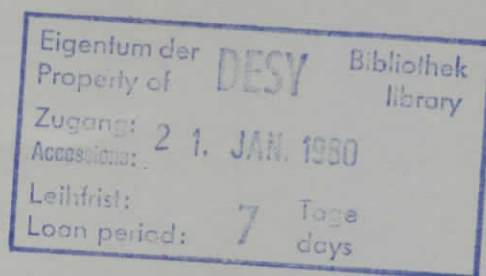


Interner Bericht
DESY F41-79/11
Dezember 1979



UNTERSUCHUNG VON ZERFALLSPROZESSEN DER 4d ANREGUNG IN
GADOLINIUM, TERBIUM UND CER MIT
PHOTOEMISSIONS- UND AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

von

Friedrich Gerken

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

Untersuchung von Zerfallsprozessen der 4d Anregung in
Gadolinium, Terbium und Cer mit
Photoemissions- und Augerelektronenspektroskopie

Experimentelle physikalische Diplom-Arbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Friedrich Gerken

Hamburg 1979

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
1. Theorie	
1.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	4
1.2 Wirkungsquerschnitte im Einelektronenbild	9
1.3 Vielteilcheneffekte	14
1.4 Grundlagen der Augerelektronenspektroskopie	16
2. Experimenteller Aufbau	
2.1 Monochromator und Probenkammer	22
2.2 Mikroprozessorprogrammierung zur Durchführung von CIS-Messungen	23
2.2.1 Motivation und Problemstellung	23
2.2.2 Konzept zur Problemlösung	25
2.2.3 Anforderungen an das Programm	27
2.3 Nachweiselektronik für Augerelektronenspektroskopie	29
3. Photoemissionsexperimente an Gadolinium und Terbium	35
3.1 Experimentelle Details	40
3.2 Ergebnisse und Diskussion für Gd	41
3.3 Ergebnisse und Diskussion für Terbium	51
3.4 Untersuchung der Oxidation von Gadolinium	56
4. Augerelektronenspektroskopie an Gadolinium, Cer und Terbium	61
4.1 Experimentelle Details	62
4.2 Meßergebnisse am Gadolinium	64
4.3 Vergleich zwischen Photoemissionsmessungen und Augerelektronenspektroskopie am Gadolinium	72
4.4 Meßergebnisse für Terbium	82
4.5 Meßergebnisse am Cer	86
Zusammenfassung	95
Anhang: Details zur Mikroprozessorprogrammierung	97
Literaturverzeichnis	107

Einleitung

Die optische Untersuchung der elektronischen Struktur von Materie in verschiedenen Aggregatzuständen hat wesentlich zum Verständnis des Aufbaus der Elemente beigetragen. Als Lichtquelle im Vakuum Ultraviolett setzt sich dabei die Synchrotronstrahlung gegenüber den wenigen zur Verfügung stehenden Linienquellen immer stärker durch. Sie verfügt als einzige Quelle über ein kontinuierliches Spektrum, das vom Sichtbaren bis ins Röntgengebiet reicht und ermöglicht damit ein Studium der verschiedenen Elektronenniveaus mit variabler Photonenenergie. Weitere Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sowie ein Überblick über verfügbare Quellen sind ausführlich in dem von KUNZ (K79) herausgegebenen Buch dargestellt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der verschiedenen Zerfallskanäle im Bereich des Einsatzes der 4d Anregung in einigen Seltenen Erd-Metallen. Aus Absorptionsmessungen ist bereits bekannt, daß bei den Seltenen Erden die 4d Anregung auch im Festkörper durch atomare Effekte bestimmt wird. Zur genaueren Analyse der Vorgänge, die nach der Anregung stattfinden, werden Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen und Augerelektronenspektroskopie vorgestellt. In Photoemissionsmessungen an einigen Seltenen Erdverbindungen und an reinen Metallen wurde bereits festgestellt, daß die Valenzbandstrukturen eine starke Erhöhung im Bereich der 4d Anregung erfahren, so daß diese im Spektrum deutlicher oder überhaupt erst sichtbar werden (Resonanzeffekt). Die theoretischen Grundlagen dieser Meßmethoden sind in Kapitel 1 zusammengestellt, soweit sie für die Diskussion der Meßergebnisse wichtig sind.

Für die Photoemissionsmessungen stand die Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS zur Verfügung. Zur Monochromatisierung wurde der Monochromator "FLIPPER" verwendet, der in dem Photonenenergiebereich von 20 - 300 eV (VUV-Bereich) arbeitet. Bei dieser Meßmethode wird die Energieverteilung der mit monochromatischer Strahlung angeregten Photoelektronen untersucht, so daß Rückschlüsse

auf Anregungswirkungsquerschnitte und auf die energetische Lage der Anfangszustände möglich sind.

Um auf relativ einfache Weise kontinuierlich das photonenergieabhängige Verhalten eines Anfangszustandes bestimmen zu können, waren der Aufbau einer elektronischen Regelung und der Einsatz eines Mikroprozessors erforderlich. Ein Konzept für diesen Aufbau ist bereits in der Diplomarbeit von BARTH (B 79) dargestellt. In der vorliegenden Arbeit wird die Programmierung des Mikroprozessors behandelt, wobei zuvor noch einmal zum Verständnis ein Überblick über das Gesamtkonzept gegeben wird. Da während der Zeit, in der diese Diplomarbeit durchgeführt wurde, nur sehr wenig Meßzeit am Speicherring DORIS zur Verfügung stand und diese auch nicht mit den Fortschritten beim Aufbau der Mikroprozessorsteuerung koordiniert werden konnte, mußten die Messungen mit bewährten aber umständlicheren Methoden vorgenommen werden. Nach Abschluß der Experimente konnte jedoch der zeitaufwendige Test der Elektronik und des Mikroprozessorprogramms durchgeführt und abgeschlossen werden, und diese Einheit wird als Grundausüstung des Meßplatzes in Zukunft zur Verfügung stehen.

Für die Augerelektronenspektroskopie mußte eine Elektronik aufgebaut werden, die es ermöglicht, direkt Spektren in erster und zweiter Ableitung zu messen und einen schnellen Wechsel zwischen Photoemissionsmessungen und Augerelektronenspektroskopie erlaubt. Kapitel 2 befaßt sich mit diesen experimentellen Aufgabenstellungen und der Beschreibung der Meßapparatur.

Die Messungen wurden an im Ultrahochvakuum aufgedampften Schichten durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Photoemissionsexperimenten an Gadolinium (Gd) und Terbium (Tb) sind in Kapitel 3 zusammengestellt. Diese beiden Elemente besitzen bereits sieben bzw. acht 4f Elektronen und liegen somit in der Mitte der Reihe

der Seltenen Erden. In Analogie zu bereits bekannten Messungen am Cer (Ce) (K 78), das nur ein 4f Elektron besitzt, hatten diese Messungen das Ziel, zum Verständnis des Verhaltens der 4f Elektronen und des Valenzbandes im Bereich der 4d Anregung beizutragen.

Am Schluß von Kapitel 3 wird die Oxidation von Gd untersucht, wodurch Informationen über die Art der Bindung zwischen Sauerstoff und Gadoliniumatomen gewonnen werden. Die aus den Photoemissionsspektren erhaltenen Kenntnisse werden auf die in Kapitel 4 vorgestellten Augerelektronenspektren von Ce, Gd und Tb angewendet. Der Vergleich von Photoemissionsspektren und Augerelektronenspektren für saubere und oxidierte Proben wird dazu benutzt, Strukturen aus den Augermessungen zu identifizieren. Erstmals konnte dabei gezeigt werden, daß der in der Photoemission gefundene Resonanzeffekt auch in den Augerelektronenspektren beobachtet werden kann.

Im Anhang sind die Details zur Mikroprozessorprogrammierung aufgeführt, die so allgemein gehalten sind, daß sie nicht nur als Dokumentation des vorhandenen Programms verstanden werden sollen, sondern auch anderen Anwendern als Hilfe für eigene Problemstellungen dienen können.

1. Theorie

1.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Der photoelektrische Effekt, der auf der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen beruht, wird seit einigen Jahren intensiv zur Untersuchung verschiedener Materialien ausgenutzt. Eine geschlossene Darstellung der Theorie ist insbesondere für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photoemissionsmessungen an Festkörpern bisher nicht gelungen. Man ist deshalb auf Näherungsverfahren angewiesen, wie sie das häufig benutzte Stufenmodell von Berglund und Spicer (BS 64) darstellt. Im Rahmen dieser Näherung sollen hier die Grundlagen der Photoemission soweit dargestellt werden, wie sie für die Interpretation der Meßergebnisse wichtig sind.

Trifft ein Photon in einem Atom auf ein gebundenes Elektron, so können die Energie und der Impuls des Photons auf das Elektron übertragen werden, wobei das Elektron übergeht vom Anfangszustand $|\psi_i(k,r)\rangle$ in einen angeregten Zustand $|\psi_f(k,r)\rangle$. Ist der Energieübertrag so groß, daß der angeregte Endzustand ein freier Zustand ist, kann das Elektron ins Vakuum gelangen und dort mit einem Energie-Analysator nachgewiesen werden. In einem Festkörper ist die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons bei diesem Prozeß gegeben durch:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (1.1)$$

wobei E_B die Bindungsenergie des Elektrons bezüglich des Fermi-niveaus E_F und ϕ die Austrittsarbeit des Analysators darstellt; ν ist die Frequenz der einfallenden Strahlung und h die Planck'sche Konstante. Die mit dem Energie-Analysator erhaltene Meßgröße N , die Zahl der nachgewiesenen Elektronen, ist somit eine Funktion von zwei Variablen: $N = N(E, h\nu)$; sie ist gegeben durch:

$$N(E, h\nu) \sim \sum_{i,f} \int T(E_f, \vec{k}) |\langle \psi_f | \vec{A} \cdot \vec{v} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E - E_i) d^3\vec{k} \quad (1.2)$$

mit der Transportfunktion der Elektronen $T(E_f, \vec{k})$ und dem Vektorpotential \vec{A} , das durch die Photonen erzeugt wird. ψ_i und ψ_f stellen die Blochfunktionen der

Anfangs- und Endzustände mit der Energie E_i und E_f dar, über die summiert werden muß.

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = U_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i(\vec{k}_j \cdot \vec{r})} \quad (1.3)$$

Die Integration erstreckt sich über die erste Brillouin Zone; die erste δ -Funktion garantiert die Energieerhaltung, die zweite bedeutet, daß die Transmissionsenergie des Analysators auf Elektronen mit der Energie $E=E_i$ eingestellt ist.

Die Ausdrücke in Gl.(1.2) ergeben sich aus dem oben angesprochenen Mehrstufenbild, das den Photoemissionsprozeß in vier einzelne Schritte aufspaltet:

1. Eindringen der Photonen in den Festkörper
2. Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons, dargestellt durch das Vektorpotential \vec{A}
3. Transport des Elektrons durch den Festkörper zur Oberfläche
4. Austritt des Elektrons ins Vakuum

Der dritte und vierte Schritt werden in Gl.(1.2) durch die Transportfunktion $T(E_f, \vec{k})$ beschrieben; sie ist bestimmt durch die Eindringtiefe der Photonen und der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper und beinhaltet somit die elastische (Streuung an Gitterfehlstellen) und inelastische (Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-Stöße, Plasmonenanregung) Streuung des Elektrons auf dem Weg zur Oberfläche. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist eine Funktion der kinetischen Energie und hat für alle Festkörper einen ähnlichen Verlauf: sie ist sehr groß ($\sim 100 \text{ \AA}$) für sehr kleine ($< 1 \text{ eV}$) und sehr große (einige keV) kinetische Energien und durchläuft ein flaches Minimum mit einer freien Weglänge von nur einigen Angström bei etwa 100 eV.

Beim Austritt ins Vakuum muß das Elektron die Austrittsarbeit leisten; dadurch wird die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche verringert, während die Impulskomponente parallel zur Oberfläche erhalten bleibt. Die Bahn des Elektrons wird dabei also von der Oberflächennormalen weggebrochen. Reicht die kinetische

Energie des Elektrons nicht aus zur Überwindung der Austrittsarbeit, so tritt Totalreflexion an der Oberfläche auf.

Für die Anregung des Elektrons ergibt sich aus Gl.(1.2) die Impulsauswahlregel $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k} + \vec{g}$, wobei \vec{k}_f und \vec{k}_i die Elektronenimpulse, \vec{k} der Impuls des Photons und \vec{g} ein Vektor im reziproken Gitter sind. Für Photonenenergien kleiner als 1 keV ist der Photonenimpuls klein gegen die anderen Impulse und kann vernachlässigt werden. Diese Näherung führt im Bändermodell des Festkörpers zu senkrechten Übergängen im reduzierten Zonenschema. Für die atomaren Rumpfniveaus, die keine k-Dispersion zeigen, spielt diese Auswahlregel keine Rolle.

Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Elektrons ist gegeben durch das Matrixelement in Gl.(1.2), dessen Größe abhängt von den Zustandsdichten der Bänder und dem Überlapp der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzuständen. Im Photoemissionsprozeß ist die Anregungswahrscheinlichkeit somit proportional einer Faltung der Zustandsdichten des Anfangs- und Endzustandes. Geschieht die Anregung in Endzustände sehr hoher kinetischer Energie, deren Verlauf sich der Parabel für freie Elektronen annähert, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit direkt proportional der Zustandsdichte des Anfangszustandes.

Aufgrund der Tatsache, daß die Meßgröße $N(E, h\nu)$ eine Funktion zweier Variablen - der kinetischen Energie der Elektronen und der Energie der Photonen - ist, muß eine feste Beziehung zwischen ihnen hergestellt werden. Daraus ergeben sich verschiedene Meßmethoden, von denen die drei wichtigsten kurz vorgestellt werden sollen:

1. Energy Distribution Curve (EDC): $h\nu = \text{const.}$
Die zu untersuchende Probe wird mit einer konstanten Photonenenergie bestrahlt und die emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie aufgetragen. Abb. 1.1 zeigt als Beispiel die Energieverteilungskurve einer Si (111) - Probe.

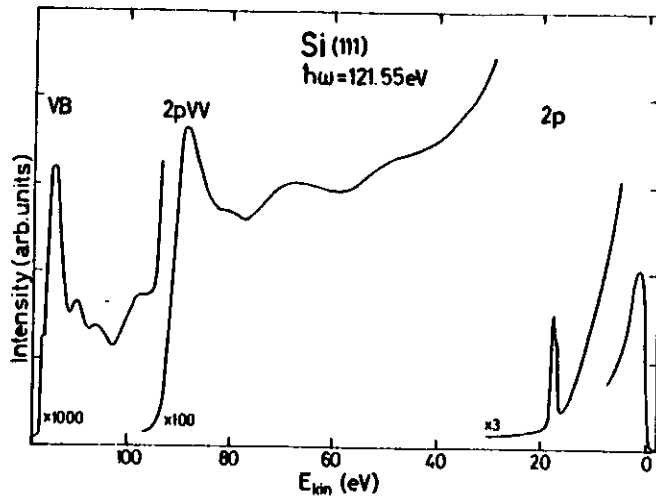


Abb. 1.1: EDC-Messung einer schwach dotierten Silizium Probe ($n=10^{14} \text{ cm}^{-3}$) mit (111)-Spaltfläche. (die Abbildung wurde der Arbeit B 79 entnommen)

Eine EDC besteht aus Beiträgen von verschiedenen Prozessen:

- Elektronen aus dem primären Photoionisationsprozeß, die die Probe ohne weitere Wechselwirkung verlassen. Sie erscheinen mit der kinetischen Energie nach Gl.(1.1), so daß sich aus der Meßgröße direkt die Bindungsenergie der Elektronen bestimmen lassen.
- Elektronen, die auf dem Weg zur Oberfläche durch inelastische Stöße Energie verloren haben. Dabei muß unterschieden werden zwischen Prozessen, bei denen das Elektron einen charakteristischen Energieverlust erleidet (z.B. Plasmonenanregung) und Streuprozessen, durch die das Elektron eine Kaskade von Streuelektronen erzeugt, die im Spektrum einen nach 0 eV hin stark ansteigenden Untergrund bilden.

Während die Messung einer EDC für eine Linienquelle die einzig mögliche Meßmethode darstellt, eröffnen sich für eine durchlatimmbare Photonenquelle, wie sie die Synchrotronstrahlung darstellt, weitere interessante Experimentiermöglichkeiten:

2. Constant Final State (CFS) Spectroscopy: $E_{\text{kin}} = \text{const.}$

Bei dieser Methode werden Elektronen mit konstanter kinetischer Energie, und damit Elektronen aus einem festen Endzustand, in Abhängigkeit von der Photonenenergie untersucht. Diese Technik ermöglicht z.B. die Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit eines Augerprozesses von der Photonenenergie, da die kinetische Energie der Augerelektronen unabhängig von der eingestellten Photonenenergie ist (siehe Kapitel 1.4).

Ein besonders nützlicher Sonderfall der CFS-Spektroskopie ist die Ausbeute-Spektroskopie (für die sich auch im Deutschen der Ausdruck Yield-Spektroskopie durchgesetzt hat), bei der ausgenutzt wird, daß die totale Photoausbeute einer Probe ihrem Absorptionskoeffizienten proportional ist (GK 72). Für die praktische Anwendung der Methode genügt es, Elektronen sehr kleiner kinetischer Energie (0 - 1 eV) in einem möglichst großen Energieintervall nachzuweisen, da der überwiegende Teil der Photoausbeute bei hohen Photonenenergien (>20 eV) aus langsamen, gestreuten Elektronen besteht.

3. Constant Initial State (CIS) Spectroscopy: $h\nu - E_{\text{kin}} = \text{const.}$

Diese Methode ermöglicht die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit für die Anregung von Elektronen eines bestimmten Anfangszustandes von der Photonenenergie sowie die Trennung einzelner Zerfallskanäle von Auger-Prozessen oder direkter Rekombination (LBHAKG 74). Dazu müssen die Transmissionsenergie des Analysators und die Photonenenergie jeweils um gleiche Beträge geändert werden. Dies erfordert einen besonders hohen experimentellen Aufwand, auf den in Kap. 2.2 eingegangen wird.

Für die Messungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, konnte diese Technik noch nicht verwendet werden; sie wurde deshalb ersetzt durch die zeitaufwendige Messung einer Serie von EDC's mit verschiedenen Photonenenergien, aus denen sich dann jeweils die Intensität des gewünschten Niveaus entnehmen läßt.

1.2 Wirkungsquerschnitte im Eielektronenbild

Die verbindende Größe zwischen Experiment und Theorie ist der Wirkungsquerschnitt, der definiert ist durch

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der emittierten Photoelektronen pro Sekunde}}{\text{Stromdichte der einfallenden Photonen}} \quad (\text{cm}^2) \quad (1.4)$$

Nach Cooper, Fano und Manson (FC 68, MC 68, M 78) ist der Wirkungsquerschnitt für den Übergang eines Elektrons vom Zustand $|\psi_i\rangle$ der Energie E_i in den Zustand $|\psi_f\rangle$ der Energie E_f im Eielektronenbild gegeben durch

$$\sigma(\nu) = \frac{he^2}{4\epsilon_0 mc^3 g_i} \frac{df}{d\nu} = 1,098 \cdot 10^{-16} (\text{cm}^2 \text{ eV}) \frac{1}{3g_i} \frac{df}{d\nu} \quad (1.5)$$

mit der Photonenenergie $h\nu = E_f - E_i$, der Anzahl von entarteten Unterniveaus des Anfangszustandes g_i und der Oszillatorstärke $f(\nu)$

Die Oszillatorstärke ist eine dimensionslose Zahl, die die Größe des Teils von $|\Psi|^2$ angibt, der bei der Frequenz ν "schwingt", d.h. am Übergang beteiligt ist. Zu Frequenzen ν_g eines kontinuierlichen Spektrums gehört somit eine spektrale Oszillatorstärkendichte $df/d\nu_g$

$$\int_0^\infty \frac{df}{d\nu} d\nu = N_1 \quad (1.6)$$

mit der Besetzungszahl des Unterniveaus N_1

Für elektrische Dipolstrahlung erhält man für die Oszillatorstärke den Ausdruck

$$f(\nu) = \frac{2m}{\hbar^2} h\nu |M_{if}|^2 \quad (1.7)$$

mit dem Übergangsmatrixelement M_{if} , das in der Dipolnäherung gegeben ist durch

$$|M_{if}|^2 = \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \sum_j \vec{r}_j | \psi_i \rangle|^2 \quad \text{"Längenform"} \quad (1.8)$$

$$= \frac{4}{(E_f - E_i)^2} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \sum_j \vec{v}_j | \psi_i \rangle|^2 \quad \text{"Geschwindigkeitsform"} \quad (1.9)$$

$$= \frac{4}{(E_f - E_i)^4} \sum_{i,f} |\langle \psi_f | \sum_j \vec{v}_j V | \psi_i \rangle|^2 \quad \text{"Beschleunigungsform"} \quad (1.10)$$

Summiert wird über alle Anfangs- und Endzustände und über alle Elektronen gekennzeichnet durch den Index j .

Gl. (1.8), Gl. (1.9) und Gl. (1.10) sind äquivalente Formulierungen für das Übergangsmatrixelement $|M_{if}|^2$ unter der Voraussetzung, daß alle Wellenfunktionen der Anfangs- und Endzustände exakte Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H des Gesamtsystems sind:

$$H |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad \text{und} \quad H |\psi_f\rangle = E_f |\psi_f\rangle \quad (1.11)$$

Da die Schrödingergleichung nur für Wasserstoff exakt lösbar ist, müssen für die schwereren Atome genäherte Wellenfunktionen verwendet werden, so daß die verschiedenen Formen des Dipolmatrixelementes nicht gleich sind; ein Vergleich der drei Formen kann somit Aufschluß über die Güte der gewählten Approximation geben.

Setzt man voraus, das sich die Elektronen in einem Zentralpotential befinden, so ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt für einen Photoemissionsprozeß, bei dem die Endzustände Kontinuumszustände $(\epsilon, \ell, 1)$ sind

$$\sigma_{n\ell}(\nu) \sim \frac{N_{n\ell}}{3(2\ell+1)} h\nu (\ell R_{\epsilon, \ell-1}^2 + (\ell+1) R_{\epsilon, \ell+1}^2) \quad (1.12)$$

$N_{n\ell}$ ist die Besetzungszahl des Unterniveaus $n\ell$ und $R_{\epsilon, \ell \pm 1}$ sind die radialen Matrixelemente, die mit der Dipolauswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ übereinstimmen:

$$R_{\epsilon, \ell \pm 1} = \int_0^\infty P_{n\ell}(r) r P_{\epsilon, \ell \pm 1}(r) dr \quad (1.13)$$

Der Zusammenhang von $P_{n\ell}$ mit der Eielektronenwellenfunktion Ψ ergibt sich aus $\Psi_{n\ell m_s} = U_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(0, \phi) \chi_{s}$ mit der Spinfunktion χ_s , der Kugelflächenfunktion $Y_{\ell m}(0, \phi)$ und dem Radialteil $U_{n\ell} = P_{n\ell}(r)/r$. Die Funktionen $P_{n\ell}(r)$ sind Lösungen der Einteilchen Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - E_{n\ell} \right] P_{n\ell}(r) = 0 \quad (1.14)$$

Das Coulombpotential $V(r)$ und das Zentrifugalpotential bilden zusammen das effektive Potential (GM 41, MC 68).

Eine Näherungsformel für V_{eff} ist:

$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 + (Z-1) \xi(r/\mu) \right) + \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2mr^2} \quad (1.15)$$

mit
$$\mu = 1/2 (3\pi/4)^{2/3} Z^{-1/3} \quad (1.16)$$

Die universelle Funktion $\xi(r/\mu)$ berücksichtigt die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronen in Abhängigkeit vom Kernabstand. Sie ist für alle Atome gleich und steigt von 0 bei $r=\infty$ bis 1 bei $r=0$. Dieses sogenannte Thomas-Fermi Potential berücksichtigt nicht die oft sehr wichtigen Effekte der atomaren Schalenstruktur und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die extrem nichtlokal und nichtzentral ist.

Mit Hilfe einer selbstkonsistenten Hartree-Fock-Slater-Rechnung haben Herman und Skillman (HS 63) die Potentiale und Grundzustandswellenfunktionen für alle Elemente ermittelt. Abb. 1.2 zeigt die Einelektronenwellenfunktionen der äußeren Elemente ermittelt. Abb. 1.2 zeigt die Einelektronenwellenfunktionen der äußeren

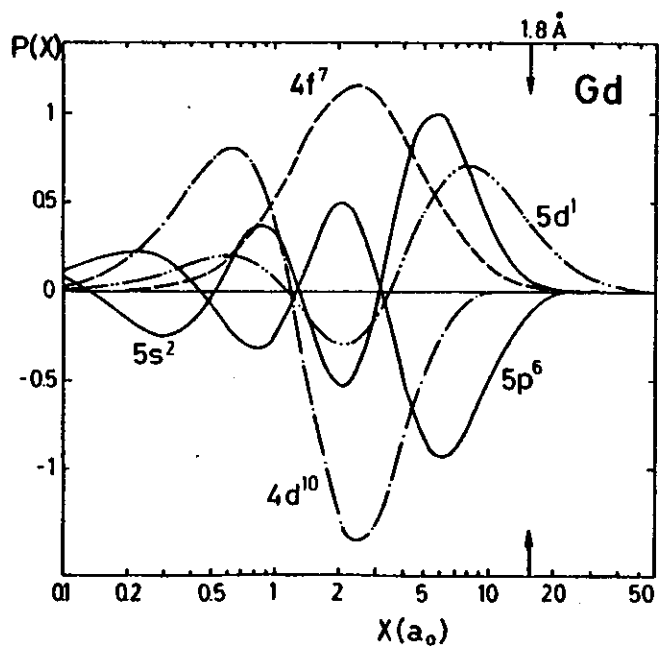


Abb. 1.2: Wellenfunktionen der äußeren gebundenen Elektronen des Gd nach (HS 63) mit $r=\mu x$ und $\mu=0,221$ nach Gl.(1.16). Die Pfeile markieren den halben Abstand nächster Nachbarn in dem hexagonalen Festkörper

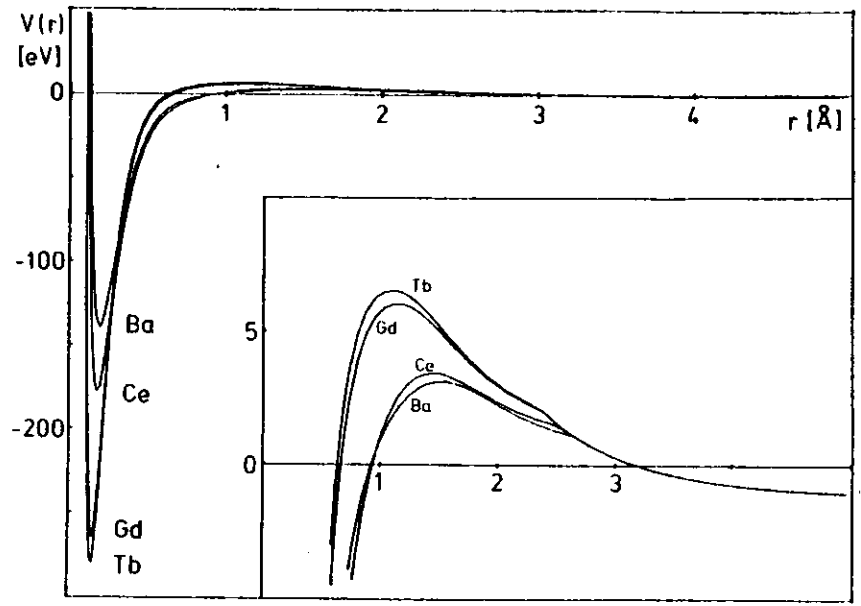


Abb. 1.3: Effektives Potential V_{eff} nach Gl.(1.15) für $\ell=3$ Elektronen in einigen Seltenen Erden. Die Werte für den ersten Teil der Gleichung sind dem Buch von Herman und Skillman (HS 63) entnommen

gebundenen Elektronen des Gadoliniums und in Abb. 1.3 sind die effektiven Potentiale nach Gl.(1.15) für f-Elektronen einiger Seltener Erdmetalle dargestellt. Der hohe Drehimpuls der f-Elektronen von $\ell=3$ bewirkt, daß das effektive Potential ein Minimum bei relativ kleinem Kernabstand bekommt. Aber erst ab $Z=58$ (Cer) ist das Potentialminimum tief genug, um gebundene 4f-Elektronen zu erhalten; ihre Bindungsenergien sind bei den Seltenen Erden allerdings nur gering (bis ca 10 eV). Trotzdem sind sie stark am Atomrumpf lokalisiert. Dieser lokale Charakter der 4f-Elektronen ist dafür verantwortlich, daß auch in den Festkörperspektren der Seltenen Erden atomare Effekte nachgewiesen werden können (K 78, W'79).

