der Fitspektren dienen, da sich hier die theoretisch berechneten Multiplettlinien, die den Fits jeweils zu Grunde liegen, erheblich unterscheiden. Die Fehlergrenzen der angegebenen Bulk-Parameter schätzen wir auf ± 10 %.

Aus Tabelle 3.1. und Abbildung 3.31. ist zu erkennen, daß sich die Parameter für die Oberflächen-Emission teilweise erheblich von den Volumenparametern unterscheiden. Hier hat sich aber auch gezeigt, daß sich in vielen Fällen gute Fits für sehr verschiedene Parameter für den Surface-Anteil bei gleichzeitiger Variation des SCS erhalten lassen. Für die in Kapitel 3.1. und 3.2. gezeigten Fitkurven sind die verwendeten Parameter für die Oberflächenemission

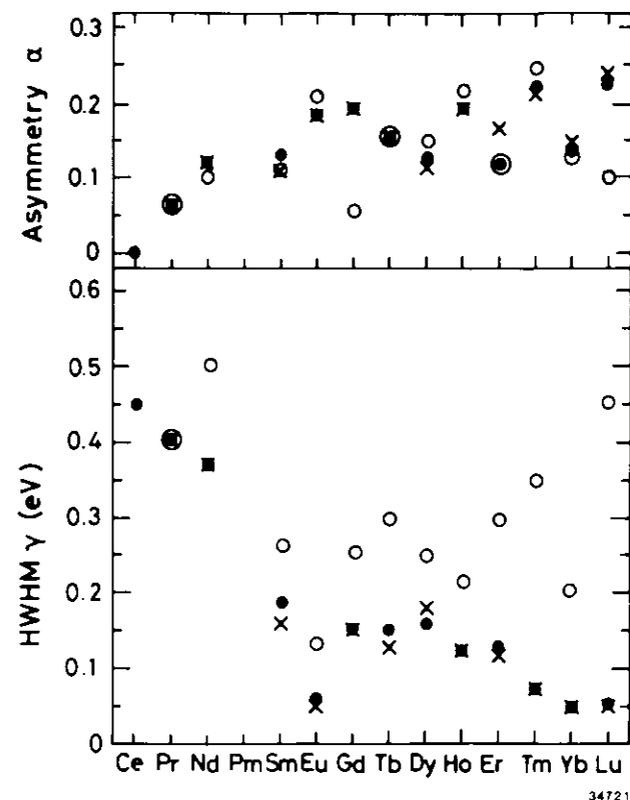


Abb. 3.31. Parameter der verwendeten Doniach-Sunjić-Kurven (DS 70) für die Fits der Photoemissionsspektren der SE-Metalle. x: XPS-Parameter von Lang et al. (LBC 81), ●: Volumenparameter, ○: Oberflächenparameter.

in Tabelle 3.1. angegeben. Werden diese Werte um ca. ± 20 % variiert, so erhält man bei gleichzeitiger Variation des SCS im Rahmen der in Tabelle 3.1. angegebenen Fehler ebenfalls gute Fitergebnisse. Bei stärkerer Abweichung der Parameter werden die Fitergebnisse unbefriedigend.

Für die Lebensdauerbreite γ erhalten wir auch unter der Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenzen deutlich höhere Werte für den Surface-Anteil als für den Bulk-Anteil. Aus Abbildung 3.31. ist

leicht zu erkennen, daß die Größe der Verbreiterung in der Reihe der SE-Metalle stark variiert und auch keinen eindeutigen Trend aufweist. Ähnliche Ergebnisse brachten auch Messungen an aufgedampften Proben von Na und Mg (K 82, KBGKFJ 82), während Citrin et al. (CWB) in oberflächenempfindlichen XPS-Messungen an Au, Ag und Cu identische Parameter für Bulk- und Oberflächenemission angeben. Aus oberflächenempfindlichen Messungen bei variabler Photonenenergie an Au-Aufdampfschichten konnte Barth (B 82, BGK 82) jedoch nachweisen, daß ebenfalls eine verbreiterte Oberflächenemission auftritt, die sich durch eine Überlagerung von zwei Komponenten mit unterschiedlichem SCS reproduzieren läßt. Die Kurvenparameter der Einzelkomponenten sind wieder identisch zu den Bulk-Parametern; die verschiedenen SCS entsprechen den Ergebnissen für verschiedene Einkristallobersflächen (HVE 81).

Für die SE-Metalle liegen bisher noch keine Meßergebnisse von Einkristallen vor, so daß nicht bekannt ist, ob auch für die SE-Metalle unterschiedliche SCS für die verschiedenen Einkristallobersflächen vorliegen. Rosengren und Johansson (RJ 80) haben jedoch für die 5d-Elemente eine Berechnung der SCS für die verschiedenen Einkristallobersflächen durchgeführt und erhalten dabei auch für das Lu, das die Grenze zwischen SE und 5d-Metallen darstellt, sehr unterschiedliche SCS. In der Tat zeigen gerade unsere Ergebnisse für Lu die größte Differenz zwischen Breite der Bulk- und Surface-Emission (siehe Abb. 3.31.). Wir halten es deshalb auch für die SE-Metalle für sehr wahrscheinlich, daß die Oberflächenverbreiterung durch Überlagerung der Emission verschiedener Einkristallorientierungen, die an der Oberfläche der aufgedampften Schichten vertreten sind, verursacht wird. Ein Fit der gemessenen Spektren mit mehreren Oberflächenkomponenten erscheint uns zur Zeit

aber nicht sinnvoll zu sein, da die Zahl der Fitparameter dadurch stark ansteigt und eine physikalische Aussage damit sehr fragwürdig wird, solange nicht Daten von SE-Einkristallen vorliegen.

Es bleibt in diesem Zusammenhang die Frage zu klären, ob nicht auch unterschiedliche SCS in den einzelnen oberen Atomlagen für eine Verbreiterung der gemessenen Oberflächenstrukturen verantwortlich sein könnten. Gegen diese Möglichkeit sprechen zahlreiche Argumente. Die Elektronendichteschwankungen an Metalloberflächen ("Friedel-Oszillationen"), die für die einfachen Metalle für die Erklärung des SCS herangezogen werden (K 82, KBGKFJ 82) sind praktisch nur auf den Bereich der obersten Atomlage begrenzt. Ebenso besteht nur für die Atome der Oberflächenschicht eine starke Verringerung der Anzahl nächster Nachbaratome, deren Einfluß auf die elektronische Struktur der Atome natürlich erheblich größer ist als für weiter entfernte Atome. Eine hypothetische lineare Abhängigkeit des SCS vom Abstand der Atome zur Oberfläche würde im Spektrum nicht zu einer Separation von Bulk- und Oberflächenemission führen und ist deshalb unvereinbar mit den gemessenen Resultaten. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß eine exponentielle Abhängigkeit zwischen SCS und Oberflächenabstand besteht. Der SCS der zweiten Atomlage wäre dann bereits so klein, daß er lediglich zu einer Verbreiterung der Bulkemission im Spektrum führen würde. Dies ist in Kapitel 3.3. für Sm diskutiert. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Annahme ist der Vergleich zwischen gemessenem Spektrum und Fit für Lu in Abbildung 3.24. Lu besitzt mit fast 0,8 eV den größten SCS in der Serie der SE-Metalle. Aus Abbildung 3.24. wird deutlich, daß die gemessene Bulk-Emission nicht durch die verwendeten XPS-Parameter reproduziert wird. Der scharfe Anstieg der 4f-Emission auf der Seite niedriger Bindungsenergie

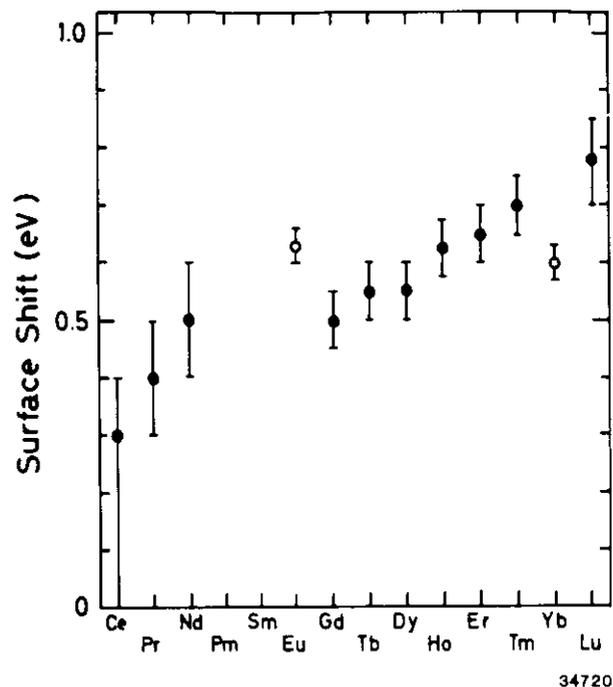


Abb. 3.32. Darstellung der ermittelten surface shifts für die SE-Metalle. Die offenen Kreise kennzeichnen die Werte für die divalenten SE, die vollen Kreise die Werte für die trivalenten SE. Der Wert für Ce (0,3 eV) wurde der Arbeit von Parks et al. (PMR 82) entnommen, der Fehlerbalken ergibt sich durch den Vergleich mit unserem Ergebnis.

zeigt jedoch, daß die gemessene Bulk-Linie nicht einfach durch eine verbreiterte DS-Kurve dargestellt werden kann. Somit liegt hier die Vermutung nahe, daß die gemessene Breite verursacht wird durch die Emission aus der zweiten Atomlage mit geringerem SCS. Auch hier erscheint uns aber ein Fitversuch mit einer weiteren Komponente nicht physikalisch sinnvoll zu sein, da dies lediglich demonstrieren würde, daß die Übereinstimmung zwischen Fit und Meßspektrum proportional zur Anzahl der verwendeten Parameter steigt.

Die ermittelten SCS sind zur besseren Übersicht noch einmal in Abbildung 3.32. dargestellt. Die mit offenen Kreisen angegebenen

Werte für die beiden divalenten SE-Metalle Eu und Yb stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein mit dem von Rosengren und Johansson (RJ 82) berechneten Wert von 0,63 eV. Dagegen erhalten wir für die trivalenten SE-Metalle nicht, wie von den Autoren vorhergesagt, einen konstanten Wert von 0,5 eV für den SCS sondern vielmehr einen monotonen Anstieg von ca. 0,3 eV für Ce (PMR 82) bis ca. 0,8 eV für Lu. Es stellt sich die Frage, ob der beobachtete Trend ein reproduzierbares Ergebnis darstellt, oder ob er vielleicht durch die zu Beginn angesprochene leichte Verunreinigung der untersuchten Proben, die natürlich unterschiedlich stark sein kann für die verschiedenen SE-Metalle, verursacht wird. Wir haben zur Klärung dieses Problems gezielte Oxidationsuntersuchungen an einigen SE-Metallen durchgeführt und auch aufgedampfte Proben unterschiedlicher Reinheit untersucht. Wir wollen hier nur die Ergebnisse an zwei Beispielen diskutieren. In Abbildung 3.33. und 3.34. sind jeweils zwei Spektren vom Tb und Lu gezeigt für unterschiedlich starke Intensitäten der Verunreinigungsstruktur (O 2p und Cl 2p) bei ca. 6 eV Bindungsenergie. Während wir beim Lu eine drastische Erhöhung des SCS (von 0,77 auf 1,0 eV) im Spektrum sofort erkennen, zeigen die beiden Tb-Spektren kaum wahrnehmbare Unterschiede. Ein Fit des verunreinigten Spektrums zeigt, daß eine SCS-Erhöhung von maximal 50 meV aufgetreten ist. Gleichzeitig hat sich das Verhältnis B/S von 1,1 für das saubere Spektrum auf 1,5 für das Spektrum mit ca. doppelt so starker Verunreinigung erhöht. Ähnliche Ergebnisse wie für das Tb haben auch die Analysen der anderen untersuchten SE-Metalle gebracht. Extrapoliert man so die Änderung des SCS durch Kontamination für verschieden große Intensitäten der Verunreinigungsstruktur, so kommt man zu dem Ergebnis, daß auch für eine ideal saubere Oberfläche der SCS im Rahmen der angegebenen Fehler liegt. Die Intensitätserhöhung der Oberflächenemission relativ zur Volumenemission für das sauberere Spektrum zeigt deutlich,

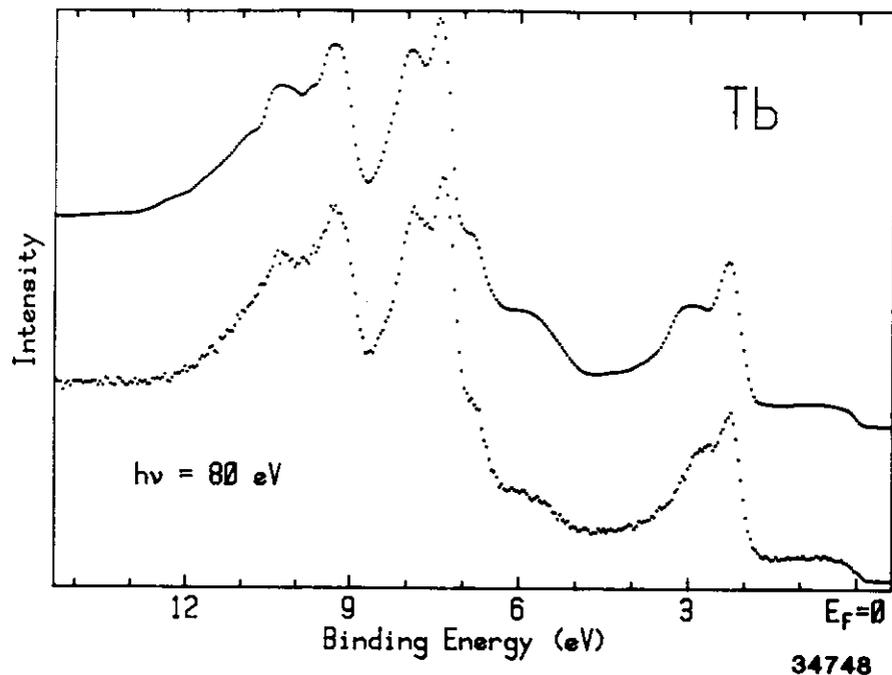


Abb. 3.33. Vergleich zweier Meßkurven vom Tb bei 80 eV Photonenenergie für unterschiedlich starke Verunreinigung (Struktur bei $E_F = 6$ eV).

daß der surface shift ein intrinsischer Effekt ist und nicht eine durch die Verunreinigung hervorgerufene chemische Verschiebung sein kann. Eine Ausnahme stellt hier lediglich das Lu dar. Aufgrund der Spektren in Abbildung 3.34. kann durchaus vermutet werden, daß eine saubere Lu-Probe einen niedrigeren SCS aufweist als in Tabelle 3.1. und Abbildung 3.32. angegeben. Hier sind weitere experimentelle Bemühungen erforderlich, um die Probleme zur Erzeugung einer sauberen Probe (z.B. hoher Schmelzpunkt von ~ 1.650 °C) in den Griff zu bekommen.

Da mit diesen Untersuchungen der experimentell ermittelte Trend in den SCS der trivalenten SCS gesichert erscheint, muß untersucht

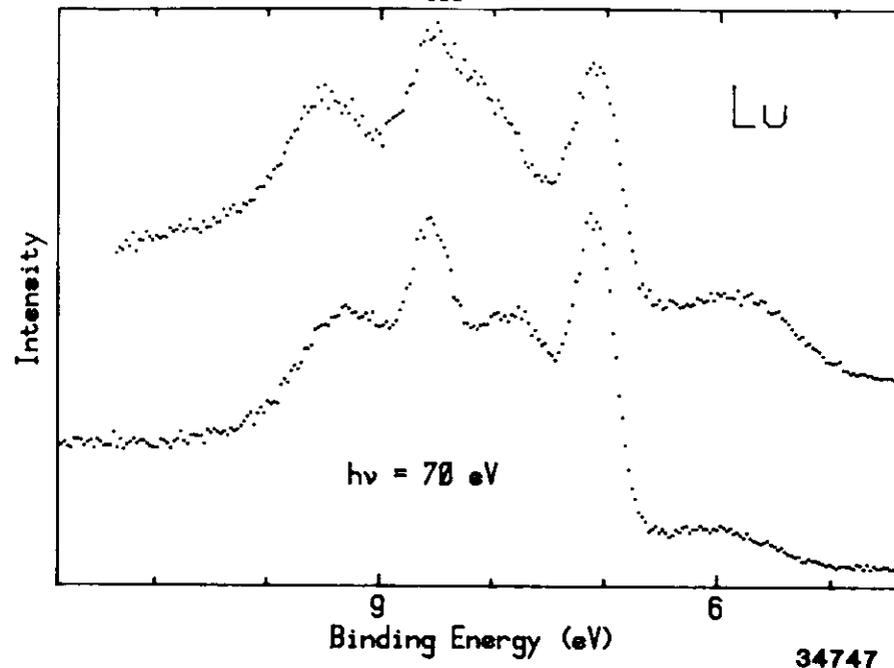


Abb. 3.34. Vergleich zweier Meßkurven vom Lu bei 70 eV Photonenenergie für unterschiedlich starke Verunreinigung (Struktur bei $E_F = 6$ eV).

werden, ob das thermodynamische Modell von Johansson und Martensson (JM 80) für die SE-Metalle versagt. Schwierigkeiten bei der Anwendung des Modells treten jedoch dadurch auf, daß die benötigten Oberflächenenergien (siehe Kapitel 1.1., Gl. 1.1.) bisher nicht experimentell bestimmt werden konnten, so daß der SCS über die Kohäsionsenergien und atomare Bindungsenergien berechnet wird. Erschwerend wirkt sich dabei aus, daß viele der Seltenen Erden unterschiedliche Anzahl Valenzelektronen im Atom und Festkörper besitzt (B. Johansson, private Mitteilung). Bedingt durch diese Probleme ist die Möglichkeit eines Testes dieses Modells begrenzt.

Wir wollen jedoch darauf hinweisen, daß es eine andere thermodynamische Größe gibt, die einen erstaunlich ähnlichen Trend aufweist

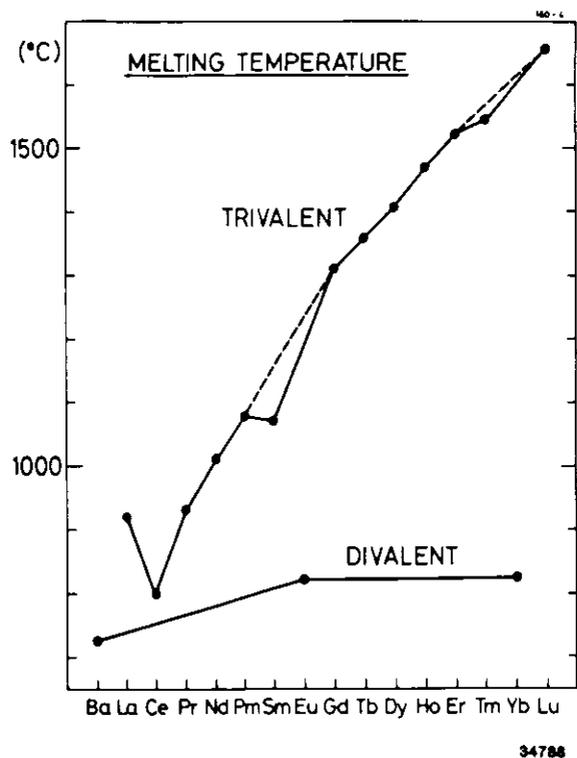


Abb. 3.35. Schmelztemperaturen der SE-Metalle (aus RJ 82).

wie der SCS. In Abbildung 3.35. sind die Schmelztemperaturen der SE-Metalle dargestellt (S 70). Man erkennt, daß auch für die Schmelztemperaturen ein monotoner Anstieg für die trivalenten SE-Metalle vom Ce bis zum Lu um ca. einen Faktor zwei beobachtet wird. Elektronische Anomalien drücken sich deutlich auch in den Schmelzpunkten aus. So zeigen die beiden divalenten SE-Metalle Eu und Yb deutlich niedrigere, aber gleiche Schmelzpunkte, und für Sm, das eine divalente Oberfläche auf trivalentem Volumen besitzt (siehe Kapitel 3.3.), zeigt der Schmelzpunkt einen deutlichen Einbruch im Vergleich zu den Nachbarelementen.

Neben dem SCS erhält man aus der Auswertung der Meßspektren die Möglichkeit, die freie Weglänge der Photoelektronen aus dem B/S- (Bulk/Surface) Verhältnis für die verschiedenen Photonenenergien zu ermitteln (B 82, BGK 82). In Abbildung 3.36. ist das Ergebnis für Eu, Gd und Yb, für die eine besonders umfangreiche Meßserie zur Auswertung zur Verfügung stand, im Vergleich mit Ergebnissen vom Au und Na dargestellt. Als wesentlichen Unterschied zwischen den SE-Metallen und Au und Na erhält man das Ergebnis, daß auch für die niedrigsten verwendeten Photonenenergien (~ 20 eV) noch nicht das Minimum der freien Weglänge für die SE-Metalle erreicht wird. Die Verläufe von Au und Na zeigen unterhalb von ca. 25 eV bereits wieder einen starken Anstieg der freien Weglänge. Die Unterschiede in den absoluten Werten der freien Weglängen bei den SE-Metallen liegen im Bereich der Fehlergrenzen der Auswertung, da je nach Wahl der Parameter für den Oberflächenanteil und zuge-

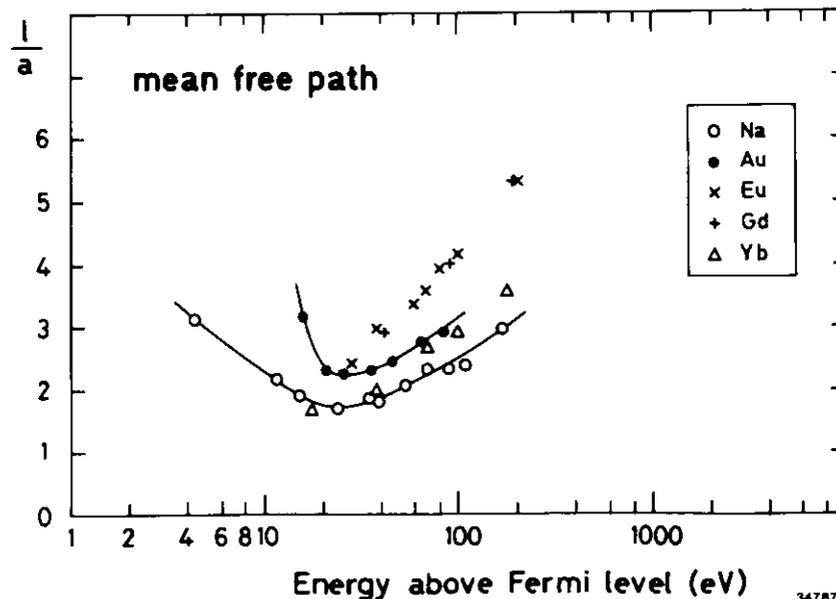


Abb. 3.36. Ermittelte freie Weglängen für Eu, Gd und Yb im Vergleich mit Ergebnissen für Na (KBGKFJ 82) und Au (B 82, BGK 82). Für die SE-Metalle ist das Minimum der freien Weglängen noch nicht erreicht.

hörigen SCS auch das Verhältnis B/S stark variiert.

Abschließend wollen wir die Frage diskutieren, inwieweit wir aus unseren Photoemissionsergebnissen entscheiden können, ob der beobachtete surface shift einen "initial state"- oder "final state"-Effekt darstellt. In Kapitel 1.1. hatten wir bereits darauf hingewiesen, daß Citrin et al. (CWB, CW) aus der Gleichheit der Linienformparameter für Volumen- und Oberflächenemission am Au, Ag und Cu auf einen initial state-Effekt für den surface shift geschlossen haben. Für die SE-Metalle können wir dieses Argument nicht anführen, da wir deutlich verschiedene Linienformparameter für die beiden Komponenten erhalten. Eine Ausnahme bildet lediglich das Pr; jedoch haben wir bereits in Kapitel 3.2. darauf hingewiesen, daß durch die Breite der Multiplettlinien im Pr der Fit mit relativ großen Fehlern behaftet ist. Eine Entscheidung, ob die Differenz in den Oberflächen- und Volumenparametern ein final state-Effekt ist oder, wie bereits diskutiert, nur durch Überlagerung verschiedener Kristallorientierungen an der Oberfläche verursacht wird, kann nur durch Messungen an SE-Einkristallen getroffen werden.

Eine andere Situation liegt für Sm vor. Hier führt der surface shift zu einem Valenzwechsel an der Oberfläche. In Kapitel 3.3. ist gezeigt, daß sich sowohl die Volumen- als auch die Oberflächenemission sehr gut mit theoretischen Spektren aus der Multiplett-Theorie im fractional parentage-Schema reproduzieren lassen. Die in dieser Theorie berechneten Intensitäten der einzelnen Multiplettlinien setzen einen wohldefinierten Grundzustand (nach der Hund'schen Regel) im Anfangszustand voraus. Folglich muß die Sm-Oberfläche schon im Anfangszustand die Konfiguration $4f^6$ aufweisen, denn es ist schwer vorstellbar, daß eine durch End-

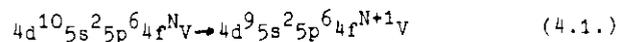
zustandseffekte verursachte $4f^5$ -Multiplettaufspaltung aus einem $4f^5$ -Anfangszustand in den relativen Intensitäten exakt übereinstimmt mit dem berechneten Spektrum der $4f^5$ -Endzustände bei einem Anfangszustand $4f^6$ (7F_0). Aus diesen Argumenten folgt unmittelbar, daß mindestens ein surface shift von 0,46 eV zur Erzeugung des Valenzwechsels im Anfangszustand im Sm vorliegen muß. Damit ist natürlich nichts darüber gesagt, wie groß Endzustandseffekte sind, die den tatsächlich gemessenen surface shift erheblich beeinflussen können (SAG 82).