Der Verlauf des Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von der Photoonenenergie für die Photoemission aus einem Niveau mit den Quantenzahlen $n\ell$ ist nach Gl.(1.12) und (1.13) proportional zum Überlapp der Kontinuumswellenfunktionen mit der

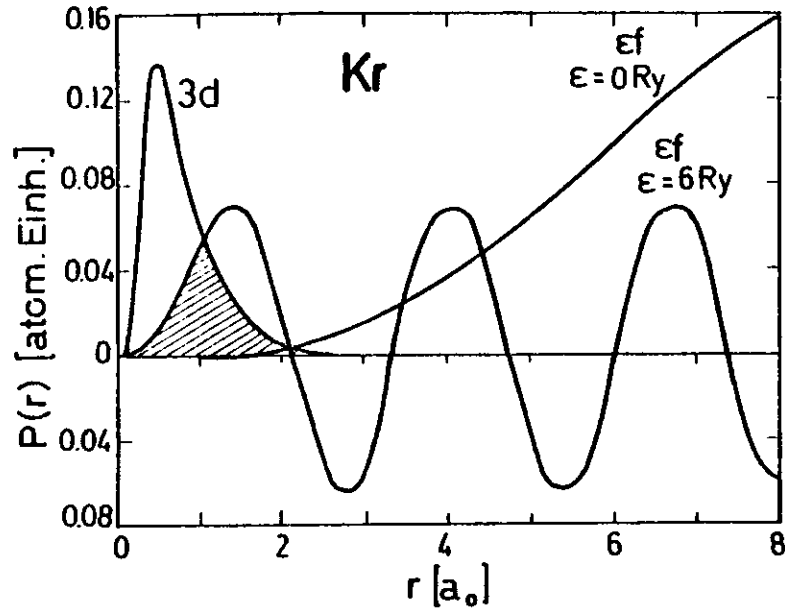


Abb. 1.4: Wellenfunktionen im Kr: Rumpffunktion $P_{3d}(r)$, Kontinuumsfunktionen $\epsilon=0$ (an der Schwelle) und $\epsilon=6$ Rydberg. Der Überlapp der Funktionen $P_{3d}(r)$ und $P_{0f}(r)$ ist schraffiert (aus MC 68).

Wellenfunktion des gebundenen Elektrons. Wie man aus Abb. 1.3 erkennt, existiert für Kontinuumsfunktionen mit hohem Drehimpuls eine Zentrifugalbarriere, die verantwortlich ist für ein Unterdrücken des Überlapps zwischen Anfangs- und Endzustandswellenfunktion an der Schwelle, da dort die elektrostatische Anziehung die zentrifugale Abstoßung nicht überwinden kann und die Endzustandswellenfunktion somit aus dem Kernbereich herausgedrängt wird. Abb. 1.4 macht dies am Beispiel des $3d \rightarrow \epsilon f$ Übergangs von Kr nach Manson und Cooper (MC 68) deutlich. Die mit $\epsilon=0$ bezeichnete Kontinuumswellenfunktion ist eine direkt an der Schwelle und nahezu Null im Überlappbereich mit der 3d-Schale. Erst für $\epsilon=6 \text{ Ry}$ (81,6 eV) besitzt die Endzustandswellenfunktion einen deutlichen Überlapp mit der 3d-Schale.

Bei weiterer Erhöhung der Photonenenergie überstreicht das Überlappintegral ein

Maximum gefolgt von einem langsamen Abfall, der dann einsetzt, wenn die negative Halbwelle der Kontinuumsfunktion in den Bereich der Wellenfunktion des gebundenen Elektrons kommt. Für sehr hohe Photonenenergien läßt sich der Wirkungsquerschnitt beschreiben durch (FC 68)

$$\frac{df}{dv}(n\ell \rightarrow \epsilon, \ell \pm 1) \sim \epsilon^{-\ell-7/2} \quad (1.17)$$

Besitzt die Anfangszustandswellenfunktion mehrere Knoten, ist also $n > \ell + 1$, so besteht sie sowohl aus positiven als auch aus negativen Anteilen (siehe Abb. 1.2). Dadurch ist es möglich, daß das Überlappungsintegral Gl.(1.13) beim Durchstimmen der Photonenenergie sein Vorzeichen wechselt und folglich an einer Stelle null wird. Dies führt im Verlauf des Wirkungsquerschnittes nach dem ersten Maximum zu einem Minimum, genannt Cooper-Minimum, gefolgt von einem zweiten breiten und flacherem Maximum. Für Photonenenergien weit oberhalb der Schwelle läßt sich der Verlauf wieder durch Gl.(1.17) darstellen.

1.3 Vielteilcheneffekte

Für die exakte Beschreibung der gemessenen Phänomene ist das Einteilchenbild, in dem alle Elektronen durch dasselbe lokale HF-Zentralpotential $V(r)$ beschrieben werden, nicht ausreichend. Es müssen Vielteilcheneffekte wie Elektron-Elektron Wechselwirkung, Relaxation und relativistische Effekte wie zum Beispiel die Spin-Bahn Wechselwirkung berücksichtigt werden.

An Stelle der Hartree-Fock Eielektronenwellenfunktionen werden zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente Linearkombinationen dieser Wellenfunktionen verwendet. In letzter Zeit sind durch konsequenten Einsatz von Großrechnern beachtliche Erfolge bei der Berechnung von theoretischen Spektren, insbesondere nach der Methode der Konfigurationswechselwirkung (siehe z.B. W 79), erzielt worden. Man unterscheidet dabei zwischen Anfangs- und Endzustandskonfigurationswechselwirkungen.

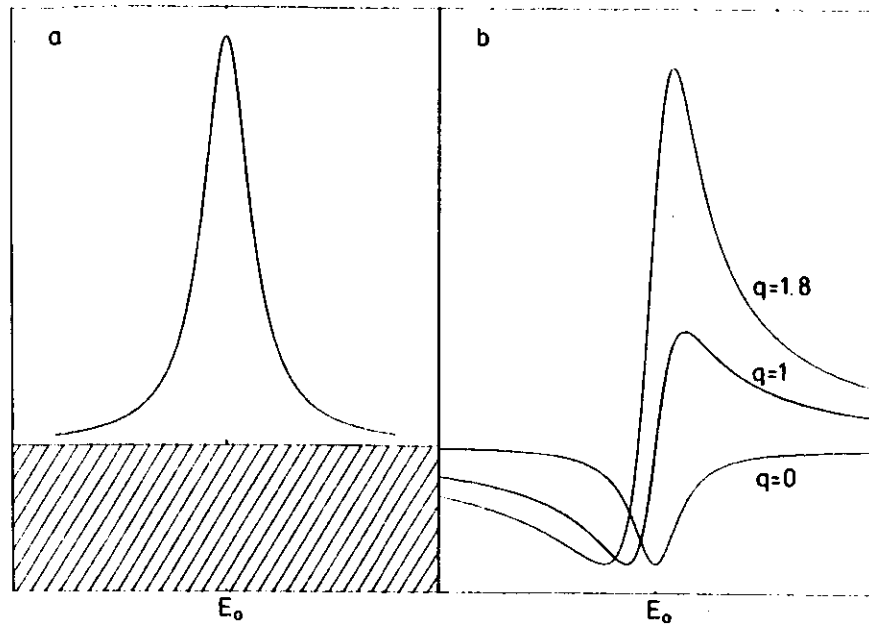


Abb. 1.5: Wechselwirkung einer diskreten Anregung (Lorentzkurve) mit einer Kontinuumsanregung (schraffierter Bereich). Liegt keine Wechselwirkung vor, so erhält man eine Superposition der beiden Anregungen (a), bei Wechselwirkung erhält man ein asymmetrisches Fano-Profil (F 61) (b).

Fallen z.B. bei einer bestimmten Photonenenergie Kontinuumsanregung und eine diskrete Anregung eines zweiten Niveaus zusammen, so würde man im Einelektronenbild eine Superposition der Intensitäten erwarten (Abb. 1.5 a). Führt die diskrete Anregung jedoch über einen nicht beobachtbaren, virtuellen Zwischenzustand, der über direkte Rekombination zerfällt, zu demselben Endzustand, so sind diese Prozesse quantenmechanisch ununterscheidbar und zur Berechnung des Wirkungsquerschnittes muß das Quadrat der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten gebildet werden. Der dabei auftretende Interferenzterm, der auf die Konfigurationswechselwirkung zurückzuführen ist, zerstört die einfache Lorentzkurvenform des diskreten Niveaus. Es ergeben sich asymmetrische Linienformen, genannt Fano-Profile, die zusätzlich durch die kurze Lebensdauer des durch Autoionisation zerfallenden diskreten Niveaus verbreitert sind. Eine Gleichung zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes für

diesen Prozeß wird von FANO (F 61) gegeben:

$$\sigma(v) = \sigma_c(v) \cdot (1 - \rho^2) + \rho^2 \cdot \sigma_c(v) \cdot \left\{ \frac{(q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon^2)} \right\} \quad (1.18)$$

$\sigma_c(v)$ ist der Wirkungsquerschnitt, den man bei Abwesenheit der diskreten Anregung erhalten würde; ρ^2 ist der Teil von $\sigma_c(v)$, der an der Wechselwirkung teilnimmt; q ist ein Profilindex, der die Linienform bestimmt und $\epsilon = (h\nu - E_0)/\Gamma$ ist eine reduzierte Energievariable mit der nominellen Resonanzenergie E_0 . Die Breite Γ wird bestimmt durch das Quadrat des Überlappintegrals zwischen dem diskreten Zustand und dem Kontinuumszuständen. Abb. 1.5 b stellt einige Fano-Profile für verschiedene Werte von q dar. Für $q=0$ ergibt sich trotz Anregung eines zusätzlichen Niveaus eine Verringerung des Wirkungsquerschnittes. Man nennt dieses Minimum der Absorption "Fensterlinie", da das Material für diese Photonenenergie durchsichtig wird. Solche Fensterlinien findet man experimentell z.B. im Absorptionsspektrum des Argons für die diskreten Linien der 3s Anregung. Musterbeispiele für Fano-Profile finden sich auch in den Photoemissionswirkungsquerschnitten der 4f Anregung bei den Seltenen Erden im Bereich der 4d Absorptionskante (siehe Kap. 3).

1.4 Grundlagen der Augerelektronenspektroskopie

Wird ein Atom durch Beschuß mit Elektronen oder durch Bestrahlung mit Photonen ionisiert, so kann das zurückbleibende Ion über zwei konkurrierende Prozesse in seinen elektronischen Grundzustand zurückkehren (siehe Abb. 1.6): ein Elektron aus einem energetisch höherem Zustand fällt in das Loch und die freiwerdende Energie wird als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben oder die Energie wird durch elektrostatische Wechselwirkung auf ein zweites Elektron übertragen, das das Atom mit einer charakteristischen kinetischen Energie verlassen kann.

Den zweiten Prozess nennt man den Auger-Effekt, da er erstmals 1925 von P. AUGER (A 25) angegeben wurde. Die Energie des freiwerdenden Elektrons berechnet sich mit Hilfe der Bindungsenergien der beteiligten Niveaus nach

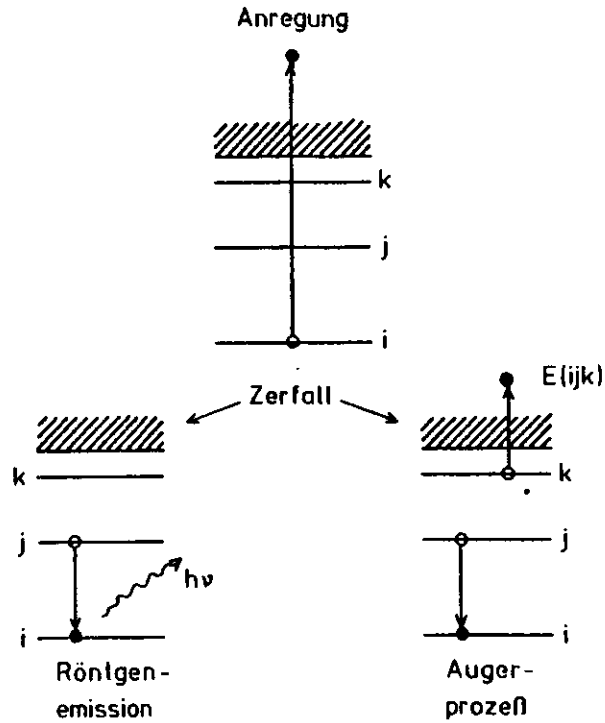


Abb. 1.6: Veranschaulichung der Zerfallsprozesse nach Ionisation der i-ten Schale

$$E(ijk) = E_i - E_j - E_k \quad (1.19)$$

Die Energie des Elektrons ist völlig unabhängig von der Energie der Strahlung, die das Atom ionisiert hat. Bei Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung ist es deshalb leicht möglich durch Variation der Photonenenergie, die Auger-Elektronen von den direkt angeregten Elektronen in einer EDC zu trennen, da die Auger-Elektronen immer bei derselben kinetischen Energie auftreten, während die direkt angeregten Photoelektronen im Spektrum entsprechend der Photonenenergieänderung ihre kinetische Energie variieren.

Für die korrekte Berechnung der freiwerdenden Energie muß berücksichtigt werden, daß sich die Bindungsenergien der am Augerübergang beteiligten Niveaus durch die Ionisation des Atoms mit Atomnummer Z ändern. CHANG (C 71) schlägt deshalb vor,

für das Niveau k die Bindungsenergie $E_k(Z+\Delta Z)$ mit ΔZ zwischen 0,5 und 0,75 als Bindungsenergie des ionisierten Atoms in Gl.(1.19) einzusetzen.

COGHLAN und CLAUSING (CC 73) haben die möglichen Augerübergänge zwischen 10 und 3000 eV für alle Elemente unter Verwendung der Bindungsenergien nach SIEGBAHN et al. (S 67) berechnet nach der Gleichung

$$E_{ijk}(Z) = E_i(Z) - (E_j(Z) + E_j(Z+1))/2 - (E_k(Z) + E_k(Z+1))/2 \quad (1.20)$$

Als Maß für die zu erwartende Intensität der berechneten Auger-Linien wird das Produkt der Zahl der Elektronen aller drei beteiligten Niveaus verwendet, da die Wahrscheinlichkeit von Auger-Übergängen abhängt von der Population der Niveaus. Die exakte Angabe der Intensitäten setzt allerdings auch die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten voraus, deren Berechnung äußerst schwierig ist.

In dieser einfachen Betrachtung ist der konkurrierende Prozess der Röntgenemission nicht berücksichtigt. Generell gilt die Regel, daß speziell für leichte Elemente und für Elektronenenergien kleiner als 500 eV die Wahrscheinlichkeit für Röntgenemission gegenüber der für Augerübergänge vernachlässigt werden kann und daß beide Prozesse im Energiebereich von 2000 eV vergleichbare Wahrscheinlichkeit aufweisen.

Beim Übergang von freien Atomen zu Festkörper verbreitern sich die Energieniveaus der äußeren Elektronen zu Bändern, während die tief liegenden Niveaus den atomaren Charakter beibehalten. Für die Berechnung der kinetischen Energien der Augerübergänge muß in Gl.(1.19) eine Korrektur für die Austrittsarbeit gebracht werden:

$$E_{ijk} = E_i - E_j - E_k - \phi_{An} \equiv E_{kin} \quad (1.21)$$

Abb. 1.7 veranschaulicht den Augerprozess am Beispiel des Gadoliniums. Es wird deutlich, daß für die Berechnung der kinetischen Energie der Augerelektronen nicht die Austrittsarbeit der Probe sondern die Austrittsarbeit des Analysators verwendet werden muß. Neben den Energieniveaubezeichnungen aus der Atomphysik ist in der

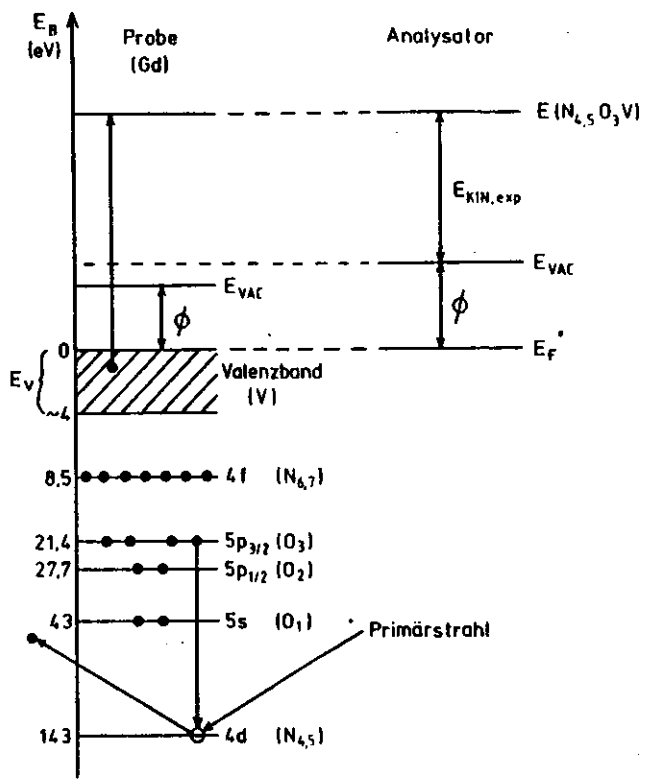


Abb. 1.7: Veranschaulichung des $N_{4,5}O_3V$ Augerzerfalls bei Festkörpern. Die angegebenen Bindungsenergien stammen aus eigenen Messungen und von CWB 79 ($E_R(5s)$) und KEFLS 74 ($E_B(4d)$).

Abbildung auch die für die Klassifizierung der Auger-Übergänge übliche Bezeichnung aus der Röntgenspektroskopie angegehen.

Für die Breite von Auger-Strukturen sind verschiedene Einflüsse wichtig. Betrachtet man z.B. einen Augerübergang XVV mit einem beliebigen Energieniveau X, so entspricht die Breite des Augersignals der doppelten Valenzbandbreite E_V . Das Signal besteht jedoch nicht aus einem Peak, da die Zustandsdichte des Valenzbandes nicht konstant ist. Es ist jedoch nicht möglich, die Zustandsdichte aus dem gemessenen Spektrum zu bestimmen, weil die Valenzbandelektronen in vielen Kombinationen am Übergang beteiligt sein können, wodurch das gemessene Spektrum eine gewichtete Selbstfaltung

der Zustandsdichte darstellt (S 77). Auger-Strukturen werden außerdem beeinflusst durch eine Lebensdauerverbreiterung, die auf die kurze Lebensdauer des Loches von ungefähr 10^{-16} sec. zurückzuführen ist. Für Coster-Kronig Übergänge, bei denen zwei der drei Niveaus dieselbe Hauptquantenzahl besitzen, liegt die Verbreiterung zwischen 2 und 10 eV. Aus den gemessenen Peakbreiten läßt sich mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t = h$ die Lebensdauer des Loches errechnen.

Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Auger-Spektroskopie, die bedingt ist durch die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen im Energiebereich von ungefähr 100 eV, eignet sich die Methode besonders für Oberflächenuntersuchungen. Da alle Materialien Auger-Peaks bei charakteristischen Energien besitzen, die in Tabellen aufgelistet sind (z.B. PRWD 72), läßt sich durch Vergleich mit gemessenen Werten leicht eine qualitative Analyse der Oberflächenbelegung durchführen. Die quantitative Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung ist dagegen ein großes Problem. Es gibt bis heute keine Methode, absolute Daten aus Augerspektren zu gewinnen. Durch Vergleich der Peakhöhen der verschiedenen Substanzen läßt sich allerdings die relative Oberflächenkonzentration bestimmen. Die Nachweisgrenze ist abhängig von der verwendeten Meßtechnik. Bei Einsatz eines CMA (Cylindrical Mirror Analyser) liegt sie bei etwa 0,1 l. (EK 74).

Die Zuordnung der gemessenen Augerpeaks zu bestimmten Übergängen bereitet insbesondere bei Atomen mit vielen Elektronen große Schwierigkeiten, da die Zahl der möglichen Übergänge mit der Zahl der zur Verfügung stehenden Niveaus stark zunimmt. Hinzu kommt, daß es für Augerübergänge nur eine Auswahlregel gibt:

- der Gesamtdrehimpuls des ionisierten Atoms muß gleich dem Gesamtdrehimpuls des Atoms nach dem Augerübergang einschließlich dem Augerelektron sein.

Wie bereits zu Beginn des Abschnittes erwähnt, ist die Ionisation eines Atoms

sowohl durch Beschluß mit Elektronen als auch durch Bestrahlung mit Photonen möglich. Beide Prozesse werden allerdings durch völlig verschiedene Funktionen beschrieben. Findet die Ionisation durch Anregung eines Elektrons in einen Kontinuumszustand statt, so "merkt" der nachfolgende Augerübergang nichts von dem Prozeß, der zur Entstehung des Loches geführt hat und man erhält für Photonen- und Elektronenanregung gleiche Augerspektren.

Da aber die auf eine Probe einwirkenden schnellen Primärelektronen durch inelastische Stöße beliebige Energieverluste erleiden können, sind auch Anregungen in gebundenen Zuständen möglich. Dieses angeregte Elektron kann dann z.B. über eine direkte Rekombination an einem nachfolgenden Auger-Prozeß beteiligt sein. Da in einem solchen Fall der angeregte Zwischenzustand entscheidend das Meßergebnis beeinflusst, ist ein Vergleich zwischen Elektronen- und Photonenanregung hier nur in dem Gültigkeitsbereich der optischen Näherung für Elektronenenergieverluste sinnvoll. Der Absorptionswirkungsquerschnitt σ für Photonen wird beschrieben durch

$$\sigma \sim \text{Im } \epsilon = \epsilon_2 \quad (1.22)$$

mit der materialabhängigen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(q, \omega) = \epsilon_1 + \epsilon_2$, die eine Funktion der Frequenz ω und des übertragenen Impulses q ist. Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, ist der Impulsübertrag bei Photonenanregung praktisch Null. Für die Streuung von Elektronen an Festkörperoberflächen bietet die klassische Dielektrizitätstheorie (R 65, G 68) eine Beschreibung der Elektronenenergieverluste, der danach proportional ist zur sogenannten Verlustfunktion $W(\omega)$ mit

$$W(\omega) = -\text{Im } (1/\epsilon) = c_2 / (\epsilon_1^2 + c_2^2) \quad (1.23)$$

Für Verlustenergien oberhalb von 50 eV geht Gl. (1.23) in Gl. (1.22) über, da dann für alle Materialien gilt

$$\epsilon_1 \sim 1 \quad \epsilon_2 \ll 1 \quad (1.24)$$

Man kommt damit zu dem Ergebnis, daß die mit hohen Primärenergien (einige keV) gemessenen Energieverlustspektren oberhalb eines Energieverlustes von ca 50 eV den Absorptionsspektren oberhalb einer Photonenenergie von ebenfalls ca 50 eV gleichen.

2. Experimenteller Aufbau

2.1 Monochromator und Probenkammer

Als Lichtquelle für die Photoemissionsmessungen diente die Synchrotronstrahlung am Speicherring DORIS. Sie besitzt ein kontinuierliches Spektrum, das vom Sichtbaren bis ins Röntgengebiet reicht. Zur Monochromatisierung der Strahlung wurde der Monochromator "FLIPPER" (EKK 78) verwendet. Er arbeitet im Photonenenergiebereich von 20 - 300 eV bei streifendem Lichteinfall und überdeckt damit einen Bereich von fast vier Oktaven. Zur Unterdrückung höherer Ordnungen ist der Monochromator deshalb mit sechs verschiedenen Vorspiegeln ausgerüstet, die wahlweise in den Strahlengang gebracht werden können. Durch geeignete Wahl der Anstellwinkel und der Spiegelbeläge wird für jeden Spiegel ein Abschneiden des Spektrums zu kleinen Wellenlängen erreicht, so daß jeder Spiegel maximal eine Oktave überstreicht und damit ganzzahlige Vielfache der eingestellten Photonenenergie wirkungsvoll unterdrückt werden.

Die Probenkammer ist für Photoemissionsuntersuchungen an Probenoberflächen und Gasen ausgelegt. Sie enthält eine umfangreiche Ausrüstung zur Präparation von Proben mit sauberen Oberflächen. Das erforderliche Ultrahochvakuum wird nach ca 20-stündigem Ausheizen der Kammer bei 150 - 200 °C erreicht. Der Betriebsdruck beträgt dann 1 bis $2 \cdot 10^{-10}$ Torr. Die Proben befinden sich auf einem schwenkbaren Magazin, in dem bis zu zehn standardisierte Probenhalter untergebracht werden können. Von dort können sie von einem Manipulator übernommen und relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung und dem Elektronenanalysator in fünf Freiheitsgraden justiert werden. Die Probe kann am Manipulator bis auf ca 500 °C geheizt und bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt werden. Die Temperatur wird über ein Thermoelement bestimmt. Zu Präparationszwecken sind eine Kristallsplatanlage, eine Argon-Ionenkanone und eine Aufdampfanlage mit drei unabhängigen Verdampferquellen installiert. Die Aufdampftrate und die Schichtdicke werden mit einem geeichten Schwingquartz-Monitor gemessen. Der Elektronenenergieanalysator

ist ein kommerzieller zweistufiger Zylinderanalysator (CMA). Er besitzt zwei Retardierungsnetze, die es ermöglichen, die Energie, mit der die Elektronen durch die Zylinder gelangen können, und damit auch die Auflösung des Analysators konstant zu halten. In der Achse des Analysators befindet sich eine eingebaute Elektronenkanone, die Elektronen mit einer Energie bis zu 5 keV liefert. Sie kann für Augerelektronenspektroskopie eingesetzt werden (siehe Kap. 2.3).

Zur Untersuchung von Gasen und dem Verhalten von Adsorbaten auf den Probenoberflächen steht ein vollständig ausheizbares und von der Probenkammer unabhängig evakuierbares Gaseinlaßsystem zur Verfügung. Weitere Details über Monochromator und Probenkammer können den Arbeiten von EBERHARDT (E 78) und KALKOFFEN (K 78) entnommen werden.

2.2 Mikroprozessorprogrammierung zur Durchführung von CIS-Messungen

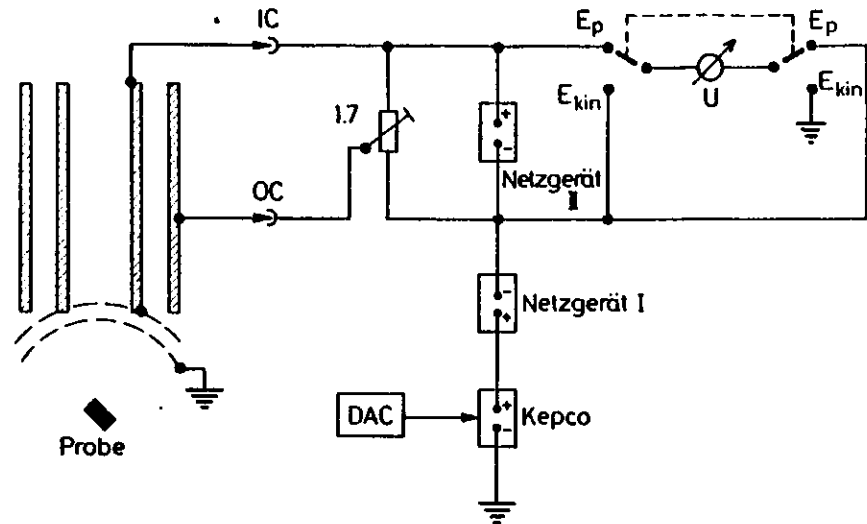
2.2.1 Motivation und Problemstellung

Die Constant Initial State (CIS) Spektroskopie ist eine wichtige, für den Monochromator FLIPPER jedoch nicht einfach zu realisierende Methode in der Photoemission. Ziel dieser Methode ist es, Elektronen aus einem bestimmten Anfangszustand in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu spektroskopieren, wozu die Bedingung

$$h\nu - E_{kin} = E_{initial} = const. \quad (2.1)$$

erfüllt sein muß. Das bedeutet, daß die Photonenenergie und die Transmissionsenergie des Analysators (E_{kin}) um gleiche Beträge geändert werden müssen.

Um die experimentellen Probleme zur Durchführung dieser Meßmethode zu verdeutlichen, sei zunächst die Analysatorsteuerung anhand von Abb. 2.1 dargestellt. Sie zeigt die Schaltung der Netzgeräte, mit denen die Potentialverhältnisse zwischen den Zylinderplatten und den Retardierungsnetzen eingestellt werden. Über einen Spannungsteiler mit dem Teilungsverhältnis 1,7 liegt die Spannung vom Netzgerät II



Netzgerät I - $E_{kin}^{(max)}$
 Netzgerät II - E_p

Abb. 2.1: Schaltung der Netzgeräte für die Steuerung des Elektronenenergieanalysators. Die schraffierten Balken deuten inneren und äußeren Zylinder an

zwischen den Zylinderplatten des Analysators, so daß sie direkt die Energie in eV angibt, mit der die Elektronen durch die Zylinder gelangen können ("pass energy"). Netzgerät I bestimmt die maximale kinetische Energie der nachzuweisenden Elektronen. Das mit KEPKO bezeichnete Netzgerät stellt einen Spannungsverstärker mit variablem Verstärkungsfaktor (sogen. "programmierbare Spannungsquelle", Firma KEPKO) dar, das so geschaltet ist, daß es die Transmissionsenergie des Analysators linear verringert, wenn dem Digital-Analog-Konverter (DAC) Zahlen von 0 bis zu seinem Maximalwert eingegeben werden. Bei der Messung von EDC's erhält der DAC diese Zahlen z.B. von einem Zähler, wodurch die Zählfrequenz die Meßdauer einer Kurve bestimmt.

Um CIS-Messungen durchführen zu können, benötigt der DAC also ein digitales Signal, daß der Photonenenergie in eV proportional ist. Die mit dem Netzgerät I

eingestellte Spannung entspricht dann der Energie $E_{initial}$ in eV aus Gl.(2.1). Die Durchführung dieser Meßmethode war am Monochromator "FLIPPER" noch nicht möglich, da die Information über die Größe der Photonenenergie in eV nicht direkt vorliegt. Sie muß bestimmt werden aus dem Meßwert der Position eines Stempels mit dem das Gitter über einen Hebelarm um seine eigene Achse gedreht wird. Für die Ermittlung dieses Meßwertes, der im folgenden "Gitterwert" oder "Heidenhain-Wert" genannt werden soll, wird ein optisches Längenmeßsystem der Firma Heidenhain verwendet.