4. Resonante Photoemission an den Seltenen Erdmetallen

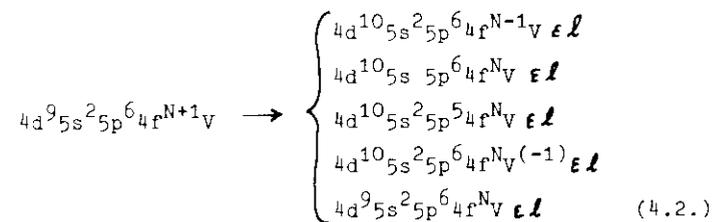
Die optische Anregung von 4d Elektronen in die nur teilweise gefüllte, stark lokalisierte 4f-Schale in den Seltenen Erden führt zu einer Vielzahl von scharfen Linien gefolgt von einem breiten Maximum in den Absorptionsspektren über einen Energiebereich von 10-20 eV (ZFGZ 67). Die gemessenen Strukturen sind sehr ähnlich für SE-Atome und -Festkörper (WBRS 76) und konnten als Multiplett-aufspaltung der angeregten $4d^9 4f^{N+1}$ Konfiguration erklärt werden (WBRS 76, DSPSC 71, S 72).

Durch Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung konnten starke Interschalenwechselwirkungen im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung nachgewiesen werden ("resonante Photoemission"). Die partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte ("partial photoionization cross-section", im folgenden PPCS) zeigen starke Intensitätsvariationen, die durch die Fano-Theorie (F 61) beschrieben werden können (LLBKK 78, K 78, JAGLH 78, G 79, AJLH 80, GBK 82). Die relativ scharfen Strukturen in den PPCS's können ebenfalls in Augerelektro-nenspektroskopie nachgewiesen werden (GBKK 80). Neben den Abweichungen der PPCS's vom Einelektronenbild konnten Gerken et al. (GBK 81) zusätzliche Multiplettlinien in resonanten Photoemissionsspektren von Eu und Gd nachweisen. Wir werden diese Effekte neben anderen "Feinheiten" in der resonanten Photoemission auch für andere SE-Metalle in Kapitel 4.2. und 4.3. diskutieren.

Die beschriebenen Phänomene können prinzipiell in einem einfachen Bild verstanden werden. Ein eingestrahlttes Photon mit einer Energie im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung führt zu dem Prozeß



ν steht hier für die 5d- und 6s-Elektronen des Leitungsbandes in den SE-Metallen, N gibt die Anzahl der 4f-Elektronen im Grundzustand an. Die 5s- und 5p-Schalen sind in den SE gefüllt; sie liegen in der Bindungsenergie deutlich niedriger als die 4d Elektronen und sind weniger stark lokalisiert als die 4d- und 4f-Elektronen. Die angeregte Konfiguration kann zerfallen durch direkte Rekombination bei gleichzeitiger Übertragung der freiwerdenden Energie auf die Elektronen der äußeren Schalen



Die in Gl. (4.2.) angegebenen Prozesse interferieren mit der direkten Photoemission aus den einzelnen Schalen. Die resultierenden Intensitätsprofile können durch den Fano-Interferenz-Formalismus (F 61) beschrieben werden.

Der letzte Zerfall in Gl. (4.2.) ist äquivalent zur direkten Photoemission eines 4d-Elektrons. Er wird als Autoionisation bezeichnet und ist nur möglich für angeregte $4d^9 4f^{N+1}$ -Zustände oberhalb der 4d-Schwelle.

Es stellt sich zwangsläufig die Frage nach der Wichtigkeit der verschiedenen in Gl. (4.2.) angegebenen Zerfallskanäle und nach der Existenz weiterer Prozesse, die in Gl. (4.2.) nicht enthalten sind. Diese Problematik ist bisher nur für Ba sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden. So haben Hecht und Lindau (HL 81) am Ba-Metall die 5s-, 5p- und 4d-PPCS's gemessen und mit verschiedenen Rechnungen verglichen. Für den 4d- und 5p-PPCS fanden

sie eine gute Übereinstimmung mit RPAE-Rechnungen von Amusia et al. (AIC 79) und Wendin (W 74).

Das theoretische Verständnis für die Verläufe der partiellen Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Unterschalen ist für die Elemente ohne 4f Elektronen (Ba, La) im Bereich der 4d-Anregung sehr zufriedenstellend. So konnten Wendin und Starace (WS 78) eine konsistente Interpretation verschiedener Berechnungsmethoden angeben.

Für die SE-Metalle mit der teilweise gefüllten 4f-Schale ist die theoretische Beschreibung erheblich komplizierter. Die auftretenden Multipletteffekte sind in herkömmlichen RPAE-Methoden nicht berücksichtigt (G. Wendin, private Mitteilung). Lediglich für Ce, das ein 4f-Elektron im Grundzustand besitzt, haben Zangwill und Soven (ZS 80) eine Berechnung der verschiedenen PPCS in einer TDLD-(time dependant local density) Näherung durchgeführt. Auch experimentell stößt man bei der Bestimmung von PPCS auf große Schwierigkeiten, so daß bisher noch keine Daten für die SE-Metalle vorlagen. Durch neu entwickelte experimentelle Methoden zur Wirkungsquerschnittbestimmung sind wir in der Lage, erstmals Ergebnisse für die verschiedenen PPCS's in einigen leichten SE-Metallen mit kleiner 4f-Multiplettaufspaltung (Ce, Pr, Nd, Eu, Gd) vorzustellen. Durch Vergleich der Summe aller PPCS's mit der Absorptionsstruktur bestimmen wir die individuelle Wichtigkeit der verschiedenen Beiträge.

4.1. Partielle Wirkungsquerschnitte im Vergleich mit der Absorption

4.1.1. Experimentelle Details

Die Probenpräparation erfolgte in derselben Weise wie für die Messung der surface shifts (siehe Kapitel 3).

Die verschiedenen PPCS's wurden kontinuierlich durch Anwendung der Constant Initial State- (CIS) Spektroskopie ermittelt. Bei dieser Meßmethode werden Monochromator- und Analysatorenergie synchron durchgestimmt, so daß damit der Intensitätsverlauf einer beliebigen Struktur bei fester Bindungsenergie bestimmt wird. Diese Meßmethode macht am Experiment FLIPPER den Einsatz eines Mikroprozessors erforderlich (B 79, G 79). Der Elektronenanalysator (cylindrical mirror analyser, CMA) wurde mit konstanter Pass-Energie betrieben, um Messungen mit hoher Auflösung zu ermöglichen. Dies ist erforderlich zur Unterscheidung von CIS-Spektren von eng benachbarten Strukturen.

Die so gemessenen "Rohdaten" enthalten zahlreiche unerwünschte Einflüsse, die durch entsprechende Korrekturen berücksichtigt werden müssen, um den tatsächlichen Wirkungsquerschnittsverlauf zu erhalten. Die erforderlichen Korrekturen teilen sich auf in experimentelle Einflüsse, wie Photonenfluß, Analysatorakzeptanz und Analysatortransmission, und Festkörpereinflüsse wie freie Weglänge der Photoelektronen und Brechung und Reflexion der Photoelektronen an der Oberfläche. Eine ausführliche Darstellung der für das FLIPPER-Experiment neu entwickelten Korrekturmethode wird von Barth (B 82) und Barth et al. (BGK 82) gegeben, so daß an dieser Stelle nicht genauer darauf eingegangen werden muß. In Abbildung 4.1. ist der Einfluß der Korrekturen am Beispiel des 4f-PPCS vom Gd über einen großen Photonenenergiebereich gezeigt. Der Einfluß der freien Weglänge wurde jedoch nicht berücksichtigt, da ihre Variation in dem dargestellten Energiebereich nur sehr klein ist.

Die experimentelle Gesamtauflösung (Monochromator plus Analysator) betrug für die hier vorgestellten Spektren 0,3 eV bis 0,6 eV.

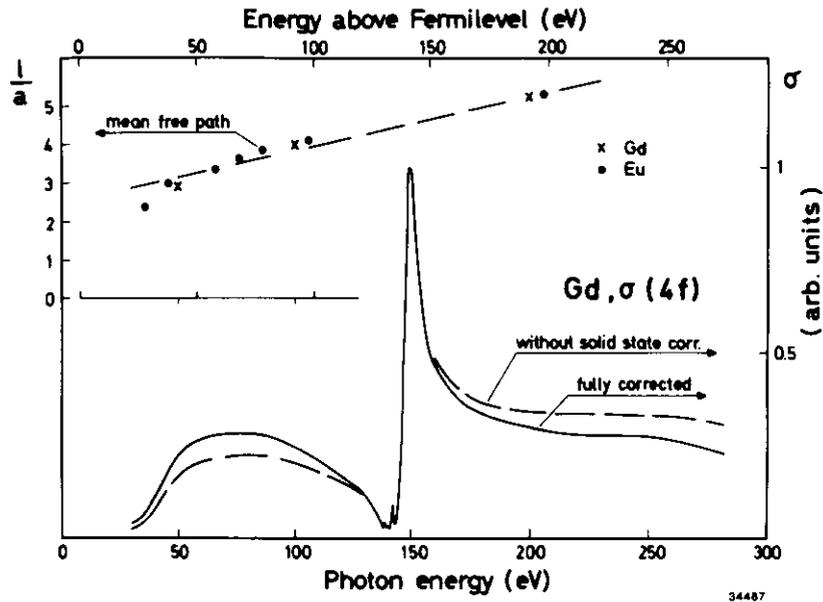


Abb. 4.1. 4f-Photoionisationswirkungsquerschnitt von Gd über einen großen Photonenenergiebereich. Gestrichelt ist der gemessene Verlauf ohne Korrekturen auf Festkörpereinflüsse dargestellt, durchgezogen das Ergebnis der Korrekturen nach Barth (B 82). Eingezeichnet sind ebenfalls die Verläufe der mittleren freien Weglänge für Eu und Gd, die aus den Messungen der Volumen-zu-Oberflächenintensitäten für verschiedene Anregungsenergien bestimmt wurden (siehe Kapitel 3).

4.1.2. Ergebnisse und Diskussion für Ce, Pr, Nd, Eu, Gd

Eine Analyse der verschiedenen PPCS's wurde nur für die SE-Metalle durchgeführt, die im Photoemissionsspektrum eine nicht auflösbare 4f-Multiplettaufspaltung zeigen. In Abbildung 4.2. sind EDC's der Elemente Ce, Pr, Nd, Eu und Gd auf einer Bindungsenergieskala dargestellt. Die Bindungsenergien der 4f-Endzustandsmultipletts der angegebenen Übergänge variieren zwischen ca. 2 und 9 eV, die Emission aus den 5p-Niveaus erscheint zwischen ca. 15 und 35 eV.

Die Datenanalyse ist identisch für alle Materialien; wir wollen

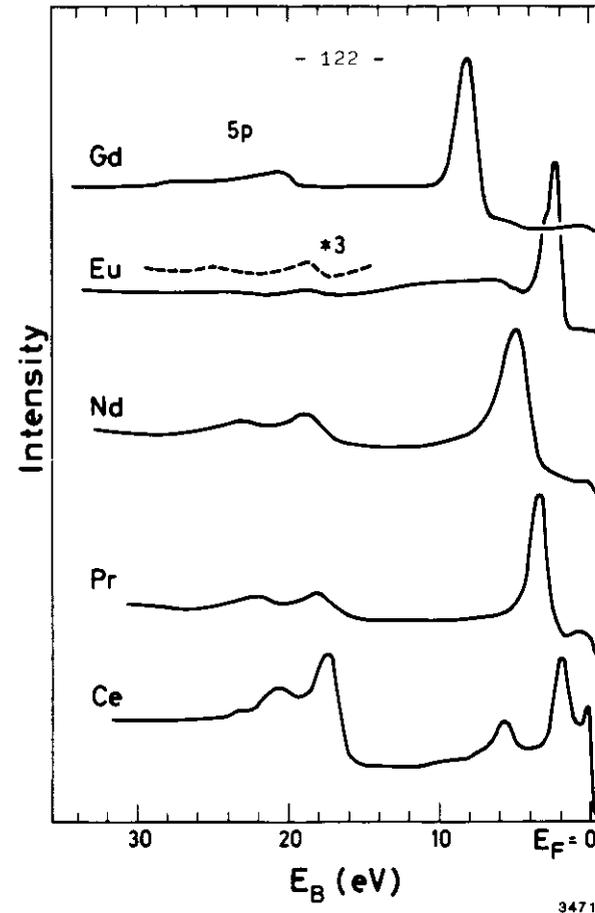
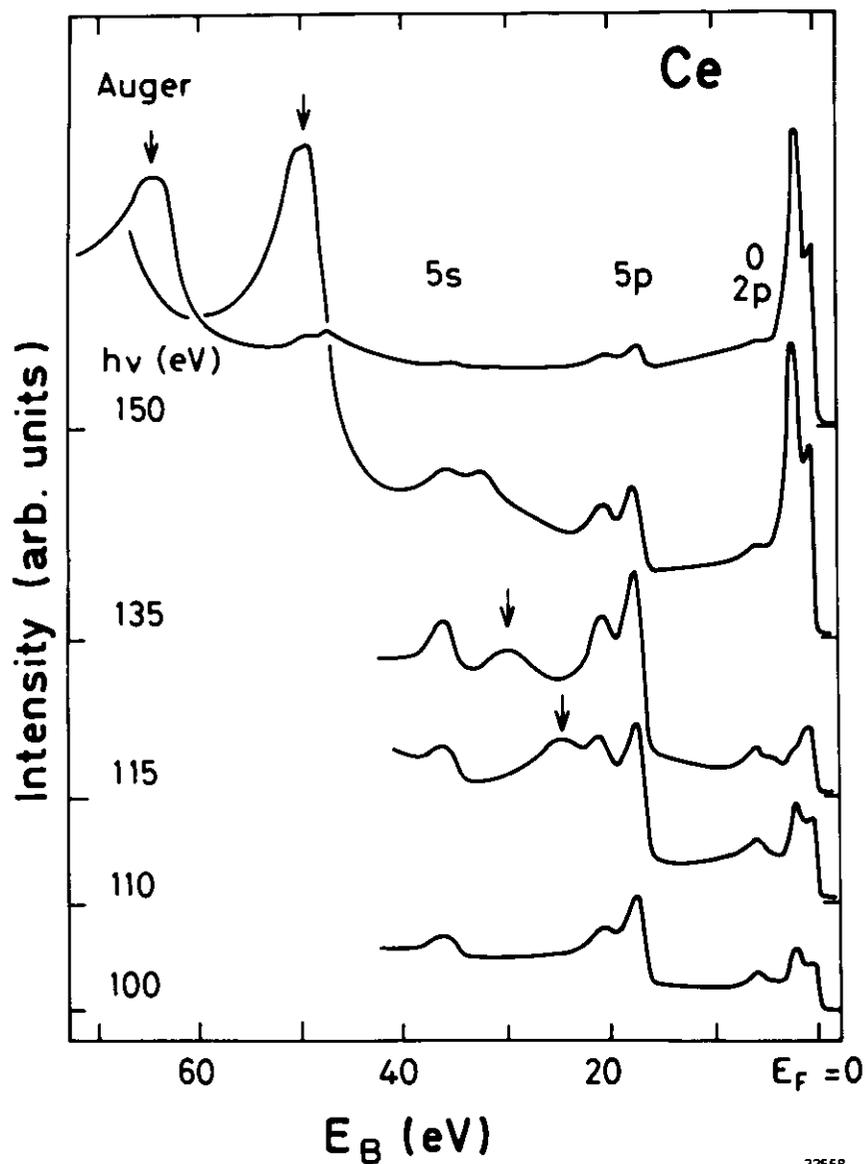


Abb. 4.2.

Vergleich zwischen EDC's von Ce ($4f^1$), Pr ($4f^2$), Nd ($4f^3$), Eu ($4f^7$) und Gd ($4f^7$), die die Photoemissionsstrukturen der Valenzbänder, der 4f-Niveaus (zwischen ca. 2 und 9 eV Bindungsenergie) und aus den 5p-Niveaus zeigen. Für diese Elemente lassen sich die einzelnen 4f-Endzustandsmultipletts im Spektrum nicht auflösen, so daß jeweils nur ein Peak zu erkennen ist.

sie deshalb nur für ein Material - das Cer - detailliert beschreiben. In Abbildung 4.3. ist eine Serie EDC's vom Ce im Photonenenergiebereich der 4d-Anregung dargestellt. Die Ce-Spektren zeigen eine Doppelstruktur mit Maxima bei 0,5 eV und 2eV Bindungsenergie, deren Zuordnung nun bereits seit mehreren Jahren kontrovers diskutiert wird (JAGLH 78, K 78, WOLW 82, LDH 82, HS 82, MRP 82). Insbesondere ist ungeklärt, ob nur der Peak bei 2 eV Bindungsenergie oder beide Strukturen 4f-Charakter besitzen. Wir werden später darauf weiter eingehen und zunächst beide Strukturen nur durch ihren Bindungsenergiewert bezeichnen.



33558

Abb. 4.3. EDC's vom Ce-Metall für Photonenenergien aus dem Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. Die Spektren sind auf den einfallenden Photonenfluß normiert. Die Pfeile kennzeichnen den stärksten Auger-Peak.

Aus Abbildung 4.3. ist zu erkennen, daß alle Strukturen starke Intensitätsvariationen zeigen, wenn die Photonenenergie im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung (> 105 eV) durchgestimmt wird. Gleichzeitig entsteht ein Auger-Peak, der durch seine feste kinetische Energie leicht in den Spektren durch Variation der Photonenenergie identifiziert werden kann. Er ist in Abbildung 4.3. durch einen Pfeil gekennzeichnet. Der Auger-Peak entsteht durch den Zerfall des $4d$ -Loches nach Emission eines $4d$ Elektrons ins Kontinuum. Seine Intensität im Spektrum sollte demnach direkt proportional zur Anzahl der emittierten $4d$ Elektronen sein. Aus Abbildung 4.3. wird deutlich, daß die Auger-Struktur teilweise im Spektrum dominiert. Daraus wird deutlich, daß der Autoionisationskanal in Gl. (4.2.) eine starke Konkurrenz zur direkten Rekombination darstellt.

Die von den einzelnen Strukturen gemessenen und korrigierten CIS-Spektren müssen auf die zugehörigen Peakflächen normiert werden, um einen Vergleich der verschiedenen PPCS's auf einer relativen Skala zu erlauben. Ein allgemein anerkanntes Verfahren zur Trennung von Peakflächen und Strukturuntergrund hat sich bisher nicht durchgesetzt, so daß wir in Abbildung 4.4. die von uns gewählten Flächen zur Normierung für Ce angeben. Der eingezeichnete Verlauf des Streuuntergrundes ergibt sich aus dem in Kapitel 1.4. dargestellten Methode.

Für jede Struktur wurde der Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen, der jeweils durch die anderen Strukturen bei niedrigerer Bindungsenergie erzeugt wird, durch Subtraktion eines CIS-Spektrums des vorangehenden Untergrundes bei kleinerer Initialenergie berücksichtigt. Der $5s$ -PPCS konnte nicht bestimmt werden,

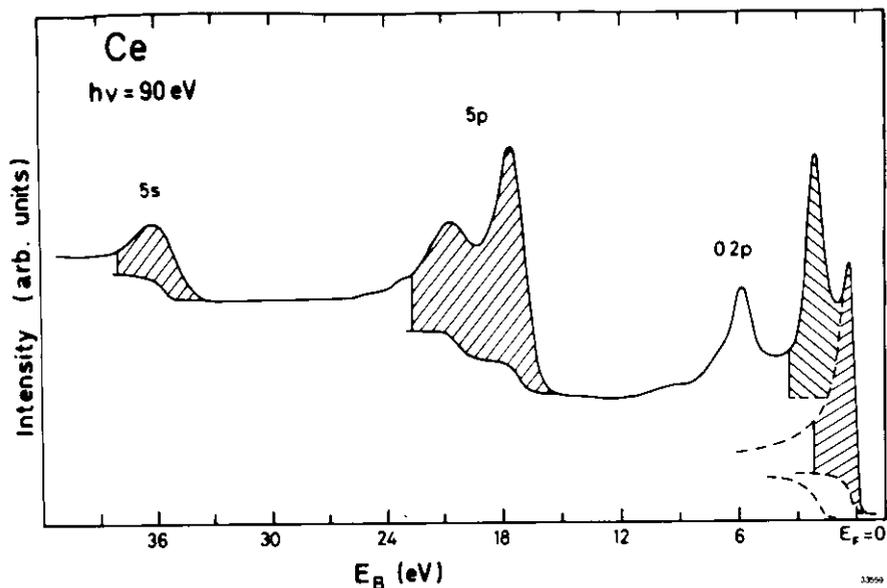


Abb. 4.4. EDC vom Ce-Metall bei einer Photonenenergie von 90 eV. Die schraffierten Flächen kennzeichnen den Bereich der Peaks, die für die Normierung der CIS-Spektren verwendet wurden.

da im Bereich der 4d Anregung zahlreiche Auger-Strukturen neu entstehen, die bei Variation der Photonenenergie den 5s-Bindungsenergiebereich durchlaufen und den gemessenen 5s-Intensitätsverlauf dadurch stark verfälschen. Ein Abtrennen des Auger-Anteils war uns nicht möglich. Dies gilt teilweise auch für den 5p-Intensitätsverlauf; jedoch ist aus Abbildung 4.3. zu entnehmen, daß die Auger-Strukturen hier erst im Bereich der 5p-Emission mit höherer Bindungsenergie entsteht. Wir haben deshalb nur CIS-Spektren von dem 5p-Peak mit der niedrigsten Bindungsenergie gemessen und den Verlauf auf die gesamte 5p-Emissionsfläche, die außerhalb der Resonanz bestimmt wurde (siehe Abbildung 4.4.), normiert. Hierbei setzen wir voraus, daß sich das Intensitätsverhältnis zwischen den verschiedenen 5p-Strukturen in der gesamten Resonanz nicht verändert - eine Annahme, die nicht voll gültig ist, wie wir in Kapitel 4.3. zeigen werden. Die

dadurch verursachten Fehler in unseren Messungen beeinflussen die Ergebnisse jedoch nicht entscheidend.

Da die direkte 4d-Emission in der Nähe der 4d Schwelle in den EDC's den steilen Untergrund gestreuter Elektronen bei kleinen kinetischen Energien überlagert ist, konnte dieser Kanal nicht durch CIS-Spektroskopie mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Um dieses Problem zu lösen, haben wir eine andere Meßmethode, die Constant-Final-State (CFS)-Spektroskopie, gewählt. Hierbei wird der Elektronenanalysator auf eine feste Endenergie E_f eingestellt während die Photonenenergie variiert. Im Spektrum erscheint dann die 4d-Emission für Photonenenergien $h\nu$, die die folgende Bedingung erfüllen

$$h\nu = E_B + \phi_{An} + E_f \quad (4.3.)$$

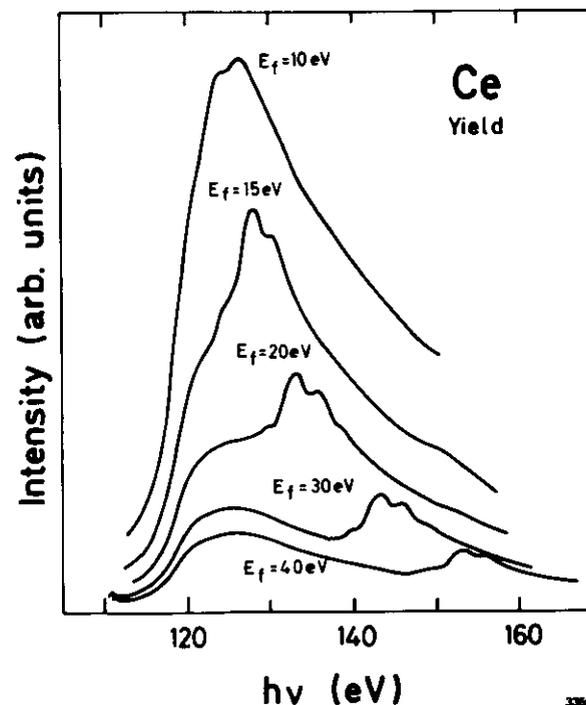


Abb. 4.5. Serie von CFS-Spektren vom Ce-Metall mit verschiedenen Endenergien E_f . Die 4d-Emission ist überlagert auf der Absorptionsstruktur und wandert auf der Photonenenergieskala, wenn die Endenergie verändert wird.

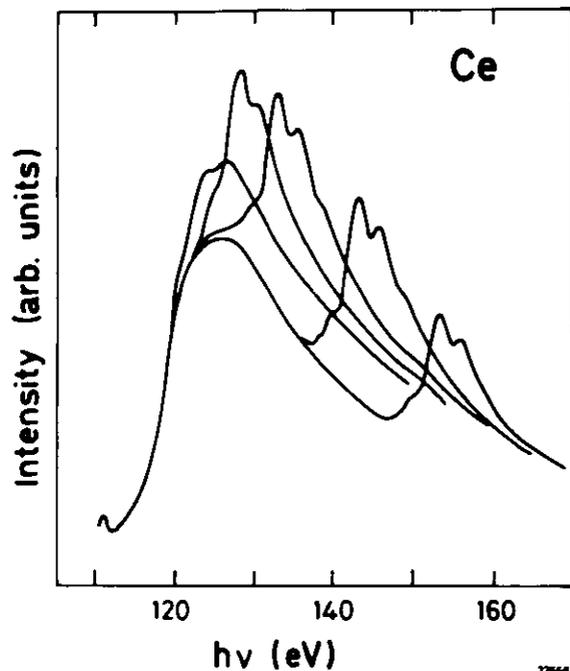


Abb. 4.6.
Serie von CFS-Spektren aus Abb. 4.5. Die Spektren sind so skaliert, daß deutlich zu erkennen ist, daß der Untergrundverlauf unabhängig von der Endenergie ist.

E_B ist die 4d-Bindungsenergie, ϕ_{An} die Analysatoraustrittsarbeit. Das Ergebnis dieser Meßmethode ist in Abbildung 4.5. für fünf verschiedene E_f dargestellt. Man erkennt, daß auch hier die 4d-Emission einem starken Untergrund überlagert ist. Der große Vorteil dieser Meßmethode liegt jedoch darin, daß der Verlauf des Untergrundes unabhängig von der Final-Energie E_f proportional zur Absorptionsstruktur ist. Dies ist unschwer in Abbildung 4.6. zu erkennen, in der die Intensitäten der verschiedenen Kurven angeglichen sind. Durch Subtraktion des bekannten Absorptionsverlaufes erhält man so die 4d-Intensitäten für verschiedene Photonenergien (siehe Abb. 4.7.). In Abbildung 4.8. ist das Ergebnis für die verschiedenen PPCS's verglichen mit der Absorptions-Struktur, die durch Anwendung der Yield-Spektroskopie (CFS bei sehr kleiner Final-Energie E_f) gemessen wurde. Die Summe der kontinuierlich gemessenen PPCS's der Strukturen mit

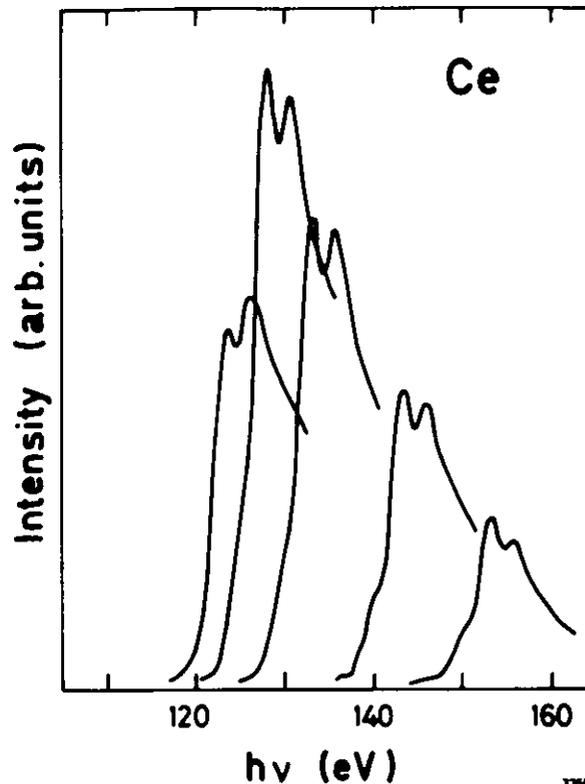


Abb. 4.7.
4d-Emission für verschiedene Photonenergien. Die Spektren stellen das Ergebnis aus der Subtraktion der Kurven aus Abb. 4.5. und dem Absorptionsverlauf dar.

0,5 eV- und 2 eV-Bindungsenergie sowie 5p-Emission ("Sum of CIS" in Abbildung 4.8.) gibt den Beitrag der Absorptionsanregung an, der durch direkte Rekombination zerfällt (siehe Gl. 4.2.). Der Autoionisationskanal führt zum 4d-Wirkungsquerschnitt, der durch die offenen Kreise in Abbildung 4.8. dargestellt ist. Die Kreuze stellen die Intensität des in Abbildung 4.3. gekennzeichneten Auger-peaks dar. Da ihr Intensitätsverlauf proportional ist zum 4d-PPCS, können wir auch die 4d-Intensität direkt an der Schwelle (110-120 eV) bestimmen durch Anpassung der Auger-Intensität an den 4d-PPCS im Bereich oberhalb von 130 eV Photonenergie, wo beide Intensitäten gemessen sind.

Um zu prüfen, ob die Summe aller PPCS's den Absorptionsverlauf

reproduziert, haben wir die Differenz aus Yield und Summe der CIS-Spektren gebildet. Das Ergebnis sollte dann den 4d-PPCS darstellen. Diese Methode ist natürlich äquivalent zu dem üblichen Weg, die Summe aller PPCS's direkt mit einer Absorptionskurve zu vergleichen (siehe z.B. HL 81). Da wir den 4d-PPCS nur punktweise gemessen haben, ist der von uns gewählte Weg einfacher.

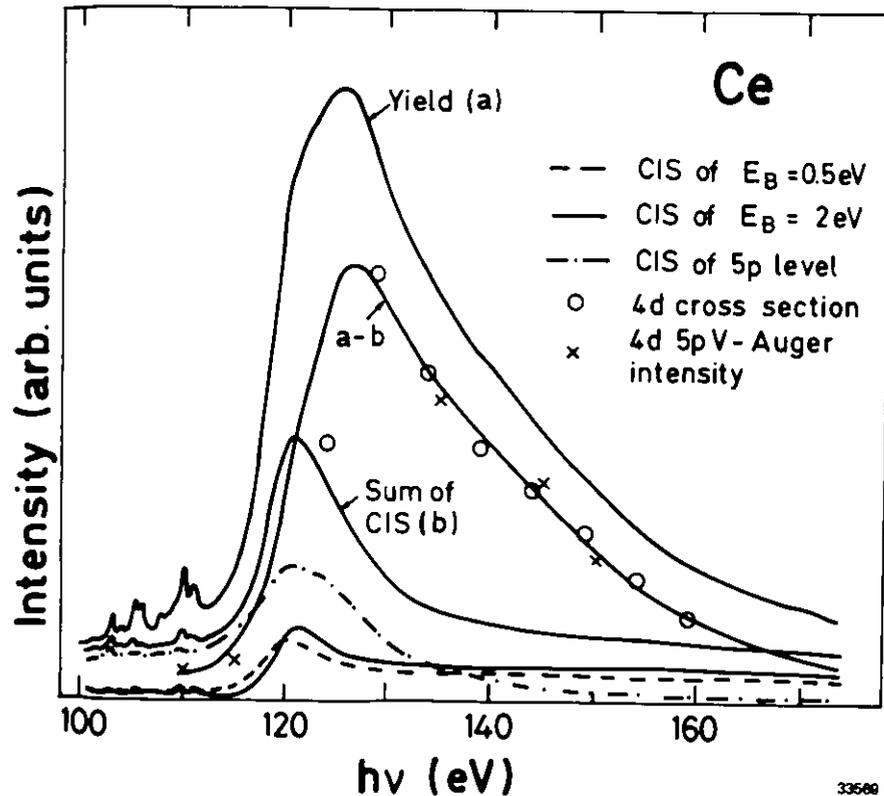
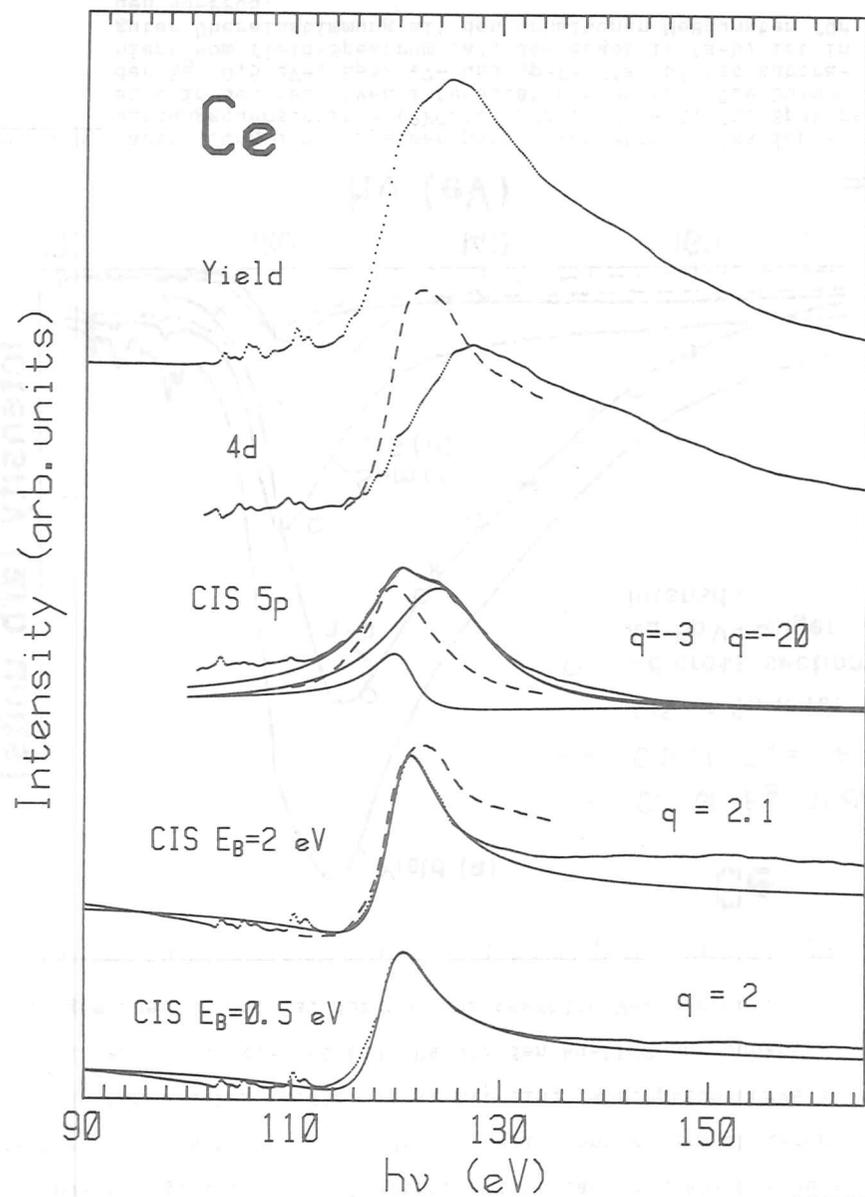


Abb. 4.8. Darstellung der einzelnen partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte (PPCS's) für Ce Metall. Die Spektren sind in den relativen Intensitäten normiert. Die Summe der $E_B = 0,5$ eV-, $E_B = 2$ eV- und 5p-PPCS's (b) ist subtrahiert vom Yield-Spektrum (a); das Ergebnis (a-b) ist in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Meßpunkten für den 4d-PPCS.

Als Ergebnis erhalten wir eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Differenz aus Yield und Summe der CIS-Spektren und dem 4d-PPCS. Kleinere Abweichungen im Bereich um 120 eV Photonenenergie sind wahrscheinlich auf Vernachlässigung des 5s-PPCS und bereits angesprochene Variationen in den 5p-Peaks zurückzuführen. Der 4d-PPCS ist mit Abstand der dominierende Teil aller PPCS's und ist offensichtlich verantwortlich für den hochenergetischen Teil der Absorptionsstruktur, während die vorhergehende Schulter durch die Erhöhung der Wirkungsquerschnitte der äußeren Schalen reproduziert wird.

Neben den relativen Intensitäten wollen wir auf die ungleichen Linienformen für die verschiedenen PPCS's hinweisen. In Abbildung 4.9. sind noch einmal alle PPCS's auf einer willkürlichen Intensitätskala dargestellt. Sie werden verglichen mit Fits aus Fano-Profilen mit angegebenen Asymmetrieparametern q und mit gerechneten Intensitätsverläufen von Zangwill und Soven (ZS 80). Während die 0,5 eV- und 2 eV-Strukturen jeweils gut durch ein einziges Fano-Profil mit positivem q -Wert reproduziert werden, besteht der 5p-PPCS aus mindestens zwei Kurven mit negativen q -Werten. Die Peakpositionen stimmen dabei gut überein mit den Positionen der Doppelstruktur im Absorptionsprofil.

Im Vergleich mit der Rechnung von Zangwill und Soven erhalten wir eine befriedigende Übereinstimmung in den relativen Intensitäten unter Berücksichtigung der experimentellen Ungenauigkeiten, die hauptsächlich auf die schwierige Bestimmung der genauen Peakflächen für die Normierung der CIS-Spektren zurückzuführen sind. Dies gilt insbesondere für die Peakflächen der 4d- und 5p-Rumpf-niveaus, die im Spektrum eine reichhaltige Multiplettstruktur durch



34465

Abb. 4.9. Linienformen der verschiedenen PPCS's für Ce Metall auf einer willkürlichen Intensitätenskala.: experimentelle Daten, —: gefittete Fano-Profile mit angegebenen q-Werten für die Asymmetrie, ----: Theorie von Zangwill und Soven (ZS 80).

Kopplung des Rumpfloches an die 4f-Elektronen aufweisen (siehe Kapitel 4.3.). Die gemessenen PPCS-Linienformen sind jedoch im klaren Widerspruch zu der Theorie. Die 4d- und 4f-PPCS's (wir bezeichnen an dieser Stelle den 2 eV-Peak als 4f-Peak) unterscheiden sich sowohl in der Linienform als auch in der Position der Maxima (~ 4 eV), während Zangwill und Soven nachdrücklich die Ähnlichkeit der Energieabhängigkeit beider PPCS's betonen. Weiterhin ist aus Abbildung 4.9. zu erkennen, daß die Theorie nicht in der Lage ist, die Doppelstruktur des 5p-PPCS zu erklären. Hier liegt offensichtlich eine Kopplung des 5p-PPCS an verschiedene Multiplettzustände der Absorptionsstruktur vor.

Wir wollen unsere Resultate für Ce vergleichen mit einer Analyse unserer Pr-Daten. Pr ist das auf Ce folgende Element im Periodensystem mit zwei 4f-Elektronen im Grundzustand. Eine Auswahl von EDC's aus dem Bereich der 4d Anregung ist in Abbildung 4.10. dargestellt. Im Vergleich zum Ce (siehe Abbildung 4.3.) haben sich die relativen Intensitäten der einzelnen Strukturen schon deutlich verändert. Die 4f-Emission erscheint bei ca. 3,5 eV Bindungsenergie; die Struktur am Fermi-niveau wird der Emission aus dem aus den 5d- und 6s-Elektronen gebildeten Valenzband zugeordnet. Das Ergebnis der Datenauswertung ist in Abbildung 4.11. gezeigt. Ähnlich wie beim Ce besteht auch die Pr-Absorptionskurve aus einer Doppelstruktur im großen Maximum; die Trennung der Peaks ist jedoch deutlich größer als beim Ce. Das Verhältnis zwischen den verschiedenen Zerfallskanälen hat sich deutlich geändert vom Ce zum Pr, während die Linienformen vergleichbar sind (siehe Abbildung 4.11. und 4. 12.). Der 4d-PPCS fällt wieder zusammen mit dem hochenergetischen Maximum der Absorptionsstruktur, während der 4f-PPCS nur am Einsatz der großen Resonanz beiträgt und sehr gut durch ein einzelnes Fano-Profil

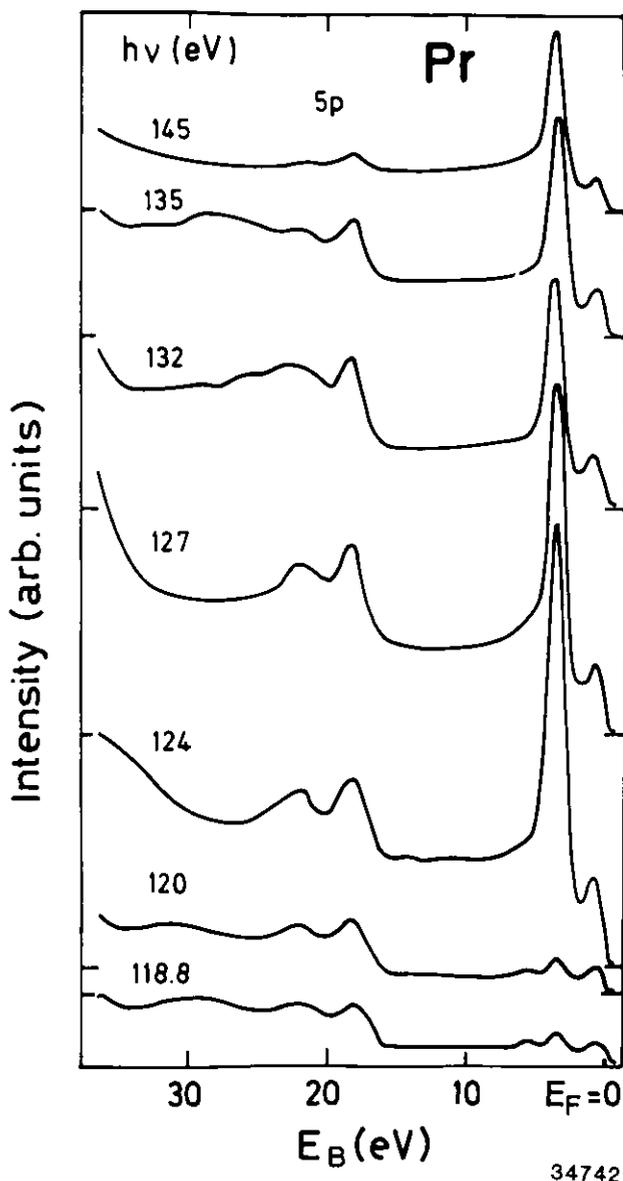


Abb. 4.10. Serie von EDC's vom Pr-Metall aus dem Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. Die $4f$ -Emission erscheint bei ca. 3,5 eV Bindungsenergie. Die Spektren sind auf den einfallenden Photonfluß normiert.

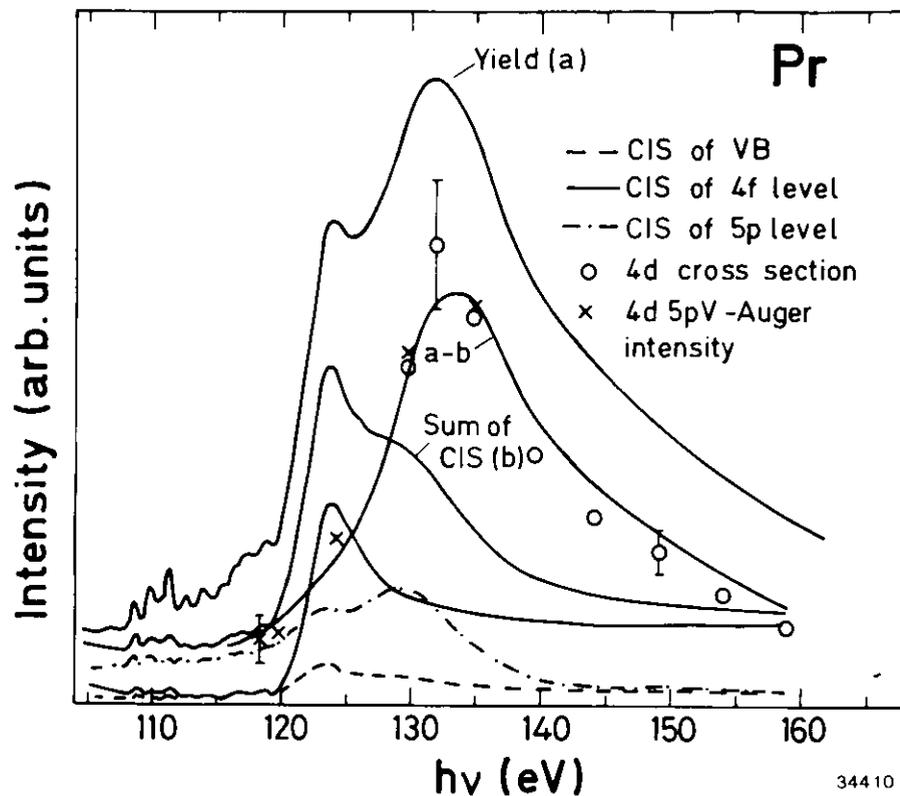


Abb. 4.11. Darstellung der verschiedenen PPCS's für Pr-Metall. Die Spektren wurden in derselben Weise analysiert wie für Ce-Metall (siehe Abb. 4.8.). VB=Valenzband

mit deutlichem Interferenzminimum auf der niederenergetischen Seite (kleiner positiver q -Wert) gefittet werden kann. Valenzband- und 5p-PPCS sind an die gesamte Absorptionsstruktur gekoppelt und können durch eine Summe von jeweils zwei Fano-Profilen mit negativen q -Werten für den 5p-PPCS und positiven q -Werten für Valenzband-PPCS reproduziert werden. Auffällig ist dabei der deutlich niedrigere q -Wert für das erste Fano-Profil des Valenzband-PPCS verglichen mit dem zweiten. Dies läßt sich zumindest teilweise durch die experimentellen Bedingungen erklären. Valenzband und $4f$ -Emission sind

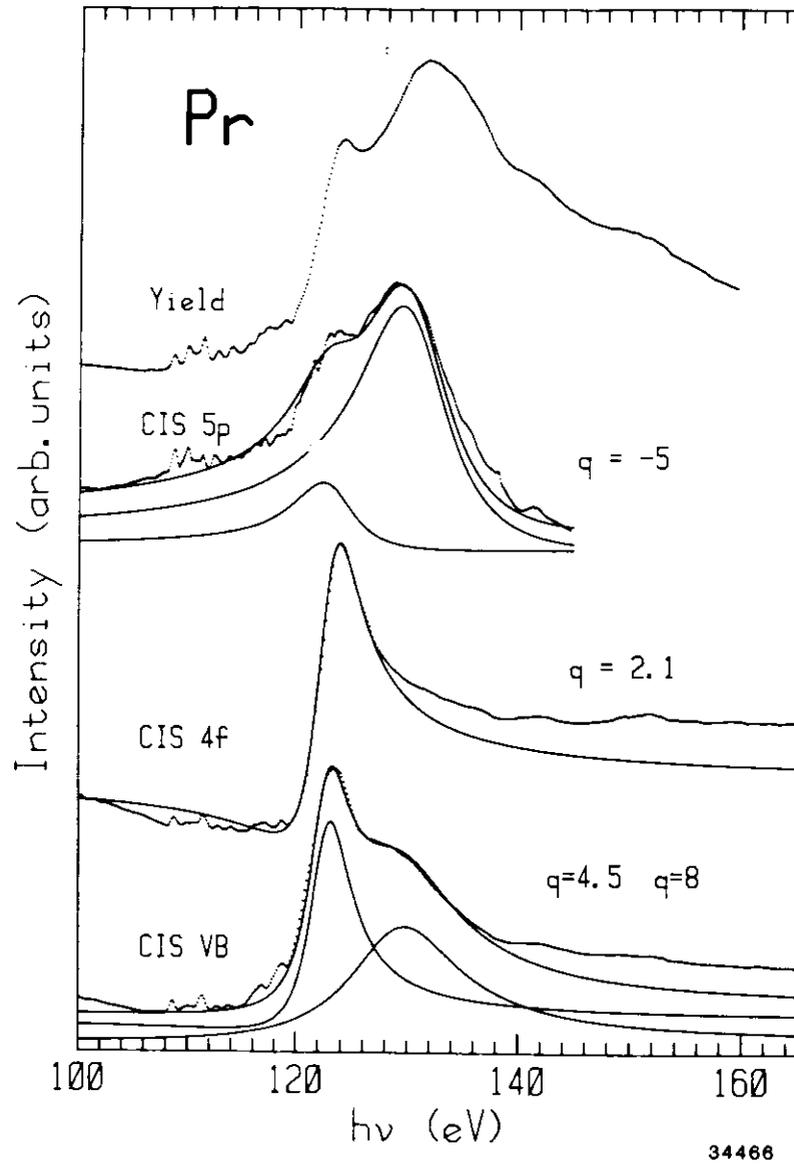


Abb. 4.12. Linienformen der verschiedenen PPOS's für Pr-Metall auf einer willkürlichen Intensitätsskala. ·····: experimentelle Daten, —: gefittete Fano-Profile mit angegebenen q-Werten.

im Photoemissionsspektrum eng benachbart. Gleichzeitig besitzen die 4f-Endzustandsmultipletts im Pr eine relativ große Lebensdauerbreite (HWHM = 0,4 eV), so daß im Spektrum ein gewisser Überlapp aus dem Kurvenende der 4f-Emission und vorangehender Valenzbandemission besteht. Dies bedeutet, daß das gemessene CIS-Spektrum der Valenzbandstruktur eine Mischung aus 4f- und Valenzband-PPOS darstellt. Die Stärke der Mischung hängt dabei natürlich wesentlich im Intensitätsverhältnis beider Strukturen und dem energetischer Abstand ab. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Ergebnisse von Eu und Gd, die beide dieselbe 4f-Konfiguration im Grund-

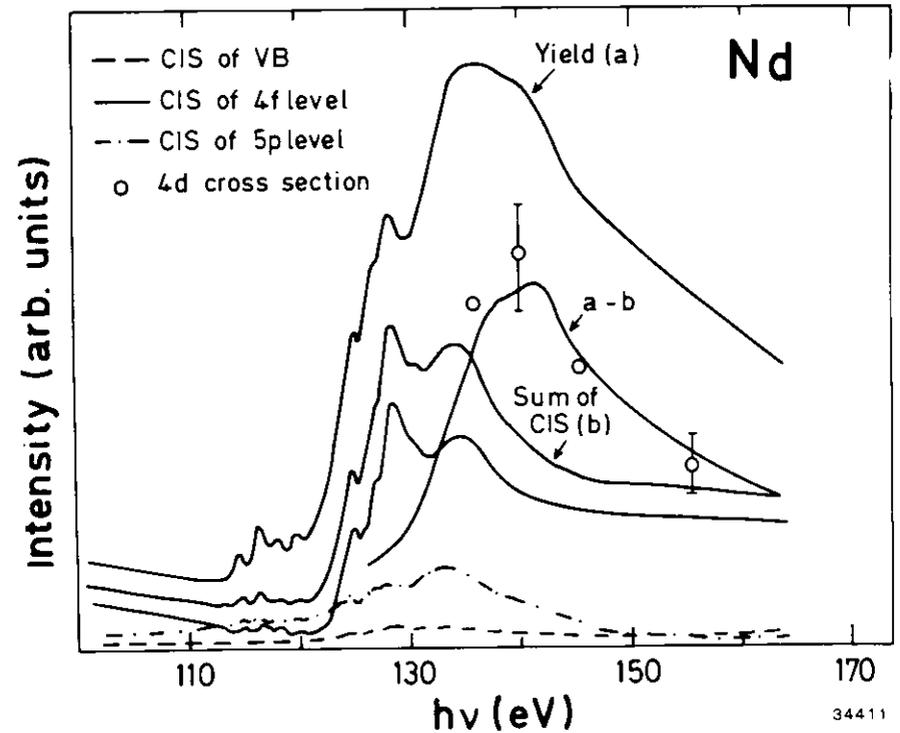


Abb. 4.13. Darstellung der verschiedenen PPOS's für Nd-Metall. Die Spektren wurden in derselben Weise analysiert wie für Ce-Metall (siehe Abb. 4.8.).

zustand ($4f^7$) besitzen. Die Bindungsenergien der $4f$ -Emission sind jedoch sehr unterschiedlich (siehe Abbildung 4.2.). Im Gd sind $4f$ -Emission und Valenzband etwa 8 eV getrennt, während im Eu beide Strukturen wieder eng benachbart sind. Gleichzeitig ist die $4f$ -Emission im Maximum der Resonanz ca. 30-40 mal intensiver als die Valenzbandemission, so daß hier eine deutliche Beeinflussung des Valenzband-PPCS durch das $4f$ -Niveau zu erwarten ist. So führen wir die unterschiedlichen Linienformen des Valenzband-PPCS für Eu und Gd (siehe Abbildung 4.15. und 4.16.) überwiegend auf diesen Effekt zurück.