2.2.2 Konzept zur Problemlösung

Für die Lösung dieses Problems bestand bereits ein Konzept, das in der Diplomarbeit von J. BARTH (B 79) dargestellt ist. Kernpunkt dieses Konzeptes ist der Einsatz eines Mikroprozessors zur Analysatorsteuerung und zur Berechnung der Energie aus dem "Heidenhain-Wert" nach der Gitterformel (E 78):

$$E(x) = hc \cdot (2d \cdot \sin(\alpha + 1,5^\circ) \cdot \sin\delta)^{-1} \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \delta = \arcsin((x - x_0)/a) - \arcsin((x_d - x_0)/a) \quad (2.3)$$

d =Gitterkonstante, α =Anstellwinkel des Vorspiegels, $a/2$ =Länge des Hebelarmes (μm)
 x_d =Heidenhain-Wert im direkten Bild, x_0 =Heidenhain-Wert der Position, in der Stempel und Hebelarm einen rechten Winkel bilden. (1 Heidenhain-Einheit = 0,5 μm Stempelhub)

Da der FLIPPER sechs Vorspiegel mit verschiedenen Anstellwinkeln besitzt, die wahlweise in den Strahlengang gebracht werden können, muß die Gittergleichung für jeden Spiegel mit einem anderen, aus einem Fitprogramm bestimmten, Parametersatz benutzt werden.

Das verwendete Gerät wurde am DESY entwickelt und enthält den 12 Bit Mikroprozessor IM 6100 von INTERSIL (HK 76). Dieser Mikroprozessor ist softwarekompatibel mit dem Rechner PDP-8e von DIGITAL EQUIPMENT, der in vielen Forschungsgruppen am

DESY eingesetzt wird. Für die Programmerstellung kann der Assembler des Rechners verwendet werden, der die Übersetzung in die umständlich direkt zu programmierende Maschinensprache übernimmt. Außerdem besteht die Möglichkeit, von dem Angebot an Software-Routinen Gebrauch zu machen, die es zum Beispiel ermöglichen, Programme für den Mikroprozessor auf der PDP-8e zu testen.

Für den Datentransfer zwischen Mikroprozessor und den externen Datenquellen und -empfängern wurde eine Interface-Einheit benötigt, dessen Aufbau in Abb. 2.2 dargestellt ist. In dieser Arbeit soll die Programmierung des Mikroprozessors beschrieben werden, wobei ich im Verlauf der Problemdarstellung auf Details der Abbildung eingehen werde.

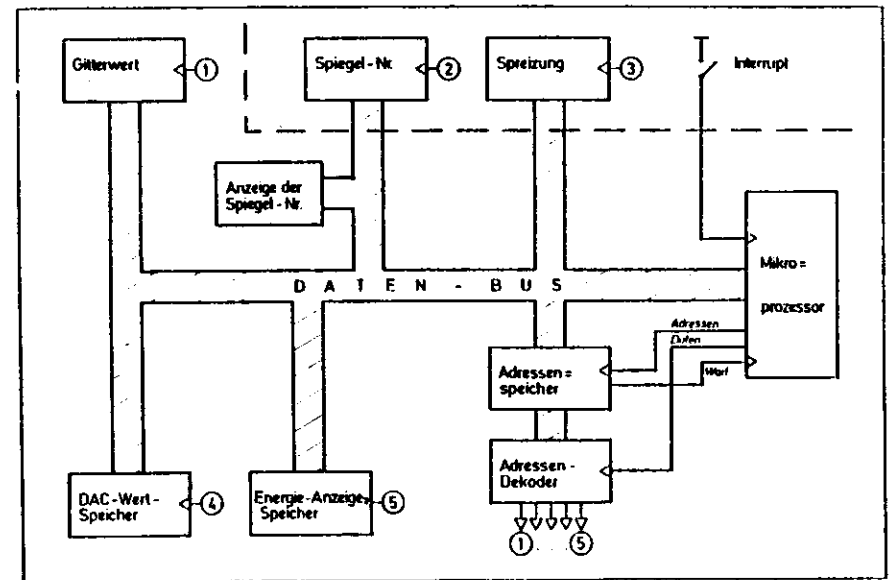


Abb. 2.2: Mikroprozessor und Interface-Einheit zur Steuerung des Analysators durch den Gitter-Antrieb. (Die Abbildung wurde der Arbeit B 79 entnommen)

2.2.3 Anforderungen an das Programm

An das Mikroprozessorprogramm werden folgende Forderungen gestellt:

- es wird ein dezimal 6-stelliger "Heidenhain-Wert" (Ausgabewert des Heidenhain-Längenmeßgerätes) eingelesen und daraus mit Hilfe der Gittergleichung die zugehörige Photonenenergie in eV berechnet, die dann, mit einer Genauigkeit von drei Stellen hinter dem Dezimalpunkt, als insgesamt 6-stellige Dezimalzahl an die Energieanzeigeeinheit ausgegeben wird.
- die Abweichung ΔE des vom Mikroprozessors berechneten Energiewertes vom wahren Energiewert E soll die Bedingung $\Delta E/E < 1 \cdot 10^{-4}$ erfüllen.
- aus der eingegebenen Spreizung, der Differenz zwischen Anfangs- und Endenergie einer CIS-Messung, soll ein vierstelliger "DAC-Wert" (Eingabewert in den Digital-Analog-Wandler) berechnet werden, der proportional zur Photonenenergie von 0 bei der Anfangsenergie bis 9999 bei der Endenergie steigt. Die Spreizung besteht ebenfalls aus vier Dezimalziffern und kann zwischen 0 und 200,0 eV variieren. Der DAC-Wert wird ausgegeben auf den Digital-Analog-Konverter, der den Wert in ein analoges Spannungssignal umwandelt und damit über die programmierbare Spannungsquelle die Transmissionsenergie des Analysators einstellt. (siehe Abschnitt 2.2.1)
- nach einem externen Interrupt-Signal werden Spreizung und Spiegelnummer eingelesen und die Anfangsphotonenenergie aus dem Heidenhain-Wert berechnet, bei dem der Monochromator beim Geben des Interrupt-Signals steht. Die Spiegelnummer benötigt der Mikroprozessor zur Identifizierung des spiegelspezifischen Parametersatzes für die Gittergleichung.
- die Programmlaufzeit muß sehr kurz sein, damit der Analysator stets auf die aktuelle Transmissionsenergie eingestellt ist.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Programmierung ist die Tatsache, daß Datenquellen und -empfänger in einem anderen Zahlensystem arbeiten als der Mikroprozessor. Alle vom Mikroprozessor eingelesenen Daten müssen daher zunächst vom Dezimal- in das DUAL-System und alle auszugebenden Daten vom DUAL- ins Dezimal-

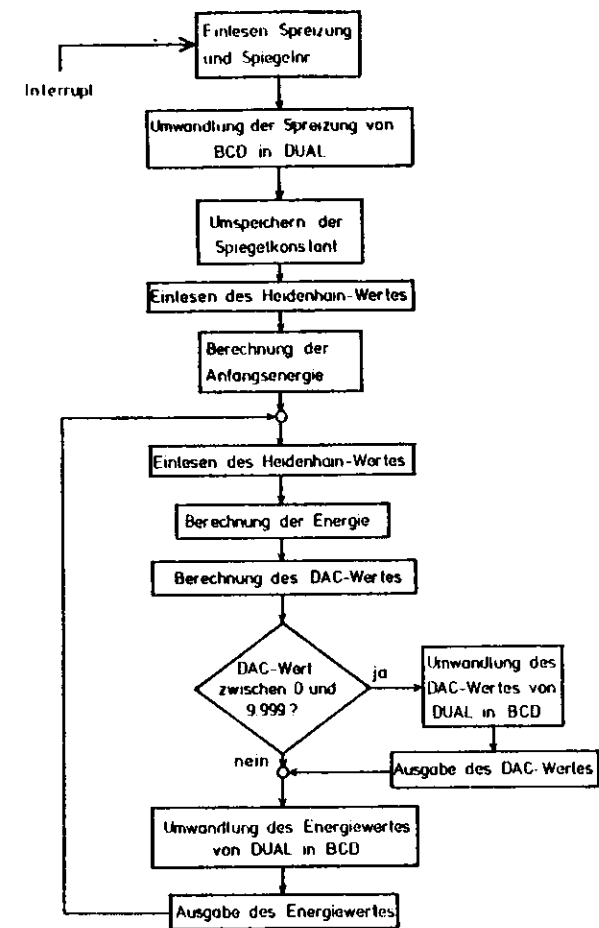


Abb. 2.3: Flußdiagramm des Mikroprozessorprogrammablaufs

system umgewandelt werden. Eine Ausnahme bildet der Heidenhain-Wert, da er direkt von einem DUAL-Zähler eingelesen wird. Eine genaue Beschreibung der Zahlentransformation sowie die Darstellung des Algorithmus, der die aufgeführten Anforderungen erfüllt, erfolgt im Anhang. Abb. 2.3 zeigt das Flußdiagramm des Programmablaufs wie es sich aus der Aufgabenstellung ergibt.

Obwohl es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war, CIS-Messungen durchzuführen, konnte doch die Funktion der benötigten Elektronik und das Mikropro-

zessorprogramm geprüft werden. Die Gesamtlaufzeit des Programms, die sich aus der Herstellerangabe für die einzelne Befehlsdauer (5 - 11 μ s) ergibt, beträgt ca 15 ms. Geht man einmal von dem Extremfall aus, daß eine CIS-Messung nur 10 Minuten dauert und aus 10 000 Schritten besteht, was der durch den DAC vorgegebenen Maximaldauer entspricht, so beträgt die Verweilzeit pro Schritt 60 ms und ist damit noch viermal so lang wie die mittlere Programmlaufzeit.

Die geforderte Genauigkeit der errechneten Photonenenergiewerte von $1 \cdot 10^{-4}$ wurde durchweg erreicht, teilweise sogar erheblich überschritten.

2.3 Nachweiselektronik für Augerelektronenspektroskopie

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine häufig angewendete Meßmethode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Kristalloberflächen. Die Tatsache, daß alle Elemente Auger-Strukturen bei charakteristischen kinetischen Energien der Elektronen besitzen, macht diese Methode besonders geeignet für die Bestimmung von auf der Probe befindlichen Verunreinigungen.

Da unser Elektronenanalysator über eine eingebaute Elektronenkanone verfügt, mit der Elektronenenergien bis zu 5 keV erreicht werden können, erschien es wünschenswert, diese Meßmethode als Ergänzung zu Photoemissionsmessungen zu nutzen. Es mußte deshalb eine Elektronik aufgebaut werden, die es ermöglicht, relativ schnell zwischen beiden Meßmethoden zu wechseln.

Im Gegensatz zu den Photoemissionsmessungen wird bei der Augerelektronenspektroskopie nicht direkt die Zählrate $N(E)$ der durch den Analysator gelangten Sekundärelektronen gegen ihre kinetische Energie aufgetragen, sondern die erste oder zweite Ableitung, also $N'(E)$ oder $N''(E)$. Neben historischen Gründen für diese Art der Auftragung bringt sie auch folgende Vorteile:

- durch Anwendung der Lock-in-Technik wird ein sehr gutes Signal zu Rausch-Verhältnis erreicht.

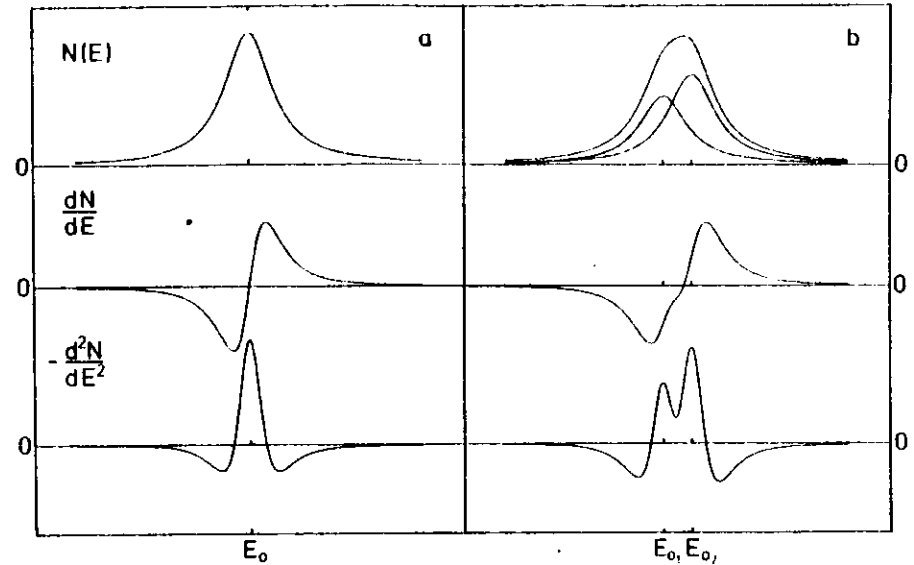


Abb. 2.4: Lorentzkurve $N(E)=A/1+(E-E_0)^2$ und ihre Ableitungen (a) und die Summe zweier eng benachbarter Lorentzprofile mit ihren Ableitungen (b).

- eng benachbarte Strukturen werden in abgeleiteten Spektren besser aufgelöst. Abb. 2.4 veranschaulicht den Unterschied zwischen einer direkt gemessenen Lorentzkurve $N(E)$ und ihren Ableitungen $N'(E)$ und $N''(E)$. Man erkennt deutlich die Überlegenheit der negativen zweiten Ableitung, die ihr Maximum an der gleichen Stelle besitzt wie die nicht abgeleitete Kurve, gegenüber der 1. Ableitung, bei der es sehr schwierig ist, die Lage der Maxima bei eng benachbarten Strukturen zu bestimmen. In der Praxis erhält man die n-te Ableitung eines Spektrums durch Modulation der Analysatorspannung, die die Transmissionsenergie des Analysators bestimmt, mit einer Frequenz ω und abstimmen der Nachweiselektronik auf die n-fache Modulationsfrequenz.

Mathematisch stellt sich dieser Sachverhalt folgendermaßen dar:

die Anzahl der mit dem Analysator nachgewiesenen Sekundärelektronen $N(E)$ ist eine Funktion der an den Zylinderplatten des Analysators angelegten Spannung, also

$N = N(U + \Delta U)$, wobei ΔU die Modulationswechselspannung und U den Gleichspannungsanteil darstellt.

$$\Delta U = A \cdot \sin \omega t \quad (2.10)$$

Eine Entwicklung von $N(U + \Delta U)$ durch eine Taylor-Reihe liefert:

$$N(U + \Delta U) = N(U) + \Delta U \cdot N'(U) + \Delta U^2 / 2 \cdot N''(U) + \dots \quad (2.11)$$

Einsetzen von Gl. (2.10) und die Anwendung der Beziehung $\sin^2 \theta = 1/2 (1 - \cos 2\theta)$ führt zu dem Ergebnis:

$$N(U + \Delta U) = N(U) + A^2/4 N''(U) + A N'(U) \cdot \sin \omega t - A^2/4 N''(U) \cos 2\omega t \quad (2.12)$$

Die Taylor-Reihe wurde für Gl. (2.12) nach der zweiten Ableitung abgebrochen. Auf die Grenzen dieser Näherung wird am Schluß dieses Kapitels eingegangen.

Das Signal am Ausgang des Analysators enthält ein Gemisch aller Ableitungen von $N(U)$, deren Intensität abhängt von der Amplitude der Modulationsspannung. Zum Herausfiltern der gewünschten Ableitung wird ein Bandpaßverstärker benötigt, dessen Resonanzfrequenz auf die entsprechende Frequenz abgestimmt sein muß. Zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses wird das Signal anschließend auf einen Lock-in-Verstärker geleitet, der im wesentlichen aus einem phasengesteuerten Gleichrichter besteht. Der Lock-in-Verstärker nutzt zur Rauschunterdrückung aus, daß das gewünschte Signal, im Gegensatz zu Rauschen, eine bekannte, durch die Modulationsfrequenz bestimmte, Phasenlage hat. Er verwendet daher die Modulationsfrequenz zur Erzeugung eines Gleichrichtersteuersignals, das entsprechend der gewünschten Ableitung n die n -fache Modulationsfrequenz besitzen muß. Gleichzeitig läßt sich zur Optimierung des Ausgangssignals zwischen Gleichrichtersteuersignal und Modulationsfrequenz eine feste Phasendifferenz einstellen. Das auf diese Weise erhaltene gleichgerichtete Signal wird über eine einstellbare Zeit (0,1 bis 10 s) integriert, verstärkt und auf einen XY - Schreiber ausgegeben. Da das Rauschen bezüglich der Modulationsfrequenz beliebige Phasenverschiebungen aufweist, wird es durch die Integration herausgemittelt und kann somit keinen Beitrag zum

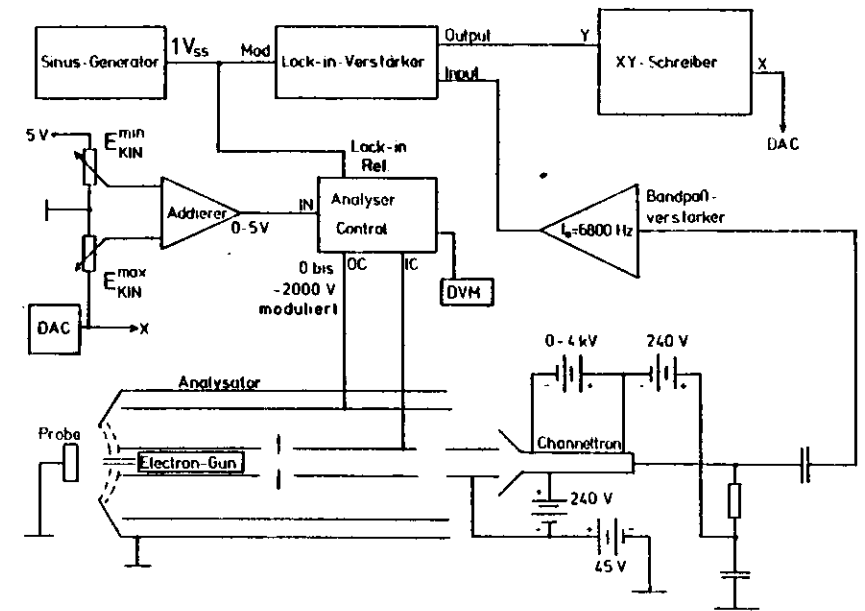
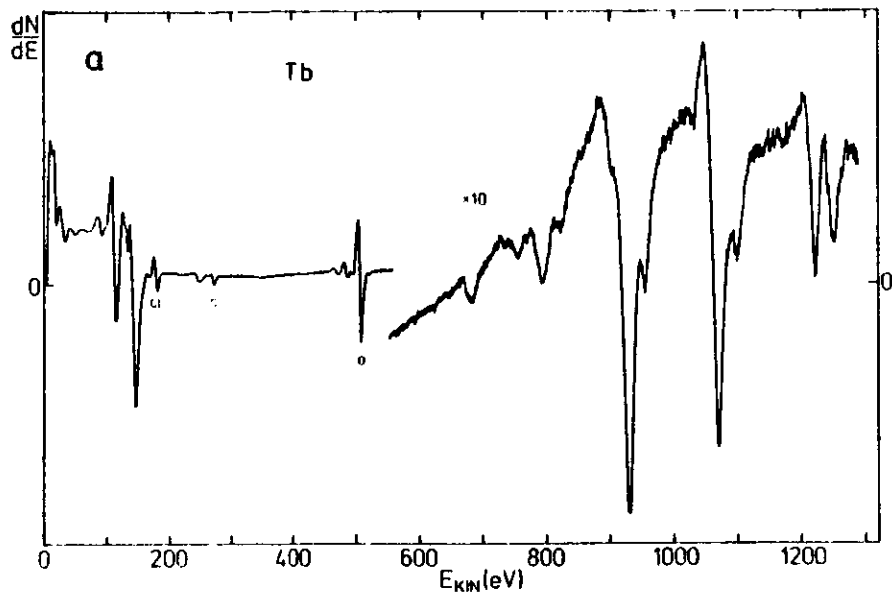


Abb. 2.5: Blockschaltbild der Elektronik für Augerelektronenspektroskopie

gleichgerichteten Ausgangssignal leisten.

Abb. 2.5 zeigt die gesamte verwendete Schaltung. Das mit "Analyser Control" bezeichnete Gerät stellt eine programmierbare Spannungsquelle dar, die proportional zu einer Eingangsspannung zwischen 0 und +5 V eine modulierte Ausgangsspannung von 0 bis -2000 V liefert. Die Modulationsamplitude läßt sich in Stufen zwischen 0 und 5,88 V (entspricht 0 bis 10 eV) einstellen. Die Modulationsfrequenz wird von einem externen Frequenzgenerator mit einer Amplitude von $1 V_{SS}$ eingespeist. Über einen Addierer läßt sich die Eingangsspannung des Analyser Control so einstellen, daß die Ausgangsspannung während einer Messung zwischen den einstellbaren Werten E_{kin}^{min} und E_{kin}^{max} variiert, wenn dem DAC die Zahlen von 0 bis zu seinem Maximalwert eingegeben werden. Der DAC, der gleichzeitig den Vorschub des XY-Schreibers steuert, erhält diese Zahlen von einem Zähler. Durch Variation der Zählfrequenz kann somit die Meßzeit eines Spektrums verändert werden. Für die Bestimmung der aktuellen Transmissionsernergie des Analysators besitzt der Analyser Control einen Ausgang für ein Digitalvoltmeter (DVM).



HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

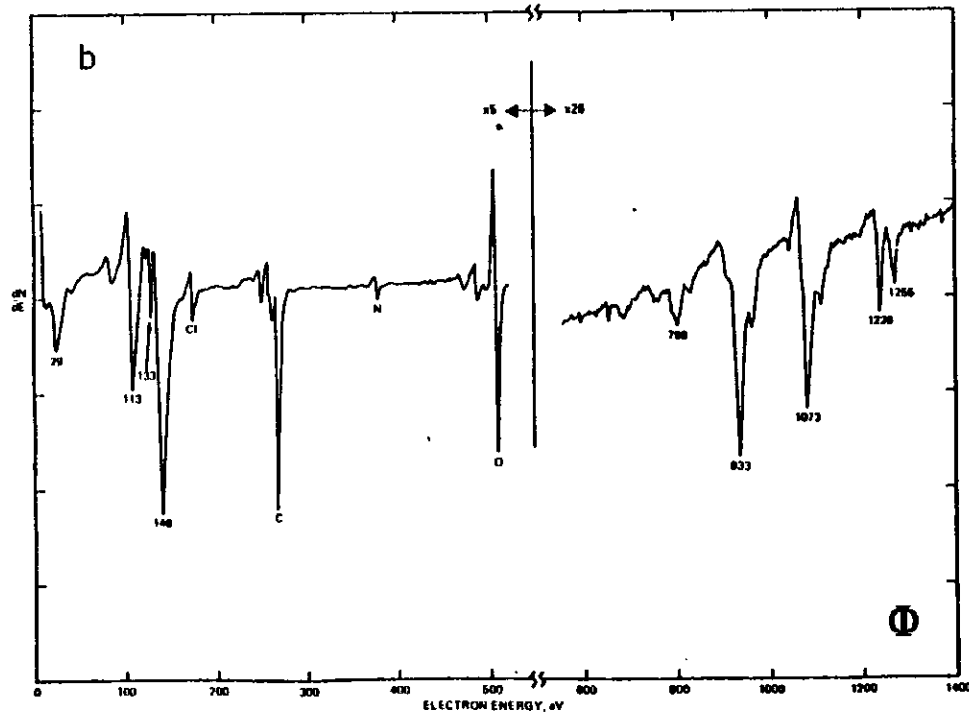
Terbium, Tb $Z=65$ 

Abb. 2.6: Augerelektronenspektrum von Terbium (Tb) gemessen mit der eigenen Apparatur (a) im Vergleich mit dem Spektrum aus PRWD 72 (b)

Abb. 2.6 zeigt ein mit dem beschriebenen Aufbau gemessenes Augerelektronenspektrum von Tb im Vergleich mit einem Spektrum, das dem Buch (PRWD 72) entnommen wurde. Die Probe wurde im Ultrahochvakuum mit einer Schichtdicke von ca 80 \AA auf eine VZA-Unterlage aufgedampft. Der Elektronenstrom auf die Probe betrug ca $3 \mu\text{A}$ bei einer Energie von 3 keV . Der Lock-in-Verstärker war auf eine Zeitkonstante von $0,3 \text{ s}$ im Bereich von 0 bis 500 eV und 1 s oberhalb von 500 eV kinetischer Energie der Elektronen eingestellt. Die Modulationsamplitude lag bei 2 eV bei einer Frequenz von 6800 Hz und die Auflösung des Analysators betrug $0,6 \%$ der eingestellten Transmissionsenergie.

Zum Schluß sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Modulationsmethode nur näherungsweise die gewünschte Ableitung eines Spektrums liefert. Der Abbruch der Taylor-Reihe (Gl. (2.11)) nach dem zweiten Glied ist nur dann sinnvoll, wenn entweder alle höheren Ableitungen gleich Null sind oder die Modulationsamplitude klein ist im Vergleich zur Breite der zu messenden Struktur, so daß die Beiträge der höheren Ableitungen vernachlässigbar werden. Für große Modulationsamplituden ist diese Näherung nicht gültig und es müssen alle Terme der Taylor-Reihe berücksichtigt werden. Da aber die n -te Ableitung nicht nur Beiträge bei der Frequenz $n \cdot \omega$ liefert, sondern auch bei der Frequenz ω für ungerades n und bei 2ω für gerades n , ist es nicht mehr möglich, die gewünschte Ableitung des Signals von den anderen Ableitungen zu trennen. Das gemessene Spektrum enthält in diesem Fall immer eine Mischung vieler Ableitungen. Diese Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn direkt das undifferenzierte Signal $N(E)$ mit einem Vielkanalanalysator aufgenommen wird und die Bildung der Ableitung mit dem Rechner erfolgt.

3. Photoemissionsexperimente an Gadolinium und Terbium

Als Seltene Erden (SE), zu denen Gd und Tb gehören, bezeichnet man die fünfzehn Elemente von Lanthan (La, Z=57) bis Lutetium (Lu, Z=71), bei denen die 4f Schale gefüllt wird. Praktische Bedeutung haben diese Materialien bei der Herstellung von Magneten und Lasern (II 78). Der Grundzustand läßt sich unter Fortlassen der tieferen gefüllten Niveaus durch die Konfiguration $4d^{10}4f^n5p^65s^25d^16s^2$ beschreiben, wobei es bei einigen Elementen energetisch günstiger ist, an Stelle des 5d Elektrons ein weiteres Elektron für die Füllung der 4f Schale zu benutzen. Aufgrund der vielen Elektronen der SE-Elemente und der Tatsache, daß ungefüllte Schalen vorliegen, ist eine theoretische Berechnung von Absorptions- und Photoemissionsmessungen sehr schwierig, so daß bisher nur wenige Rechnungen an diesen Materialien durchgeführt wurden.

Charakteristisch für die 4d Absorptionsspektren der SE ist eine diskrete Linienstruktur an der Schwelle und ein großes breites Maximum, das etwa 10 bis 20 eV oberhalb der Schwelle liegt. Die Energieposition dieses Maximums variiert von ca 120 eV beim La bis ca 190 eV beim dreifach ionisierten Ytterbium (Yb^{3+}). Beim neutralen Yb und beim Lu, die über eine gefüllte 4f Schale verfügen, verschwindet es vollständig. Theoretische Erklärungen für diese Spektren werden gegeben von COOPER, DEHMER, FANO und SUCAR (DSFSC 71, C 64, FC 68), die Berechnungen an den dreiwertigen SE-Ionen unter Fortlassen der äußeren 5d und 6s Elektronen durchgeführt haben. Für die Entstehung des großen Maximums sind zwei Effekte verantwortlich:

1. die starke Zentrifugalbarriere der 4f Elektronen bewirkt, daß sie sehr stark am Atom lokalisiert sind und dadurch bei Übergängen von $4d \rightarrow 4f$ ein deutlicher Überlapp zwischen Anfangs- und Endzustandswellenfunktion existiert. Man erhält somit hauptsächlich Anregungen der Art $4d^{10}4f^n \rightarrow 4d^9 4f^{n+1}$
2. die starke Austauschwechselwirkung zwischen 4d Loch und 4f Elektronen bewirkt eine große Multiplettaufspaltung der Konfiguration $4d^9 4f^{n+1}$, von denen die Linien mit der größten Oszillatorstärke weit oberhalb der niedrigsten Ionisierungsschwelle angehoben werden.

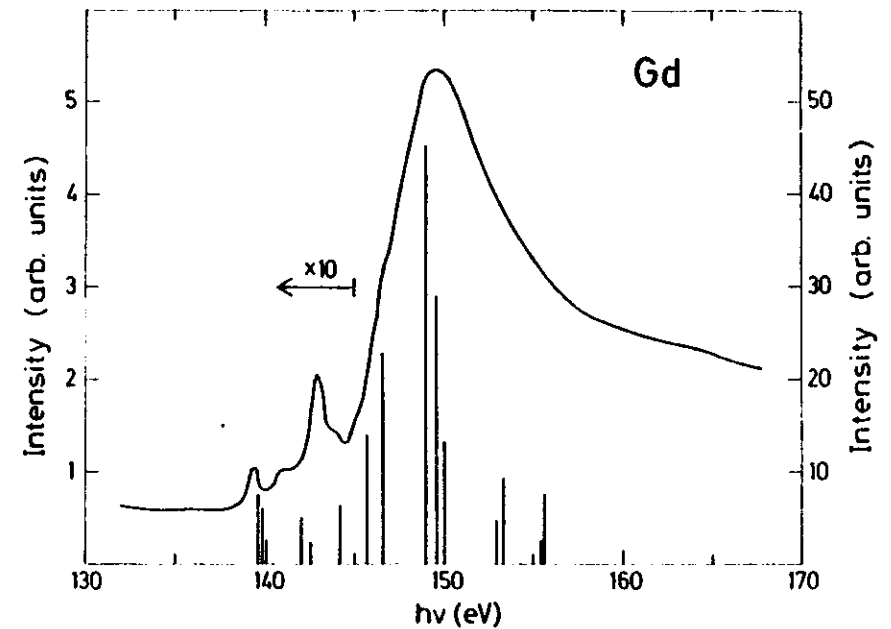


Abb. 3.1: Yield-Spektrum einer Gd-Probe. Eingezeichnet sind die von SUCAR (S 72) berechneten Multiplettlinien der Konfiguration $4d^9 4f^8$. Unterhalb von 145 eV sind die Linien um einen Faktor 10 verstärkt gezeichnet.

Abb. 3.1 zeigt ein Yield-Spektrum von Gd, in das die stärksten von SUCAR (S72) berechneten Linien eingezeichnet sind. Durch Autoionisation kann die angeregte Konfiguration schnell zerfallen in die Konfiguration $4d^9 4f^n$, wodurch man eine starke Verbreiterung der Linien erhält, die schließlich zu dem beobachteten breiten Maximum führt (DSFSC 71). Es soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß Rechnungen von WOLFF (WBRS 76) am Cer gezeigt haben, daß die Einbeziehung der äußeren 5d und 6s Elektronen in die Rechnung eine Fülle weiterer Linien ergibt, die insgesamt das gemessene Absorptionsspektrum besser wiedergeben.

Neben der Absorptionsspektroskopie, die schon vor über zehn Jahren von ZINKINA et al. (ZFGZ 67) durchgeführt wurden, und der Fluoreszenzemissionsspektroskopie (ZFG 74) sind in jüngster Zeit auch Photoemissionsmessungen mit variabler Photonenergie in dem Bereich der 4d Absorptionsmaxima durchgeführt worden.

1976 konnten erstmals Erhöhungen der 5s und 5p Photoemissionswirkungsquerschnitte im Xenon im Bereich des 4d → 4f Absorptionsmaximums von WEST et al. (WUCH 76) beobachtet werden, die die Wichtigkeit von Korrelationseffekten zwischen 4d Elektronen und äußeren Niveaus zeigte.

Zahlreiche Messungen an SE-Verbindungen von LENTH et al. (LLBKK 78) an SE-Pentaphosphaten und von GUDAT et al. (CAC 78) an SmS sowie an reinen SE-Metallen von KALKOFFEN (K 78) an Cer und von JOHANSSON et al. am Cer (JAGLIH 78) und an Yb (JAGLIH 79) haben gezeigt, daß neben dem von DEHMER et al. vorgeschlagenen Autoionisationskanal weitere Zerfallskanäle nach Anregung eines 4d Elektrons existieren. Dabei ergab der Verlauf des Wirkungsquerschnittes der Photoemission im Valenzbandbereich starke Abweichungen vom Einelektronenbild, wenn die Photonenenergie im Bereich des 4d Maximums gewählt wurde.

Sehr ähnliche Ergebnisse lieferten Photoemissionsexperimente an den 3d Übergangsmetallen im Bereich der 3p Anregungsschwelle, bei denen analog eine starke Wechselwirkung zwischen der teilweise gefüllten 3d Schale und dem 3p Niveau auftritt. Bei den Elementen Cr und Ni wurden drastische Veränderungen in der Photoemissionsintensität des Valenzbandes in dem Photonenenergiebereich der 3p → 3d Anregung beobachtet (GP 77, K 78, BCKWS 79, BKK 79). Die Interpretation der Messungen stößt dabei auf größere Probleme als bei den SE, da für den Wirkungsquerschnitt der 3d Elektronen, die nicht so gut lokalisiert sind wie die 4f Elektronen in den SE-Metallen, mehrere Maxima, zum Teil weit oberhalb der 3p Schwelle, beobachtet wurden (BCKWS 79). Außerdem zeigt neben der Intensitätsvariation des 3d Bandes gleichzeitig eine Struktur 6 eV unterhalb des Fermi-niveaus ein starkes Resonanzverhalten (GP 77, K 78, BKK 79). Diese 6 eV Linie ist auch bei Photonenenergien weit außerhalb der 3p → 3d Anregungsenergie in den EDC's sichtbar und hat zu kontroversen Erklärungen in der Literatur geführt. (siehe z.B. W 79, IHE 79).

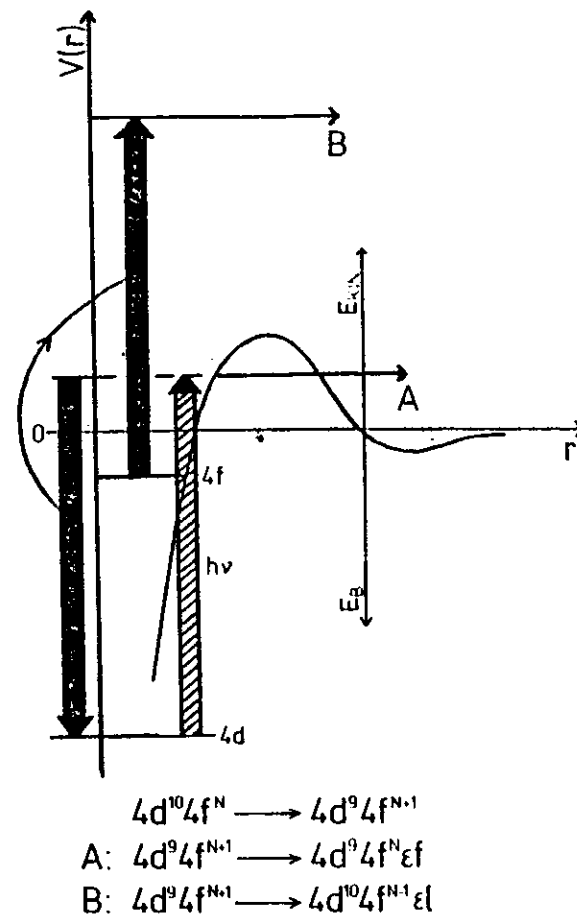


Abb. 3.2: Veranschaulichung der Zerfallsprozesse nach der 4d → 4f Anregung

Für die Seltenen Erden kann die Deutung der geschilderten Phänomene in einem atomaren Bild vorgenommen werden, wie es Abb. 3.2 veranschaulicht. Die durchgezogene Kurve deutet den Verlauf des Potentials der 4f Elektronen an (siehe Kap. 1.2). Pfeil A kennzeichnet den von DEHMER et al. angegebenen Autoionisationskanal. Man erkennt, daß nur bei metastabilen Multiplenniveaus oberhalb der Ionisierungsgrenze ein Durchtunneln des Potentialwalls für die Elektronen möglich ist, wodurch die Lebensdauer dieser Niveaus stark erniedrigt wird. Aus den oben angegebenen Photoemissionsmessungen wurde geschlossen, daß zusätzlich eine deutliche Auto-

ionisation der Konfiguration $4d^9 4f^{n+1}$ in die Konfiguration $4d^{10} 4f^{n-1} 4f$ stattfindet (Pfeil B). Das heißt, es findet ein Rekombinationsprozeß zwischen dem angeregten Elektron und dem $4d$ Loch statt und die dabei frei werdende Energie wird auf ein gebundenes $4f$ Elektron übertragen, das dadurch die gleiche kinetische Energie besitzt wie ein direkt angeregtes $4f$ Elektron. Durch diesen Effekt erhält man eine Intensitätszunahme der austretenden Elektronen im Photoemissionsexperiment.

Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, daß die aus dem Rekombinationsprozeß freiwerdende Energie auf Elektronen anderer Schalen übertragen wird. LENTH et al. (LLBKK 78) konnten am Cer-Pentaphosphat zeigen, daß dort auch das Cer $5p$ und das Cer $5s$ Niveau eine Resonanzüberhöhung zeigen. Dies entspricht einem Zerfall in die Konfigurationen $4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^5 \epsilon_1 \epsilon_1$ bzw. $4d^{10} 4f^n 5s^1 5p^6 \epsilon_2 \epsilon_2$. Die Resonanzüberhöhung des $4f$ Niveaus sollte allerdings wesentlich stärker sein als die Erhöhung anderer Niveaus, da die $4f$ Elektronen stark am Atom lokalisiert sind und außerdem über einen Super-Coster-Kronig Übergang (alle drei am Zerfall beteiligten Niveaus haben die gleiche Hauptquantenzahl) wechselwirken können. Bei den Photoemissionsmessungen am Cer-Metall wurde dieser Resonanzeffekt zur Identifizierung des $4f$ Niveaus benutzt (JAGLIH 78, K 78). Da es sich bei diesen Zerfallskanälen um eine Überlagerung von Kontinuumsanregung und diskreter Resonanzanregung handelt, kann der Intensitätsverlauf beschrieben werden durch die Theorie von FANO (F 61, siehe auch Kapitel 1.3)

In dieser Arbeit werden erstmals Photoemissionsexperimente mit variabler Photonenenergie im Bereich des $4d \rightarrow 4f$ Absorptionsmaximums an Elementen aus der Mitte der Reihe der Seltenen Erden vorgestellt.

3.1 Experimentelle Details

Die SE-Metallschichten wurden im System aus Wolframböhrchen auf Edelmetall Probenhalter aufgedampft. Die Schichtdicke betrug 80 bis 100 Å und der Druck während des Dampfens lag für Gd bei ca. $2 \cdot 10^{-9}$ Torr; eine Minute nach dem Dampfen war er auf $2 \cdot 10^{-10}$ Torr abgesunken. Die Sauberkeit der Gd-Schichten wurde durch Aufnahme eines Augerelektronenspektrums mit einer Elektronenprimärenergie von 3 keV geprüft. Es zeigte sich, daß mehrere Dampfungsfürungen erforderlich waren, bevor eine befriedigende Probenqualität erreicht wurde. Aus Abb. 3.3, die ein Augerspektrum einer Gd-Probe zeigt, erkennt man als Hauptverunreinigungen die Elemente Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff. Es gelang nicht, Proben völlig ohne diese Verunreinigungen zu präparieren, jedoch kann die Belegung auf kleiner als 20 % einer Monolage abgeschätzt werden. Neben den Augersignalen der Verunreinigungen

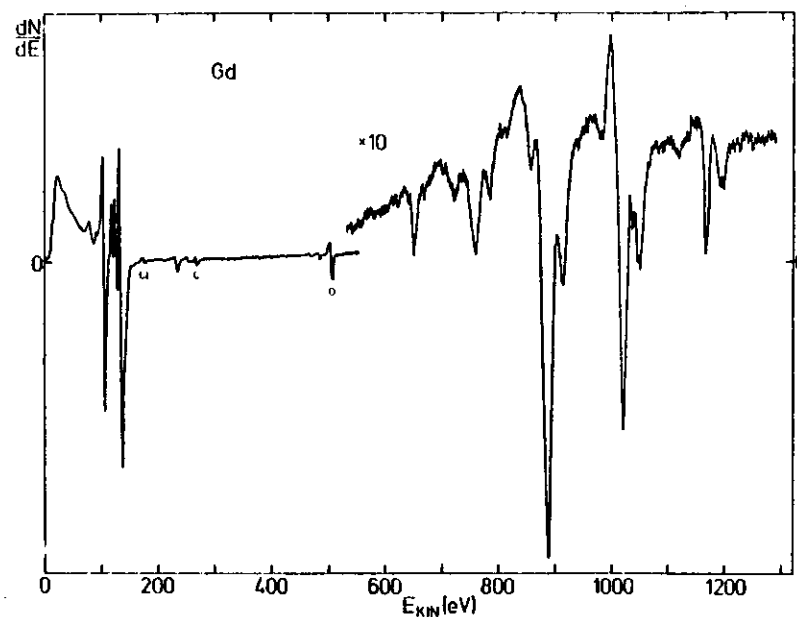


Abb. 3.3: Augerelektronenspektrum eines frisch gedampften Gd-Films gemessen in 1. Ableitung. Die Verunreinigungen sind durch ihre chemischen Symbole gekennzeichnet. Ihre Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Messungen von Palmberg et al. (PRWD 72).

erwies sich auch die Intensität und die Aufspaltung der Gd-Augerstrukturen zwischen 100 und 150 eV als empfindlicher Nachweis für die Reinheit der Probe.

Nachdem man sich durch die Augermessungen davon überzeugt hatte, daß die aufgedampften Gd-Schichten sauber waren, wurde direkt vor dem Beginn der Photoemissionsmessungen eine neue Schicht gedampft, um Verschmutzungen durch den Elektronenstrahl auszuschalten. Nach ca 3 stündiger Meßzeit konnte noch keine wesentliche Veränderung der Probenqualität festgestellt werden. Der Druck betrug während der Messung ca $1 \cdot 10^{-10}$ Torr, die Gesamtauflösung der Meßapparatur lag bei 0,8 eV.

Zu der Zeit, als die Tb-Messungen durchgeführt wurden, bestand noch nicht die Möglichkeit Augerelektronenspektroskopie durchzuführen. Jedoch zeigt das später aufgenommene Augerspektrum von Terbium in Abb. 2.6 stärkere Verunreinigungen als das Gd-Spektrum, so daß nicht auszuschließen ist, daß die Photoemissionsmessungen an leicht oxidierten Tb-Proben durchgeführt wurden, zumal der Druck während des Dampfens mit $2 \cdot 10^{-8}$ Torr noch schlechter war, als bei Herstellung des Auger-Spektrums ($4 \cdot 10^{-9}$ Torr).

3.2 Ergebnisse und Diskussion für Gd

Abb. 3.4 zeigt ein Übersichtsspektrum einer sauberen Gadoliniumprobe bei einer Photonenenergie von 190,5 eV. Aufgetragen ist die Zählrate der austretenden Elektronen gegen ihre kinetische Energie (EDC). Als dominante Struktur erscheint die Emission aus dem 4f Niveau des Gd auf dessen hochenergetischer Seite das Valenzband, gebildet aus den 5d und 6s Elektronen, als Fuß zu erkennen ist. Die Spin-Bahn Aufspaltung des 5p Niveaus ist in diesem Maßstab nicht zu sehen. Die Emission aus dem 5s Niveau, das nach CAMPACNA et al. (CWB 79) eine Bindungsenergie von ca 43 eV besitzt, ist so schwach, daß sie nicht als Struktur über dem Untergrund erscheint. Auf dem zu 0 eV hin stark ansteigenden Streuberg befindet sich eine breite flache Erhebung bei einer kinetischen Energie von ca 42 eV, die der

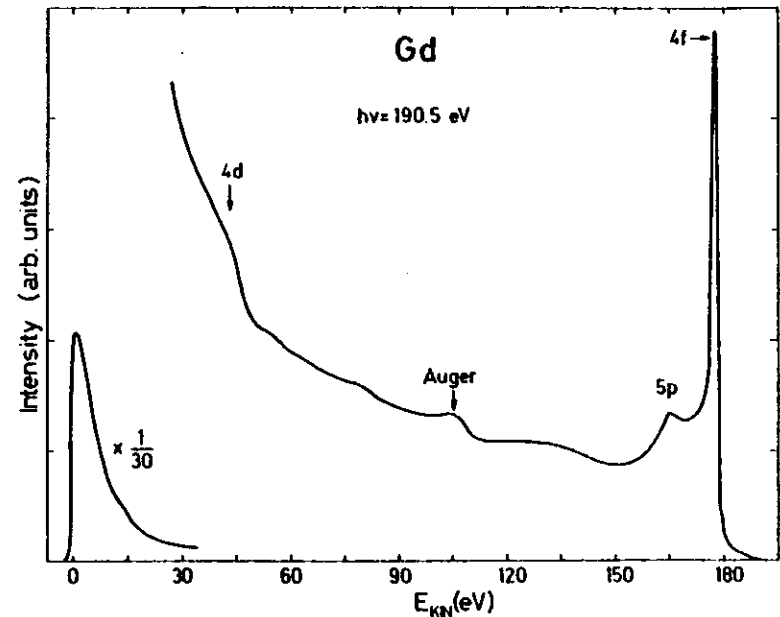


Abb. 3.4: EDC-Messung einer Gd-Probe bei einer Photonenenergie von 190,5 eV

Emission aus dem 4d Niveau zugeordnet wird. Daraus ergibt sich eine 4d Bindungsenergie von ca 143 eV bezogen auf das Fermi-niveau, was in guter Übereinstimmung ist mit XPS-Messungen (X-ray photoemission spectra) von KOWALCZYK et al. (KEFLS 74). Die Breite des 4d Niveaus ist zurückzuführen auf die Wechselwirkung des 4d Loches mit der ungefüllten 4f Schale der Seltenen Erden. Die dadurch entstehende Multipliettaufspaltung führt zu einem breiten strukturierten Band im Photoemissionsexperiment (KEFLS 74), die auch eine Aufteilung in $4d_{3/2}$ und $4d_{5/2}$ Spin-Bahn Partner sinnlos macht.

Bei 105 eV kinetischer Energie erkennt man deutlich eine Auger-Struktur, auf deren Zuordnung in Kapitel 4 näher eingegangen wird.

Zur genaueren Bestimmung der Breite des 4f Niveaus zeigt Abb. 3.5 eine EDC aus dem Valenzbandbereich des Gd bei einer Photonenenergie von 149,3 eV. Die Auflösung der Apparatur wurde von 0,8 eV auf 0,2 eV verbessert. Das Spektrum besteht aus

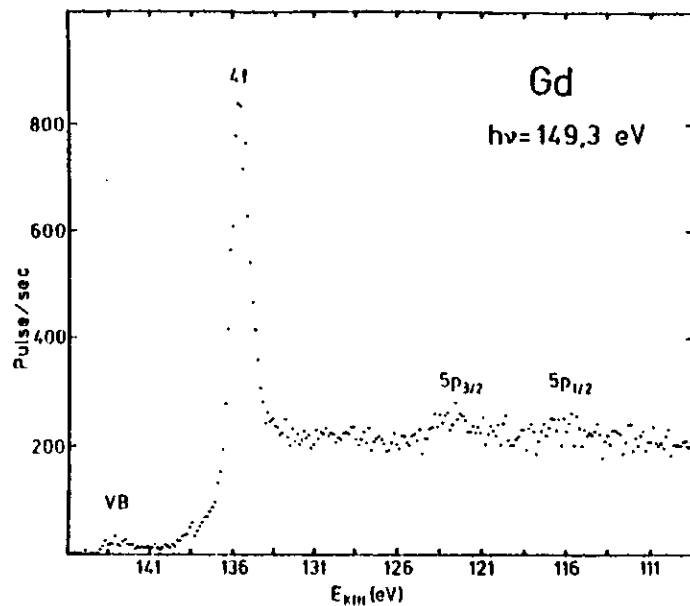


Abb. 3.5: Photoemissionspektrum von Gd, gemessen mit einer Auflösung von 0,2 eV mit einem Vielkanalanalysator über ca 90 Minuten aufaddierten Zählraten. Obwohl das Gd bereits sieben 4f Elektronen besitzt, wird in einer EDC nur eine einzige, allerdings sehr intensive, Struktur bei einer Bindungsenergie von ca 8,5 eV beobachtet, die der Emission aus dem 4f Niveau zugeordnet wird. Aus optischen Messungen ist bekannt, daß dieser Peak aus mehreren dicht beieinanderliegenden Multiplettlinien besteht, die in Photoemissionsexperimenten nicht aufgelöst werden können. Eine Zusammenstellung der optischen Übergänge in den Seltenen Erden befindet sich z.B. in dem Buch von HILFNER (H 78). Es sind dort die Multiplettlinien der dreifach ionisierten Atome in Russell-Saunders Symbolen angegeben. Für einen Vergleich mit den Photoemissionsdaten kann nur die relative Energiefolge der Multipletts verwendet werden, die absolute Lage erhält man durch Anpassung einer Linie an das Experiment. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß bei einem Photoemissionsexperiment das Atom in einem einfach ionisierten Zustand zurückbleibt. Das bedeutet, daß die Multiplettlinien bei der Photoemission eines 4f Elektrons

zurückzuführen sind auf Übergänge zwischen dem Grundzustand nach der Hund'schen Regel der f^n -Konfiguration und möglichen Endzuständen der f^{n-1} -Konfiguration. Für das Gd mit $n=7$ muß die Multiplettaufspaltung der $4f^6$ Konfiguration des Gd^{3+} für einen Vergleich herangezogen werden. Die relevanten Linien sind die sieben 7F Multipletts, die eine Aufspaltung von ca 0,7 eV zeigen. Die relativen Oszillatorstärken dieser Linien sind bei CAMPAGNA et al. (CWB 79) dargestellt. Die gleichen Autoren geben an, daß die gemessene 4f Linienform sich durch eine Superposition von asymmetrischen Doniach-Sunjić Kurven (DS 70) exakt reproduzieren läßt.

Während sich in den XPS-Messungen von CAMPAGNA et al. (CWB 79) eine Breite von 1 eV für den 4f Peak ergibt, läßt sich aus Abb. 3.5 eine Breite von 1,5 eV entnehmen. Ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen XPS- und UPS-Messungen besteht in der unterschiedlichen Höhe des Streuuntergrundes auf der niederenergetischen Seite eines Maximums in einer EDC, der in UPS-Messungen, wie in Abb. 3.5 zu sehen, stufenförmig ansteigt. Ein Grund hierfür ist sicherlich die geringe freie Weglänge von nur wenigen Å der austretenden Elektronen in diesem Energiebereich. Elektronen aus tieferen Schichten der Probe können durch Stöße kleine Energiebeträge verlieren und dadurch mit etwas geringerer kinetischer Energie die Probe verlassen als die direkt an der Oberfläche angeregten Elektronen und so zur Verbreiterung der Struktur und Erhöhung des Streuuntergrundes beitragen. Diese Prozesse können jedoch nur in Metallen stattfinden, da in Halbleitern und Isolatoren aufgrund der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband eine Mindestenergie von bis zu einigen eV pro Stoß abgegeben werden muß.

Die Emission aus dem 5p Niveau ist in Abb. 3.5 nur schwach zu erkennen. Die Beschriftungen markieren die Energiepositionen des $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ Niveaus wie sie sich aus Messungen mit schlechterer Auflösung ergeben haben. Die Bindungsenergien betragen 21,4 bzw 27,7 eV, was wiederum in Übereinstimmung mit XPS-Messungen von KOWALCZYK ist (K 76).

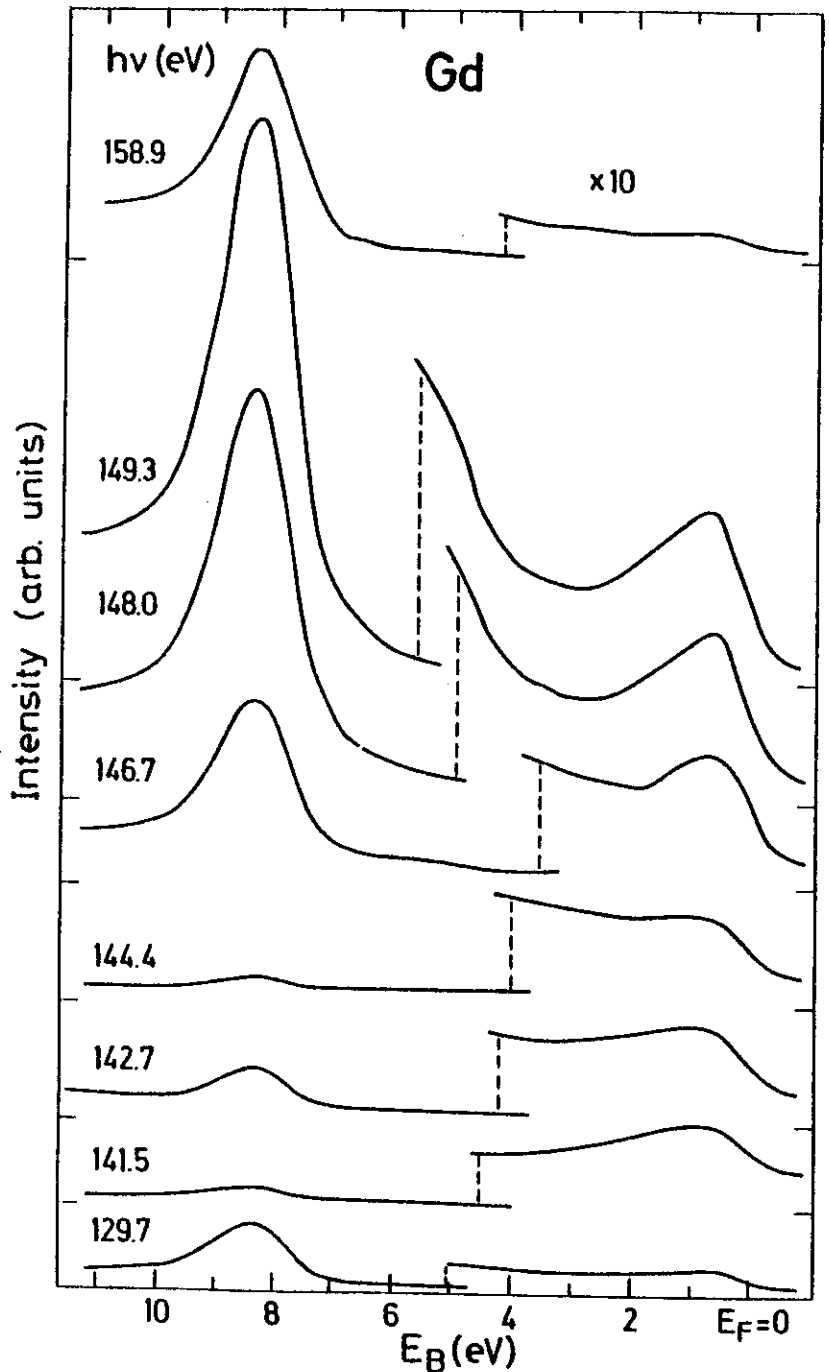


Abb. 3.6: Photoemission aus dem Valenzbandbereich von Gd für verschiedene Photonenenergien im Bereich der 4d + 4f Anregung. Die Kurven sind auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert.

Aufgrund der klaren energetischen Trennung von Valenzband und 4f Niveau läßt sich das photonenergieabhängige Verhalten beider Niveaus im Bereich des großen Absorptionsmaximums (siehe Abb. 3.1) relativ einfach studieren. Abb. 3.6 zeigt einen Satz von EDC's aus dem Valenzbandbereich des Gadoliniums. Aufgetragen ist die Intensität für verschiedene Photonenenergien gegen die Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau. Die Kurven sind auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert und auf die energieabhängige Transmission des Analysators ($\sqrt{E_p^2/E_{kin}}$ mit E_p ="pass energy" und E_{kin} ="kinetische Energie der nachgewiesenen Elektronen") korrigiert. Zur Bestimmung der Photonenintensität wurden Yieldspektren einer Al_2O_3 Probe gemessen und deren Photonenenergieabhängigkeit über die bekannte absolute Ausbeute (L 75) korrigiert.

Das aus 5d und 6s Elektronen gebildete Valenzband wurde um einen Faktor 10 gegenüber dem 4f Peak, der bei einer Bindungsenergie von 8,5 eV liegt, angehoben. Man erkennt, daß die Intensität beider Strukturen stark von der Photonenenergie abhängt. Die Form des Valenzbandes, das sein Maximum bei ca 0,7 eV Bindungsenergie besitzt, wird bei einer Photonenenergie von 149,3 eV besonders deutlich. Es ist in guter Übereinstimmung sowohl mit XPS-Messungen von Mc FEELY et al. (FKLS 73) als auch mit UPS-Messungen von EASTMAN (E 69).

Trägt man die Höhe des Valenzbandes und des 4f Peaks, gemessen im Maximum der Strukturen, gegen die Photonenenergie auf, so ergibt sich der in Abb. 3.7 dargestellte Verlauf. Die durch die offenen Kreise angegebene Höhe des Valenzbandes ist um einen Faktor 15 gegenüber den durch Kreuze markierten Amplituden des 4f Peaks angehoben. Die äußere durchgezogene Kurve ist das mit einer festen Endenergie von 6 eV gemessene partielle Ausbeutespektrum, das dem Absorptionsspektrum des Gd proportional ist (siehe Kap. 1.1). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Intensitätsverläufe korreliert sind mit den Strukturen des Absorptionsspektrums.