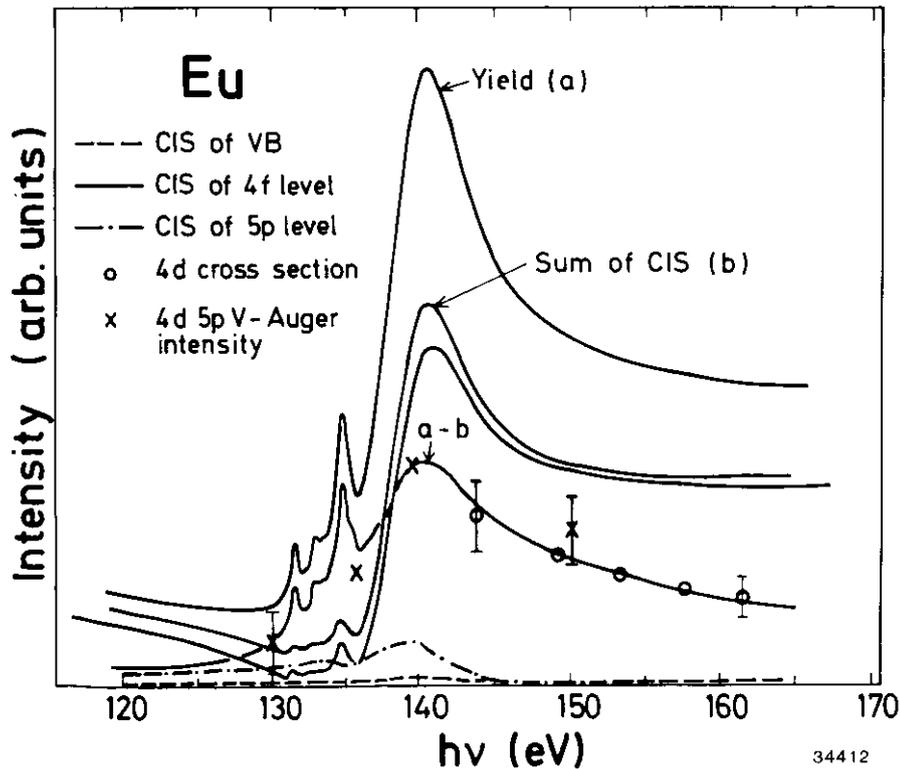


Abb. 4.14. Darstellung der verschiedenen PPCS's für Eu-Metall. Die Spektren wurden in derselben Weise analysiert wie für Ce-Metall (siehe Abb. 4.8.).

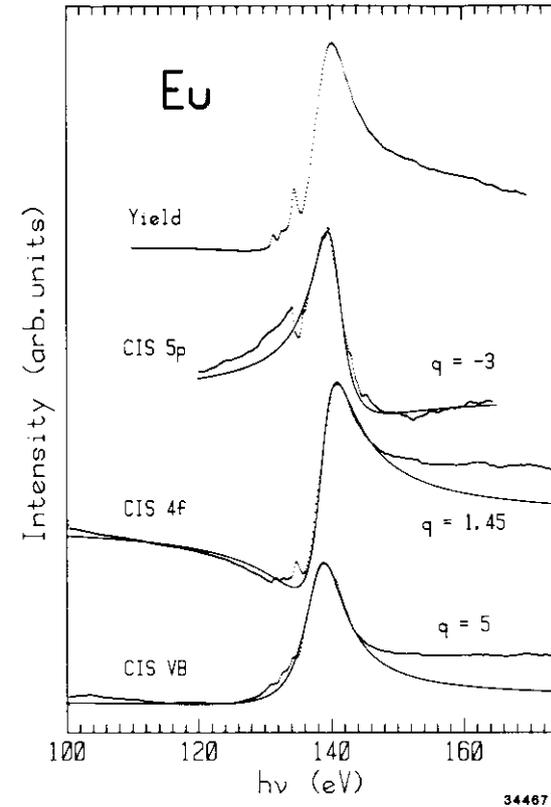


Abb. 4.15. Linienformen der verschiedenen PPCS's für Eu-Metall auf einer willkürlichen Intensitätsskala.: experimentelle Daten, —: gefittete Fano-Profile mit angegebenen q-Werten.

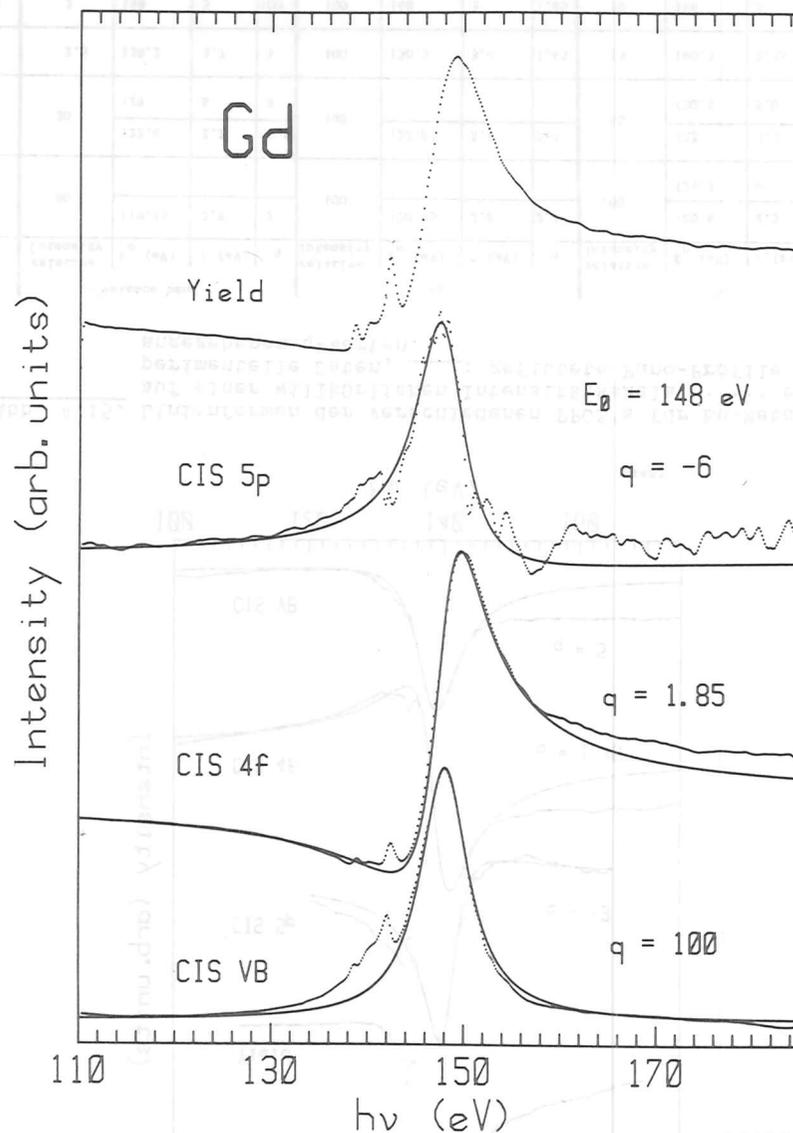
	valence band				4f				5p			
	relative intensity	E_0 (eV)	Γ (eV)	q	relative intensity	E_0 (eV)	Γ (eV)	q	relative intensity	E_0 (eV)	Γ (eV)	q
Ce	80	119.25	2.9	2	100	120.05	2.8	2.1	200	120.6	2.5	-3
										124.3	6	-20
Pr	20	122.6	2.2	4.5	100	122.6	2.4	2.0	60	123	3.3	-5
		129	6	8						130.5	5.0	-5
Eu	2.5	138.2	3.7	5	100	138.9	3.0	1.45	13	140.5	2.75	-3
Gd	3	148	3	100	100	148	3	1.85	10	148	3	-6

Tabelle 4.1. Fitparameter für die Fano-Profile für Ce, Pr, Eu und Gd. Die relativen Intensitäten der verschiedenen PPCS's bezeichnen die Höhe im Maximum der großen Absorptionsresonanz relativ zur Höhe des $4f$ -PPCS ($E_B=2eV$ im Ce), der willkürlich 100 gesetzt wurde.

Aus den Ergebnissen von Ce und Pr läßt sich bereits vermuten, daß die Linienprofile der verschiedenen PPCS's unabhängig sind vom Material. Dies wird auch bestätigt durch die Resultate für Nd (Abbildung 4.13.), Eu (Abbildung 4.14. und 4.15.) und Gd (Abbildung 4.16.). Wir erhalten jeweils negative q-Werte für die 5p-PPCS's, niedrige positive q-Werte für die 4f-PPCS's und relativ große positive q-Werte (nahezu Lorentzkurven) für die Valenzband-PPCS's (siehe Tabelle 4.1.). Insbesondere die Elemente in der Mitte der Reihe der SE, Eu und Gd, sind ein gutes Beispiel für die verschiedenen PPCS-Linienformen. Die Breite der Absorptionskurven verringert sich in der Mitte der SE-Reihe von ca. 20 eV auf 10 eV. Daraus resultieren PPCS's mit nur noch einem Maximum im Bereich der großen Resonanz, deren Peakpositionen für alle Schalen identisch sind. Zusätzlich sind beim Gd alle untersuchten Strukturen (Valenzband, 4f- und 5p-Niveau) im Spektrum deutlich getrennt (siehe Abbildung 4.2.), so daß hier die verschiedenen PPCS's experimentell leicht zu bestimmen sind. Die unterschiedlichen PPCS-Linienformen treten dadurch für die Gd-Daten besonders deutlich hervor (siehe Abbildung 4.16.).

Als zweites Ergebnis erhalten wir eine Aussage über die Wichtigkeit der verschiedenen Zerfallskanäle. Aus einem Vergleich der Resultate für Ce, Pr, Nd und Eu (Abbildung 4.8., Abbildung 4.11., Abbildung 4.13., Abbildung 4.14.) ist zu erkennen, daß sich die relativen Intensitäten der verschiedenen Kanäle kontinuierlich verändern. Erste Messungen in der 4d → 4f Resonanz am Cer hatten Johansson et al.

(JAGLH 78) zu dem Schluß geführt, daß die direkte 4d-Emission praktisch zu vernachlässigen sei im Vergleich zur 4f-Resonanz. Unsere Ergebnisse demonstrieren eindeutig, daß im Cer der genau entgegengesetzte Fall vorliegt. Die 4d Emission dominiert im Cer und nimmt erst für die Elemente mit mehreren 4f-Elektronen an Bedeutung ab



34468

Abb. 4.16. Linienformen der verschiedenen PPCS's für Gd-Metall auf einer willkürlichen Intensitätsskala.: experimentelle Daten, —: gefittete Pano-Profile. Die angegebene Resonanzenergie E_0 ist für alle PPCS's dieselbe. Die relativ hohe Statistik in dem 5p-PPCS oberhalb von 150 eV ist zurückzuführen auf die sehr niedrige Zählrate der subtrahierten CIS-Spektren (5p- und vorhergehender Untergrund).

relativ zur Resonanzhöhung der 4f-Emission. Weiterhin stellen wir fest, daß für alle untersuchten SE-Metalle die Absorptionsstruktur sehr gut im Rahmen der experimentellen Fehler durch die Summe aller PPCS's reproduziert wird. Dies bedeutet, daß in der 4d → 4f Resonanz keine wichtigen Zerfallskanäle existieren, die zu einer bedeutenden Intensität von zusätzlichen Satellitstrukturen führen wie es z.B. in den Elementen der 3d-Serie beobachtet wird (B 82, BGKWS 80). Dies bedeutet jedoch nicht, daß keine zusätzlichen Zerfallskanäle existieren. Wir werden in Kapitel 4.2. zeigen, daß auch für die SE-Metalle schwache Satellitstrukturen in einigen Bereichen der 4d → 4f Anregung nachweisbar sind.

Wir haben unsere Datenanalyse hier zunächst auf den Bereich der großen Resonanzmaxima der SE-Metalle beschränkt; eine Ausdehnung auf den Bereich der Absorptionsfeinstruktur vor dem großen Maximum erfordert einen weiteren Ausbau der Meßapparatur, der es ermöglicht, CIS-Spektren mit einem Vielkanalanalysator zu messen (K 82), um die nötige Genauigkeit zu erreichen. Die dargestellten Daten zeigen auch im Bereich der Feinstruktur die Kopplung der verschiedenen PPCS's an die 4d → 4f Anregung. In diesem Bereich könnten jedoch auch die in Kapitel 4.2. und Kapitel 4.3. diskutierten "Feinheiten" in den Spektren für einen Vergleich zwischen Summe aller PPCS's und Absorption wichtig sein.

4.1.3. Die energetische Lage des 4f-Niveaus im Ce-Metall

Im Gegensatz zu allen anderen SE-Metallen ist die Bindungsenergie des 4f-Niveaus beim Cer bis heute nicht eindeutig geklärt. Sie spielt jedoch eine bedeutende Rolle für die Theorie des γ - α -Phasenübergangs im Cer-Metall. Dieser Übergang wird bei tiefen Temperaturen und

hydrostatischem Druck unter Verkleinerung der Gitterkonstanten von 5,16 Å (γ -Phase) auf 4,85 Å (α -Phase) und Änderung des magnetischen Verhaltens beobachtet. In dem sogenannten "promotional model" wird der Übergang durch einen Valenzwechsel von 3 (γ -Phase) auf 3,7 (α -Phase) erklärt, wobei der Wechsel durch den Übergang des Ce 4f-Elektrons ins Leitungsband verursacht wird (RF 71, H 74). Diese Theorie verlangt eine Positionierung des 4f-Niveaus unmittelbar unterhalb des Fermi-niveaus (siehe auch LRP 81). In zahlreichen Experimenten wie Position-Vernichtung (GMR 69), Compton-Streuung (KLL 80) und Neutronen-Streuung (MK 79) ist jedoch keine nennenswerte Valenzänderung festgestellt worden. Weiterhin ist der Volumenschwund beim γ - α -Phasenübergang erheblich kleiner als die Volumenänderung durch Valenzänderung in Sm, Eu, Tm und Yb (BBHLPW 81).

So ist es nicht verwunderlich, daß auch in Photoemissionsexperimenten zahlreiche Versuche unternommen wurden, die 4f-Bindungsenergie zu bestimmen. Selbst in hochwertigen XPS-Messungen (LBC 81) läßt sich jedoch aufgrund des niedrigen Wirkungsquerschnitts für die 4f-Anregung in diesem Bereich keine Struktur eindeutig der 4f-Emission zuordnen. Die Überlagerung aus 4f- und Valenzbandemission führt lediglich zu einer breiten Struktur zwischen Fermienergie und ca. 2 eV Bindungsenergie, die leichte Intensitätsmodulationen aufweist (siehe auch Abbildung 3.6.). Für Photonenenergien zwischen ca. 50 eV und 200 eV ist im Spektrum deutlich eine Doppelstruktur mit Maxima bei 0,5 eV und 2 eV Bindungsenergie zu erkennen. Oxidationsmessungen zeigen, daß die 2 eV Struktur dabei unverändert bleibt während die Emission am Fermi-niveau verschwindet (K 78, P 82). Daraus wurde geschlossen, daß die 2 eV-Struktur der 4f-Emission zugeordnet werden muß, während am Fermi-niveau nur die Emission aus dem Valenzband (5d und 6s Elektronen) erscheint, die bei der Oxidation die Bindung mit

den Sauerstoffatomen bildet. Diese Argumentation wurde unterstützt durch die ersten Ergebnisse aus der resonanten Photoemission, die eine starke Intensitätsvariation der 2 eV-Struktur im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung zeigten (K 78, JAGLH 78). Johansson et al. wiesen dabei darauf hin, daß die Struktur am Fermi-niveau eine deutlich geringere Intensitätsvariation aufweist (JAGLH 78). Da in den SE die 4d- und 4f-Elektronen einen großen räumlichen Überlapp besitzen, wird in der Resonanz die stärkste Kopplung zwischen 4d- und 4f-Elektronen erwartet, so daß aus den Resonanzdaten die oben angeführte Interpretation schlüssig erscheint.

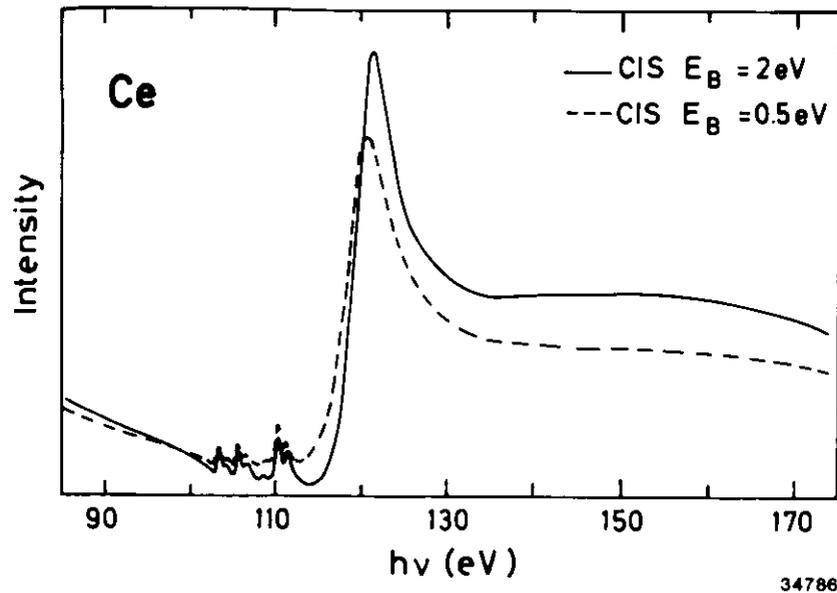
Andere Autoren (HS 82) kommen jedoch durch Vergleich vieler verschiedener experimenteller Daten zu dem Ergebnis, daß die 4f-Bindungsenergie nicht größer als 1 eV ist. Sie weisen insbesondere darauf hin, daß es im Photoemissionsprozeß nicht möglich ist, den Grundzustand eines Systems zu messen und ordnen deshalb den beobachteten 2 eV-Peak einer angeregten Konfiguration zu.

Die Durchführung eines zur Klärung der Situation naheliegenden Experimentes, nämlich Photoemission sowohl an der γ -Phase als auch an der α -Phase, stößt auf große Schwierigkeiten. So ist für einen direkten γ - α Übergang die Aufwendung eines hydrostatischen Drucks unerlässlich. Die α -Phase kann zwar auch unter Normaldruck oder Vakuum durch Abkühlung einer Ce-Probe auf < 100 K erreicht werden, jedoch wird dabei immer eine weitere Phase (die sogenannte β -Phase) durchlaufen, so daß nicht mit einer reinen α -Phase gerechnet werden kann. Trotzdem wurden kürzlich Photoemissionsmessungen an Ce-Proben bei Raumtemperatur und ca. 50 K durchgeführt (WOLW 82, PMR 82, MRP 82). Übereinstimmend wird von allen Autoren lediglich eine geringe Änderung in den relativen Intensitäten der 0,5 eV- und 2 eV-Struktur und eine Verbreiterung der Absorptionsstrukturen im Bereich

der 4d-Anregung (WOLW 82) beobachtet. Diese Ergebnisse schließen die Gültigkeit des "promotional models" aus. Die beobachteten Änderungen in den Spektren werden auf eine geringe Delokalisierung des 4f-Elektrons zurückgeführt. Aufgrund dieser experimentellen Ergebnisse kommen Liu, Davis und Ho (LDH 82) zu der Interpretation, daß beide Strukturen im Ce-Photoemissionsspektrum 4f-Charakter tragen und sich durch unterschiedliche Abschirmungszustände unterscheiden. So wird der 0,5 eV Peak als "well-screened" und der 2 eV-Peak als "unscreened" bezeichnet. Diese Interpretation wirft jedoch die Frage auf, warum derartige Satellitenstrukturen durch unterschiedliche Abschirmung nicht auch in den anderen SE-Metallen beobachtet werden.

Die in den Anfängen der resonanten Photoemission (LLBKK 78, K 78, JAGLH 78) geäußerte Vermutung, daß auch aus der beobachteten Intensitätsvariation einzelner PPCS's in der $4d \rightarrow 4f$ Anregung in den SE der 4f-Charakter einer Struktur erkennen läßt, wird gestützt durch unsere Resultate, die wir in Kapitel 4.1.2. vorgestellt haben. Von entscheidender Bedeutung für die Aussagekraft der Ergebnisse der resonanten Photoemission erweist sich hierbei die systematische Messung an mehreren aufeinanderfolgenden SE-Metallen, wodurch Gemeinsamkeiten und Trends klar aufgezeigt werden. Weiterhin ist erst durch die Anwendung der CIS-Spektroskopie und Verfügbarkeit eines Monochromators mit hoher Transmission (BGKS 82) eine Messung der PPCS-Linienformen mit ausreichender Genauigkeit möglich geworden.

Ein Vergleich der Ergebnisse für Ce, Pr, Nd, Eu und Gd zeigt eindrucksvoll, daß nur für Ce beide Strukturen im Valenzbandbereich mit 0,5 eV und 2 eV Bindungsenergie eine sehr ähnliche Linienform zeigen, die aufgrund des niedrigen positiven q-Wertes 4f-artig ist (siehe Tabelle 4.1. und Abbildung 4.17.). Es existiert also keine



34786

Abb. 4.17. CIS-Spektren der Strukturen mit 0,5 eV und 2 eV Bindungsenergie im Cer-Metall normiert auf die in Abbildung 4.4. angegebenen Peakflächen.

Struktur im Ce-Spektrum, die dasselbe Verhalten in der Resonanz zeigt wie die 5d6s-Valenzband-Elektronen der anderen SE-Metalle. Da wir keinen Grund dafür sehen, daß die 5d6s-Elektronen im Ce ein völlig anderes Verhalten zeigen als in den anderen Elementen, kommen wir zu dem Schluß, daß beide Strukturen im Ce mit 0,5 eV und 2 eV Bindungsenergie 4f-Charakter tragen. Die aus Abbildung 4.17. ersichtlichen relativ kleinen Unterschiede in den beiden CIS-Spektren führen wir auf eine Überlagerung eines 5d6s- und eines 4f-Anteils im Peak mit 0,5 eV Bindungsenergie zurück. Eine quantitative Analyse der Zusammensetzung der 0,5 eV-Peaks ist mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich. Hierfür sind weitere Messungen mit weiter verbesserten Zählraten nötig. Weiterhin ist die Messung von CIS-Spektren mit einem Vielkanalanalysator für eine direkte Weiterverarbeitung der Daten mit einem Rechner für diese Analyse unerlässlich.

Die von uns gegebene Interpretation wird gestützt durch Ergebnisse von Parks et al., die die Valenzbandwirkungsquerschnitte von La, Ce und Pr im Photonenenergiebereich von 30 bis 100 eV vergleichen (PMR 82). Sie kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß die 0,5 eV-Struktur im Ce sowohl 5d- als auch 4f-Charakter besitzt.

Unsere Ergebnisse erlauben natürlich keine Aussage über das Zustandekommen zweier 4f-Peaks im Ce-Spektrum. Eine neue theoretische Arbeit von Gunnarsson und Schönhammer (GS 82), weist aber darauf hin, daß durch die energetische Entartung des lokalen 4f-Niveaus und des Valenzbandes eine 4f-Doppelstruktur im Photoemissionsspektrum erscheinen sollte. So ist durchaus denkbar, daß auch im Pr der Valenzbandemission ein gewisser Anteil 4f-Charakter durch diesen Effekt überlagert ist. Die starken Unterschiede zwischen Ce und Pr in unseren Ergebnissen weisen jedoch schon darauf hin, daß dieser Effekt im Pr nur klein sein kann.