Betrachten wir zunächst den Verlauf der Valenzbandintensität. Schon vor dem Anstieg des großen Absorptionsmaximums erhält man eine starke Zunahme der Photo-

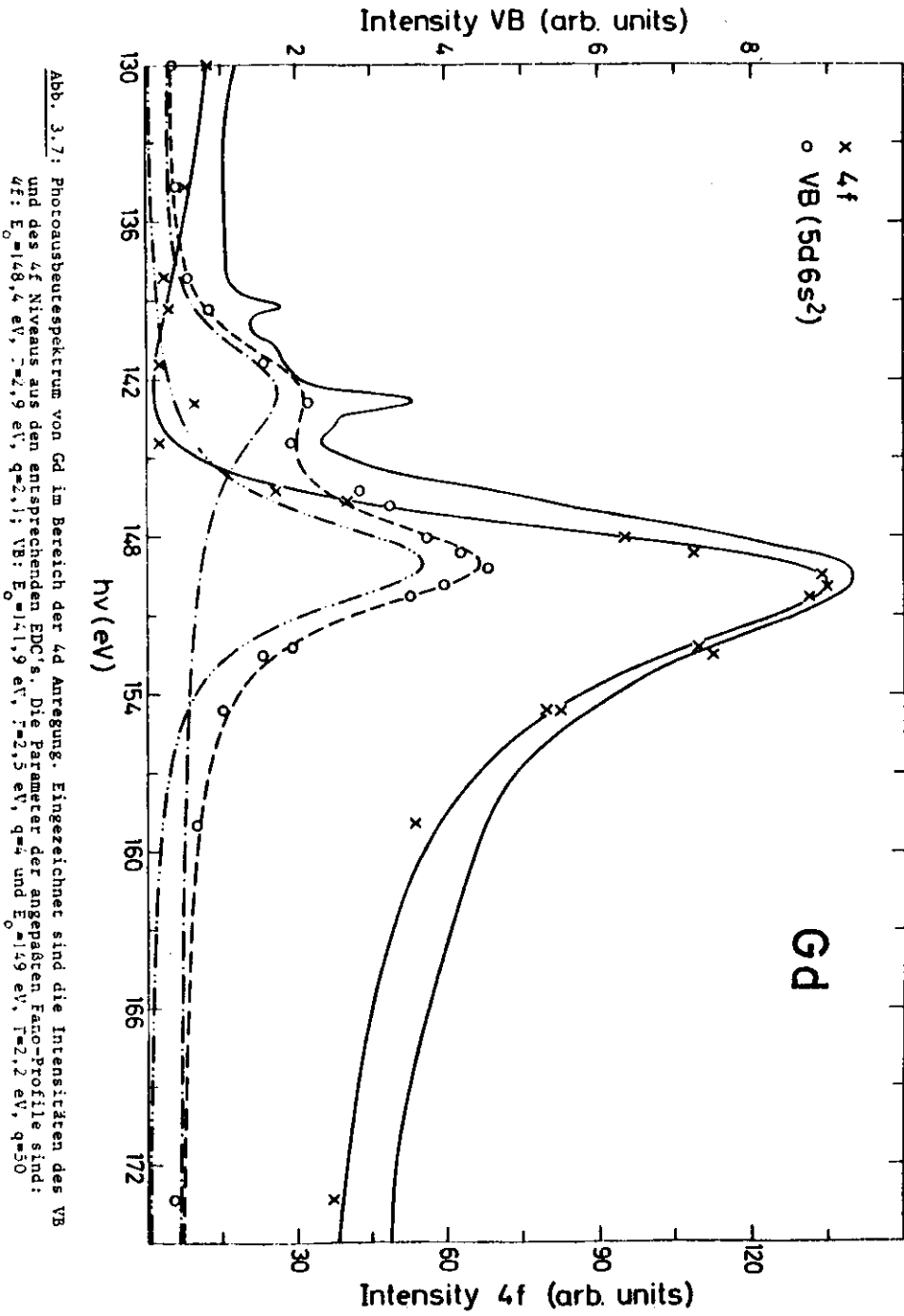


Abb. 3.7: Photoabsorptionsspektrum von Gd im Bereich der 4d Anregung. Eingezeichnet sind die Intensitäten des VB und des 4f Niveaus aus den entsprechenden EDC's. Die Parameter der angegebenen Fano-Profilie sind: $q_f: E_0=148,4 \text{ eV}, \tau=2,9 \text{ eV}, q=2,1$; VB: $E_0=149 \text{ eV}, \tau=2,5 \text{ eV}, q=4$ und $E_0=149 \text{ eV}, \tau=2,2 \text{ eV}, q=50$

emission aus dem sd-Band, die bei ca 143 eV ihr erstes Maximum und schließlich bei 149 eV ihr zweites Maximum erreicht. Danach erfolgt ein schnelles Absinken der Intensität. Insgesamt kann der Verlauf durch die Summe zweier Fano-Profilie wiedergegeben werden (gestrichelte Linie in Abb. 3.7), die beide nur eine geringe Asymmetrie (d. h. hohe q-Werte) und ähnliche Halbwertsbreiten besitzen. Das Maximum des niederenergetischen Fano-Profilis fällt zusammen mit der relativ starken Struktur bei 142,8 eV im Absorptionsspektrum.

Im Gegensatz dazu ist der Verlauf der 4f Peak Intensität geprägt durch das große Absorptionsmaximum. Allerdings macht sich auch die Feinstruktur vor dem Maximum durch kleine Intensitätsänderungen bemerkbar. Die Wechselwirkung zwischen 4f Niveau und Feinstrukturmultipletts wirkt aber nur über einen schmalen Energiebereich, so daß die Dichte der Meßpunkte nicht ausreichte, um diese Verläufe durch Fano-Profilie zu fitten.

Die Parameter der erhaltenen Fano-Profilie sind in der Bildunterschrift zu Abb. 3.7 angegeben.

Da die Intensität des 4f Peaks auch außerhalb der Resonanz sehr groß ist, konnte der relative Wirkungsquerschnitt über einen großen Photonenenergiebereich ermittelt werden. In Abb. 3.8 sind die erhaltenen Meßpunkte, die auf gleiche Photonenintensität und auf die Transmissionskurve des Analysators korrigiert sind, durch Kreuze gekennzeichnet. Die durchgezogene Kurve stellt das schon in Abb. 3.7 gezeigte Fano-Profil mit den angegebenen Parametern dar, das den Verlauf des Wirkungsquerschnittes in erstaunlich guter Übereinstimmung wiedergibt. Geringe Abweichungen der Meßpunkte bei niedrigen und hohen Photonenenergien lassen sich darauf zurückführen, daß die "eingeschaltete" Konfigurationswechselwirkung, die durch das Fano-Profil wiedergegeben wird, dem Eielektronenwirkungsquerschnitt überlagert ist. Im Eielektronenbild erwartet man in dem gezeigten Photonenenergiebereich einen langsam abfallenden Verlauf, so daß der wahre Wirkungsquerschnitt für hohe Photonenenergien unterhalb und für niedrige Photonenenergien

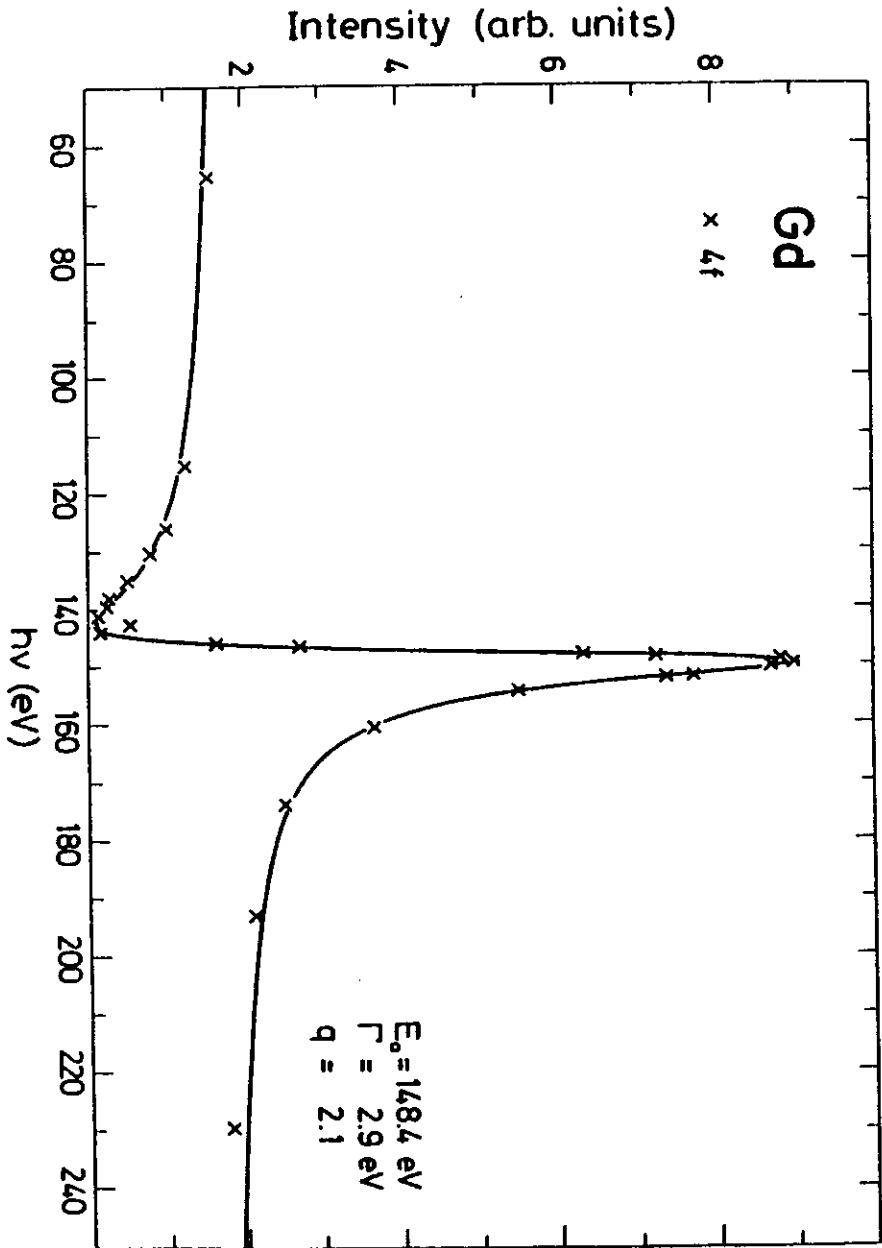


Abb. 3.8: Foto-Profil für den Intensitätsverlauf der Photoemission aus dem 4f Niveau über einen großen Energiebereich. Die Kreuze kennzeichnen die aus den entsprechenden EDC's erhaltenen Intensitäten des 4f Peaks

oberhalb der Kurve liegt.

Grundsätzlich läßt sich also ein sehr unterschiedliches Verhalten von Valenzband und 4f Niveau im Bereich der 4d Anregung feststellen. Während in dem partiellen Wirkungsquerschnitt der 4f Anregung jede Feinstruktur des Absorptionsspektrums wiederzufinden ist und die Wechselwirkung über die volle Breite des Maximums stattfindet (siehe Abb. 3.7), beschränkt sich die Wechselwirkung der 4d Anregung mit dem sd-Band auf den Bereich am Einsatz des großen Maximums. Besonders auffällig ist dabei die relativ starke Wechselwirkung im Bereich des Feinstruktur Maximums bei $h\nu = 142,8 \text{ eV}$.

Diese Ergebnisse sind im Gegensatz zu den Resultaten am Cer-Metall (K 78). Dort wurde ein sehr ähnliches Verhalten der beiden Strukturen, die dem 4f Niveau und dem sd-Band von Cer zugeordnet werden, beobachtet, deren Intensitätsanstieg nur mit der niederenergetischen Schulter des großen Absorptionsmaximums korreliert war. Allerdings kann durch die Messungen am Gd bestätigt werden, daß auch das Valenzband eine beträchtliche relative Intensitätszunahme im Bereich der 4d → 4f Anregung erfährt. Um den Hub zu ermitteln, muß das Verhältnis aus Maximalamplitude zu der Valenzbandamplitude weit außerhalb der Resonanz gebildet werden. Aufgrund der sehr geringen Intensität außerhalb der Resonanz ist dort die Amplitudenbestimmung mit einem sehr großen Fehler behaftet. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß VB- und 4f-Erhöhung in der gleichen Größenordnung liegen.

Dies ist ein erstaunliches Ergebnis, denn man würde eigentlich eine stärkere Intensitätszunahme für das 4f Niveau in der Resonanz gegenüber Zuständen des sd-Bandes erwarten, da das 4f Niveau stärker an Atom lokalisiert ist und außerdem über einen Super-Coster-Kronig Übergang wechselwirken kann.

Da bisher noch keine theoretischen Photoemissionsspektren für Seltene Erden in dem untersuchten Energiebereich existieren, lassen sich an dieser Stelle nur Vermutungen anstellen über die Gründe für das Verhalten von VB und 4f Niveau. So ist z.B. nicht auszuschliessen, daß die ebenfalls lokalen 5d Elektronen des Gd (siehe

Abb. 1.2) bevorzugt mit einigen Multiplettlinien der Konfiguration $4d^9 4f^{n+1}$ wechselwirken. Nach SUGAR (S 72) besteht die Feinstruktur des Gd-Absorptionsspektrums aus $8D$, $8F$, $8G$ und $8H$ Linien (Russell-Saunders Kopplung), während das breite Maximum aus Multiplettlinien der Symmetrien $6P$, $8P$, $6D$ und $6F$ gebildet wird.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte von $4f$ Niveau und VB nicht das gemessene Ausbeutespektrum wiedergeben. So beobachtet man in Abb. 3.7 im Bereich von 140 bis 145 eV ein Ansteigen des Yields, während die Intensität des $4f$ Niveaus stark abfällt. Die Intensitätszunahme des Valenzbandes in diesem Bereich ist vernachlässigbar, da die Emission aus dem $4f$ Niveau immer noch die dominierende Struktur in der EDC darstellt. Es müssen also noch weitere, noch nicht nachgewiesene, Zerfallskanäle in diesem Energiebereich existieren. Da LENTH et al. (LLBKK 78) beim Cer-Pentaphosphat auch eine Resonanzhöhung der Cer $5p$ und $5s$ Niveaus nachgewiesen haben, ist zu erwarten, daß auch im Gd ähnliche Effekte stattfinden, die jedoch aus Mangel an Meßzeit nicht untersucht werden konnten.

Da die Bindungsenergie der $4d$ Elektronen im Gd ca 143 eV beträgt, ist im genannten Energiebereich bereits eine Autoionisation der angeregten $4d^9 4f^8$ -Konfiguration in die Konfiguration $4d^9 4f^7$ et möglich, die dann durch Augerprozesse weiter zerfällt. In der Hoffnung, diese Zerfallskanäle beobachten zu können, wurde Augerelektronenspektroskopie an einigen Seltenen Erden durchgeführt, die in Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert werden.

3.3 Ergebnisse und Diskussion für Terbium

Abb. 3.9 zeigt eine EDC einer aufgedampften Tb- Probe bei einer Photonenenergie von 152,5 eV im Vergleich mit einer EDC aus XPS-Messungen von LANG et al. (LBC 79). Aufgetragen ist die Intensität in Abhängigkeit von der Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau. Im Gegensatz zum Gd zeigt das Terbium, das die Grundzustandskonfiguration $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^8 5d^1 6s^2$ besitzt, im Photoemissionsexperiment eine

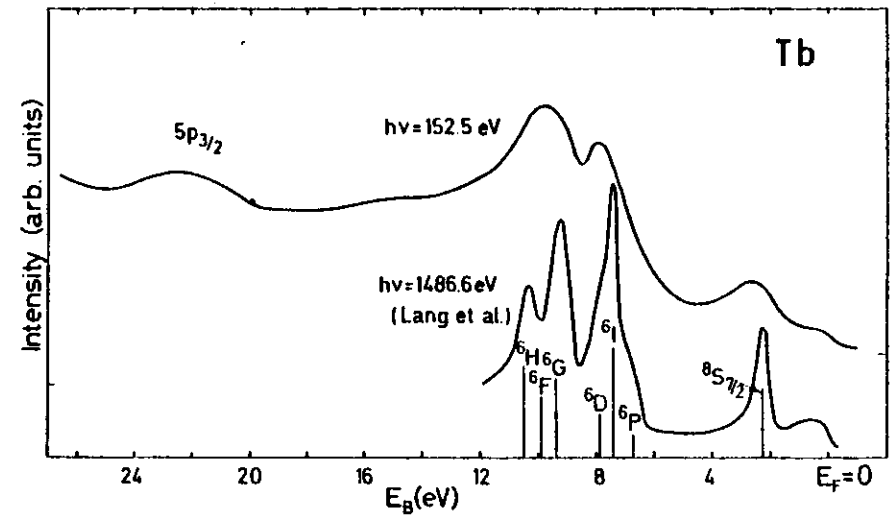


Abb. 3.9: Vergleich von Photoemissionsmessungen einer Tb- Probe bei Anregungsenergien von 152,5 eV und 1486,6 eV. Die eingezeichneten Multiplettlinien und die XPS-Messung stammen von LANG et al. (LBC 79).

breite Multiplettstruktur. Sie ist zurückzuführen auf den Übergang zwischen dem Grundzustand der f^8 Konfiguration und möglichen Endzuständen der f^7 Konfiguration nach Emission eines $4f$ Elektrons, wobei der Peak bei $E_B \sim 2,5$ eV dem Grundzustand der f^7 Konfiguration $8S_{7/2}$ zugeordnet wird (LBC 79). Während in der XPS-Messung mehrere Peaks aufgelöst werden, sind im UPS-Spektrum nur drei breite, verschmierte Strukturen zu erkennen. Die Verbreiterung kann zum einen zustande kommen durch die schon bei den Gd-Messungen angesprochene Streuung von Elektronen aus tieferen Schichten durch die geringe freie Weglänge der Elektronen in diesem Photonenenergiebereich. Die bei den Stößen abgegebene Energie führt dazu, daß die Elektronen aus den tieferen Schichten eine etwas geringere kinetische Energie besitzen als die direkt an der Oberfläche angeregten Elektronen und dadurch zur Verbreiterung der Strukturen beitragen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die Probe leicht oxidiert war. Nach PADALIA et al. (PLNWF 77) verschmieren die Multiplettstrukturen beim Tb durch Oxidation der Oberfläche. Die Bindungsenergie des $5p_{3/2}$ Niveaus von 22,5 eV ist allerdings in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von PADALIA et al. (PLNWF 77) für sauberes Tb, während er für oberflächenoxidiertes Tb eine Bindungsenergie von 23,5 eV angibt.

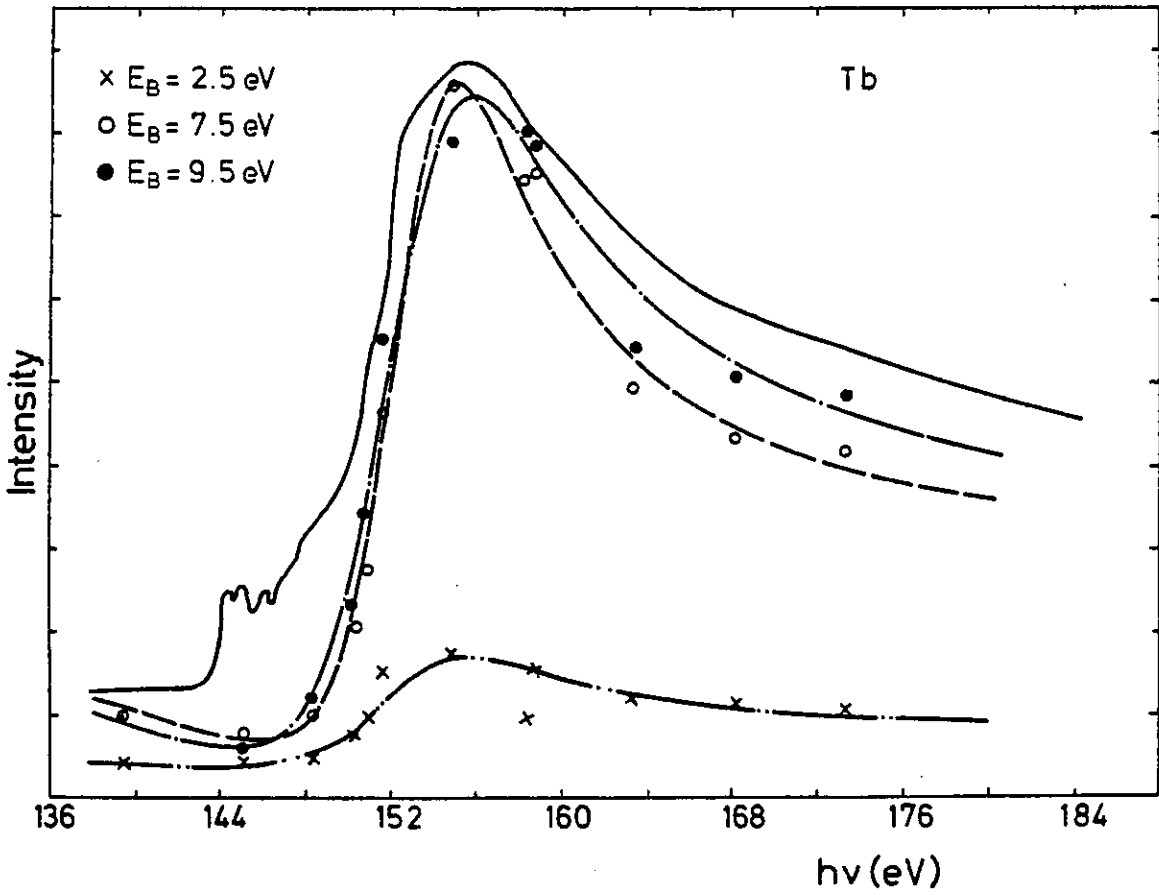


Abb. 3.11: Photoausbeutespektrum einer Tb-Probe im Bereich der 4d Anregung. Eingezeichnet sind die Intensitäten der verschiedenen 4f Strukturen aus den entsprechenden EDC's. Die Parameter der angepaßten Fano-profile sind für $E_B=2,5$ eV: $E_0=152,8$ eV $\Gamma=5$ eV $q=1,85$; für $E_B=7,5$ eV: $E_0=153$ eV $\Gamma=3,9$ eV $q=1,6$ und für $E_B=9,5$ eV: $E_0=152,8$ eV $\Gamma=5$ eV $q=1,6$

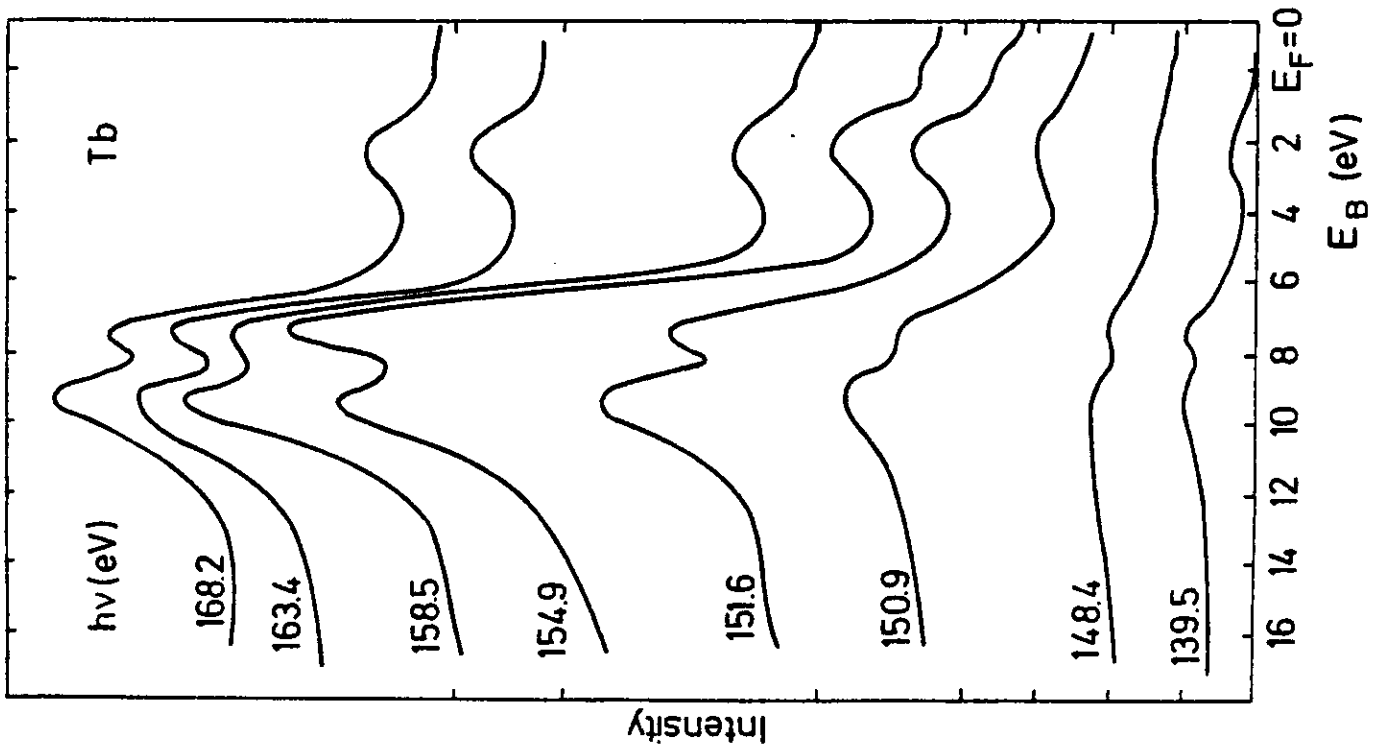


Abb. 3.10: Photoemission aus dem Valenzbandbereich von Tb für verschiedene Photonenenergien im Bereich der 4d-4f Anregung. Die Kurven sind auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert.

Abb. 3.10 zeigt einen Satz von EDC's aus dem Valenzbandbereich des Tb für verschiedene Photonenenergien im Bereich der 4d Resonanzanregung. Die Kurven wurden auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert. Dazu wurde für gleiche Photonenenergien die Intensität der Al 2p Linie von Al_2O_3 gemessen und die Photonenenergieabhängigkeit dieser Anregung über die optischen Konstanten (HGK 75) korrigiert. Man erkennt auch für Terbium eine starke Intensitätsabhängigkeit der Strukturen von der Photonenenergie.

In Abb. 3.11 sind die Höhen der Peaks bei den Bindungsenergien 2,5 eV, 7,5 eV und 9,5 eV in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen und ihre Verläufe mit Fano-Profilen angepaßt. Die Fitparameter sind in der Bildunterschrift angegeben. Die umhüllende, durchgezogene Kurve stellt ein Yield-Spektrum der gleichen Probe dar. Die große Struktur besitzt, ähnlich wie beim Cer, eine Schulter bei ca 153 eV vor dem Maximum bei 156 eV. Die Existenz von Absorptionsspektren oder gerechneten Multiplettlinien vom Tb, die zum Vergleich herangezogen werden könnten, ist mir nicht bekannt.

Die Photoemission aus dem sd-Band war so schwach, daß der photonenenergieabhängige Intensitätsverlauf nicht bestimmt werden konnte. Es ist jedoch aus Abb. 3.10 zu erkennen, daß für Photonenenergien aus dem Bereich des Maximums des Yields die Fermikante deutlicher hervortritt, so daß offensichtlich auch das sd-Band eine Resonanzhöhung erfährt.

Schon aus Abb. 3.10 war zu ersehen, daß die verschiedenen 4f-Peaks im Tb unterschiedlich stark mit der 4d Anregung wechselwirken. Während die Intensität der Strukturen bei $E_B=2,5$ eV und $E_B=9,5$ eV dem Verlauf des Yield-Spektrums über die volle Breite folgen, zeigt der Peak bei $E_B=7,5$ eV einen steileren Intensitätszuwachs am Einsatz des großen Maximums und ein stärkeres Absinken bei höheren Photonenenergien. Die Feinstruktur am Einsatz der 4d \rightarrow 4f Anregung hat scheinbar keinen Einfluß auf die Amplituden der 4f Linien. Für eine genaue Analyse ist jedoch die Punktdichte der Messungen nicht ausreichend.

Wenn auch der prinzipielle Mechanismus verstanden ist, der für die Resonanzhöhung von partiellen Photoemissionswirkungsquerschnitten verantwortlich ist, so haben die dargestellten Messungen an Gd und Tb doch gezeigt, daß im Detail große Unterschiede im Resonanzverhalten der Niveaus bei den verschiedenen SE-Elementen bestehen, die eine weitere Untersuchung wichtig und interessant erscheinen lassen. Insbesondere die Möglichkeit der Anwendung der CIS-Spektroskopie, die die gezeigte langwierige punktweise Untersuchung durch eine schnelle kontinuierliche Untersuchung der Photonenenergieabhängigkeit bestimmter Anfangszustände ersetzt, wird für eine detailliertere Untersuchung der Zerfallskanäle nach der 4d \rightarrow 4f Anregung eine große Hilfe sein.

3.4 Untersuchung der Oxidation von Gadolinium

Die Veränderungen in den Photoemissionsspektren bei systematischer Oxidation von Probenoberflächen geben wertvolle Informationen über die Art der Bindung. Die SE-Metalle sind sehr reaktiv, so daß die Präparation sauberer Oberflächen sogar im Ultrahochvakuum große Anstrengungen erfordert. Entsprechend groß ist schon der Einfluß geringer Sauerstoffbedeckung auf ihre elektronische Struktur.

Das Gadolinium ist ein dreiwertiges Metall; die Bindung wird gebildet mit den Elektronen des sd-Bandes. Aufgrund des lokalen Charakters der 4f Elektronen sollte die Oxidation keine großen Veränderungen in ihrer Struktur bringen. Ausnahmen bilden die Elemente Samarium (Sm), Europium (Eu) und Ytterbium (Yb), die im Grundzustand kein 5d Elektron besitzen (AJBLH 78, PLNWF 77). Sie können in Verbindungen sowohl zwei- als auch dreiwertig vorliegen, wobei in der dreiwertigen Form ein 4f Elektron neben den zwei 6s Elektronen an der Bindung beteiligt ist.

Abb. 3.12 zeigt einen Satz von EDC's des Gd bei verschiedenen starken Sauerstoffbelegungen. Die Photonenenergie liegt mit 149,3 eV im Maximum des 4d Absorptionsspektrums (siehe Kap. 3.2, Abb. 3.7). Bei dieser Photonenenergie ist die Valenzbandstruktur durch die Resonanzhöhung besonders gut zu erkennen. Die EDC's sind

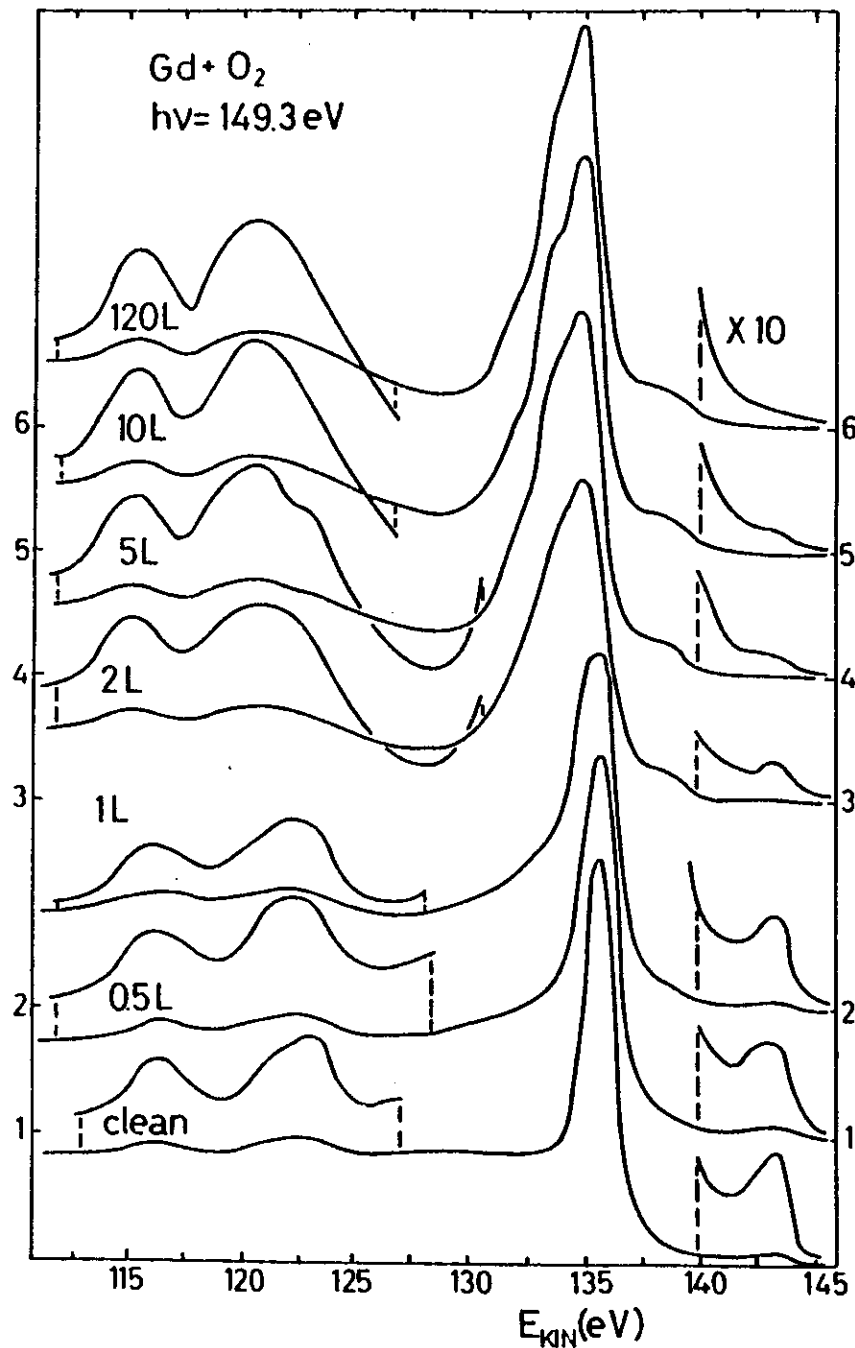


Abb. 3.12: Photoemissionsmessungen einer Gd-Probe bei verschiedenen starken Sauerstoffbelegungen. Die Kurven sind auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert.

auf gleiche einfallende Photonenintensität normiert. Das Valenzband ist um einen Faktor zehn gegenüber dem 4f Peak angehoben und der Bereich zwischen 110 und 130 eV kinetischer Energie, in dem die Emission aus dem 5p Niveau erscheint, ist um einen Faktor drei verstärkt bei 50-prozentiger Nullpunktsunterdrückung gemessen worden. Der trockene und mit einer Reinheit von 99,9% angegebene Sauerstoff wurde über ein Gaseinlaßsystem in die Probenkammer gebracht. Der Druck während der Messungen betrug ca $2 \cdot 10^{-10}$ Torr, die Auflösung der Apparatur lag bei 0,8 eV.

Man erkennt, daß drastische Veränderungen in den EDC's zwischen 1 und 10 L Sauerstoffbelegung auftreten ($1L = 1 \cdot 10^{-6}$ Torr·sec). Ein weiteres Sauerstoffangebot bringt keine weiteren Effekte. Bei ca 138,5 eV kinetischer Energie, entsprechend einer Bindungsenergie von 6 eV, erscheint als hochenergetischer Fuß der Emission aus dem Gd 4f Niveau das Sauerstoff 2p Signal und bei 120,5 eV, entsprechend einer Bindungsenergie von 23,8 eV, findet man die Emission aus dem Sauerstoff 2s Niveau. Die Bindungsenergien für das 4f Niveau und das $5p_{1/2}$ Niveau bezogen auf das Fermi-niveau sind in Tabelle 3.1 für die verschiedenen Sauerstoffbelegungen aufgeführt.

Tab. 3.1: Bindungsenergien von 4f und $5p_{1/2}$ Niveau

O_2 (L)	clean	0,5	1	2	5	10	120
$E_B(4f)$ (eV)	8,5	8,7	8,9	9,5	9,5	9,5	9,5
$E_B(5p_{1/2})$ (eV)	27,7	28,1	28,5	29,2	29,2	29,2	29,2

Die Bindungsenergie des $5p_{3/2}$ Niveaus, die für sauberes Gd bei 21,4 eV liegt, läßt sich bei Sauerstoffbelegung nur ungenau bestimmen, da die Emission aus dem Sauerstoff 2s Niveau im gleichen Energiebereich liegt. Bei einer Bedeckung von 5 L O_2 ist die $5p_{3/2}$ Struktur noch als hochenergetische Schulter des O_2 2s Peaks zu erkennen, während schon bei 10 L O_2 keine Unterscheidung beider Niveaus mehr möglich ist.

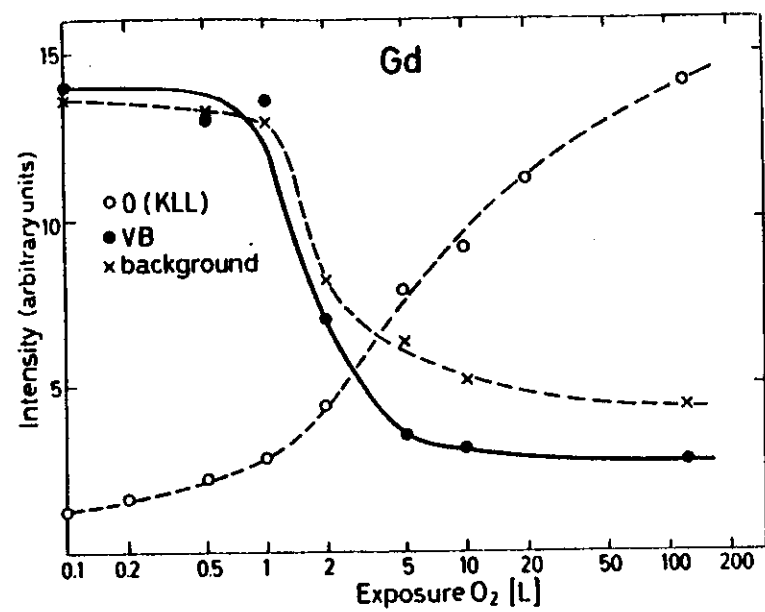


Abb. 3.13: Intensität des Streuuntergrundes und der VB Emission im Verhältnis zur 4f Peakhöhe in Abhängigkeit von der Sauerstoffbelegung. Der Intensitätsverlauf des Sauerstoff KLL Augerüberganges wurde aus später gemessenen Augerspektren entnommen.

5p_{1/2} und 4f Niveau erfahren eine chemische Verschiebung von 1,4 bzw. 1 eV, die schon bei einer Belegung von 2 L O₂ abgeschlossen ist. Stärkere Bedeckungen verändern allerdings noch Form und Breite beider Strukturen. Besonders deutlich sind diese Veränderungen bei der 4f Struktur, die bei einer Belegung von 2 L O₂ ihre größte Halbwertsbreite von ca 3,1 eV, bei sehr asymmetrischer Form, erreicht. Bei weiterer Sauerstoffbedeckung verringert sich diese Asymmetrie und bei 120 L O₂ erreicht die Struktur nur noch eine Breite von 2,8 eV und ist damit 1,3 eV breiter als bei einer sauberen Gd-Probe. Eine generelle Verbreiterung der 4f Multiplettstruktur wurde von PADALIA et al. (PLNWF 77) auch für die schweren SE-Metalle von Tb bis Yb bei Oxidation der Oberfläche gefunden. Die Änderung der Peakform zwischen 2 und 120 L Sauerstoffbelegung läßt sich zurückführen auf eine Verringerung des Anteils an gestreuten Elektronen. In Abb. 3.13 ist die Höhe des Streuuntergrundes bei einer kinetischen Energie von 127,5 eV im Verhältnis zur Höhe des 4f Peaks

und die Intensität des Valenzbandes in Abhängigkeit von der Sauerstoffbelegung aufgetragen. Die beiden Intensitätsverläufe sind deutlich miteinander korreliert. Im Bereich zwischen 1 und 10 L Sauerstoffbedeckung sinkt die Intensität des Valenzbandes stark ab, d.h. in diesem Bereich findet eine chemische Verbindung zwischen den Gd- und den Sauerstoffatomen statt. Die 5d und 6s Elektronen des Gd werden zur Auffüllung des 2p Niveaus des Sauerstoffs verwendet, daß bei einer Bindungsenergie von 6 eV im Photoemissionsexperiment erscheint. Die, aus später gemessenen Augerelektronenspektren entnommene, Signalhöhe des Sauerstoff KLL Überganges (E_{kin} = 510 eV) zeigt im gleichen Bereich einen starken Anstieg. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der Haftkoeffizient für Sauerstoff auf Gd durch die in diesem Bereich stattfindende Bindung besonders groß ist.

Das Verschwinden des Valenzbandes führt zu einem Übergang der Probenoberfläche von einem Metall zum Isolator. Das hat zur Folge, daß die erzeugten schnellen Photoelektronen durch Elektron-Elektron Stöße nicht mehr beliebig kleine Energiebeträge verlieren können, sondern es muß mindestens eine Energie von der Größe der entstandenen Bandlücke abgegeben werden. Im Photoemissionsexperiment macht sich diese Tatsache durch die beobachtete Erniedrigung des Streuuntergrundes auf der niederenergetischen Seite einer Struktur bemerkbar.

Die chemische Verschiebung der 5p und 4f Niveaus hängt ebenfalls mit dem Verschwinden des sd-Bandes bei der Oxidation zusammen. Das Gadolinium 5d Elektron hat auch im kernnahen Bereich eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit, wie aus den Wellenfunktionen in Abb. 1.2 zu sehen ist. Dies führt zu einer gewissen Abschirmung der Kernladung gegenüber den anderen Elektronen und damit zu einer Verringerung der Coulombenergie. Durch Oxidation der Probe wechselt das 5d Elektron zu Sauerstoffatom und die Kernladungsabschirmung wird aufgehoben. Das Ergebnis ist eine Erhöhung der Bindungsenergien der am Gd-Atom zurückbleibenden Elektronen.

4. Augerelektronenspektroskopie an Gadolinium, Cer und Terbium

Die Photoemissionsexperimente im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung der SE haben gezeigt, daß die angeregte Konfiguration $4d^9 4f^{n+1}$ auf vielfältige Weise zerfällt. Neben der nachgewiesenen direkten Rekombination des angeregten d-Elektrons und anschließender Emission eines Elektrons aus einer energetisch höher liegenden Schale kann auch eine Autoionisation des angeregten Zustandes in die Konfiguration $4d^9 4f^n$ erfolgen, die dann über Augerprozesse in den Grundzustand zurückkehrt.

Bei Bestrahlung der Probe mit monochromatischen Photonen ist eine Beobachtung dieser Augerzerfälle aus Intensitätsgründen sehr schwierig. In Kapitel 1.4 war aber bereits darauf hingewiesen worden, daß auch durch Beschuß einer Probe mit hochenergetischen Elektronen neben der Ionisation eines Atoms durch Kontinuumsanregungen auch Anregungen in gebundene Zustände erfolgen, so daß auch mit dieser Methode wertvolle Informationen über Zerfallsprozesse nach einer $4d$ Anregung zu erwarten sind. Da für die Anregung eines $4d$ Elektrons in den SE eine Energie von mehr als 100 eV benötigt wird, ist auch die optische Näherung für Elektronenenergieverlust gültig, so daß in diesem Bereich die Anregung durch ein weißes Photonenpektrum und hochenergetischen Elektronen äquivalent sind (siehe Kap. 1.4).

Um einen Vergleich zwischen Photoemissions- und Augerelektronenspektroskopie zu haben, wurden die Augermessungen an den SE-Metallen Gd, Cer und Tb durchgeführt. Im Mittelpunkt steht dabei, wie schon in Kapitel 3, das Gadolinium, über das die umfangreichsten Photoemissionsdaten zur Verfügung stehen. In Tabelle 4.1 sind die

Tab. 4.1: Bindungsenergien einiger Niveaus von Gd, Tb und Ce in eV bezogen auf das Fermi-niveau. Die Austrittsarbeit des Analysators liegt bei 5 eV

	V_{II}^{\max}	4f(1)	4f(2)	4f(3)	$5p_{3/2}$	$5p_{1/2}$	5s	4d
Gd	0,75	8,5	-	-	21,4	27,7	43	143
Tb		2,5	7,5	9,5	22,5	28,5	45	149
Ce	0,5	2,0	-	-	17,7	20,5	36	109

Einelektronenbindungsenergien der untersuchten Materialien bis zum $4d$ Niveau angegeben. Sie sollen als Anhaltspunkt für die Identifizierung einiger Augerstrukturen dienen. Die Bindungsenergien der $5s$ Niveaus stammen von CAMPAGNA et al. (CWB 79), die $4d$ Bindungsenergien von Mc FEELY et al. (FKIS 73). Die restlichen Bindungsenergien sind für Gd und Tb eigenen Messungen und für Ce der Arbeit von KALKOFFEN (K 78) entnommen.

4.1 Experimentelle Details

Die Augerelektronenspektroskopie wurde in derselben Probenkammer durchgeführt wie die Photoemissionsmessungen. Die SE-Metallschichten wurden im System aus Wolframkörnchen (0,7 mm Drahtdurchmesser) auf Edelstahlprobenhalter aufgedampft. Die Schichtdicke betrug ca 80 Å. Die Identifizierung von Oberflächenverunreinigungen konnte durch Vergleich von in erster Ableitung gemessenen Spektren mit Referenzspektren von PALMBERG et al. (PRWD 72) vorgenommen werden. Für Tb und Gd sind diese Spektren schon in vorhergehenden Abschnitten gezeigt worden (Abb.2.6 und Abb. 3.3). Für Cer ist das Meßergebnis in Abb. 4.1 dargestellt. Der Druck während des Dampfens lag beim Cer bei 3 bis $4 \cdot 10^{-10}$ Torr und war sofort nach dem Dampfen auf den Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr abgesunken. Daß trotzdem Verunreinigungen, hauptsächlich Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff, im Spektrum zu erkennen sind, beweist die hohe Reaktivität des Materials, dessen Reinheit vom Hersteller (FLUKA) mit 99,9% angegeben wird. Es soll jedoch erwähnt werden, daß Abb. 4.1 im Vergleich zu dem von PALMBERG et al. (PRWD 72) veröffentlichten Spektrum, das in Abb. 4.2 gezeigt ist, eine wesentlich bessere Probenqualität aufweist. Besonders auffällig ist, neben einer beträchtlich stärkeren Struktur in Abb. 4.1 bei einer kinetischen Energie von 82 eV, die Tatsache, daß in Abb. 4.2 im hochenergetischen Teil eine Doppelstruktur mit Peaks bei 661 eV und 674 eV aufgelöst wurde, die in Abb. 4.1 nicht zu erkennen ist. Bei der ebenfalls durchgeführten Oxidation der Ce-Probe konnte ich allerdings bei einer Belegung von ca 5 L Sauerstoff die gleiche Aufspaltung beobachten.

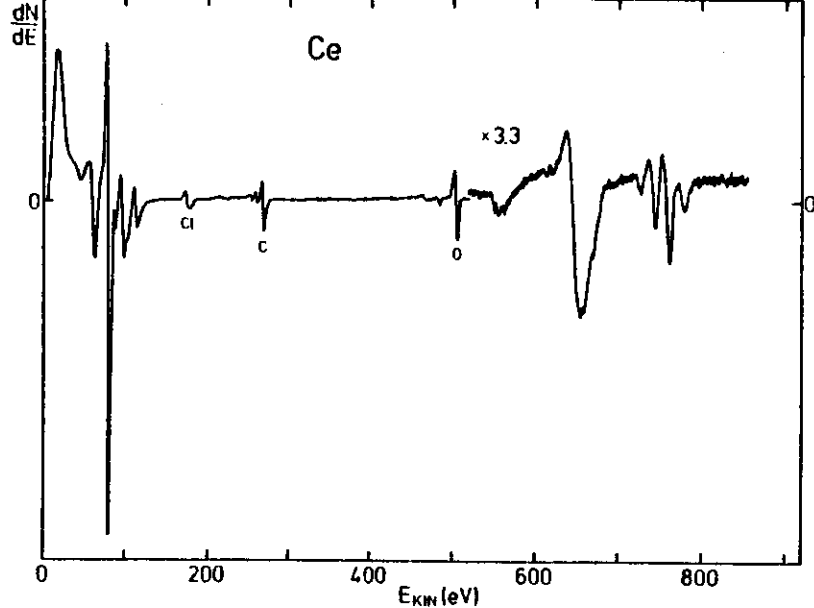


Abb. 4.1: Augerspektrum eines frisch gedampften Ce-Films gemessen in 1. Ableitung

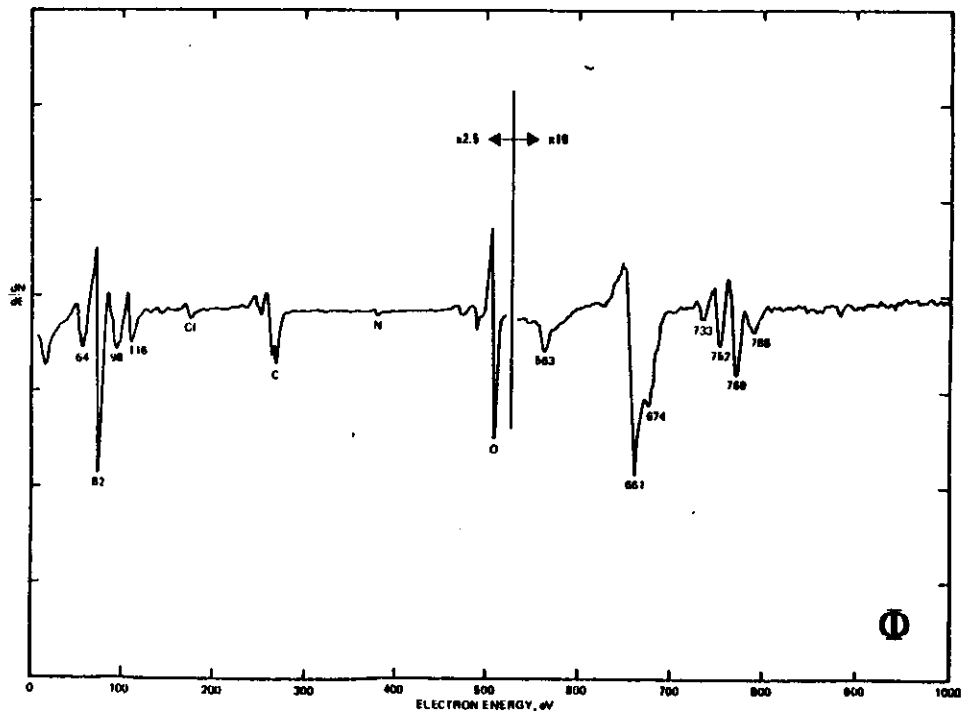


Abb. 4.2: Augerspektrum von Ce in 1. Ableitung (entnommen aus (PRWD 72))

Alle in den folgenden Abschnitten gezeigten Augerspektren wurden mit einer Primärelektronenenergie von 3 keV gemessen. Der Kathodenheizstrom lag bei 0,8 mA und der Elektronenstrom auf die Probe betrug ca 0,3 μ A. Bei einer Modulationsamplitude von 2 eV war der Lock-in-Verstärker auf eine Zeitkonstante von 0,3 sec eingestellt. Für die Messungen in 2. Ableitung und für kinetische Energien oberhalb von 500 eV in erster Ableitung war eine Zeitkonstante von 1 sec erforderlich.

Der Analysator wurde ohne Retardierungsnetze betrieben, so daß die Auflösung 0,6 % der eingestellten Transmissionsenergie betrug.

4.2 Meßergebnisse am Gadolinium

Augerübergänge nach Anregung eines 4d Elektrons, auf die ich mich hier beschränke, befinden sich beim Gd bei kinetischen Energien zwischen 0 und 150 eV. Abb. 4.3 zeigt das Meßergebnis für diesen Energiebereich. Die Gegenüberstellung von erster und negativer zweiter Ableitung verdeutlicht die Vorteile der 2. Ableitung; es

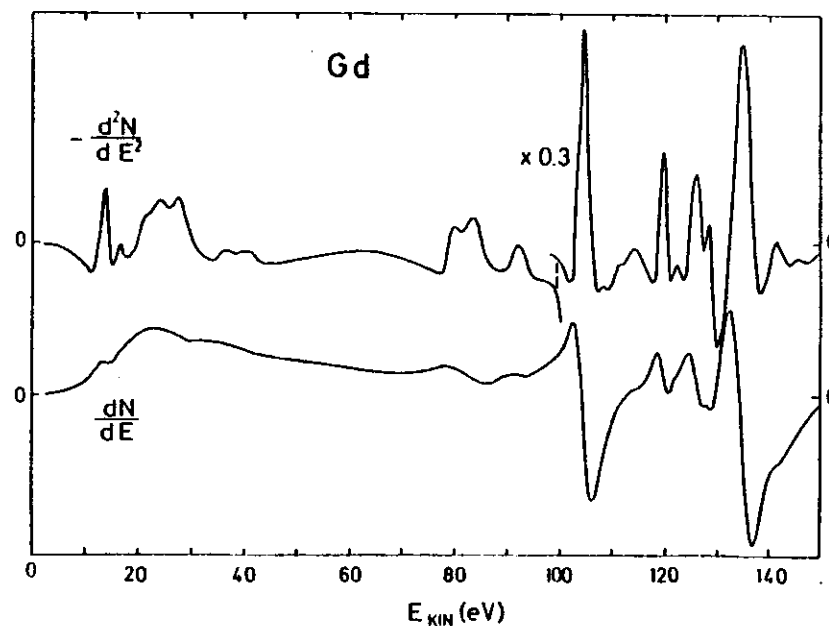


Abb. 4.3: Vergleich zwischen Augerelektronenspektrum gemessen in erster und negativer zweiter Ableitung für Gd.

werden eine Menge kleiner Strukturen aufgelöst und die Maxima stimmen, bis auf eine geringe strukturabhängige Abweichung, auf die ich im Abschnitt 4.3 eingehen werde, mit denen der 0. Ableitung überein. Die Strukturen oberhalb von ca 35 eV können allein auf Augerübergänge nach Anregung eines 4d Elektrons zurückgeführt werden, da durch ein Loch in der nächsthöheren Schale (5s Niveau) keine Augerelektronen in diesem Energiebereich entstehen können. Übergänge mit Beteiligung energetisch tiefer liegender Niveaus, die im Prinzip auch Elektronen in diesem Energiebereich bringen können, sollten breiter als die beobachteten Linien sein (vergleiche z.B. PRWD 72). Da eine Berechnung von Augerübergängen mit Hilfe der Einelektronenbindungsenergien sehr problematisch ist (siehe Kap. 1.4), erscheint es zunächst sehr schwierig zu sein, die zahlreichen gemessenen Strukturen zuzuordnen.

Im Photoemissionsexperiment hatten wir bereits festgestellt, daß durch Oxidation der Probenoberfläche Verschiebungen der Bindungsenergien von 5p und 4f Niveau auftreten und die Emission aus dem Valenzband völlig verschwindet. Diese Energieverschiebungen sollten auch bei Auger-Übergängen, bei denen diese Niveaus beteiligt sind, auftreten. Insbesondere kann durch das Verschwinden aller Augerübergänge mit Valenzbandbeteiligung eine Vereinfachung des Spektrums durch Oxidation erwartet werden. Abb. 4.4 zeigt einen Satz von Augerspektren für verschieden starke Sauerstoffbelegungen, die in gleichen Schritten wie bei den Photoemissionsmessungen gewählt wurden. Man beobachtet in der Tat eine starke Vereinfachung des Augerspektrums bei 20 l. Sauerstoffbelegung gegenüber dem Spektrum der sauberen Probe. Analog zum Ergebnis in der Photoemission treten Veränderungen hauptsächlich zwischen 1 und 10 l. Bedeckung auf. Auffällig ist das Verhalten der zwei niederenergetischen Peaks bei kinetischen Energien von 14 und 17 eV, sowie der Strukturen bei 21, 28 und 36 eV, die schon bei einem Sauerstoffangebot von nur 1 l. fast völlig verschwunden sind. Dies ist zunächst erstaunlich, da die universelle Kurve der Streuweglingen von Elektronen im Festkörper ihr Minimum zwischen ca 50 und 100 eV Elektronenenergie besitzt. Für niederenergetischere Elektronen zeigt sie

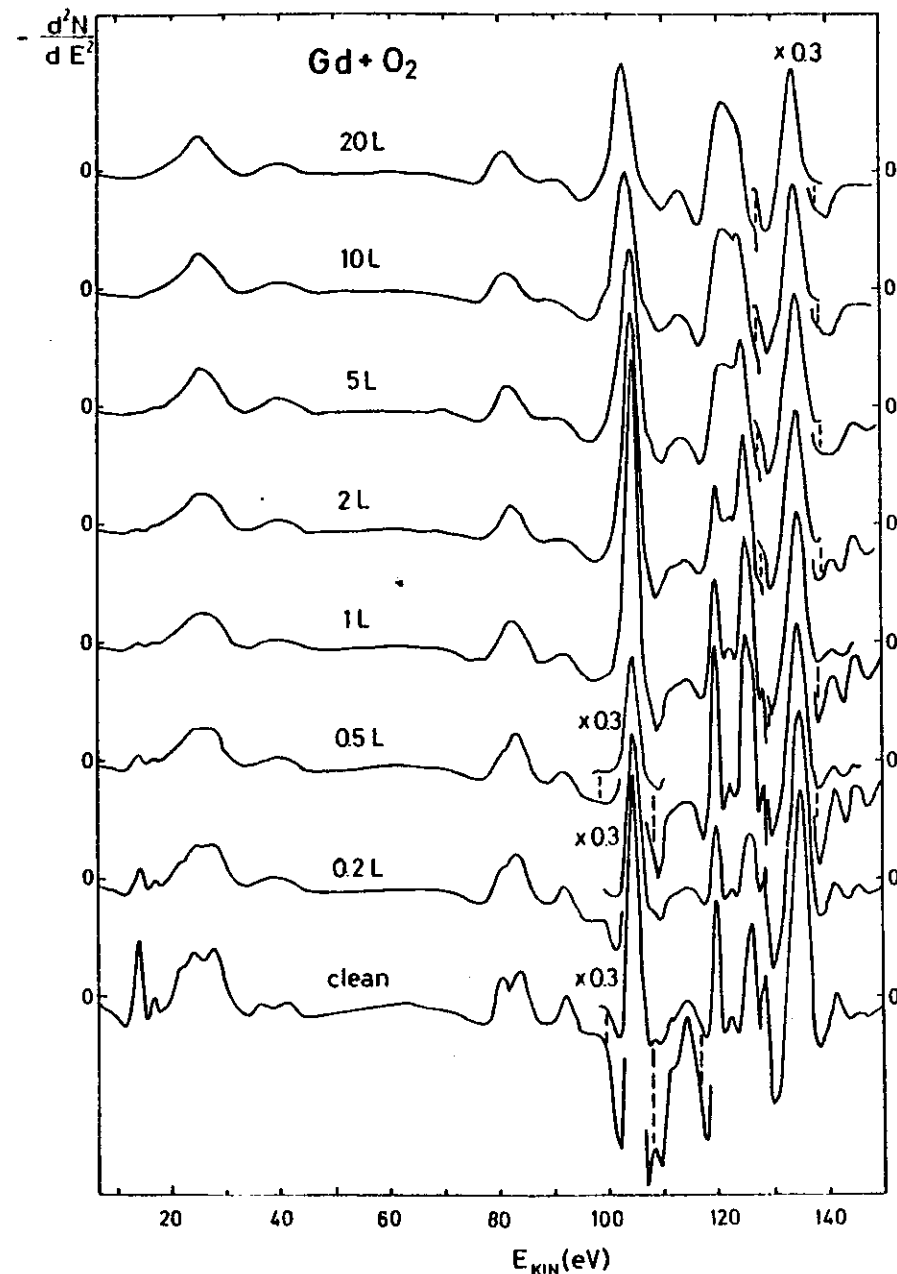


Abb. 4.4: Augerelektronenspektrum einer Gd-Probe in negativer zweiter Ableitung für verschieden starke Sauerstoffbelegungen.

einen steilen Anstieg zu hohen mittleren freien Weglängen, so daß diese Elektronen noch aus tieferen Probenschichten, die von geringen Oberflächenverunreinigungen unbeeinflusst bleiben, ungestreut austreten können. In der Arbeit von GUDAT (G 75) wird die universelle Streuweglängenkurve verglichen mit Meßergebnissen verschiedener Autoren. Es zeigt sich, daß die Meßpunkte im niederenergetischen Bereich für die verschiedenen Elemente stark streuen. Gerade für die Seltenen Erden ergeben sich im Bereich von 1 bis 50 eV vergleichsweise niedrige mittlere freie Weglängen. Die Resultate aus den gezeigten Augermessungen bestätigen dieses Ergebnis. Gleichzeitig beweist die Anwesenheit dieser erwähnten Strukturen eine gute Reinheit der Probenoberfläche.