4.2. Angeregte 4f-Multiplettlinien in Elektronenenergieverteilungskurven

Der Zerfall des resonant angeregten Zwischenzustand $4d^9 4f^{N+1}$ im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung bei den SE-Metallen führt nicht nur zur Variation in den PPCS's der einzelnen Schalen sondern ebenfalls zur Bildung zusätzlicher Strukturen in EDC's. Diese zusätzlichen Strukturen sind jedoch relativ schwach und treten nur für bestimmte Photonenenergien in der Feinstruktur der Absorptionskurve bei Messungen mit hoher Photonenintensität auf. So konnten Satellitstrukturen erstmals am Gd von Gerken et al. (GBK 81) nach erheblicher Verbesserung des FLIPPER-Monochromators (BGKS 82) beobachtet werden.

In Abbildung 4.18. sind zwei EDC's für Photonenenergien vor und

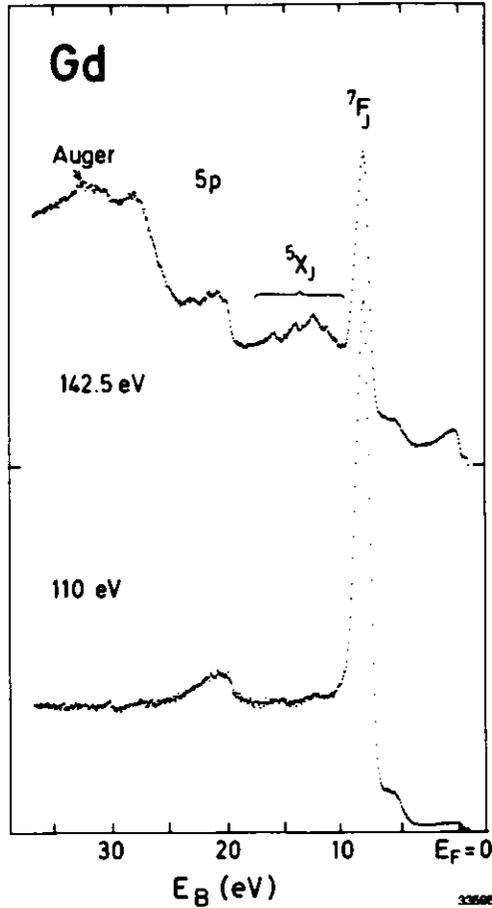


Abb. 4.18. EDC's für Gd-Metall für Photonenenergien vor (110 eV) und in einer Feinstruktur der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz (142,5 eV). Die Spektren sind auf die einfallende Photonenintensität normiert. In dem Resonanzspektrum sind deutlich neu auftretende Strukturen (5X_j) zwischen etwa 10 eV und 18 eV Bindungsenergie zu erkennen (experimentelle Auflösung $\Delta E = 0,3$ eV).

in der Feinstruktur der Resonanz (siehe Abbildung 4.19.) dargestellt. Da Gd im Grundzustand die Konfiguration $(4f^7) \ ^8S_{7/2}$ besitzt, ist der einzig mögliche Endzustand für Photoemission aus der 4f-Schale außerhalb der Resonanz $(4f^6) \ ^7F_j$ (siehe Kapitel 1.2.). Dies führt zu der dominanten Struktur bei 8,3 eV Bindungsenergie. Die einzelnen J-Komponenten des Endzustands können nicht aufgelöst werden. Zwischen ca. 20 und 30 eV Bindungsenergie erscheint die Emission aus der 5p-Schale, die durch die Ankopplung des zurückbleibenden 5p-Loches an die 4f-Elektronen ebenfalls eine Multiplettaufspaltung zeigt,

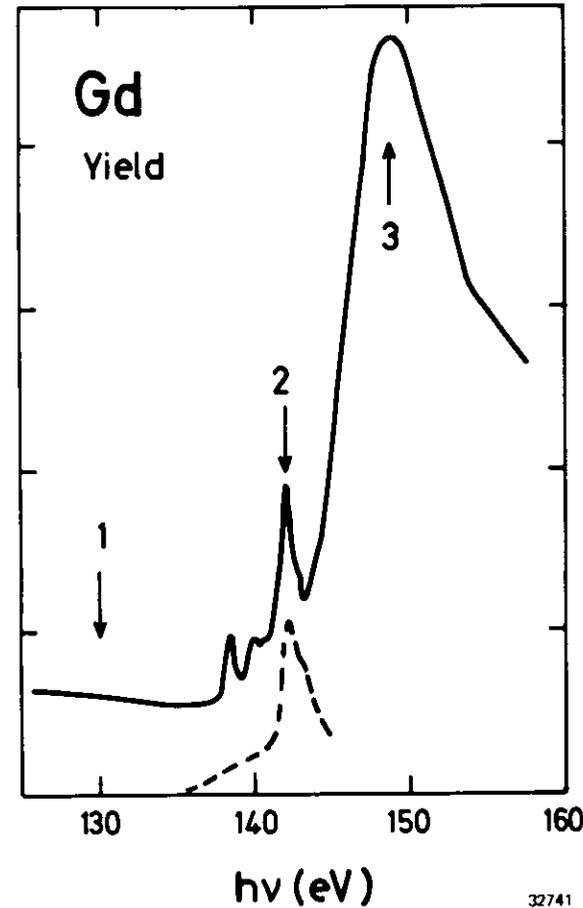


Abb. 4.19. Yield-Spektren vom Gd im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. Die gestrichelte Kurve gibt den Intensitätsverlauf der 5X_j -Linien aus Abb. 4.18. an.

anregungsschwelle überschritten ist. Der Intensitätsverlauf der Satelliten konnte von uns im Bereich zwischen ca. 135 eV und 145 eV Photonenenergie bestimmt werden und ist in Abbildung 4.19. gestrichelt eingetragen. Man erkennt die Korrelation des Intensitätsverlaufs mit der mit Nummer zwei in Abbildung 4.19. bezeichneten Struktur der Absorptionskurve. Für höhere Photonenenergien werden die Satelliten dominiert

die im Spektrum deutlich aufgelöst werden kann (siehe auch Kapitel 4.3.). Die Intensität des 7F -Peaks ist korreliert mit der Absorptionsstruktur und läßt sich sehr gut mit einem einzelnen Fano-Profil reproduzieren (G 79, GBKK 80, GBK 82, siehe auch Kapitel 4.1.). Im Bereich der Feinstruktur bei ca. 142,5 eV durchläuft die 7F -Peak-Intensität ein Minimum und man erkennt im Spektrum deutlich das Auftreten von zusätzlichen Satellitstrukturen (5X_j in Abb. 4.18.). Der bezeichnete Auger-Peak entsteht durch Zerfall eines 4d-Loches und deutet somit an, daß die 4d-Anregungsschwelle überschritten ist.

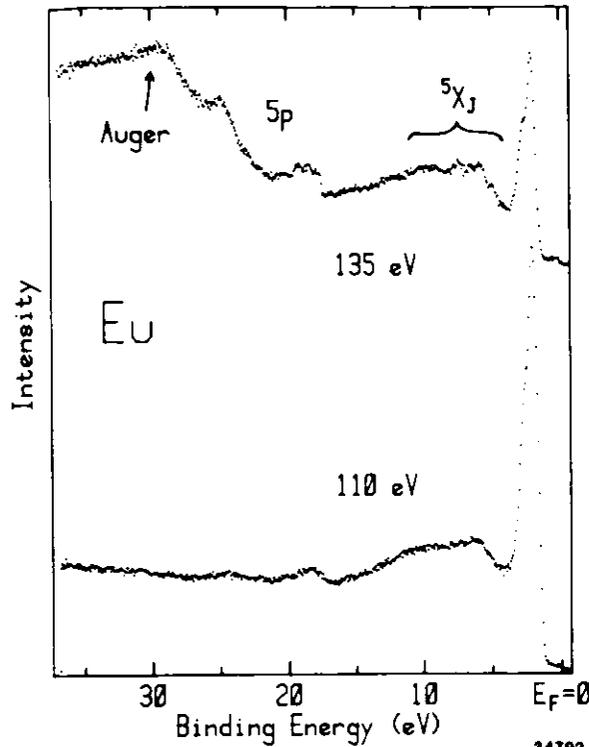
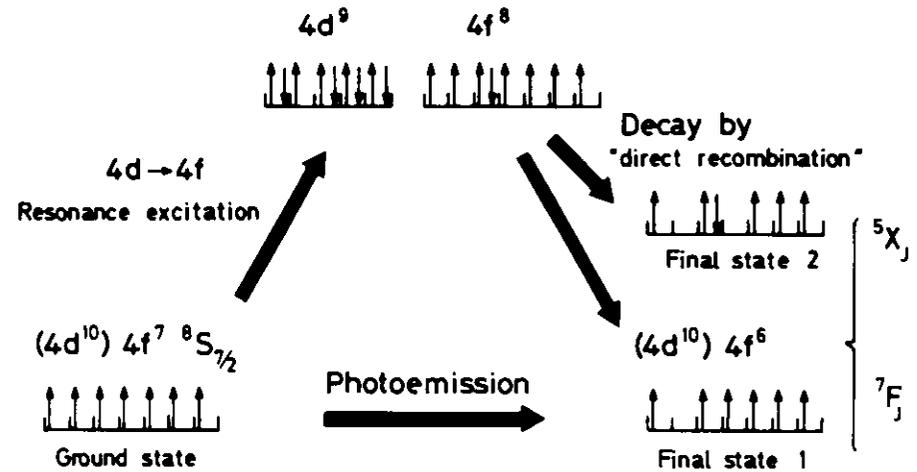


Abb. 4.20. EDC's für Eu-Metall für Photonenenergien vor (110 eV) und in einer Feinstruktur der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz (135 eV). Die Spektren sind auf die einfallende Photonenintensität normiert. Die im Resonanzspektrum zusätzlich auftretenden 5X_J -Strukturen sind äquivalent zu den Beobachtungen im Gd-Metall, daß dieselbe $4f$ -Besetzung ($4f^7$) besitzt wie Eu; sie ist jedoch beim Eu-Metall den auch außerhalb der Resonanz erkennbaren Satellitstrukturen anderer Herkunft überlagert ($\Delta E = 0,3$ eV).

von dem enormen Intensitätsanstieg des 7F -Peaks. Es ist deshalb nicht klar, ob die Satelliten im Bereich des Maximums der Absorptionskurve nicht mehr auftreten oder nur durch zu geringe Intensität nicht mehr beobachtet werden können.

Für Eu, daß im Grundzustand dieselbe $4f$ -Konfiguration besitzt wie Gd, erhalten wir völlig äquivalente Ergebnisse. In Abbildung 4.20. sind die zu Abbildung 4.18. vergleichbaren EDC's für Eu dargestellt. Die entsprechende Absorptionsfeinstruktur liegt beim Eu bei ca. 135 eV (siehe Kapitel 4.1.). Wir haben somit klare Hinweise darauf, daß die Details für das Auftreten der Satelliten abhängen von der Besetzung der $4f$ -Schale.

Wir interpretieren die Satellitenstrukturen als angeregte Quintett-



32736

Abb. 4.21. Illustration des $4f$ -Photoemissionsprozesses für Eu- und Gd-Metall (Grundzustand $(4f^7)8S_{7/2}$) und den Zerfallskanälen der resonant angeregten $4d^9 4f^8$ -Konfiguration.

Konfigurationen des $4f^6$ Endzustandes, die über einen Augerzerfall der resonant angeregten $4f^8$ -Konfiguration erreichbar sind wie es in Abbildung 4.21. illustriert ist. Im Grundzustand besitzt Gd sieben $4f$ Elektronen mit parallelem Spin, die die Konfiguration $^8S_{7/2}$ bilden. In einem "normalen" Photoemissionsprozeß wird lediglich ein Elektron aus der Schale entfernt und wir erhalten den Endzustand $(4f^6)7F_J$. Im Bereich der $4d$ -Resonanz erhalten wir durch die $4d \rightarrow 4f$ Anregung den Zustand $4d^9 4f^8$. Nach dem Pauli-Prinzip muß das achte $4f$ -Elektron einen entgegengesetzten Spin zu den sieben $4f$ -Elektronen im Grundzustand aufweisen. Diese angeregte Konfiguration kann durch direkte Rekombination in zwei verschiedene Kanäle zerfallen:

1. Das angeregte Elektron rekombiniert mit dem $4d$ -Loch und die freiwerdende Energie wird auf ein anderes $4f$ -Elektron übertragen oder auch umgekehrt. In diesen Fällen bleiben nur $4f$ -Elektronen mit

parallelem Spin in der 4f-Schale zurück und wir erhalten denselben Endzustand wie in "normaler" Photoemission. Dieser Prozeß ist verantwortlich für die Intensitätsvariation des 7F -Peaks in der Resonanz.

2. Das Elektron mit "Spin unten" bleibt in der 4f-Schale und zwei andere 4f-Elektronen sind am Auger-Prozeß beteiligt. Dies führt zu dem Endzustand 5X , wobei X in diesem Fall für alle möglichen Drehimpulsquantenzahlen steht.

Für das Erreichen der 5X -Endzustände ist ein Spin-Flip eines Elektrons erforderlich, der entweder bei der Anregung eines 4d-Elektrons in die 4f Schale oder beim Zerfall der angeregten $4d^9 4f^8$ -Konfiguration auftreten muß. Aus Abbildung 4.19. wird deutlich, daß die Intensitätsvariationen der Quintett-Linien nicht der gesamten Linienform der Absorptionskurve folgt, sondern hauptsächlich mit der Feinstruktur, die mit Nummer 2 bezeichnet ist, korreliert ist. Dies deutet darauf hin, daß der erforderliche Spin-Flip nur für bestimmte Photonenenergien auftritt. In der Tat zeigen die Rechnungen von Sugar (S 72) das Auftreten einer relativ starken Absorptionslinie mit Spin-Flip am Einsatz der großen Resonanz. Im Bereich der Feinstruktur treten solche Linien in der Rechnung jedoch nicht auf. Da aber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Absorptionskurve im Bereich der Feinstruktur für Gd und Eu sehr unbefriedigend ist, erscheint hier eine neue Rechnung wünschenswert.

Zur Stützung unserer Interpretation der zusätzlichen 4f-Multiplettlinien wollen wir das gemessene Spektrum mit einer Rechnung im fractional parentage-Schema (siehe Kapitel 1) für die relativen Intensitäten der Quintett-Linien vergleichen. Wir berechnen dafür die folgenden Prozesse:

1. Anregung von $(f^7) {}^8S_{7/2}$ nach $(f^8) {}^7F_J$
2. Zerfall von $(f^8) {}^7F_J$ nach $(f^7) {}^8S_{7/2}$ und 6Y_J ; sowie
Zerfall von $(f^7) {}^8S_{7/2}$ (oder 6Y_J) nach $(f^6) {}^7F_J$ (oder 5X_J)

X und Y stehen wieder für alle jeweils möglichen Gesamtdrehimpulsquantenzahlen. Die Rechnung wurde durchgeführt für alle auftretenden Gesamtdrehimpulsquantenzahlen J der verschiedenen Konfigurationen in der LS-Kopplungsnaheung mit Hilfe einer Formel zur Intensitätsberechnung von Cox (C 75, Gl. (1.31.)). In dieser Rechnung ist der Einfluß des 4d-Loches vernachlässigt. Wir können deshalb auch nicht erwarten, daß die Rechnung das richtige Intensitätsverhältnis zwischen den möglichen Septett- und Quintett-Endzuständen reproduziert, denn wie schon erwähnt, tritt der erforderliche Spin-Flip für die Quintett-Endzustände nur bei einigen Photonenenergien als kleiner Konkurrenzprozeß auf zu den anderen Zerfällen, die nur zur Intensitätsvariation der Septett-Endzustände führen.

Das Ergebnis unserer Rechnung ist überraschend einfach. Die Intensität der verschiedenen Endzustände ist unabhängig von dem Gesamtdrehimpuls und zeigt einen einfachen Zusammenhang mit der Multiplizität und dem Gesamtdrehimpuls J. Wir erhalten die

- Intensität 0 für Multiplizitäten ungleich 5 oder 7
- Intensität $0,40 \cdot (2J+1)$ für die Multiplizität 5 (Quintett-Linien)
- Intensität $2,29 \cdot (2J+1)$ für die Multiplizität 7 (Septett-Linien)

Die Energielagen der Multiplettlinien der $4f^6$ -Konfiguration können aus Rechnungen in intermediärer Kopplung entnommen werden (CFR 68, 0 63, siehe Kapitel 1). Die zugehörigen Eigenfunktionen geben die Zusammensetzung der Multiplettlinien aus verschiedenen LS-Termen an und mit den oben angegebenen Intensitäten erhalten wir so die in Abbildung 4.22. dargestellten Intensitäten der verschiedenen Multi-

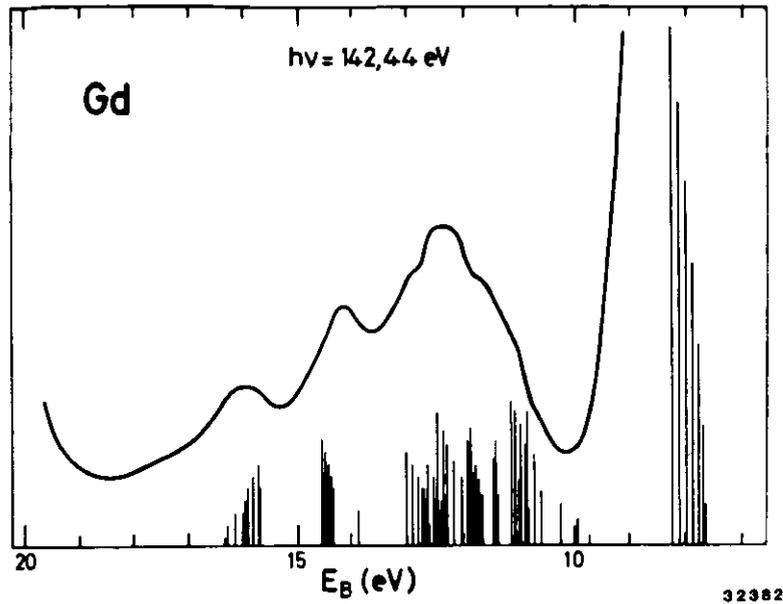


Abb. 4.22. Ausschnitt aus der EDC vom Gd für 142,44 eV Photonenenergie, der die Quintett-Zustände auf einer gespreizten Skala (Nullpunktunterdrückung!) darstellt. Die vertikalen Linien zeigen das Ergebnis unserer Rechnung.

pletlinien. Da die Rechnungen durchgeführt sind für Parameter der $4f^6$ -Konfiguration in Eu^{3+} (siehe Kapitel 1), muß ein Skalierungsfaktor an die Energielagen der Multiplettlinien multipliziert werden, um die unterschiedliche Kernladung zwischen Eu^{3+} und Gd sowie die Abschirmung der Valenzelektronen im Metall zu berücksichtigen. Um einen Vergleich der Rechnung mit dem Meßspektrum zu ermöglichen, haben wir die Linien mit Doniach-Sunjic-Kurven (DS 70) gefaltet. Zur Berücksichtigung des "surface shifts" in Gd (siehe Kapitel 3) haben wir einen zweiten Satz Linien mit einer Energiedifferenz von 0,5 eV und einem Volumen-zu-Oberflächenanteil von 1/0,4 addiert. Abschließend ist das Ergebnis mit einer Gaußkurve der Gesamtbreite von 0,35 eV zur Berücksichtigung der experimentellen Auflösung gefaltet (untere Kurve in Abbildung 4.23.).

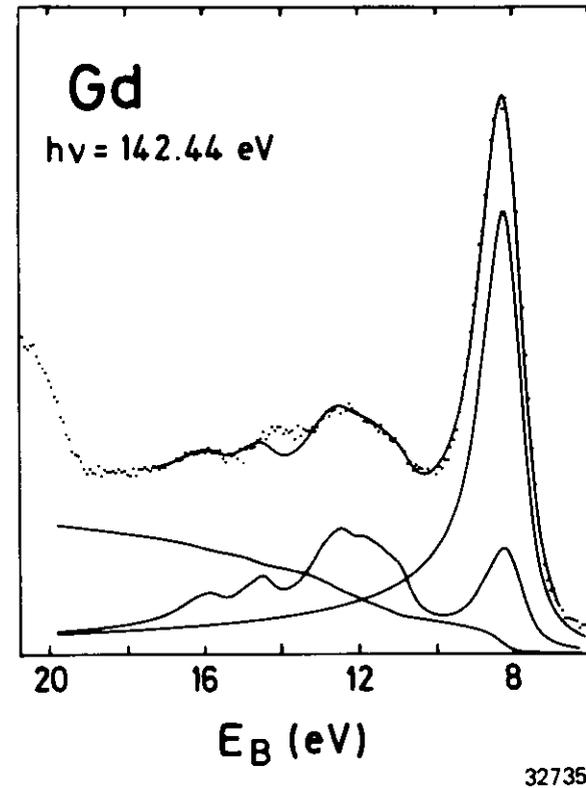


Abb. 4.23. Theoretische Linien aus Abb. 4.22. gefaltet mit Doniach-Sunjic-Kurven (durchgezogene Kurve) verglichen mit der gemessenen EDC (Punkte). Details sind im Text beschrieben.

Wie schon erwartet, gibt die Rechnung nicht das korrekte Verhältnis zwischen $7F$ - und $5X$ -Anteil wieder. Wir addieren deshalb einen zusätzlichen $7F$ -Anteil mit einer 4,25-fachen Amplitude des Ergebnisses der Rechnung und generieren abschließend einen Untergrund gestreuter Elektronen für den Volumenanteil der Kurve (siehe Kapitel 1.4.). Die obere Kurve in Abbildung 4.23. zeigt die Summe aller diskutierten Beiträge im Vergleich mit dem gemessenen Spektrum.

Als Resultat erhalten wir eine exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Diskrepanzen sind überraschend gering angesichts der Tatsache, daß in der Resonanz die relativen Intensitäten der Multiplettlinien bei vielen SE-Metallen teilweise erheblich

von den Rechnungen im fractional-parentage-Schema abweichen (siehe Kapitel 4.3.). Für den Energieskalierungsfaktor ermitteln wir einen Wert von 0,97. Die äquivalenten Resultate vom Eu-Metall wurden in der selben Weise analysiert wie für das Gd. Für Eu erhalten wir einen Skalierungsfaktor von 0,93. Diese Werte sind wesentlich kleiner als die von Lang et al. (LBC 81) publizierten (1 für Eu und 1,26 für Gd). Während jedoch Lang et al. nur den 7F -Peak aus XPS-Messungen mit einer Breite von ca. 1,1 eV zur Verfügung hatten, konnten wir für die Bestimmung des Skalierungsfaktors die große Multiplettaufspaltung der 7F - und 5X -Linien von ca. 10 eV verwenden. Unser Wert für Eu zeigt, daß die Abschirmung der Kernladung durch die 6s-Valenzelektronen nicht vernachlässigbar ist. In Gd besitzt das Valenzband zusätzlich ein relativ gut lokalisiertes 5d-Elektron, daß offensichtlich zu einer sehr effektiven Abschirmung der zusätzlichen Kernladung verglichen zum Eu führt.

Es stellt sich natürlich die Frage, ob ähnliche Effekte wie im Gd und Eu auch in anderen SE-Metallen beobachtet werden können. Die Voraussetzungen sind jedoch leider bei keinem anderen Element so günstig, denn nur beim Eu und Gd ist die Multiplettaufspaltung in "normaler" Photoemission so klein und gleichzeitig die Anzahl möglicher angeregter Multiplettlinien in der Resonanz so groß, daß deutliche Unterschiede im Spektrum sichtbar werden können. So haben wir lediglich einen weiteren interessanten Fall, das Nd -Metall, untersucht.

Bei der Durchsicht der theoretischen Photoemissionsspektren für die SE-Metalle (Kapitel 1.3., G 82) fällt auf, daß für den Grundzustand im Nd-Metall ($4f^3$) 4I in "normaler" Photoemission nur die Endzustände ($4f^2$) 3H , 3F erreicht werden können, nicht jedoch die Zustände ($4f^2$) 3P ,

Energie (eV)	J	Eigenfunktionen						
		3P	3F	3H	1S	1D	1G	1I
0	4	—	-0.030	0.986	—	—	0.165	—
0.258	5	—	—	1.000	—	—	—	—
0.527	6	—	—	0.999	—	—	—	-0.053
0.608	2	-0.014	0.988	—	—	0.153	—	—
0.781	3	—	1.000	—	—	—	—	—
0.834	4	—	0.798	0.123	—	—	-0.590	—
1.195	4	—	0.602	-0.114	—	—	0.791	—
2.057	2	-0.284	-0.151	—	—	0.947	—	—
2.537	0	0.995	—	—	0.098	—	—	—
2.614	1	1.000	—	—	—	—	—	—
2.635	6	—	—	0.053	—	—	—	0.999
2.764	2	0.959	-0.030	—	—	0.283	—	—
5.784	0	-0.098	—	—	0.995	—	—	—

Tabelle 4.2. Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der $4f^2$ -Konfigurationen im Pr^{3+} aus einer Rechnung in intermediärer Kopplung (siehe Kapitel 1). Im Photoemissionsspektrum vom Nd ($4f^3 \rightarrow 4f^2$) treten außerhalb der $4d \rightarrow 4f$ -Resonanz nur die 3F und 3H -Zustände auf.

die ca. 2,5 eV oberhalb der niedrigsten Multiplettlinie ($4f^2$) 3H_0 auftreten (siehe Tabelle 4.2.). Hier besteht die Möglichkeit, daß völlig analog zu den Prozessen für Eu und Gd in der Nd-Resonanz auch diese in "normaler" Photoemission nicht erlaubten Linien sichtbar werden.