Wie bereits erwähnt, läßt sich durch das Verschwinden von Strukturen bei Oxidation darauf schließen, daß Augerübergänge mit Beteiligung des Valenzbandes vorliegen. Mit Hilfe der Bindungsenergien aus Tabelle 4.1 läßt sich abschätzen, daß die niederenergetischen Strukturen auf die Übergänge O_{3VV} , $O_{1O_{3V}}$, O_{2VV} , $O_{1N_{6,7V}}$ und O_{1VV} zurückzuführen sind. Eine genaue Übereinstimmung der energetischen Lagen mit aus den für das einfach ionisierte Atom geltenden Bindungsenergien berechneten Werten ist nicht zu erwarten, da nach einem Augerübergang das Atom im zweifach ionisierten Zustand zurückbleibt und deshalb die Wechselwirkungsenergie der Löcher berücksichtigt werden muß.

Die dominanten Strukturen im Augerspektrum liegen im hochenergetischen Teil zwischen 80 und 150 eV. Abb. 4.5 zeigt diesen Bereich für die saubere und mit 20 l Sauerstoff bedeckte Probe. Man erkennt für die saubere Probe zwei besonders intensive Peaks bei 104,5 eV und 134,8 eV, wobei letzterer einem Übergang $N_{4,5VV}$ zugeordnet werden könnte. Gegen diese Interpretation lassen sich zunächst zwei starke Argumente vorbringen:

1. die Struktur bleibt bei der Oxidation erhalten. Sie erfährt lediglich eine Verbreiterung und schiebt um ca 1 eV zu niedrigeren kinetischen Energien.
2. ein Vergleich mit der bei 190 eV Photonenenergie aufgenommenen EDC vom Cd

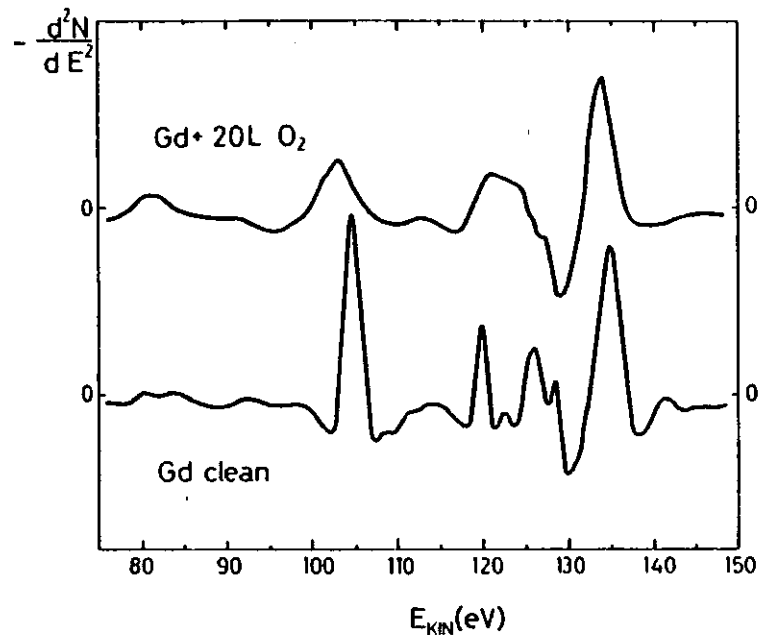


Abb. 4.5: Vergleich der Augerelektronenspektren von sauberem und mit 20 l Sauerstoff oxidiertem Gd-Metall

in Abb. 3.4 zeigt deutlich einen Augerübergang bei einer kinetischen Energie von 105 eV, während bei 135 eV keine Struktur aufgelöst wird.

Der Hauptbeitrag für diesen Peak kann deshalb nicht auf Übergänge nach Anregung eines 4d Elektrons ins Kontinuum zurückzuführen sein. Bevor ich auf die Herkunft dieser Struktur näher eingehe, wollen wir uns zunächst der anderen starken Linie bei 104,5 eV zuwenden.

Die Energieposition dieses Peaks läßt auf einen $N_{4,5O_{2,3}N_{6,7}}$ Übergang schließen. Setzt man zur Berechnung die Bindungsenergien aus Tab. 4.1 für das 4d und 4f Elektron ein, so erfordert der gemessene Wert eine Bindungsenergie von 24,5 eV für das 5p Niveau. Dieser Wert liegt zwischen $5p_{3/2}$ und $5p_{1/2}$ Bindungsenergie, die offensichtlich nicht getrennt im erwarteten Intensitätsverhältnis von zwei zu eins (entsprechend der Besetzung mit 4 bzw. 2 Elektronen) im Spektrum auftreten. Durch Oxidation verbreitert sich dieser Peak und das Maximum verschiebt sich um 1,5 eV zu niedrigerer kinetischer Energie. Dies entspricht der in Photoemission

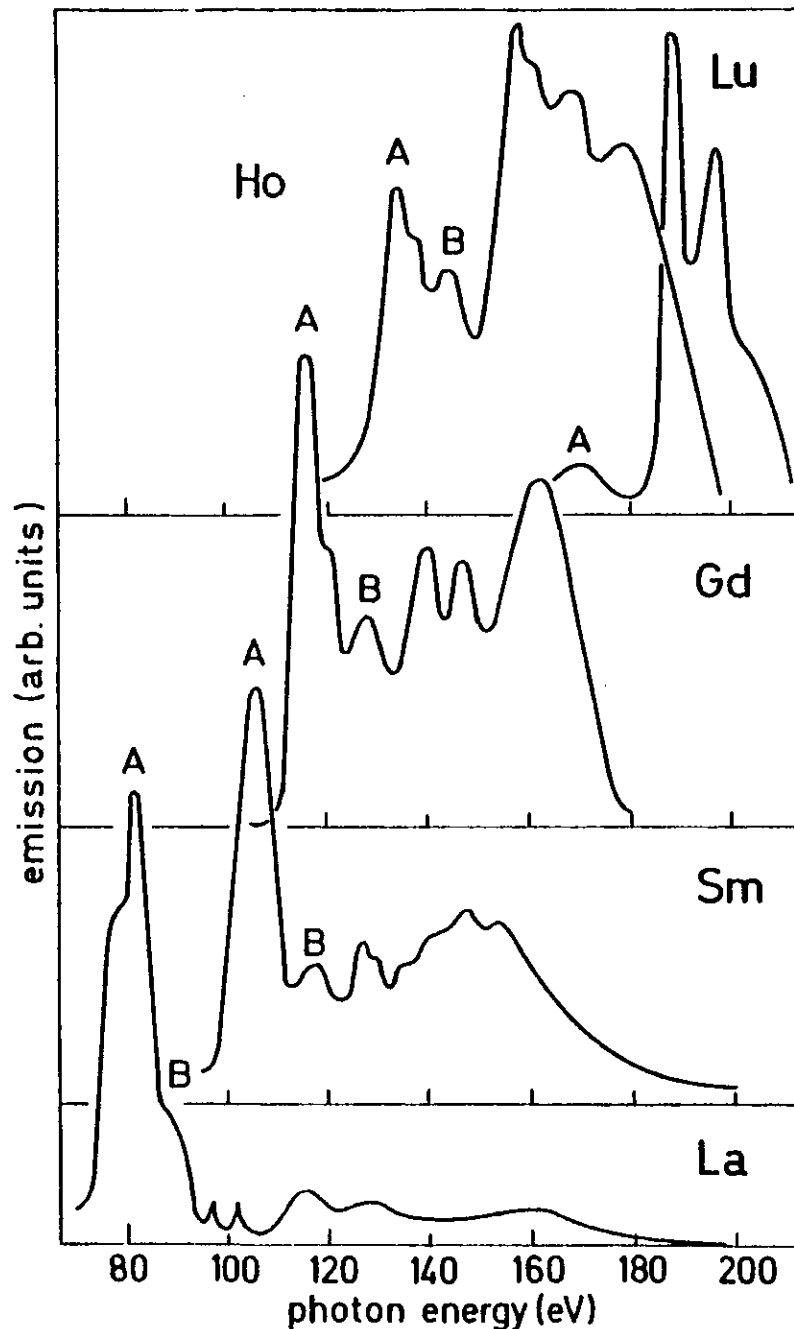


Abb. 4.6: Röntgenemissionsspektren für einige Seltene Erden nach ZIMKINA et al. (ZFG 74). (Das Bild wurde der Veröffentlichung von SONNTAG (S 77a) entnommen)

gefundenen Verschiebung des 5p Niveaus zu höherer Bindungsenergie. Die Tatsache, daß nicht zusätzlich die Verschiebung des 4f Niveaus von 1 eV bemerkbar ist, läßt darauf schließen, daß gleichzeitig durch Oxidation die Bindungsenergie des 4d Niveaus um etwa den gleichen Betrag steigen muß.

Unterstützt wird die genannte Zuordnung dieser Struktur durch Röntgenemissionsmessungen von ZIMKINA et al. (ZFG 74), deren Ergebnis in Abb. 4.6 für einige Seltene Erden gezeigt ist. Aufgetragen ist die Intensität der Röntgenemission nach Anregung dünner aufgedampfter SE-Metallfilme mit 1,5 keV Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie. Die Spektren sind auf Bremsstrahlungsanteile korrigiert. Wie schon erwähnt, können durch Elektronenbeschuß von SE-Metallen mit der Konfiguration $4d^{10}4f^n5s^25p^6$ sowohl Kontinuumsanregungen der Art $4d^{10}4f^n5s^25p^6 \rightarrow 4d^94f^{n+1}5s^25p^6$ als auch Übergänge von $4d^{10}4f^n5s^25p^6 \rightarrow 4d^94f^{n+1}5s^25p^6$ stattfinden. Somit sind aus beiden Anregungsprozessen Beiträge zur Röntgenemission zu erwarten. ZIMKINA et al. (ZFG 74) ordnen dementsprechend das Emissionsband A Übergängen der Art $4d^94f^n5s^25p^6 \rightarrow 4d^{10}4f^{n-1}5s^25p^6$ und $4d^94f^{n+1}5s^25p^6 \rightarrow 4d^{10}4f^{n+1}5s^25p^6$ zu. Das breite Emissionsband oberhalb von B wird zurückgeführt auf die zwei Übergangstypen $4d^94f^n5s^25p^6 \rightarrow 4d^{10}4f^{n-1}5s^25p^6$ und $4d^94f^{n+1}5s^25p^6 \rightarrow 4d^{10}4f^n5s^25p^6$. Für die Breite der Bänder wird die Multipliettaufspaltung der Konfiguration $4d^94f^n$ und $4d^94f^{n+1}$ verantwortlich gemacht. Aufgrund der hohen Absorption der SE oberhalb der 4d Schwelle könnte nach ZIMKINA et al. der Grund für die Strukturierung teilweise in auftretender Selbstabsorption liegen.

In diesem für Röntgenemission relativ niedrigen Energiebereich (siehe Kap. 1.4) dominiert der Augerzerfall gegenüber dem konkurrierenden Prozess der Röntgenemission. Da außerdem für einen Augerzerfall praktisch keine Auswahlregeln gelten, ist zu erwarten, daß im Falle eines starken Röntgenemissionsprozesses auch entsprechend starke Strukturen im Augerspektrum zu sehen sind. Das bedeutet in unserem speziellen Fall, daß der $N_{4,5}O_{2,3}$ -Übergang, der zu einem intensiven Maximum im Röntgenemissionsspektrum führt, auch im Augerspektrum beobachtet werden sollte.

Man muß jedoch berücksichtigen, daß prinzipielle Unterschiede zwischen beiden Zerfällen bestehen. Während bei der Röntgenmission die freiwerdende Energie als Photon abgestrahlt wird, kann sie beim Augerprozeß auf Elektronen verschiedener Schalen übertragen werden, wodurch sich die Anfangsenergie um die Bindungsenergie des herausgeschlagenen Elektrons und die Austrittsarbeit des Festkörpers verringert. Entsprechend der Anzahl an möglichen Energieniveaus, die am Augerprozess beteiligt sein können, erhöht sich auch die im Augerspektrum auftretende Peakbreite.

Beim Gd findet man in Abb. 4.6 für die Struktur A eine Energie von ca 117 eV. Sie liegt damit um 12,5 eV höher als der starke Peak bei 104,5 eV im Augerspektrum, so daß die entsprechenden Elektronen eine Bindungsenergie von 7,5 eV bezüglich des Fermi-niveaus haben müssen. Dies stimmt bis auf 1 eV überein mit der Ein-Elektronenbindungsenergie des 4f Niveaus. Die anderen möglichen Übergänge wie $N_{4,5^0,2,3^V}$, $N_{4,5^0,2,3^0,2,3}$ und $N_{4,5^0,2,3^0,1}$ sind offensichtlich wesentlich schwächer; eine exakte Zuordnung ist jedoch schwierig. So könnte der $N_{4,5^0,2,3^V}$ Übergang entweder zu der kleinen Erhebung bei 108,5 eV oder zur Schulter bei 111,5 eV führen, die beide bei der Oxidation verschwinden, während die anderen erwähnten Übergänge für einen Teil der Strukturen zwischen 80 und 100 eV verantwortlich sein könnten.

Einen weiteren, als intensiv zu erwartenden, Übergang stellt der Super-Coster-Kronig Übergang $N_{4,5^N,6,7^N,6,7}$ dar. Aus Tab. 4.1 errechnet sich für diesen Augerprozeß eine kinetische Energie von 121 eV. Im Augerspektrum befindet sich in diesem Bereich ein Peak bei 120 eV, der sich bei Oxidation stark verbreitert, ohne daß eine nennenswerte Energieverschiebung auftritt. Die Verbreiterung wird noch durch eine gleichzeitige Überlagerung mit den zu niedrigeren Energien schiebenden Strukturen bei 126 und 128,5 eV begünstigt. Es kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, ob der $N_{4,5^N,6,7^N,6,7}$ Übergang tatsächlich zu dem Peak bei 121 eV führt, da nicht bekannt ist, welche Energie aufgebracht werden muß, um zwei Löcher in einer 4f Schale zu produzieren und welche Multiplettaufspaltung für die $4f^5$ Konfiguration im Gd vorliegt. Die starke Verbreiterung der Struktur spricht für

eine solche Zuordnung, da auch im Photoemissionsexperiment ein solches Verhalten für das 4f Niveau bei der Oxidation gefunden wurde. Durch Beteiligung von zwei 4f Elektronen am Augerübergang sollte sogar eine doppelt so starke Verbreiterung im Augerspektrum auftreten. Allerdings erwartet man auch eine Verdopplung der ebenfalls im Photoemissionsexperiment gefundenen Bindungsenergieverschiebung, die im Augerspektrum an dieser Stelle nicht gefunden wird.

Wie schon angedeutet, gelingt es nicht, die Strukturen oberhalb von ca 125 eV durch Zerfall des Atoms nach Kontinuumsanregung eines 4d Elektrons zu erklären. Sie können deshalb nur auf eine Anregung der Art $4d^{10}4f^75s^25p^65d^16s^2 \rightarrow 4d^94f^85s^25p^65d^16s^2$ mit anschließender direkter Rekombination zurückzuführen sein. Diese Prozesse sind schon durch Photoemissionsexperimente untersucht worden, so daß sich ein Vergleich beider Ergebnisse anbietet.

4.3 Vergleich zwischen Photoemissionsmessungen und Augerelektronenspektroskopie am Gadolinium

Zunächst sollen die prinzipiellen Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Meßmethoden erläutert werden. Bei einer Anregung mit Photonen wird die gesamte Energie des Photons auf ein Elektron übertragen. Betrachtet man nur die Anregung eines 4d Elektrons, so kann bei einer bestimmten Photonenenergie nur ein fester Endzustand erreicht werden. Liegt die Photonenenergie im Bereich des großen Absorptionsmaximums, so findet eine Anregung der Art $4d^{10}4f^n \rightarrow 4d^94f^{n+1}$ statt, liegt sie darüber, so kann das 4d Elektron nur in Kontinuumszustände angeregt werden: $4d^{10}4f^n \rightarrow 4d^94f^n \epsilon$. Im Gegensatz dazu kann ein auf die Probe einwirkendes schnelles Elektron (einige keV) beliebige Energieverlust erleiden und deshalb sowohl Übergänge in gebundene Zustände als auch ins Kontinuum anregen. Im Bereich der Gültigkeit der optischen Näherung (siehe Kap. 1.4) ist damit der Beschuß einer Probe mit schnellen Elektronen gleichzusetzen mit der Bestrahlung der Probe mit weißem Licht.

In den im Kapitel 3 vorgestellten Photoemissionsmessungen waren die relativen Wirkungsquerschnitte für 4f Niveau und VB aus den EDC's punktweise bestimmt und gegen die Photonenenergie aufgetragen worden. Das Ergebnis waren Verläufe, die im Bereich der 4d Anregung durch Fano-Profile beschrieben werden konnten. Verantwortlich für die Entstehung dieser resonanzartigen Erhöhung des Wirkungsquerschnittes im Bereich des Absorptionsmaximums war die Anregung von $4d^{10}4f^n$ nach $4d^9 4f^{n+1}$, die durch direkte Rekombination zerfiel, wodurch die volle Anregungsenergie zurückgewonnen und auf ein Elektron einer höheren Schale (z.B. 4f oder 5d Niveau) übertragen wurde. Aufgrund des vorher gesagten, erhält man bei Beschuß der Probe mit schnellen Elektronen eine Summe aller in der Photoemission punktweise gemessener EDC's. Dementsprechend ergeben sich die gleichen Fano-Profile wie die in Kapitel 3 zeigten, jedoch nicht in Abhängigkeit von der Photonenenergie sondern in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der austretenden Elektronen. Für einen Vergleich muß deshalb die Photonenenergieskala in die Skala der kinetischen Energie transformiert werden. Für Elektronen aus einem Niveau mit der Bindungsenergie E_b erhält man ihre kinetische Energie durch Verringerung der Photonenenergie um die Summe von Bindungsenergie und Analysatoraustrittsarbeit (siehe Gl. (1.1)).

Betrachten wir für einen solchen Vergleich zunächst nur den Verlauf des hohen Wirkungsquerschnittes der Gd 4f Elektronen aus Abb. 3.8. Das Maximum dieser Kurve liegt bei 149,5 eV. Zieht man die Bindungsenergie des 4f Niveaus von 8,5 eV und die Austrittsarbeit des Analysators von 5 eV ab, so ergibt sich die im Augerspektrum erwartete Lage des Maximums von 136 eV. In Abb. 4.7 ist diese Position durch den Pfeil markiert, der sich auf der mit $h\nu$ bezeichneten Skala befindetet, die um die Summe von 4f Bindungsenergie und Austrittsarbeit gegenüber der Skala der kinetischen Energie verschoben ist. Die darüberliegenden Kurven stellen einen vergrößerten Ausschnitt des hochenergetischen Teils von Abb. 4.5 dar. Gleichzeitig ist die Absorptionsfeinstruktur vor dem großen Maximum nach ZIMKINA et al. (ZFCZ 67) eingezeichnet. Bei diesen Photonenenergien konnten ebenfalls kleine Intensi-

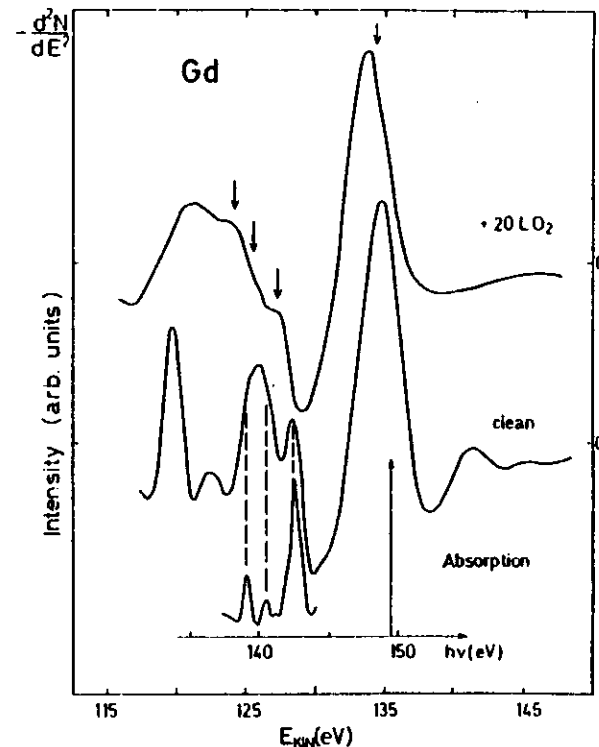


Abb. 4.7: Vergleich zwischen Absorptionsfeinstruktur und Augerelektronenspektren von reinen und oxidierten Gd. Die Photonenenergieskala ist um die Summe von 4f Bindungsenergie und Analysatoraustrittsarbeit gegenüber der Skala der kinetischen Energie verschoben. Der große Pfeil kennzeichnet die Lage des Maximums der großen Resonanz. Für oxidiertes Gd sind die entsprechenden Strukturen um die chemische Verschiebung des 4f Niveaus von 1 eV verschoben (Kleine Pfeile)

itätsvariationen im 4f Wirkungsquerschnitt beobachtet werden, die auf Wechselwirkung des 4f Niveaus mit diesen Feinstrukturmultiplikts schließen lassen.

Der Vergleich beider Kurven macht deutlich, daß die Resonanz des 4f Peaks der Hauptbeitrag zu diesen Augerpeaks sein muß. Es fallen allerdings folgende Diskrepanzen auf:

- das Intensitätsverhältnis zwischen Resonanz in der Feinstruktur und Resonanz im breiten Maximum ist völlig anders als in den Photoemissionsergebnissen (Abb. 3.7 und Abb. 3.8)
- die Absorptionsfeinstruktur wird im Augerspektrum trotz Messung in 2. Ableitung nicht aufgelöst.
- die Energieposition des Fano-Profiles liegt genau 1,2 eV neben dem Maximum im Augerspektrum.

Die Erklärungen hierfür liegen in den Unterschieden zwischen direkter Messung der Zählrate $N(E)$ und Aufnahme der negativen 2. Ableitung $-d^2N/dE^2$ durch Anwendung der Modulationstechnik. Bei gegebenem Intensitätsverhältnis I_{O1}/I_{O2} zwei gleicher Kurven $f_1(E)$ und $f_2(E)$ mit den Halbwertsbreiten Γ_1 und Γ_2 ergibt sich in der zweiten Ableitung ein Intensitätsverhältnis V_2 mit

$$V_2 = I_{O1}/I_{O2} \cdot \Gamma_2^2/\Gamma_1^2 \quad (4.1)$$

Das hat zur Folge, daß schmale Strukturen gegenüber breiten Strukturen in der zweiten Ableitung betont werden.

Für die Verbreiterung der Feinstruktur im Augerspektrum lassen sich zwei Gründe angeben. Zum einen ist die Bildung von Ableitungen durch die Modulationstechnik nur dann exakt, wenn die Modulationsamplitude klein ist gegen die Breite der abzuleitenden Struktur (siehe Kap. 1.4), zum anderen wird im Augerspektrum der Verlauf des 4f Wirkungsquerschnittes gefaltet mit der Form des 4f Peaks gemessen. Für sauberes Gd betrug die Breite des 4f Peaks 1,5 eV, für eine Bedeckung von 20 L Sauerstoff war sie auf ca 2,8 eV angewachsen und das Maximum um ca 1 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Entsprechend findet man im Augerspektrum von Gd + 20 L Sauerstoff die Strukturen um 1 eV zu niedrigerer kinetischer Energie versetzt (in Abb. 4.7 durch kleine Pfeile gekennzeichnet). Die Verbreiterung des 4f-Peaks führt dazu, daß die Feinstrukturen nur noch als Schultern einer breiten Erhebung zu erkennen sind. Gleichzeitig verschwindet durch die Oxidation die Struktur bei 141,5 eV, die auf die ebenfalls in der Photoemission beobachtete Resonanzhöhung des Valenzbandes zurückzuführen ist.

Als letztes bleibt die Diskrepanz von 1,2 eV in der Lage des Fano-Profil Maximums zwischen Auger- und Photoemissionsmessungen zu klären. Wir wollen uns dazu die mathematischen Eigenschaften eines asymmetrischen Fano-Profiles ansehen, das gegeben ist durch die Gleichung

$$I(\epsilon) = (q + \epsilon)^2 / (1 + \epsilon^2) \quad (4.2)$$

mit der reduzierten Energievariablen $\epsilon = (E - E_0)/\Gamma$, der Halbwertsbreite Γ und dem

Profilindex q . E_0 ist die nominelle Resonanzenergie.

Durch Nullsetzen der ersten Ableitung von Gl. (4.2) findet man, daß die Kurve ihr Maximum an der Stelle

$$\epsilon_{\max,0} = 1/q \quad (4.3)$$

besitzt. Für einen Vergleich zwischen Photoemissions- und Augermessungen muß die negative 2. Ableitung von Gl. (4.2) gebildet werden. Es ergibt sich

$$-I''(\epsilon) = \frac{8\epsilon \cdot (q + \epsilon) + 2(q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon^2)^2} - \frac{8\epsilon^2 \cdot (q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon^2)^3} - \frac{2}{1 + \epsilon^2} \quad (4.4)$$

An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß natürlich gilt

$$\frac{d^2I(E)}{dE^2} = \frac{1}{\Gamma^2} \frac{d^2I(\epsilon)}{d\epsilon^2} \quad (4.5)$$

woraus sich schließlich Gl. (4.1) ableiten läßt.

Die vier Nullstellen der dritten Ableitung von Gl. (4.2), die die Maxima der zweiten Ableitung bestimmen, liegen bei den Energiewerten

$$\epsilon_{1,2} = -q \pm (1 + q^2)^{1/2} \quad (4.6)$$

$$\epsilon_{3,4} = 1/q \pm (1 + 1/q^2)^{1/2} \quad (4.7)$$

Es läßt sich zeigen, daß das Hauptmaximum der negativen zweiten Ableitung (Gl. (4.4)) erreicht wird für

$$\epsilon_{\max,2} = -q + (1 + q^2)^{1/2} \quad (4.8)$$

Daraus läßt sich eine Energieverschiebung ΔE der Maxima zwischen Gl. (4.2) und Gl. (4.4) berechnen:

$$\Delta E = \Gamma (-q + (1 + q^2)^{1/2} - 1/q) \quad (4.9)$$

Diese Ergebnisse können jetzt auf einen konkreten Vergleich angewendet werden.

Dabei wollen wir uns zunächst auf das oxidierte Gd beschränken, da im gemessenen Augerspektrum in diesem Fall nur die Resonanzhöhung des 4f Niveaus auftreten kann. Die Valenzbandelektronen des Gd sind zum Sauerstoffatom gewechselt. In Abb. 4.8 a sind ein Ausschnitt des Fano-Profiles von Abb. 3.8 und die entsprechende

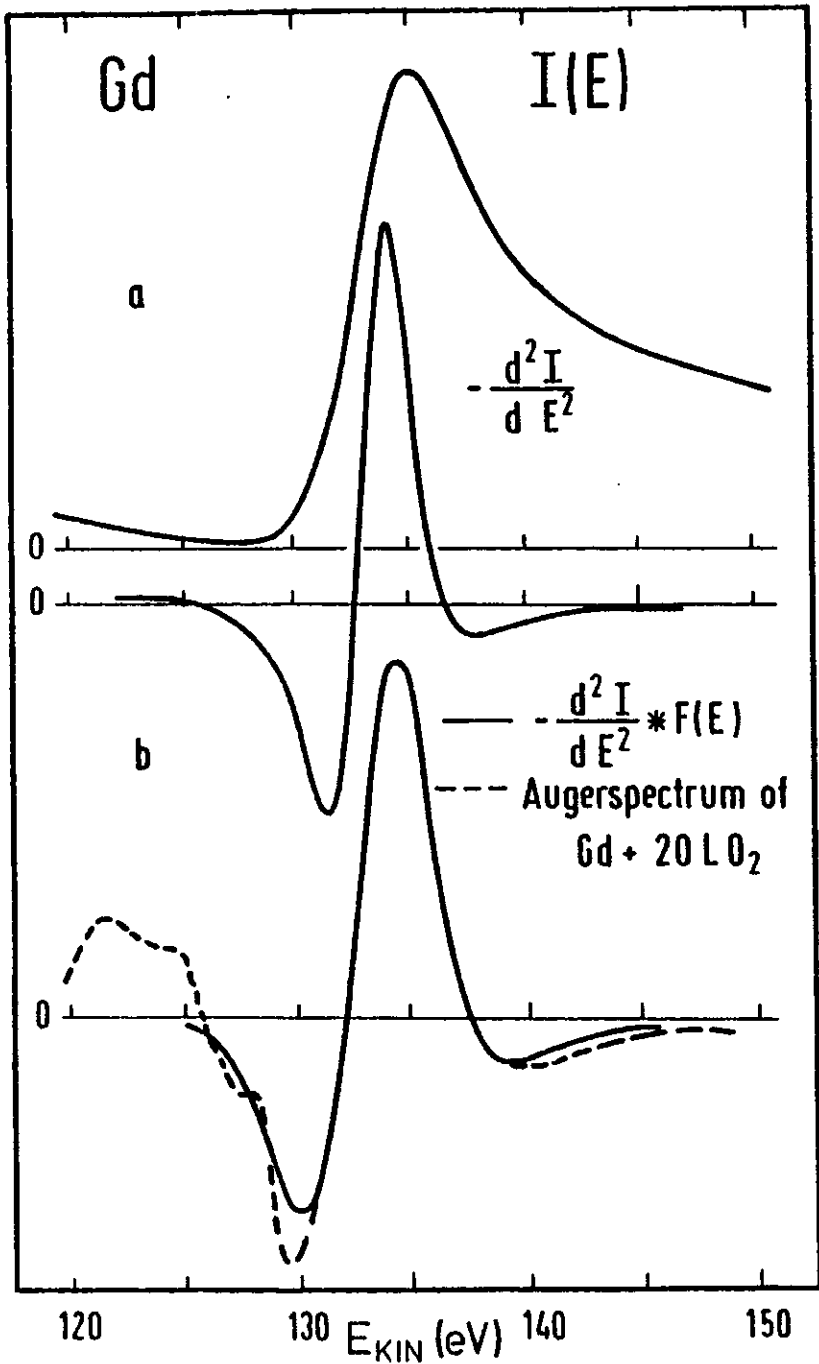


Abb. 4.8: Vergleich zwischen Fano-Profil $I(E)$ des $4f$ Wirkungsquerschnittes aus Abb. 3.8 mit der negativen 2. Ableitung $-I''(E)$ (a) und Vergleich dieser Kurve gefaltet mit der Form des $4f$ Peaks für oxidiertes Gd mit dem gemessenen Augerspektrum des oxidierten Gd (b)

negative 2. Ableitung mit einer um die Summe von $4f$ Bindungsenergie und Analytoraustrittsarbeit verringerten nominellen Resonanzenergie E_0 dargestellt. Aus den Kurvenparametern $q = 2,1$ und $\Gamma = 2,9$ berechnet sich mit Hilfe von Gl.(4.9) eine Maximumverschiebung von $0,73$ eV zwischen beiden Kurven. Damit kann der größte Teil der unterschiedlichen Lagen der Maxima von $1,2$ eV erklärt werden. Die noch fehlende Energiedifferenz von ca $0,5$ eV liegt in der Größenordnung des Meßfehlers.