Der Absorptionsverlauf für Nd im Bereich der $4d$ -Anregung ist bereits in Kapitel 4.1. Abb. 4.13. dargestellt. In Abbildung 4.24. sind drei EDC's von Nd für Photonenenergien vor der Resonanz (112 eV) und in

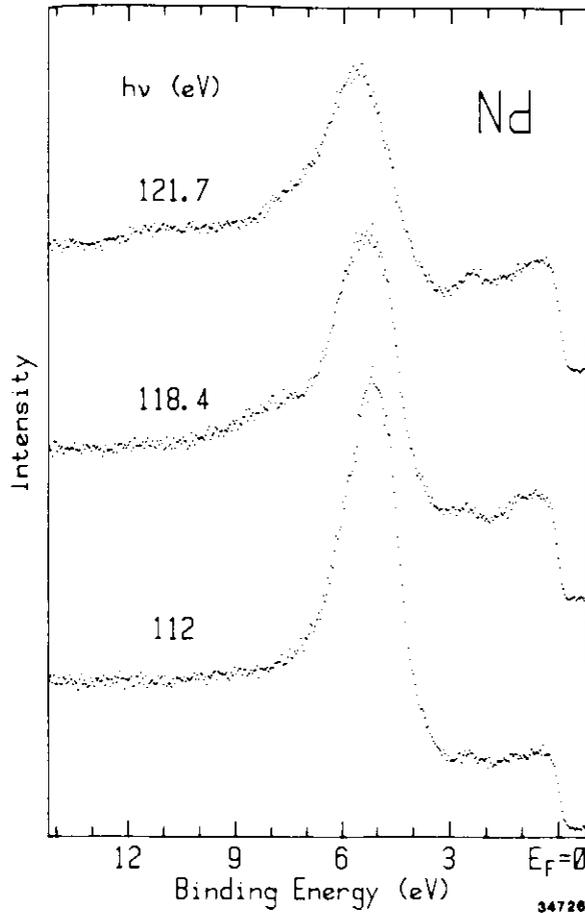


Abb. 4.24.
EDC's vom Nd-Metall (Grundzustand $4f^3$) für Photonenenergien vor (112 eV) und in der Feinstruktur der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz. Die Emission aus dem $4f$ -Niveau zwischen ca. 4 eV und 9 eV Bindungsenergie weist deutliche Unterschiede für die verschiedenen Photonenenergien auf ($\Delta E=0,3$ eV).

zwei Feinstrukturpeaks unmittelbar vor dem großen Maximum gezeigt. Die Spektren sind auf die einfallende Photonenintensität normiert, also in den relativen Intensitäten direkt vergleichbar. Für Anregungsenergien aus dem Bereich der Feinstruktur weist die Linienform der $4f$ -Emission mit dem Maximum bei ca. 5 eV Bindungsenergie deutliche Unterschiede zum Spektrum vor der Resonanz auf. Dies wird besonders deutlich bei direktem Vergleich der Resonanzkurven mit dem Spektrum vor der Resonanz in Abbildung 4.25. Die Intensität des in Abbildung 4.25. dargestellten 112 eV-Spektrums ist jeweils im $4f$ -

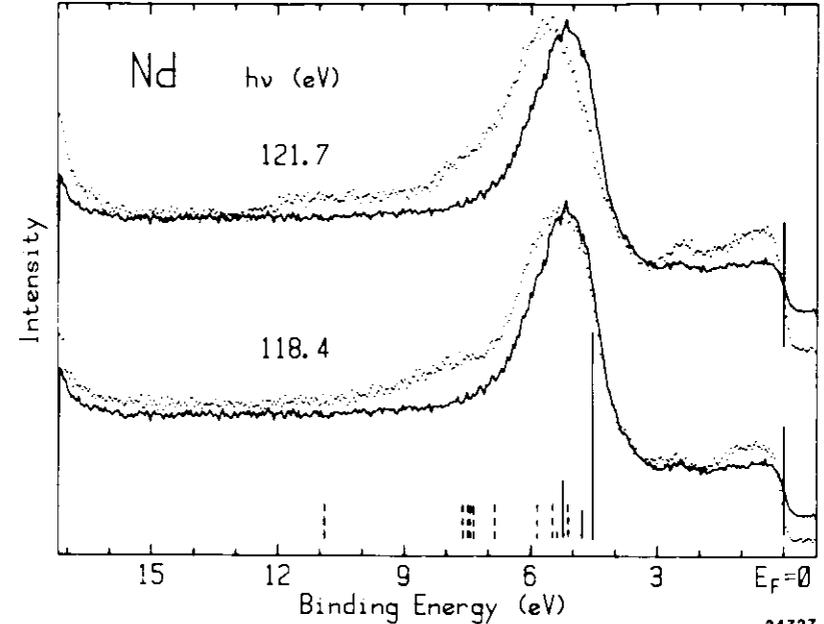


Abb. 4.25. Vergleich zwischen zwei EDC's vom Nd-Metall aus dem Bereich der Feinstruktur der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz (118,4 eV und 121,7 eV, Punktdarstellung) mit einer EDC mit 112 eV Photonenenergie vor der Resonanz (durchgezogene Kurven). Die Intensität des 112 eV-Spektrums ist an die Resonanzspektren angepaßt. Die eingezeichneten Linien geben die Energielage der möglichen $4f$ -Endzustände aus Tabelle 4.2. wieder mit einem Skalierungsfaktor von 1,11. Die außerhalb der Resonanz erreichbaren Endzustände sind in den zugehörigen Intensität durchgezogen dargestellt. Im Bereich des großen Absorptionsmaximums (ab ca. 125 eV Photonenenergie) ist die Linienform der $4f$ -Emission identisch mit dem 112 eV-Spektrum.

Peak an die Resonanzspektren angepaßt. Für die beiden Photonenenergien 118,4 eV und 121,7 eV sind die beobachteten Abweichungen vom Spektrum außerhalb der Resonanz am deutlichsten; jedoch treten auch für andere Photonenenergien aus dem Bereich der Absorptionsfeinstruktur Abweichungen auf. Im Bereich des großen Absorptionsmaximums ist die Linienform der $4f$ -Emission wieder ununterscheidbar von der Linienform des 112 eV-Spektrums.

Daß auch für das Nd die auftretenden neuen Strukturen durch angeregte zusätzliche Multiplettlinien interpretiert werden können, verdeutlichen die eingezeichneten Multiplettenergielagen in Abbildung 4.25. Die Zuordnung der Linien ist in Tabelle 4.2. gegeben. In Abbildung 4.25. sind die Energielagen gegenüber Tabelle 4.2. mit einem Skalierungsfaktor 1,11 versehen (siehe Kapitel 3). Die im "normalen" Photoemissionsprozeß erreichbaren Endzustände sind in den zugehörigen Intensitäten durchgezogen eingezeichnet; die zusätzlich möglichen 3P -Linien und die Singulett-Linien sind gestrichelt eingetragen. Die Energielage der niedrigsten Multiplettlinie ($4f^2$) 3H_0 entspricht dem aus dem Fit in Kapitel 3 ermittelten Wert für die Volumenemission. Die Multiplettlinien der Oberflächenemission erscheinen ca. 0,5 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben und sind nicht eingezeichnet.

Eine Berechnung der Intensitäten der zusätzlichen Multiplettlinien ist für das Nd wesentlich komplizierter als für Gd, da die in der Resonanz angeregte $4f^4$ -Konfiguration zu mehreren verschiedenen Zuständen koppeln kann. Die gute Übereinstimmung in den Energielagen der zusätzlichen Strukturen und den angeregten Multiplettlinien läßt jedoch auch ohne eine detaillierte Rechnung keinen Zweifel daran, daß auch für das Nd zusätzliche Multiplettlinien im Photoemissionsspektrum in der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz auftreten.

Die Anregung neuer Multiplettlinien durch resonante Photoemission ermöglicht vielleicht ebenfalls eine Erklärung einer Resonanzstruktur im SmS (GAC 78), für die eine befriedigende Erklärung bisher fehlt. Die Photoemissionsspektren des divalenten Sm im SmS enthalten drei Maxima, die den Endzustandskonfigurationen ($4f^5$) 6H , 6F und 6P zugeordnet werden. Für Photonenenergien im Bereich der Absorptionsfeinstruktur vor dem großen Maximum finden Gudat et al (GAC 78)

eine scharfe Resonanzhöhung der 6P -Struktur. Dies wurde als Fano-Resonanz der 6P -Linie erklärt. Gleichzeitig zeigt die entsprechende Struktur in der Resonanz eine deutliche Verbreiterung, die von den Autoren durch die geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes erklärt wird.

Diese Interpretation muß stark angezweifelt werden, denn die Breite einer Photoemissionsstruktur bleibt in der Resonanz unverändert, da sie lediglich von der Lebensdauer des Loches im Endzustand abhängt und nicht von angeregten Zwischenzuständen.

Die beobachtete Resonanz läßt sich jedoch ganz zwanglos durch das Auftreten angeregter Multiplettlinien erklären, die durch den Augerzerfall des angeregten $4d^9 4f^7$ -Zwischenzustands entstehen, wie wir es bereits für Gd ausführlich diskutiert haben. Die Energielagen der angeregten Quartett-Zustände des $4f^5$ -Endzustandes fallen zusammen mit der Position des 6P -Zustandes und verteilen sich auf einen Bereich von 2,5 eV. Die beobachtete Resonanz ist somit nicht (oder zumindest nicht nur) eine Intensitätserhöhung des 6P -Zustandes, sondern die Erzeugung der angeregten Quartett-Linien. Da die Quartett-Linien einen größeren Energiebereich überdecken als die 6P -Zustände, erscheint im Photoemissionsspektrum eine entsprechend breitere Struktur. Weiterhin ist der Intensitätsverlauf der Struktur in Abhängigkeit von der Photonenenergie vergleichbar mit unseren Ergebnissen für Gd (gestrichelte Kurve in Abb. 4.19.).

Zusammenfassend erweist sich unsere Interpretation der zusätzlich auftretenden Strukturen im Photoemissionsspektrum im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung als konsistent für alle bisher aufgetretenen Beispiele in der Reihe der Seltenen Erden. Unsere Rechnung im "fractional-parentage-Schema" stellt einen ersten Schritt zu einer quantitativen Beschreibung der resonanten Photoemission dar.

4.3. Variation in den relativen Intensitäten von Multiplettlinien

Neben der Entstehung angeregter Multiplettlinien in der $4d \rightarrow 4f$ Resonanz der SE lassen sich auch Veränderungen in den relativen Intensitäten der "erlaubten" Endzustandsmultiplettlinien in Photoemissionsspektren mit hoher experimenteller Auflösung nachweisen. Dieser Effekt wird deutlich für die Elemente mit relativ großer Endzustandsmultiplettaufspaltung wie Sm und die schweren SE-Metalle Tb, Dy, Ho, Er und Tm. In den Abbildungen 4.26. bis 4.37. sind jeweils einige EDC's aus dem Bereich der Resonanzanregung und CIS-Spektren für ausgewählte Strukturen aus den EDC's für die erwähnten Elemente dargestellt. Die Spektren weisen für alle dargestellten Beispiele starke Ähnlichkeiten auf. Für einige Photonenenergien aus dem Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung weichen die relativen Intensitäten der $4f$ -Multiplettaufspaltung stark ab von den im fractional-parentage-Schema berechneten Spektren (G 82, Kapitel 1.3.). Dies äußert sich auch in den unterschiedlichen Linienformen der CIS-Spektren von einzelnen Multiplettstrukturen. Hierbei fällt auf, daß für alle Beispiele jeweils die $4f$ -Struktur mit der höchsten Bindungsenergie im Bereich des Absorptionsmaximums die stärkste Resonanzzerhöhung zeigt. Die Valenzband-PPCS's zeigen auch bei diesen Elementen eine deutlich Lorentz-ähnliche Linienform während alle $4f$ -PPCS's ein Interferenzminimum am Einsatz der Resonanz aufweisen. Dies stützt die Ergebnisse aus Kapitel 4.1., daß die PPCS-Linienformen unabhängig vom Material sind.

Im Sm ist im Valenzbandbereich zwischen 0 und 4 eV Bindungsenergie die $4f$ -Emission der divalenten Oberfläche überlagert (siehe Kapitel 3). Die gegenüber dem Volumen geänderte $4f$ -Konfiguration der Sm-Oberfläche äußert sich deutlich in den verschiedenen Linienformen der entsprechenden CIS-Spektren, die charakteristisch sind für die jeweilige

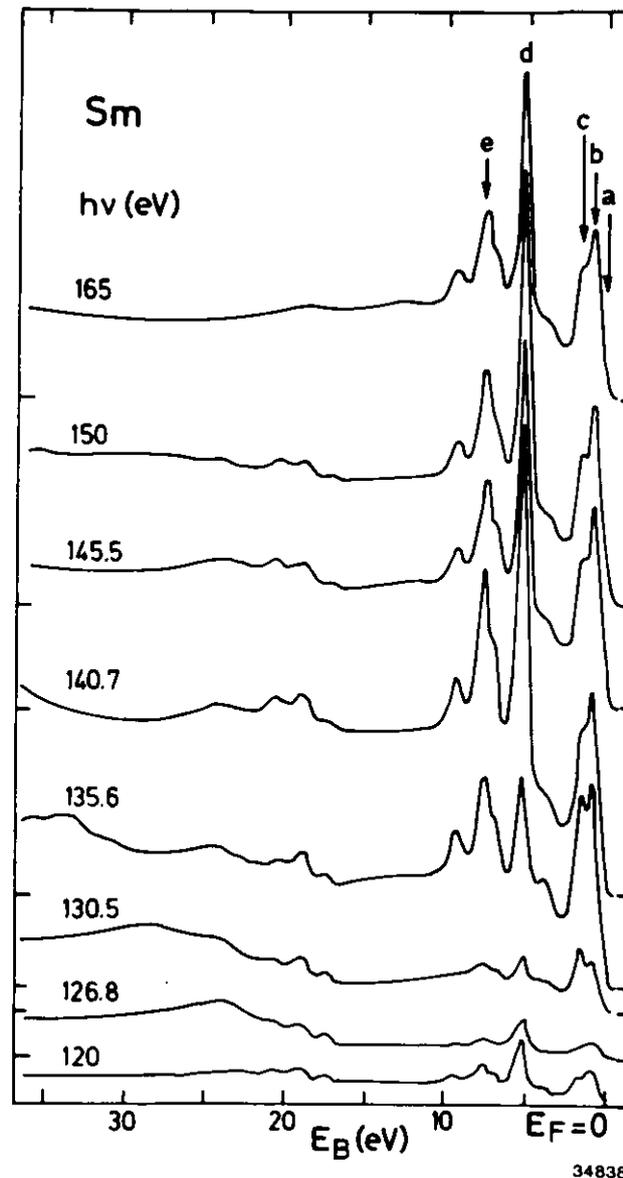


Abb. 4.26. Serie von EDC's für Sm-Metall im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. b und c bezeichnen Strukturen der $4f^6 \rightarrow 4f^5$ Übergänge der divalenten Sm-Metalloberfläche, d und e bezeichnen Strukturen der $4f^5 \rightarrow 4f^4$ Übergänge im Sm-Metallvolumen, a bezeichnet das Valenzband bestehend aus $5d$ und $6s$ Elektronen. Für diese Strukturen wurden CIS-Spektren gemessen, die in Abb. 4.27. dargestellt sind. Es ist deutlich zu erkennen, daß die relativen Intensitäten der Endzustandsmultiplettlinien stark variieren ($\Delta E \approx 0,3 \text{ eV}$).

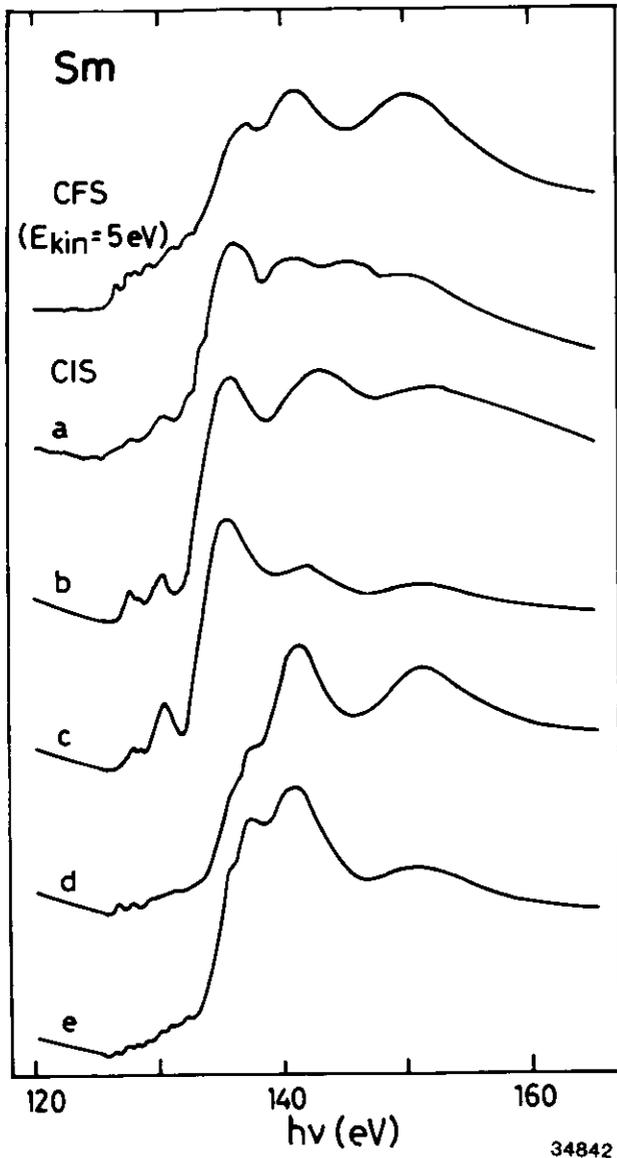


Abb. 4.27. CIS-Spektren der in Abb. 4.26. bezeichneten 4f- und Valenzbandstrukturen vom Sm-Metall im Vergleich mit dem Absorptionsverlauf (CFS). Die Linienformen der CIS-Spektren sind charakteristisch für den jeweiligen 4f-Anfangszustand ($4f^0$ für die Strukturen b und c, $4f^5$ für d und e). Innerhalb einer Konfiguration ist wiederum das Resonanzverhalten der einzelnen Multiplettlinien unterschiedlich ($\Delta E \sim 0,3\text{ eV}$).

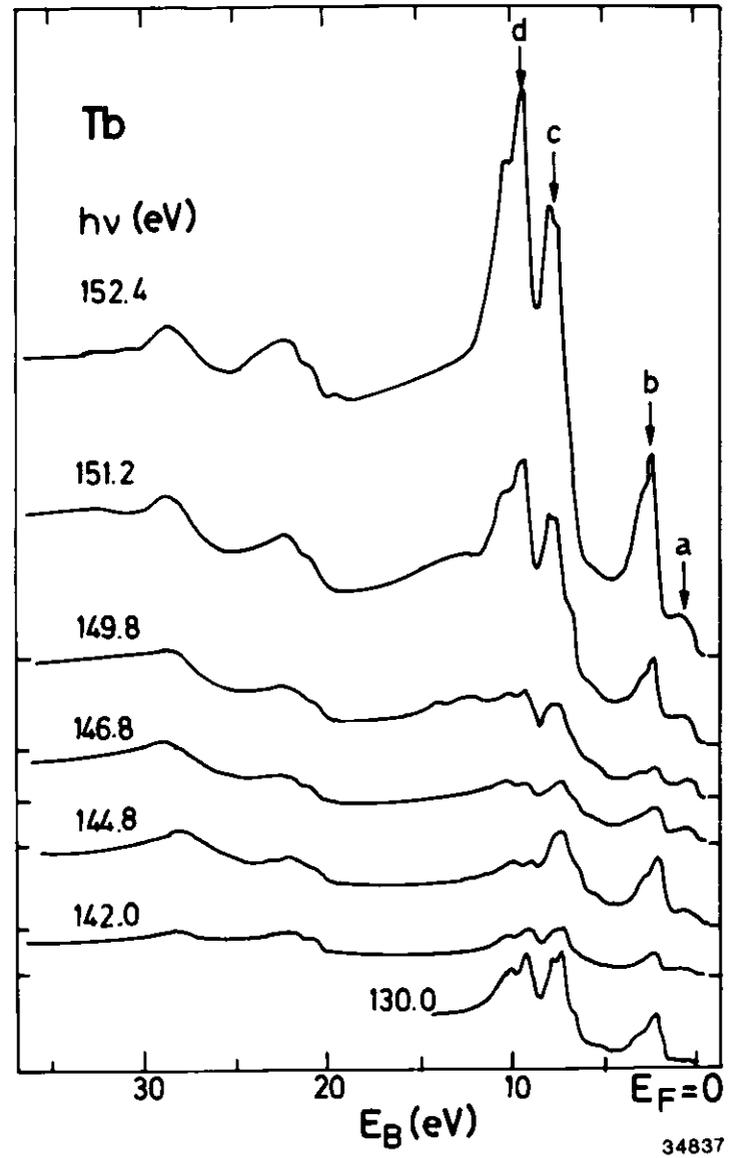


Abb. 4.28. Serie von EDC's vom Tb-Metall (Grundzustand $4f^8$) im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. a bezeichnet die Valenzbandemission, b, c und d einige Multiplettlinien des $4f^7$ -Endzustandes. Zwischen 20 eV und 30 eV Bindungsenergie erscheint die Emission aus dem 5p-Niveau, deren Intensität im Bereich der Resonanz ebenfalls stark variiert ($\Delta E \sim 0,3\text{ eV}$).

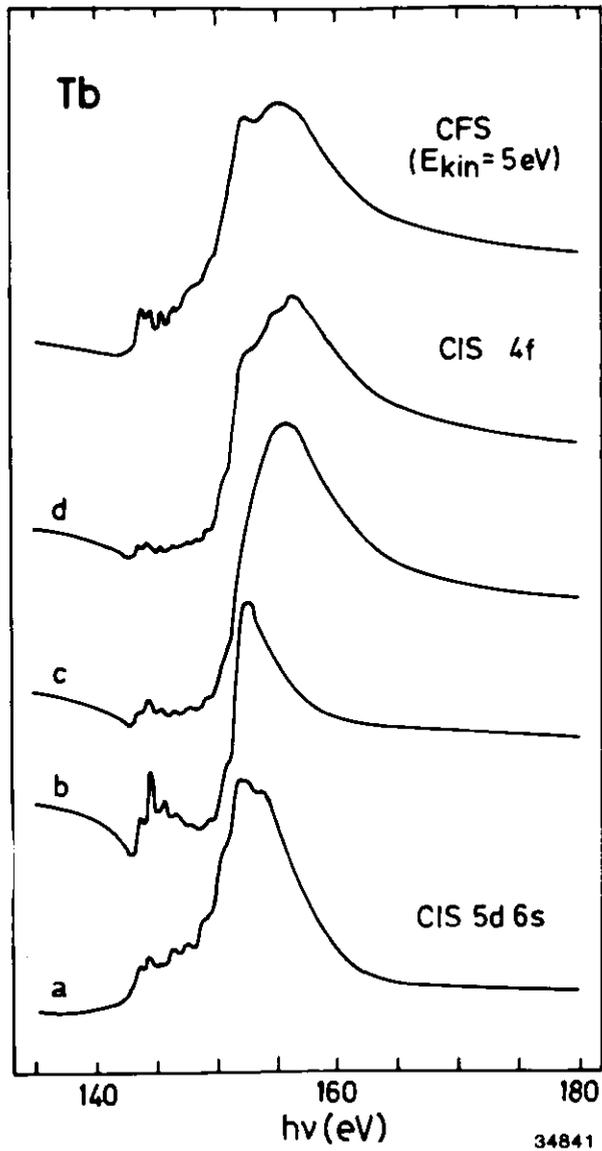


Abb. 4.29. CIS-Spektren von drei verschiedenen 4f-Multiplettlinien (b, c und aus Abb. 4.28.) und vom 5d6s-Valenzband (a) verglichen mit einem CFS-Spektrum für Tb-Metall ($\Delta E \sim 0,6$ eV).

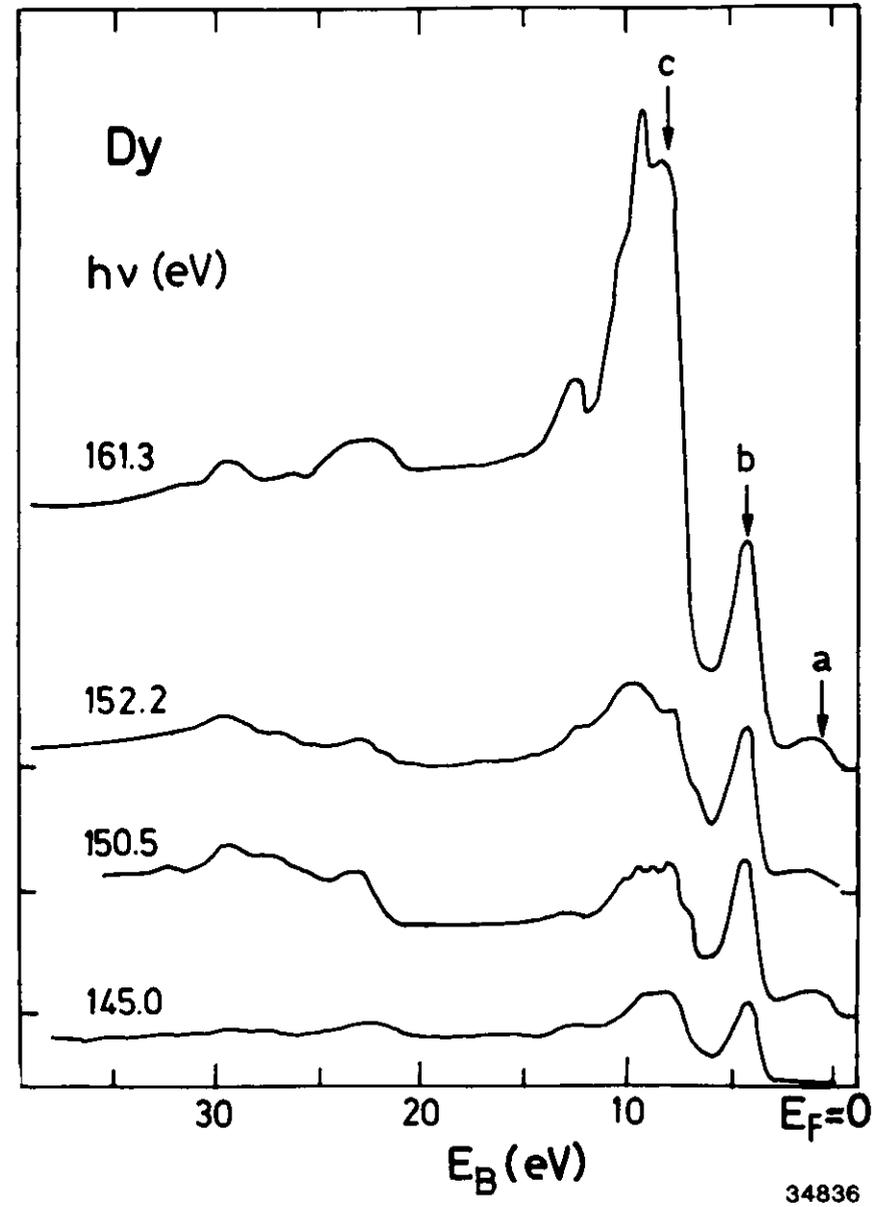


Abb. 4.30. Serie von EDC's vom Dy-Metall (Grundzustand 4f⁹) im Bereich der 4d → 4f Anregung. a bezeichnet die Valenzbandemission; b und c zwei 4f-Endzustandsmultiplettstrukturen ($\Delta E \sim 0,4$ eV).

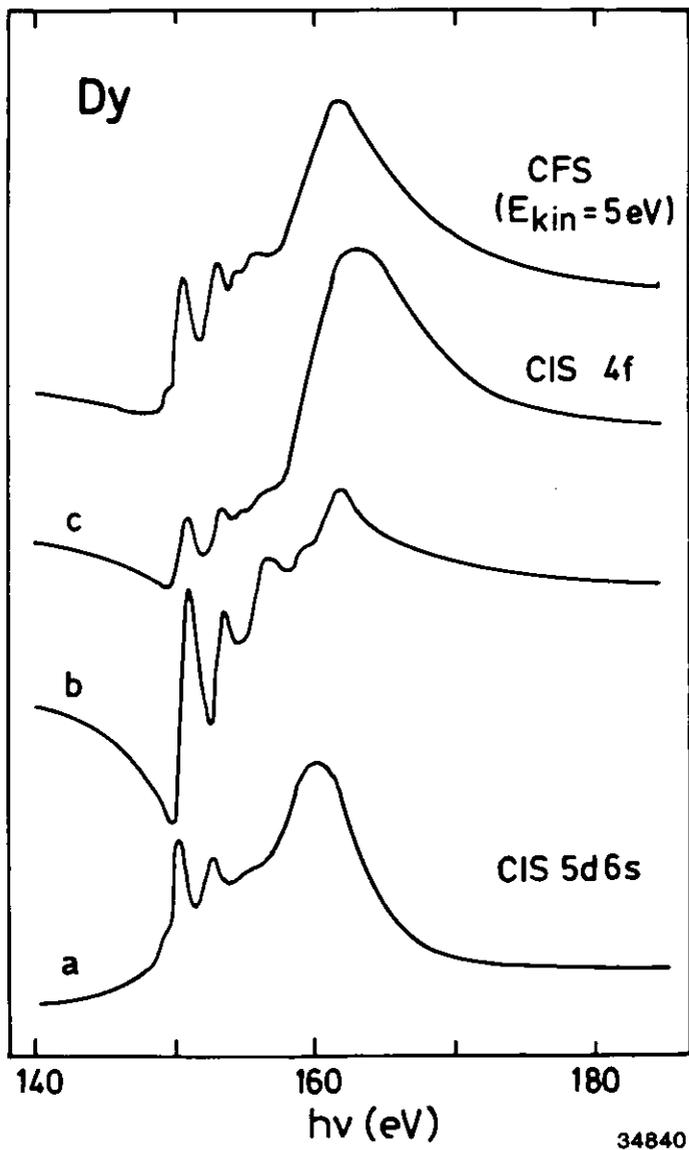


Abb. 4.31. CIS-Spektren von zwei verschiedenen 4f-Multiplettstrukturen (b und c aus Abb. 4.30.) und vom 5d6s-Valenzband (a) verglichen mit einem CFS-Spektrum für Dy-Metall ($\Delta E \sim 0,3$ eV).

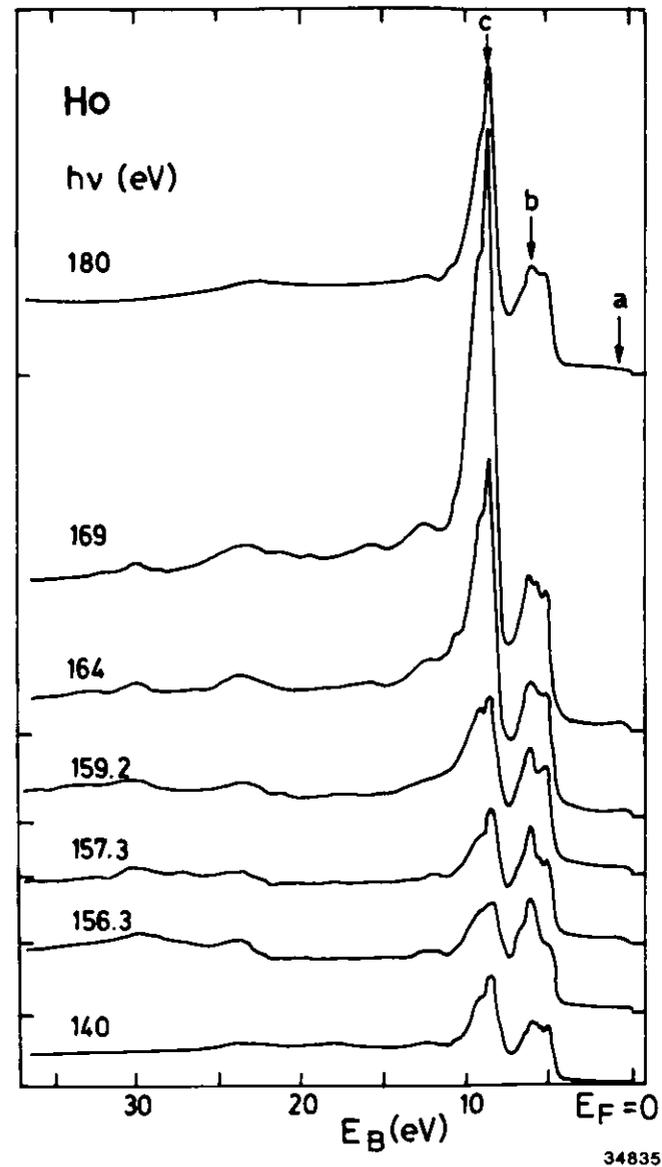


Abb. 4.32. Serie von EDC's vom Ho-Metall (Grundzustand $4f^{10}$) im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. a bezeichnet die Valenzbandemission; b und c zwei 4f-Endzustandsmultiplettstrukturen ($\Delta E \sim 0,3$ eV).

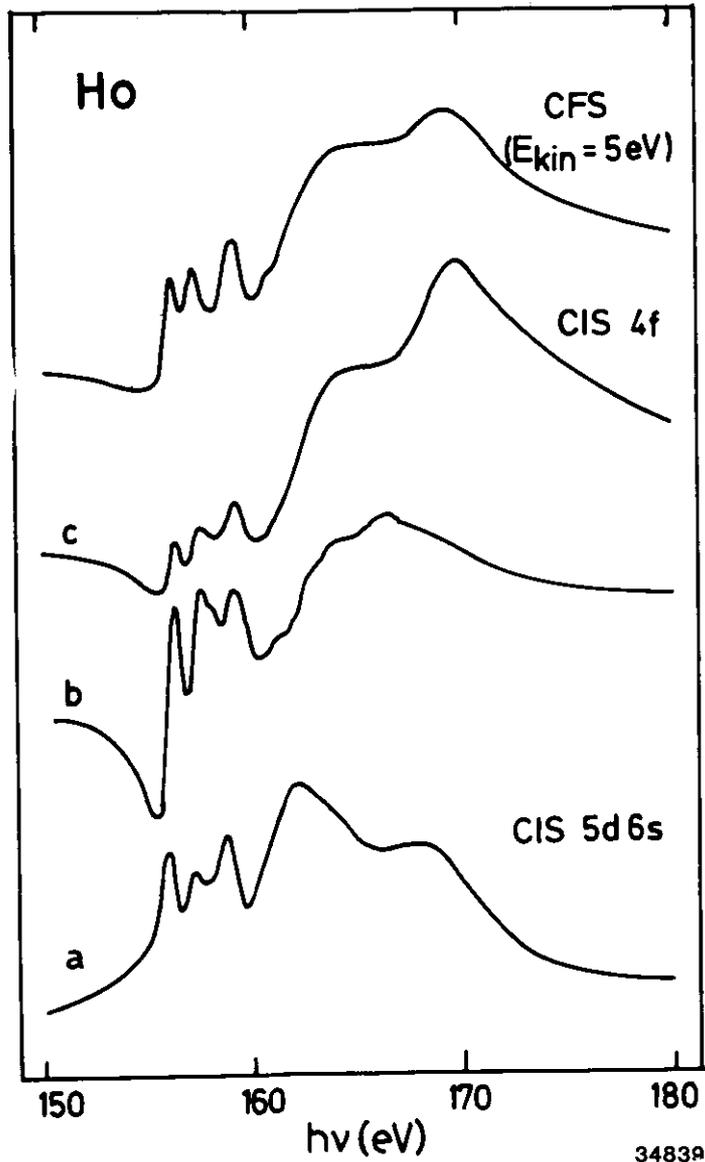


Abb. 4.33. CIS-Spektren von zwei verschiedenen 4f-Multiplettstrukturen (b und c aus Abb. 4.32.) und vom 5d6s-Valenzband (a) verglichen mit einem CFS-Spektrum für Ho-Metall ($\Delta E \sim 0,45$ eV).

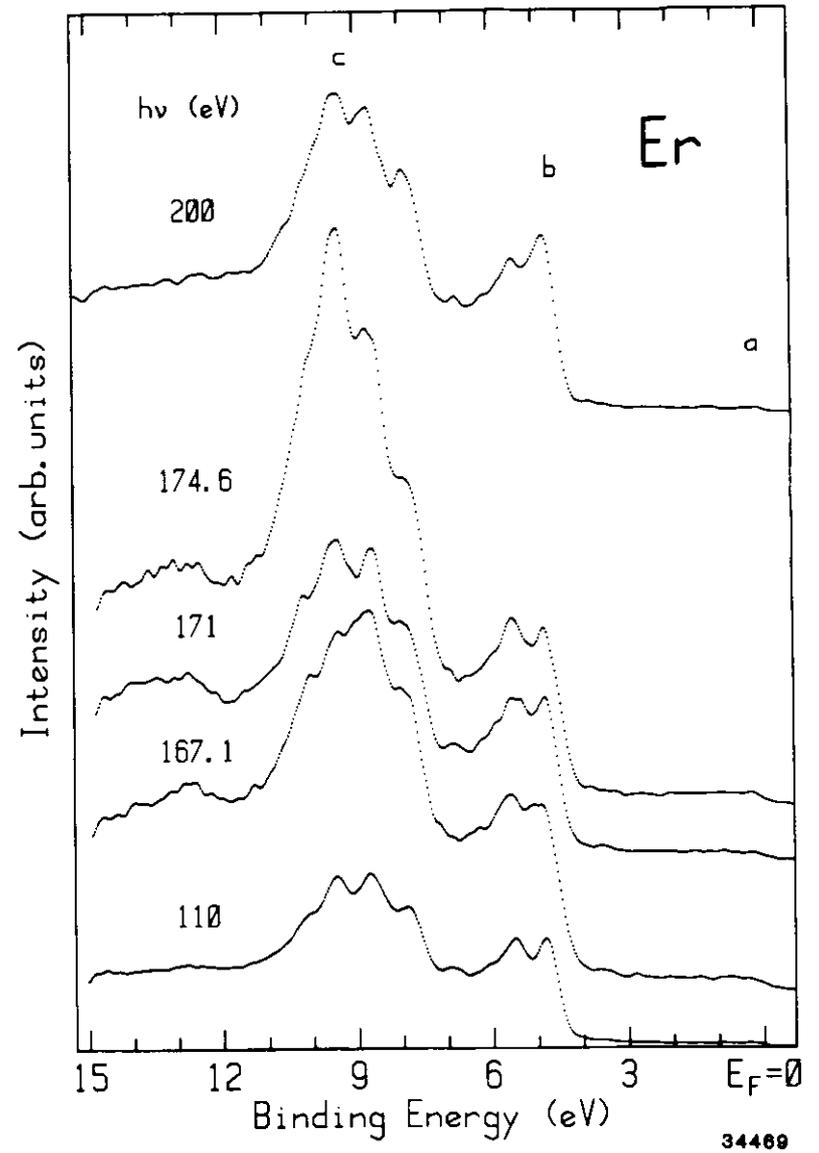


Abb. 4.34. Serie von EDC's vom Er-Metall (Grundzustand $4f^{11}$) im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. a bezeichnet die Valenzbandemission; b und c zwei 4f-Endzustandsmultiplettstrukturen ($\Delta E \sim 0,3$ eV).

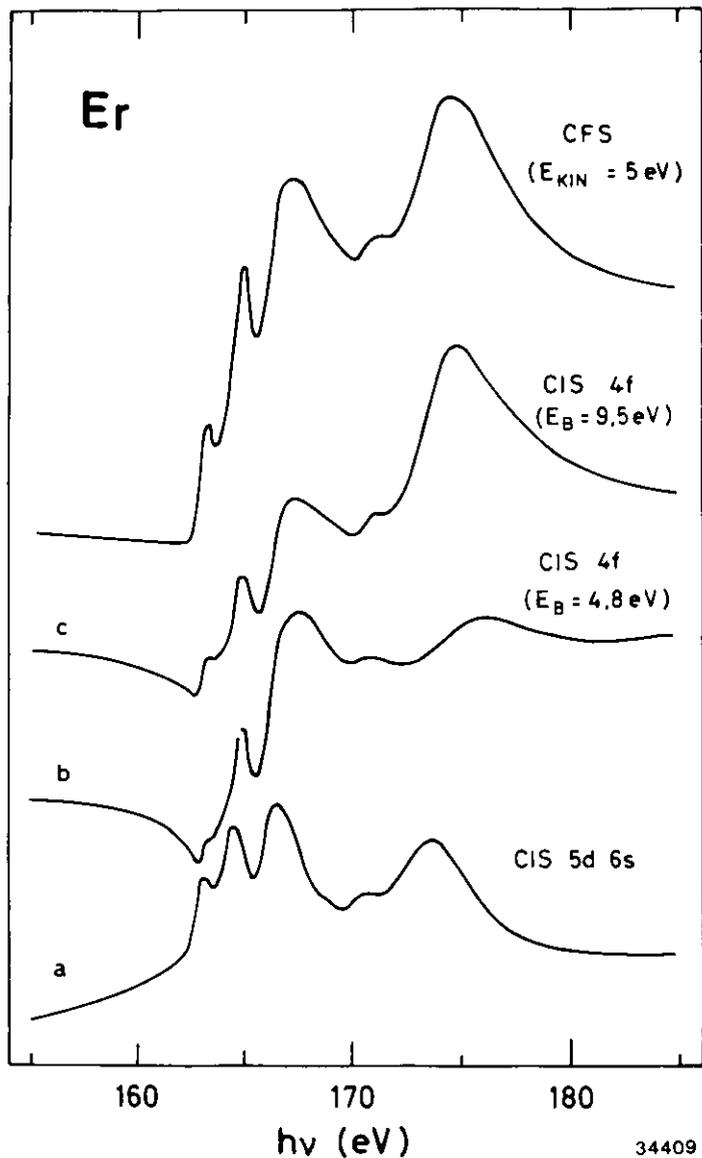


Abb. 4.35. CIS-Spektren von zwei verschiedenen 4f-Multiplettstrukturen (b und c aus Abb. 4.34.) und vom 5d6s-Valenzband (a) verglichen mit einem CFS-Spektrum für Er-Metall ($\Delta E \sim 0,5 \text{ eV}$).

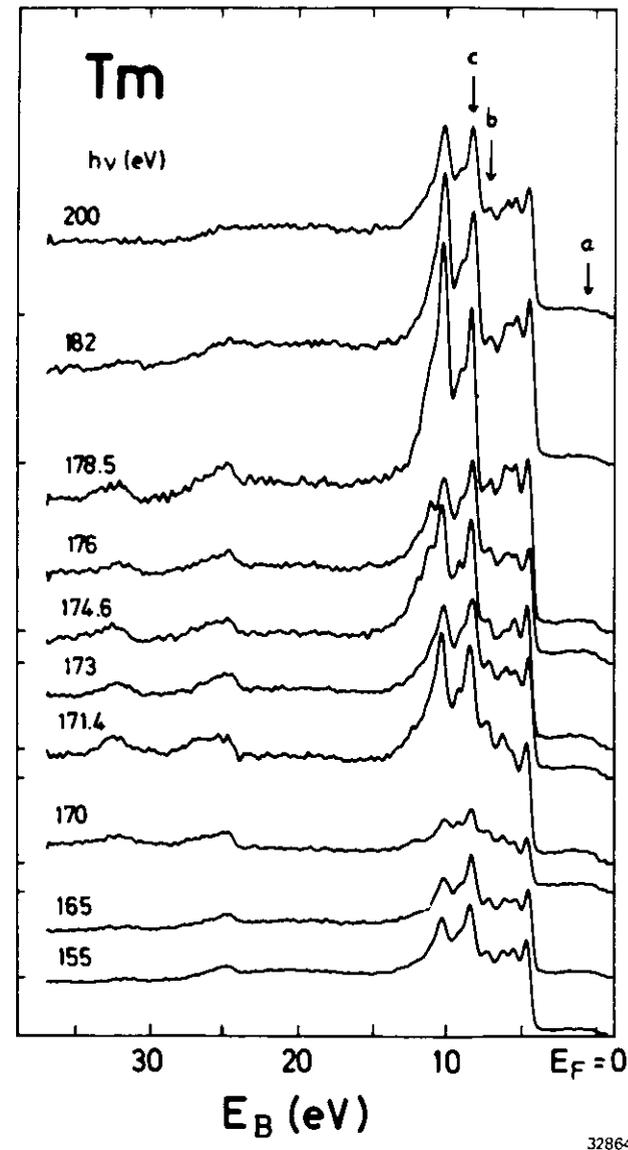


Abb. 4.36. Serie von EDC's vom Tm-Metall (Grundzustand $4f^{12}$) im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung. a bezeichnet die Valenzbandemission; b und c zwei 4f-Endzustandsmultiplettstrukturen ($\Delta E \sim 0,3 \text{ eV}$).

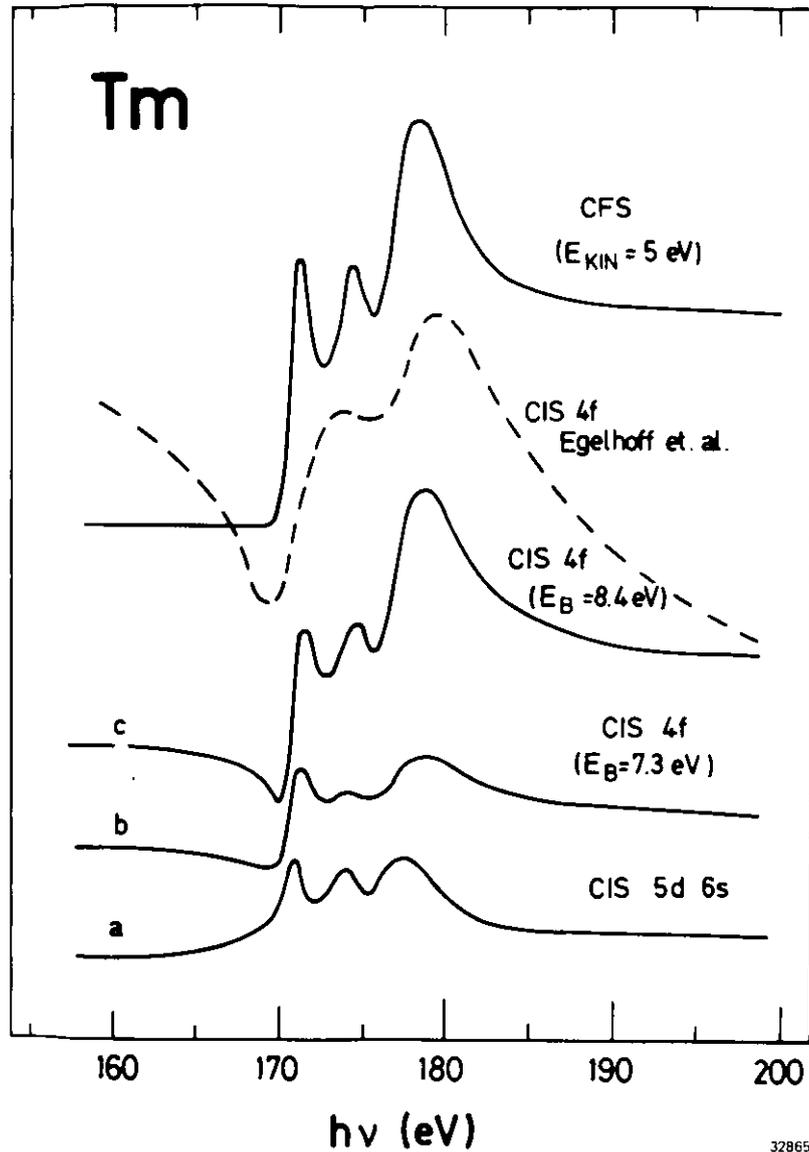
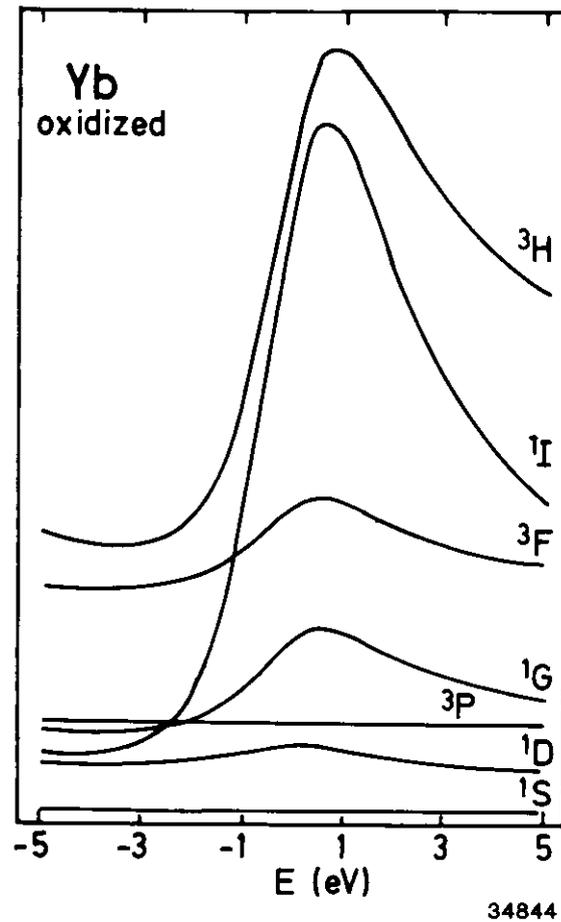


Abb. 4.37. CIS-Spektren von zwei verschiedenen 4f-Multiplettstrukturen (b und c aus Abb. 4.36.) und vom 5d6s-Valenzband (a) vom Tm-Metall verglichen mit einem CFS-Spektrum und einem 4f CIS-Spektrum von Egelhoff et al. (ETHL 81) ($\Delta E \sim 0,45 \text{ eV}$).



4f-Besetzungszahl.

Anschaulich lassen sich die Intensitätsvariationen in den 4f-Endzustandsmultiplettlinien leicht verstehen, denn gerade nach den Ergebnissen aus Kapitel 4.2. kann man natürlich nicht erwarten, daß die relativen Multiplettintensitäten im Endzustand nach der komplexen Anregungs- und Zerfallskette in der 4d → 4f Resonanz ($4f^N \rightarrow 4f^{N+1} \rightarrow 4f^N \rightarrow 4f^{N-1}$) übereinstimmen mit den für einen Übergang von $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}$ berechneten Photoemissionsspektren mit wohl definier-

Abb. 4.38. Berechnete Intensitätsprofile verschiedener 4f-Endzustandsmultiplettlinien für das oxidierte Yb im Bereich der 4d → 4f Anregung von Davis (D). Die angegebene Energieskala hat ihren Nullpunkt bei der Resonanzenergie der $4d^{10}4f^{13} \rightarrow 4d^9 4f^{14}$ Anregung (ca. 181 eV). Die Bezeichnung der Kurven mit den Multiplettsymbolen bezieht sich auf die Kennzeichnung in Abb. 4.39.

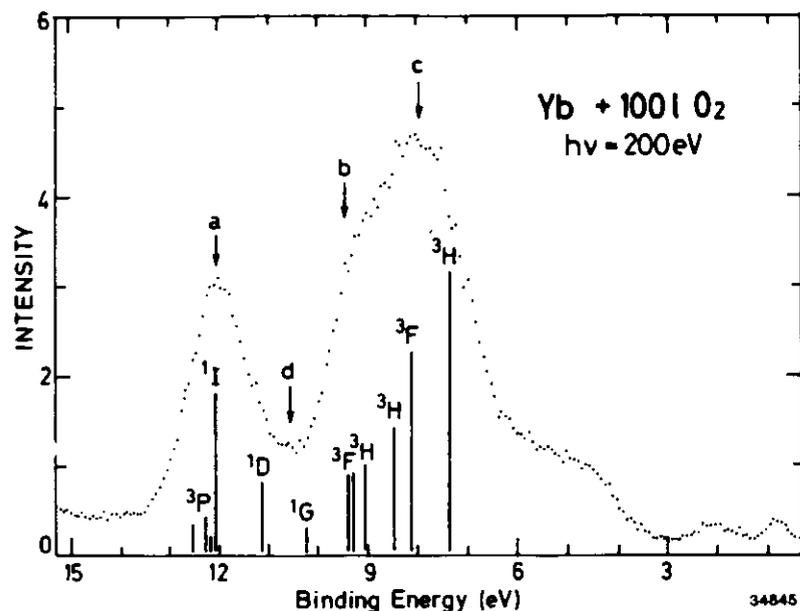


Abb. 4.39. EDC vom oxidierten Yb bei 200 eV Photonenenergie. Die Multipllettlinien der $4f^{12}$ -Endzustände sind aus Tabelle 1.4. entnommen (siehe Kapitel 1). a, b, c und d bezeichnen Strukturen, für die CIS-Spektren gemessen wurden. Sie sind in Abb. 4.40 dargestellt ($\Delta E \sim 0,4$ eV).

tem $4f^N$ -Anfangszustand. Eine quantitative theoretische Beschreibung ist im allgemeinen aber aufgrund der Vielzahl der möglichen Kopp- lungen in einer ungefüllten f-Schale außerordentlich schwierig. Für den einfachsten Fall in den SE, der Resonanz der $4f$ -Multipllettstruk- turen im Yb_2O_3 (Grundzustand $4f^{13}$) führte Davis (D) eine Rechnung durch, deren Ergebnis in Abbildung 4.38. dargestellt ist. Die zuge- hörigen Multipllettlinien sind in dem Meßspektrum vom Yb_2O_3 in Ab- bildung 4.39. eingetragen. Im Rahmen eines neu initiierten Meßpro- gramms an SE-Oxiden (BGSFJ) wurde auch die Resonanz des Yb_2O_3 ana- lysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.40. dargestellt und ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie.

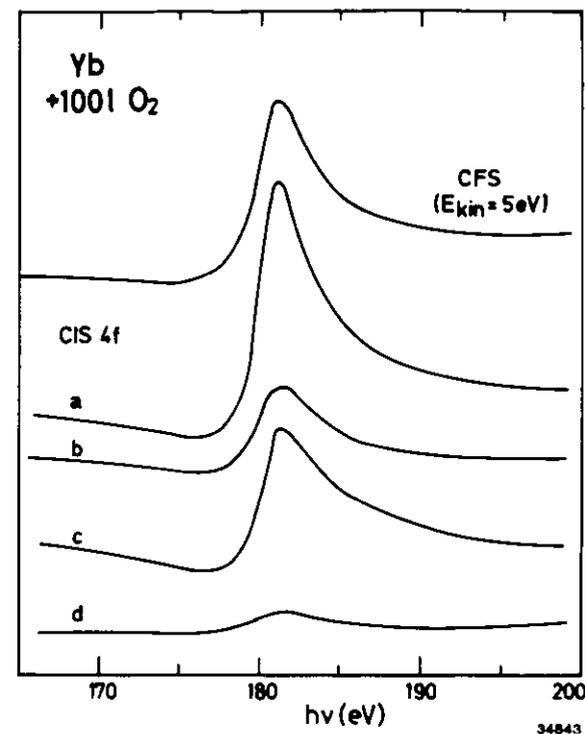


Abb. 4.40. CIS-Spektren von vier verschiedenen $4f$ -Multipllettstrukturen (a, b, c und d aus Abbildung 4.39.) verglichen mit einem CFS-Spektrum für oxidiertes Yb.

Der für die $4f$ -Endzustandsmultiplletts diskutierte Effekt gilt in gleicher Weise auch für die $5p$ -Multipllettlinien. Wir wollen dies am Beispiel Eu erläutern. In Abbildung 4.41. sind drei EDC's der Eu- $5p$ -Emission für Photonenenergien aus dem Bereich der $4d$ -Anregung dar- gestellt. Das bei der Photoemission eines $5p$ -Elektrons zurückblei- bende Loch koppelt mit den sieben $4f$ -Elektronen zu den Zuständen $7P_J$ ($J=2, 3, 4$) und $9P_J$ ($J=3, 4, 5$). Diese sechs Multipllettlinien bilden im Spektrum zwei Gruppen zu je vier und zwei Linien, was andeutet, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung der $5p$ -Elektronen, die zu

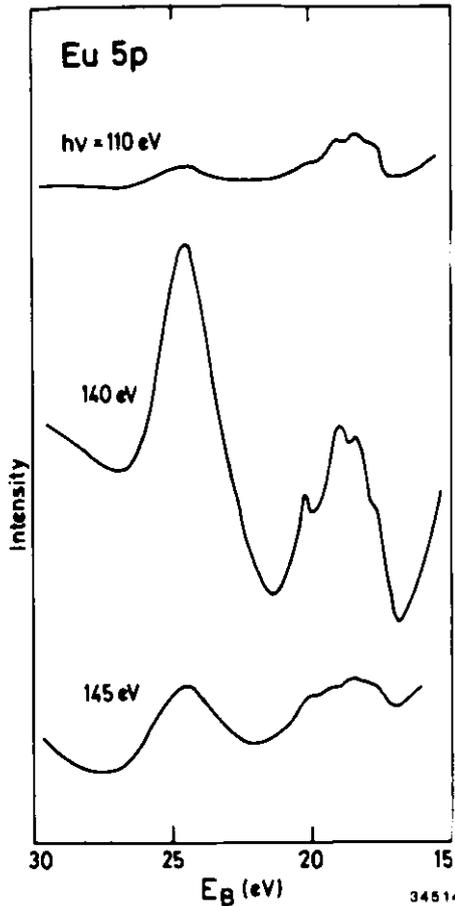


Abb. 4.41.
EDC's der 5d-Multiplettlinien im Eu-Metall für Photonenenergien vor (110 eV) und in der 4d-Resonanz. Die Spektren sind mit Nullpunktunterdrückung gemessen. Die Amplituden sind normiert auf den einfallenden Photonenfluß. Im Bereich der 4d Anregung ändern sich die relativen Multiplett-Intensitäten dramatisch ($\Delta E \sim 0,4$ eV).

tive Intensitätsschwankungen und im Bereich des Maximums der Absorptionskurve (140 eV für Eu) resonieren die Multiplettlinien mit der größten Bindungsenergie am stärksten.

Die hier diskutierten Effekte in der resonanten Photoemission an den SE-Metallen demonstrieren eindrucksvoll die Wichtigkeit von Messungen mit hoher experimenteller Auflösung. Daß wir mit unserer Meßapparatur in dieser Beziehung einen weit über dem Durchschnitt liegenden Standart erreicht haben, zeigen erst kürzlich in einer renomierten Zeitschrift erschienene Daten der 4f-Resonanz im Tm von Egelhoff et al (ETHL 81), die in Abbildung 4.37. im Vergleich mit unseren Ergebnissen dargestellt sind. Neben einer offensichtlich sehr schlechten experimentellen Auflösung, die keinerlei Rückschlüsse auf Einzelheiten in der Resonanz zuläßt, zeigt die Linienform des 4f-CIS-Spektrums, daß die Autoren anscheinend ebenfalls große Schwierigkeiten bei der Durchführung der wichtigen Korrekturen der Meßspektren auf experimentelle und Festkörpereinflüsse haben.

den Zuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ führt, stärker ist als die Wechselwirkung zwischen 5p- und 4f-Elektronen. In Photoemissionsspektren mit nur mäßiger experimenteller Auflösung ist folglich die Multiplettaufspaltung nicht aufgelöst und es erscheinen nur zwei breite Strukturen. Die in Abbildung 4.41. gezeigten Strukturen demonstrieren erstmals eindeutig die Wichtigkeit der 5p-4f-Kopplung. Bisher konnte die Kopplung experimentell nur für tiefer liegende Rumpfniveaus (5s, 4d,...) nachgewiesen werden (MKLS 74, KEMLS 74). Auch die 5p-Multiplettlinien zeigen im Bereich der 4d 4f Anregung starke rela-

Zusammenfassung

Die gezeigten Resultate für die SE-Metalle weisen klare Gemeinsamkeiten und Trends für die verschiedenen Elemente der Reihe auf. Die Aussagekraft der Analogieschlüsse und Interpretationen wird so durch die systematische Messung aller Elemente einer Reihe wesentlich erhöht.

Für alle SE-Metalle, außer Ce, konnte ein surface shift eindeutig nachgewiesen werden, der in der Größenordnung in guter Übereinstimmung mit Voraussagen einer thermodynamischen Rechnung ist. Für die trivalenten SE-Metalle von Pr bis Lu steigt der surface shift monoton um ca. einen Faktor zwei; dieser Trend wird durch die Theorie bisher nicht wiedergegeben. Wesentliche Voraussetzung für die Datenauswertung war die Verfügbarkeit einer möglichst exakten Theorie über die erwarteten 4f-Endzustandsmultiplettintensitäten sowie die relativ oberflächenempfindlichen XPS-Messungen (LBC 81) als Vergleich für die zu erwartende Volumenemission. Die von uns in intermediärer Kopplung berechneten Photoemissionsspektren der 4f-Zustände erfüllten diese Voraussetzung und demonstrierten klar die Verbesserung gegenüber Rechnungen in der LS-Kopplungsnaheung.

Die Oberflächenemission zeigt in den Spektren der aufgedampften SE-Metallproben eine deutliche Verbreiterung gegenüber der Volumenemission, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte. Hier sind weitere Experimente erforderlich; insbesondere erscheinen uns Messungen an Einkristalloberflächen wichtig zu sein zur Klärung der Frage, ob die Größe des surface shifts von der Kristallorientierung an der Oberfläche abhängt und die Verbreiterung bei der polykristallinen Probe somit nur ein Ausdruck der Überlagerung mehrerer Komponenten

mit unterschiedlichen surface shifts darstellt. Die experimentellen Probleme zur Messung von SE-Einkristallen (Herstellung und Reinigung im Vakuum) sind bisher jedoch noch nicht gelöst.

In der resonanten Photoemission konnten wir erstmals einen kompletten Satz von Daten im Bereich der 4d Anregung für alle SE-Metalle präsentieren. Für einige Elemente (Ce, Pr, Nd, Eu, Gd) gelang eine Zerlegung der Absorption in die verschiedenen Photoionisationswirkungsquerschnitte. Es zeigte sich dabei, daß in früheren Messungen der resonanten Photoemission der prozentuale Anteil der Unterschalenwechselwirkung teilweise viel zu hoch eingeschätzt wurde (JAGLH 78). Durch einen Vergleich der Linienformen der einzelnen Unterschalen in den verschiedenen Elementen kommen wir zu dem Schluß, daß im Cer Metall zwei Photoemissionsstrukturen mit 0,5 eV und 2 eV Bindungsenergie 4f-Charakter tragen. Der Vergleich zwischen der Summe aller Photoionisationswirkungsquerschnitte und Absorption zeigt, daß in der Resonanz keine weiteren Zerfallskanäle mit hoher Intensität auftreten. Durch Messungen mit hoher Auflösung und gleichzeitig guter Statistik konnten wir jedoch die Existenz weiterer schwacher Zerfallskanäle beweisen. Zusätzliche Satellitstrukturen mit geringer Intensität konnten als angeregte 4f-Multiplettlinien identifiziert werden. In Strukturen mit deutlicher Multiplettaufspaltung konnten wir starke Intensitätsvariationen in den relativen Intensitäten der Multiplettlinien nachweisen.

Das theoretische Verständnis dieser Phänomene befindet sich für die SE erst in einem Anfangsstadium. Wir hoffen, daß unsere detaillierten und umfangreichen Ergebnisse neue Bemühungen in dieser Richtung stimulieren.

- ACG 80 S.F. Alvarado, M. Campagna und W. Gudat, J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. 18, 43 (1980)
- AIC 79 M.Y. Amusia, V.K. Ivanov, L.V. Chernysheva, Phys. Lett. 59A, 191 (1979)
- AJLH 80 J.W. Allen, L.I. Johansson, I. Lindau und S.B. Hagström, Phys. Rev. B 21, 1335 (1980)
- B 79 J. Barth, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1979)
- B 82 J. Barth, Dissertation, Universität Hamburg (1982)
- B 82a J. Bahrdt, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1982)
- BBHLPW 81 K.R. Bauchspiess, W. Boksich, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott und D. Wohlleben in Valence Fluctuations in Solids, herausgegeben von L.M. Falicov et al. (North-Holland, 1981) S. 417
- BGK 82 J. Barth, F. Gerken und C. Kunz, Beitrag zur Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) Konferenz in Hamburg 1982, wird veröffentlicht in Nucl. Instr. and Meth.
- BGKKF J. Barth, F. Gerken, R. Kammerer, C. Kunz und A. Flodström, wird veröffentlicht
- BGKS 82 J. Barth, F. Gerken, C. Kunz und J. Schmidt-May, Beitrag zur SRI-Konferenz in Hamburg 1982, wird veröffentlicht in Nucl. Instr. and Meth.
- BGKWS 80 J. Barth, F. Gerken, K.L.I. Kobayashi, J.H. Weaver und B. Sonntag, J. Phys. C 13, 1369 (1980)
- BGSEJ J. Barth, F. Gerken, J. Schmidt-May, A. Flodström und L.I. Johansson, Chem. Phys. Lett. (eingereicht)
- C 75 P.A. Cox, Structure and Bonding 24, 59 (1975)
- CFR 68 W.T. Carnall, P.R. Fields und K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, 4412-4455 (1968)
- CLB 81 P.A. Cox, J.K. Lang und Y. Baer, J. Phys. F: Met. Phys. 11, 113 (1981)
- CM 68 K. Codling und R.P. Madden, Phys. Rev. Lett. 167, 587 (1968)
- CW P.H. Citrin und G.K. Wertheim, eingereicht bei Phys. Rev. B
- CWB P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, eingereicht bei Phys. Rev. B
- D L.C. Davis, wird veröffentlicht
- DGLLJV 79 T.M. Duc, C. Guillot, Y. Lasailly, J. Lecante, Y. Jugnet und J.C. Vendrine, Phys. Rev. Lett. 43, 789 (1979)
- DS 70 S. Doniach und M. Sunjic, J. Phys. C 3, 285 (1970)

- DSFSC 71 J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys. Rev. Lett. 26, 1521 (1971)
- DSLJ 80 M.C. Desjonquères, D. Spanjaard, Y. Lasailly und C. Guillot, Solid State Commun. 34, 807 (1980)
- E 78 W. Eberhardt, Dissertation, Universität Hamburg (1978)
- E 81 R. Engelhardt, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1981)
- EKK 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, Nucl. Instr. and Meth. 152, 81 (1978)
- ETHL 81 W.F. Egelhoff jr., G.G. Tibbetts, M.H. Hecht und I. Lindau, Phys. Rev. Lett. 46, 1071 (1981)
- F 61 U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- G 79 F. Gerken, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1979)
- G 81 W. Gudat, M. Campagna, R. Rosei, J.H. Weaver, W. Eberhardt, F. Hullinger und P. Kaldis, J. Appl. Phys. 52, 2123 (1981)
- G 82 F. Gerken, J. Phys. F: Metal Phys. in Druck und DESY-Report SR-82-12 (1982)
- GAC 78 W. Gudat, S.F. Alvarado und M. Campagna, Solid State Commun. 28, 943 (1978)
- GBJF F. Gerken, J. Barth, L.I. Johansson und A. Flodström, wird veröffentlicht
- GBK 81 F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 47, 993 (1981)
- GBK 82 F. Gerken, J. Barth und C. Kunz, Beitrag zur "International Conference on X-Ray and Atomic Inner Shell Physics (X-82)", Eugene, Oregon, USA (1982), wird veröffentlicht in AIP-Conference Proceedings und DESY-Report SR-82-13
- GBKJF 82 F. Gerken, J. Barth, R. Kammerer, L.I. Johansson und A. Flodström, Surface Science 117, 468 (1982)
- GBKK 80 F. Gerken, J. Barth, K.L.I. Kobayashi und C. Kunz, Solid State Commun. 35, 179 (1980)
- GE 79 K.A. Gschneidner jr. und L. Eyring in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 3, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford (1979)
- GMR 69 D.R. Gustafson, J.O. McNutt und L.O. Roelling, Phys. Rev. 183, 435 (1969)
- GS 82 O. Gunnarsson und K. Schönhammer, eingereicht bei Phys. Rev. Lett.
- H 74 L.L. Hirst, J. Phys. Chem. Sol. 35, 1285 (1974)

- HJAOL 80 M. Hecht, L.I. Johansson, J.W. Allen, S.J. Oh und I. Lindau, Proc. VI. VCV-Conf., p.I-64, Charlottesville (1980)
- HL 81 M. Hecht und I. Lindau, Phys. Rev. Lett. 47, 821 (1981)
- HS 82 S. Hüfner und P. Steiner, Zeitschrift f. Phys. B 46, 37 (1982)
- HVE 81 P. Heimann, J.F. van der Veen und D.E. Eastman, Solid State Commun. 38, 595 (1981)
- J 63 B.R. Judd, Operator Technique in Atomic Spectroscopy, McGraw - Hill Book Company, New York (1963)
- J 79 B. Johansson, Phys. Rev. B 19, 6615 (1979)
- JAGLH 78 L.I. Johansson, J.W. Allen, T. Gustafsson, I. Lindau und S.B. Hagström, Solid State Commun. 28, 53 (1978)
- JALHH 80 L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht und S.B.M. Hagström, Phys. Rev. B 21, 1408 (1980)
- JFHJBG 82a L.I. Johansson, A. Flodström, S.-E. Hörrström, B. Johansson, J. Barth und F. Gerken, Sol. State Commun. 41, 427 (1982)
- JFHJBG 82b L.I. Johansson, A. Flodström, S.-E. Hörrström, B. Johansson, J. Barth und F. Gerken, Surf. Sci. 117, 475 (1982)
- JM 80 B. Johansson und N. Martensson, Phys. Rev. B 21, 4427 (1980)
- K 78 G. Kalkoffen, Dissertation, Universität Hamburg (1978)
- K 82 R. Kammerer, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1982)
- KBGJF 82 R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, L.I. Johansson und A. Flodström, Solid State Commun. 41, 427 (1982)
- KBGKFJ 82 R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, C. Kunz, A. Flodström und L.I. Johansson, Phys. Rev. B 26, 3491 (1982)
- KEMLS 74 S.P. Kowalczyk, N. Edelstein, F.R. McFeely, L. Ley und D.A. Shirley, Chem. Phys. Lett. 29, 491 (1974)
- KL 80 U. Kornstädt, R. Lässer und B. Lengeler, Phys. Rev. B 21, 1898 (1980)
- LB 79 J.K. Lang und Y. Baer, Solid State Commun. 31, 945 (1979)
- LBC 81 J.K. Lang, Y. Baer und P.A. Cox, J. Phys. F: Met. Phys., 11, 121 (1981)
- LDH 82 S.H. Liu, L.C. Davis und K.-H. Ho, Bull. Am. Phys. Soc. 27, 276 (1982)
- LLBKK 78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 41, 1185 (1978)
- LRP 81 J.W. Lawrence, P.S. Riseborough und R.D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44, 1 (1981)

- M 79 A. Messiah, Quantum Mechanics II, de Gruyter, Berlin, New York (1979)
- MK 79 R.M. Moon und W.C. Koehler, J. Appl. Phys. 50, 2089 (1979)
- MKLS 74 F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley und D.A. Shirley, Phys. Lett. 49A, 301 (1974)
- MRP 82 N. Martensson, B. Reihl und R.D. Parks, Solid State Commun. 41, 573 (1982)
- MRSMP 82 N. Martensson, B. Reihl, W.-D. Schneider, V. Murgai, L.C. Gupta und R.D. Parks, Phys. Rev. B 25, 1446 (1982)
- NK 64 C.W. Nielson und G.F. Koster, Spectroscopic Coefficients for pⁿ, dⁿ and fⁿ Configurations, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1964)
- O 63 G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 38, 2171 (1963)
- P 82 A. Platau, Dissertation Universität Linköping, Schweden (1982)
- PMR 82 R.D. Parks, N. Martensson und B. Reihl, Beitrag zur International Conference on Valence Fluctuations, Zürich (1982), wird veröffentlicht
- R 42 G. Racah, Phys. Rev. 62, 438 (1942)
- R 43 G. Racah, Phys. Rev. 9, 367 (1943)
- R 49 G. Racah, Phys. Rev. 76, 1352 (1949)
- RF 71 R. Ramirez und L.M. Falicov, Phys. Rev. B 3, 2425 (1971)
- RJ 80 A. Rosengren und B. Johansson, Phys. Rev. B 22, 3706 (1980)
- RJ 82 A. Rosengren und B. Johansson, Phys. Rev. B 26, 3068 (1982)
- S 70 F.H. Spedding, Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio (1970) S.B-253
- S 72 J. Sugar, Phys. Rev. B 5, 1785 (1972)
- S 79 I.I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- SAG 82 J.R. Smith, F.J. Arlinghaus und J.G. Gay, Phys. Rev. B 26, 1071 (1982)
- UO 80 K. Unz und J. Ohnson, J. Unreprod. Results 2, 222 (1980)
- VHE 80 J.F. van der Veen, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 44, 189 (1980)
- W 65 B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, John Wiley & Sons, New York (1965)
- W 74 G. Wendin in VUV Radiation Physics, herausgegeben von E.E. Koch und C. Kunz, Vieweg-Pergamon, Berlin (1974), S. 225

- WBRS 76 H.W. Wolff, R. Bruhn, K. Radler und B. Sonntag, Phys. Lett. 59A, 67, (1976)
- WC 78 G.K. Wertheim und G. Crecelius, Phys. Rev. Lett. 40, 813 (1978)
- WEKC 80 G.K. Wertheim, W. Eib, E. Kaldis und M. Campagna, Phys. Rev. B 22, 6240 (1980)
- WOLW 82 D.M. Wieliczka, C.G. Olson, D.W. Lynch und J.H. Weaver, Bull. Am. Phys. Soc. 27, 276 (1982)
- WS 78 G. Wendin und A.F. Starace, J. Phys. B 11, 4119 (1978)
- ZFGZ 67 T.M. Zimkina, V.A. Fomichev, S.A. Gribovskii und I.I. Zhukova, Fiz. Tverd. Tela 9, 1447 (1967), Sov. Phys. Solid State 9, 1128 (1967)
- ZS 80 A. Zangwill und P. Soven, Phys. Rev. Lett. 45, 204 (1980)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1980 bis 1982 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronensynchrotron DESY.

Herrn Prof. Dr. C. Kunz gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas. Seine wissenschaftliche Betreuung hat diese Arbeit entscheidend gefördert.

Alle Messungen sowie der Wiederaufbau des Meßplatzes FLIPPER wurden gemeinsam mit Jochen Barth durchgeführt. Ihm danke ich insbesondere für die angenehme Zusammenarbeit in freundschaftlicher Atmosphäre und für viele anregende Diskussionen. Ein Teil der Experimente entstand unter Beteiligung der Herren A. Flodström, L.I. Johansson, J. Bährdt, R. Kammerer und J. Schmidt-May, denen ich dafür herzlich danke.

Verschiedene Problemstellungen der Arbeit wurden diskutiert mit den Herren L.C. Davis, O. Gunnarsson, B. Johansson, N. Martensson, R. Nyholm, B. Sonntag und G. Wendin. Wertvolle Hilfe bei der Lösung von technischen Problemen erhielt ich von den Herren H. Lehmann, K. Porges, D. Strothmann und H. Zeiger sowie durch die Werkstatt des II. Instituts für Experimentalphysik. Viele auftretende Fragen bei der Rechnerprogrammierung konnten durch die freundliche Unterstützung der Herren O. Beimgraben und G. Sprüssel beantwortet werden. Bei der Eingabe von Tabellenwerten in den Rechner war die Hilfe von R. Kammerer eine wertvolle Unterstützung. Viele andere Mitglieder des HASYLAB haben diese Arbeit durch Ratschläge und Diskussionsbeiträge und nicht zuletzt durch eine angenehme Arbeitsatmosphäre gefördert.

Ein Teil der Zeichnungen stellte Frau B. Kaufner fertig, die Photoarbeiten führten Frau M. Sörensen und Herr J. Schmidt durch. Die mühevollen Schreiarbeit lag in den Händen von Frau A. Ehrhardt.

Innen allen herzlichen Dank.