Abb. 4.8 b zeigt den Vergleich zwischen gemessenem Augerspektrum und dem zweimal abgeleiteten Fano-Profil gefaltet mit der Form des $4f$ Peaks, die aus einer Photoemissions EDC von einer oxidierten Gd-Probe bei gleicher apparativer Gesamtauflösung von $0,8$ eV bestimmt wurde (siehe Abb. 3.12). Die Faltung wurde nach der Gleichung

$$-\frac{d^2 I^*(E)}{dE^2} = \int_{x=-3,5}^{x=3,5} -\frac{d^2 I(E+x)}{dE^2} \cdot F(x) dx \quad (4.10)$$

vorgenommen, wobei $F(0)$ die Amplitude des $4f$ Peaks aus der EDC bei einer Bindungsenergie von $9,8$ eV, bei der der Schwerpunkt dieser Kurve liegt, darstellt. Bis $3,5$ eV symmetrisch zu diesem Punkt wurden die gemessenen Amplituden in die Faltung einbezogen.

Die exzellente Übereinstimmung beider Kurven in Abb. 4.8 b ist ein Beweis dafür, daß sich die Linienform des $4f$ Niveaus durch die Resonanzerhöhung nicht ändert. Außerdem möchte ich darauf hinweisen, daß für den Vergleich der $4f$ Intensitätsverlauf der sauberen Gd-Probe verwendet wurde. Offensichtlich ändert sich durch die Oxidation also nur die Breite des $4f$ Peaks, nicht aber das Resonanzverhalten.

Analog zu dem Vergleich beim oxidierten Gd zeigt Abb. 4.9 das Ergebnis für eine saubere Probe. Es liegt in diesem Fall eine wesentlich kompliziertere Situation vor, da auch die Resonanzerhöhung des Valenzbandes berücksichtigt werden muß. Entsprechend stellt die durchgezogene Kurve in Abb. 4.9 die Summe von $4f$ und

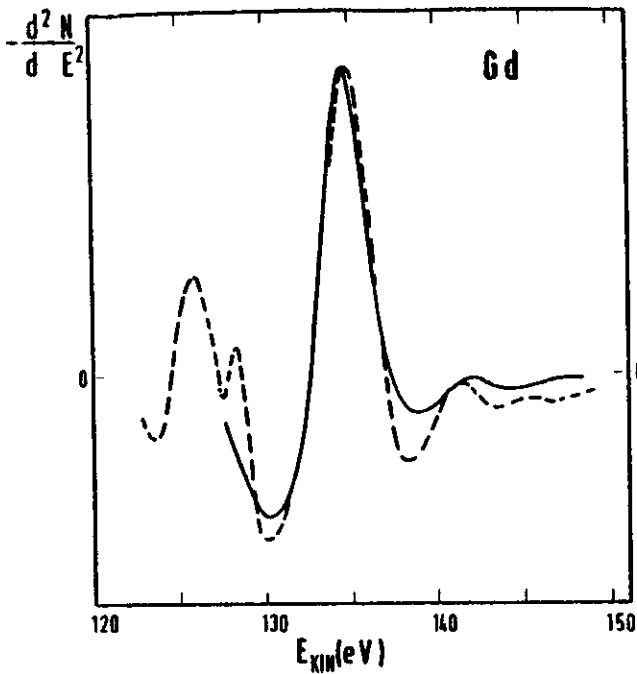


Abb. 4.9:
Vergleich zwischen gemessenem Augerspektrum des sauberen Gd-Metalls (---) mit der Summe der Fano-Profile für 4f und VB Wirkungsquerschnitt aus Abb. 3.7 in negativer zweiter Ableitung (—)

Valenzbandintensitätsverlauf aus den Photoemissionsmessungen (siehe Abb. 3.7) in negativer 2. Ableitung dar. Die nominellen Resonanzenergien der drei Fano-Profile wurden wieder um die Bindungsenergien nach Tab. 4.1 und die Austrittsarbeit des Analysators verringert und die Verläufe mit der Form des 4f Peaks bzw. des Valenzbandes aus einer Photoemissions-EDC bei einer Photonenenergie von 149,3 eV (siehe Abb. 3.6) nach Gl. (4.10) gefaltet. Der Punkt $F(0)$ bezeichnet für beide Kurven die Höhe in ihren Maxima bei $E_B = 8,5$ eV bzw. $E_B = 0,75$ eV. Da die unterschiedliche Intensität von Valenzband und 4f Peak in einer EDC schon in den Amplituden der Fano-Profile berücksichtigt ist, wurden für die Faltung beide Kurvenformen im Maximum auf eins normiert. Die Maxima der beiden Valenzbandfano-Profile liegen dadurch bei 135,5 eV und 142,5 eV; sie besitzen jedoch nur kleine Amplituden, so daß der 4f Intensitätsverlauf durch die Überlagerung mit dem ersten Valenzbandfano-Profil nur unwesentlich beeinflusst wird.

Der Vergleich zwischen gemessenem Augerspektrum und Summe der Fano-Profile in

Abb. 4.9 zeigt nur für die Resonanzhöhung des 4f Niveaus eine recht gute Übereinstimmung, während für das Valenzband weder die energetische Lage noch die relative Intensität richtig wiedergegeben werden. Das Maximum liegt zwischen den beiden Strukturen bei 141,5 und 145 eV. Für diese mangelnde Übereinstimmung können mehrere Gründe eine Rolle spielen. So wurde bereits im Abschnitt 4.2 angedeutet, daß bei ca 136 eV der Augerübergang $N_{4,5}VV$ liegen könnte, der sich der Resonanzüberhöhung von 4f Niveau und Valenzband überlagert. Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß die gewählten Fano-Profile in Abb. 3.7 den Intensitätsverlauf des Valenzbandes nicht gut genug beschreiben, da auch die Meßpunkte eine stärkere Abweichung zeigen als für das 4f Niveau und die Valenzbandintensität aufgrund der schwachen Emission im Photoemissionsexperiment nicht über einen großen Energiebereich bestimmt werden konnte. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die beschriebene Faltungsprozedur keine Rücksicht nimmt auf die unterschiedliche Valenzbandzustandsdichte. Es wird dabei vielmehr vorausgesetzt, daß sich die Form des Valenzbandes durch die Resonanz nicht ändert. Die Doppelstruktur im Augerspektrum mit den Maxima bei 141,5 eV und 145 eV könnte aber ein Hinweis darauf sein, daß Zustände direkt am Fermi-niveau eine völlig andere Resonanzhöhung erfahren als tiefer gebundene Valenzbandzustände.

Zusammenfassend kann jedoch festgestellt werden, daß die Fit-ergebnisse keinen Zweifel daran lassen, daß die in der Photoemission nachgewiesene Resonanzhöhung auch zu deutlichen Strukturen im Augerspektrum führt. Ein exakter Vergleich wird allerdings durch eine eventuelle Überlagerung mit "normalen" Augerübergängen erschwert. Diese Schwierigkeiten treten besonders dann auf, wenn Resonanzhöhen von Niveaus mit relativ hohen Bindungsenergien nachzuweisen sind. So kann z.B. auch angenommen werden, daß das 5p Niveau im Bereich des 4d Absorptionsmaximums eine Erhöhung zeigt. Im Augerspektrum erwartet man im Falle einer solchen Resonanzhöhung Strukturen bei ca 123 eV ($5p_{3/2}$) und bei ca 116 eV ($5p_{1/2}$). In der Tat sind in Abb. 4.5 Maxima bei 122,5 und bei 115 eV zu erkennen. Da in diesem Bereich aber auch Augerübergänge wie z.B. $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ erwartet werden,

ist eine solche Zuordnung dieser Strukturen jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Nach dieser Analyse des Teils des Augerspektrums, der durch die Anregung eines 4d Elektrons entsteht, stellt sich erneut die in Kap. 3 aufgeworfene Frage, welcher Teil des Augerspektrums für die in der Photoemission festgestellte Diskrepanz zwischen Summe der Wirkungsquerschnitte und Yield-Spektrum im Photonenenergiebereich um 143 eV verantwortlich ist. Anregungen mit diesen Photonenenergien führen in $4d^9 4f^8$ - Multipllettzustände, die neben dem Zerfallskanal der direkten Rekombination auch schon in den Zustand $4d^9 4f^7$ et autoionisieren können. Als intensivsten Zerfall dieser Konfiguration zeigen die Augerspektren den Übergang $N_{4,5} 0_{2,3} N_{6,7}$ bei einer kinetischen Energie von 105 eV. Es ist jedoch nicht bekannt, ob dieser Übergang bei Photonenenergien knapp oberhalb von 140 eV schon so stark ist, daß er einen nennenswerten Beitrag zu Yield-Spektrum bringen kann. Das nur schwache Auftreten dieser Augerstruktur in einer mit 190 eV Photonenenergie gemessenen EDC (siehe Abb. 3.4) läßt keine Rückschlüsse auf die Intensität bei niedrigeren Photonenenergien zu, da die Stärke dieses Überganges proportional zur Anzahl der ionisierten Atome ist und der Wirkungsquerschnitt für die 4d Kontinuumsanregung bei dieser Photonenenergie bereits das erste Maximum vor dem zu erwartenden Cooper-Minimum durchlaufen haben kann.

Die auftretende Problematik zeigt, daß detailliertere Untersuchungen, insbesondere die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten aller Unterschalen (4d, 5s, 5p, 4f und VB) über große Energiebereiche, erforderlich sind, um die Frage nach auftretenden Zerfallskanälen nach einer $4d \rightarrow 4f$ Anregung befriedigend beantworten zu können.

4.4 Meßergebnisse für Terbium

Nach dem erfolgreichen Vergleich zwischen Photoemissions- und Augerelektronenspektroskopie für Cd liegt es nahe, nach Analogien bei anderen SE-Metallen zu suchen. Aufgrund der vorliegenden Photoemissionsdaten bietet sich dafür zunächst das Tb an. Da aus technischen Gründen eine Messung der Oxidation nicht möglich war, zeigt Abb. 4.10 einen Vergleich zwischen einer sauberen und einer einige Tage alten Probenoberfläche. Als Hauptverunreinigungen der alten Schicht konnten Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden. Die Stärke des Sauerstoff-Augersignals ließ darauf schließen, daß die Oberfläche der Probe oxidiert war.

Ähnlich wie bei den Cd-Spektren findet man auch für Tb starke Strukturierungen im niederenergetischen Bereich unterhalb von 40 eV und im Bereich oberhalb von 100 eV. Der bei weitem stärkste Peak liegt für sauberes Tb bei ca 15 eV; er erwies sich als besonders oberflächenempfindlich. Bereits nach einer Meßzeit von 15

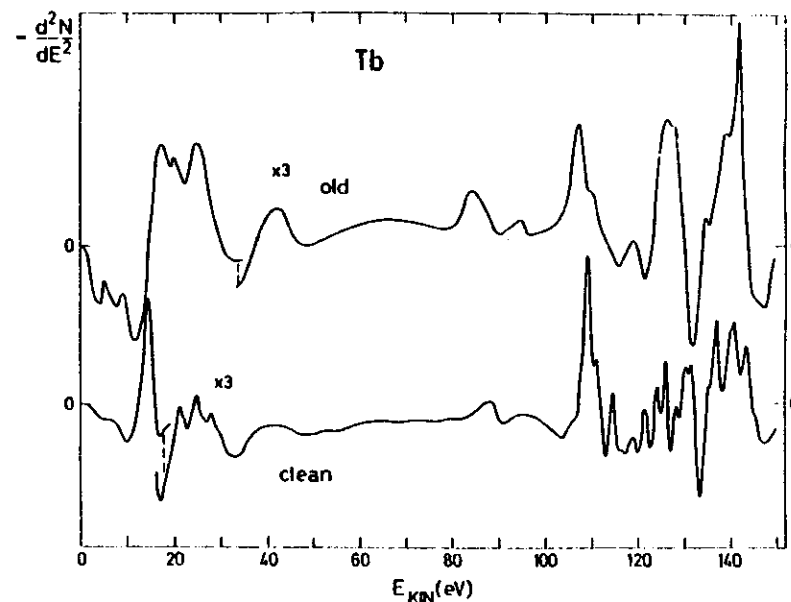


Abb. 4.10: Augerelektronenspektrum einer sauberen und einer gealterten Tb-Schicht in negativer zweiter Ableitung

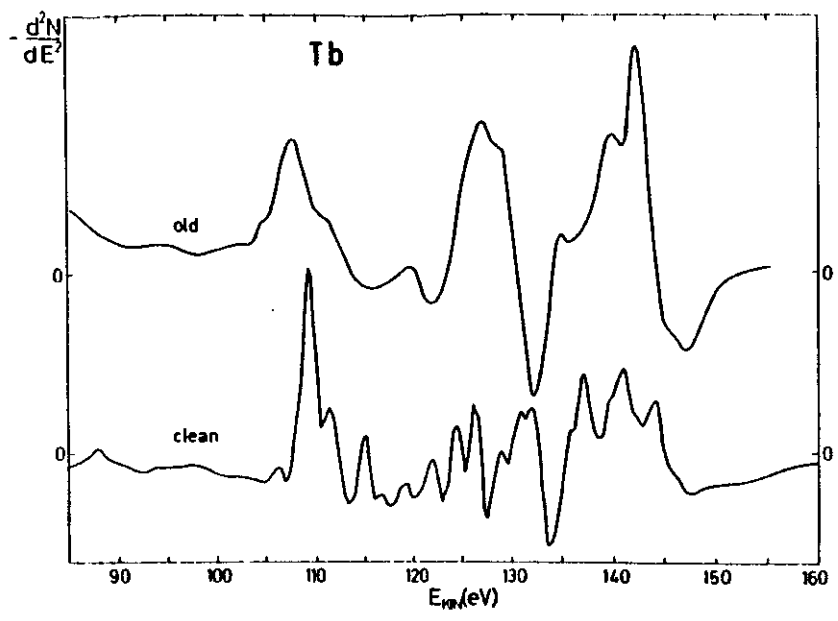


Abb. 4.11: Augerelektronenspektrum einer sauberen und einer gealterten Tb-Schicht (Ausschnitt aus Abb. 4.10)

Minuten war seine Amplitude auf 30% der Anfangsintensität abgesunken. Die Energie-lage läßt auf einen O_3VV -Übergang schließen.

Eigentlich würde man auch einen um den Faktor zwei kleineres O_2VV Signal erwarten; es wird jedoch im Spektrum nicht beobachtet. Dies kann damit erklärt werden, daß die Bindungsenergie-differenz zwischen $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ Niveau ausreicht, um ein $4f$ - oder Valenzbandelektron über das Fermi-niveau anzuregen, so daß ein Loch in der $5p_{1/2}$ Schale über Augerprozesse der Art O_2O_3V oder $O_2O_3N_{6,7}$ zerfallen kann. Dieser Effekt bewirkt ein "umschaulen" von Löchern der $5p_{1/2}$ Schale in das $5p_{3/2}$ Niveau, wodurch O_3XX -Übergänge gegenüber O_2XX -Übergängen stark betont werden (AJS 77).

Der hochenergetische Teil von Abb. 4.10 ist in Abb. 4.11 noch einmal vergrößert dargestellt. Das Spektrum der sauberen Probe zeigt eine verwirrende Menge von Peaks, während die Messung an der gealterten Probe, ähnlich wie für das oxidierte Cd, zu drei breiten Erhebungen führt. Entsprechend der um 6 eV höheren Bindungs-energie des Tb $4d$ Niveaus liegen auch die Strukturen bei 5 - 10 eV höheren

kinetischen Energien als beim Cd. So liegt es nahe, die Strukturen zwischen 95 und 117 eV dem Übergang $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ zuzuordnen. Ein Vergleich mit dem in Abb. 3.9 gezeigten XPS-Spektrum zeigt die große Ähnlichkeit dieses Bereiches mit der Multiplettaufspaltung der $4f^7$ Konfiguration im Tb, die nach Emission eines $4f$ Elektrons vorliegt. Die Breite dieser Aufspaltung ist im Augerspektrum jedoch um 1 bis 2 eV geringer. Dies kann eventuell auf die verringerte Abschirmung der Kernladung durch das bei dem Augerzerfall gleichzeitig entstehende Loch in der $5p$ Schale zurückgeführt werden.

Für die gealterte Tb-Probe findet man eine verbreiterte Struktur, bei der die Multiplettaufspaltung nur noch durch Schultern zu erkennen ist. Gleichzeitig ist sie um ca 2 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschoben. PADALIA et al. (PLNWF 77) konnten in XPS-Messungen für oberflächenoxidiertes Tb ebenfalls eine Verbreiterung der $4f$ Multiplettstruktur nachweisen.

Hat schon die Diskussion dieses Kontinuum-Augerüberganges deutlich gezeigt, daß die große Multiplettaufspaltung der $4f^7$ Konfiguration im Tb das Augerspektrum wesentlich beeinflusst, so führt sie für eine genaue Interpretation der Strukturen oberhalb von 120 eV zu unlösbaren Problemen, da Überlagerungen von Augerübergängen der Art $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ und $N_{4,5}N_{6,7}V$ mit den in der Photoemission nachgewiesenen Resonanzerhöhung des $4f$ Wirkungsquerschnittes im Bereich des $4d$ Absorptions-maximums stattfinden. Es hatte sich in den Photoemissionsmessungen gezeigt, daß die verschiedenen $4f^7$ Multiplettlinien unterschiedlich starke Intensitätserhöhungen im Bereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung erfahren (siehe Abb. 3.11). Der Verlauf wurde für die drei in der EDC aufgelösten Strukturen bestimmt und durch Fano-Profile angepaßt. Verringert man die nominellen Resonanzenergien E_0 der Fano-Profile um die Bindungsenergie der zugehörigen $4f$ Struktur und die Analysatoraustrittsarbeit und berücksichtigt die durch Bildung der 2. Ableitung auftretende Energieverschiebung der Maxima, die mit Gl.(4.9) berechnet wird, so erhält man die im Augerspektrum erwarteten Energiepositionen dieser Strukturen. Es ergeben sich

die Werte 139,7 eV, 141,5 eV und 144,6 eV, die im Bereich des Meßfehlers mit den gemessenen Maxima der Dreierstruktur für das saubere Terbium bei 141 eV und 144 eV übereinstimmen, so daß die beiden hochenergetischen Maxima offensichtlich auf die Resonanzerhöhung des 4f Niveaus zurückzuführen sind.

Ein direkter Vergleich der Fano-Profile mit dem Augerspektrum, wie er für das Cd vorgenommen wurde, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Aufgrund der großen Breite der Fano-Profile zeigte die Summe aller drei Kurven in der negativen 2. Ableitung, schon bevor eine noch weiter verbreiternd wirkende Faltung mit der Form der 4f Peaks vorgenommen wurde, statt drei Maxima nur eins.

Dies Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Punktdichte aus den Photoemissions EDC's in Abb. 3.11 nicht ausreicht, um den Verlauf des Wirkungsquerschnittes der 4f Elektronen richtig wiederzugeben. Die relativ starke Streuung der Meßpunkte deutet bereits an, daß die gewählten Fano-Profile den tatsächlichen Verlauf des Wirkungsquerschnittes nur ungenügend wiedergeben.

Es soll noch erwähnt werden, daß die Strukturen bei 130, 131 und 137 eV identifiziert werden können als Resonanzerhöhung des 4f Wirkungsquerschnittes mit der Feinstruktur vor dem großen Absorptionsmaximum und die Peaks bei 122 und 129 eV auf Resonanzerhöhungen des $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ Niveaus. Allerdings sind in diesem Bereich Überlagerungen mit $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ Augerübergängen zu erwarten, so daß diese Zuordnung nur mit Einschränkungen gemacht werden kann.

Für die alte Tb-Probe wird auch in diesem Energiebereich eine Verbreiterung der Strukturen und eine Verschiebung zu niedrigerer kinetischer Energie beobachtet, die das schon angesprochene Verhalten der $4f^7$ Multipllettstruktur bei Oxidation wiedergibt. Es bleibt jedoch unklar, ob die Änderung der relativen Intensitäten in der Dreierstruktur verursacht wird durch eine Veränderung des Resonanzverhaltens der $4f^7$ Multiplletts oder durch Verschwinden von überlagerten Augerübergängen mit Valenzbandbeteiligung wie z.B. $N_{4,5}VV$ und $N_{4,5}N_{6,7}V$, die im Energiebereich von 130 bis 143 eV erwartet werden können.

4.5 Meßergebnisse am Cer

Die komplizierten Verhältnisse im Augerspektrum vom Tb sollten für die SE-Metalle mit nur geringer 4f Multipllettaufspaltung nicht auftreten. Mit den zur Verfügung stehenden Photoemissionsdaten von KALKOFFEN (K 78) am Cer, das die Grundzustandskonfiguration $4d^{10}4f^15d^16s^2$ besitzt, besteht die Möglichkeit einen Vergleich mit Augerelektronenmessungen für dieses relativ einfache SE-Metall durchzuführen. Die Photoemissions EDC in Abb. 4.12 zeigt neben den gekennzeichneten 5p und 5s Niveaus für sauberes Cer eine Doppelstruktur direkt unterhalb des Fermi-niveaus mit 0,5 und 2 eV Bindungsenergie. Beide Peaks zeigen für Photonenergien aus dem Bereich des großen Absorptionsmaximums, das bei ca 120 eV beginnt, eine deutliche Intensitätserhöhung, deren photonenergieabhängige Verläufe, wie schon für Cd und Tb, durch Fano-Profile angepaßt wurden. In Abb. 4.13, die ebenso wie Abb. 4.12 aus der Arbeit von KALKOFFEN (K 78) entnommen wurden, sind das Absorptionsspektrum

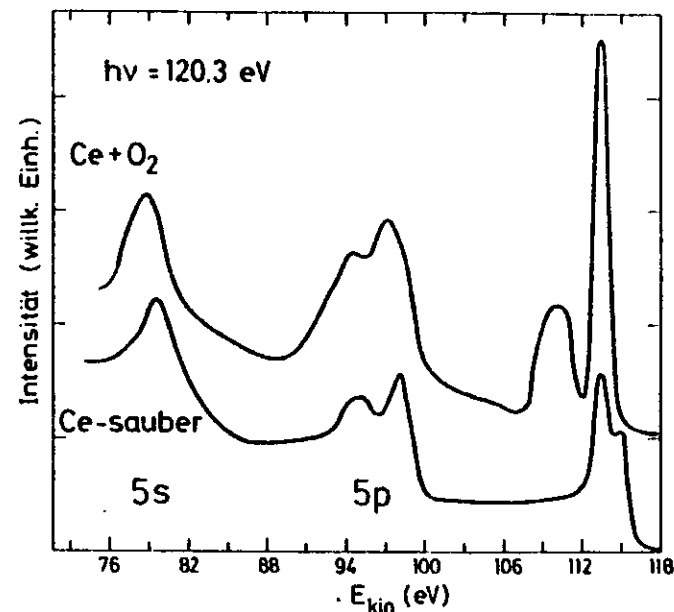


Abb. 4.12: Vergleich der Photoemission aus dem Valenzband und aus äußeren Ce-Rumpfniveaus von sauberem und leicht oxidiertem Ce-Metall. (Die Abbildung wurde der Arbeit K 78 entnommen)

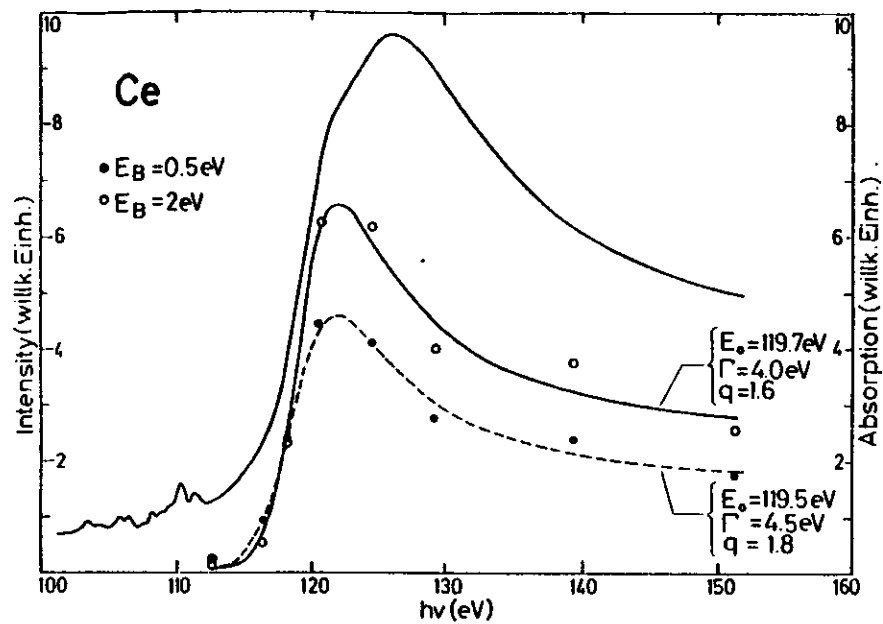


Abb. 4.13: Photoausbeutespektrum von Ce-Metall im Bereich der 4d Anregung. Eingezeichnet sind aus entsprechenden EDC's die Intensitäten bei $E_B = 0,5$ eV und 2 eV. Die Intensitätsverläufe wurden durch Fano-Profilie (F 61) mit den angegebenen Parametern angepaßt. (Die Abbildung wurde der Arbeit K 78 entnommen)

und die erhaltenen Fano-Profilie dargestellt. Die eingezeichneten Meßpunkte geben die aus verschiedenen EDC's bestimmten Höhen der zwei Valenzbandpeaks wieder.

Untersuchungen am Ce sind besonders deshalb interessant, weil die Lage des 4f Niveaus relativ zum Fermi-Niveau in der Literatur umstritten ist. Eine ausführliche Diskussion dieses Problems findet man in der Arbeit von KALKOPFEN (K 78), der aufgrund der Photoemissionsmessungen zu dem Ergebnis kommt, daß der ca 0,8 eV breite Peak bei einer Bindungsenergie von 2 eV der Emission aus dem 4f Niveau und der Peak am Fermi-Niveau dem aus 5d und 6s Elektronen gebildeten Valenzband zuzuordnen ist. Für das leicht oxidierte Ce wird im Spektrum eine Verbreiterung des 4f Peaks um 0,4 eV beobachtet. Gleichzeitig verschwindet die Struktur bei $E_B = 0,5$ eV und bei einer Bindungsenergie von 6 eV tritt die Emission aus dem Sauerstoff 2p Niveau auf.

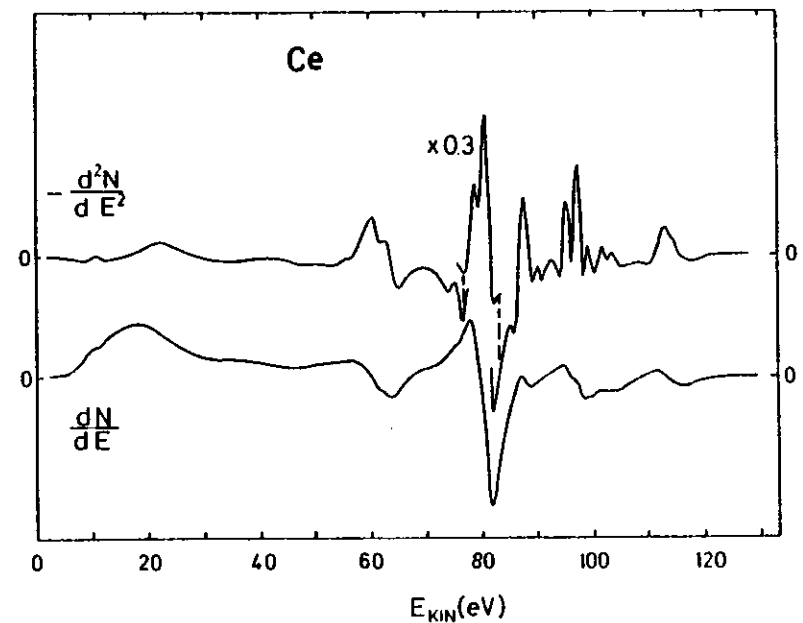


Abb. 4.14: Vergleich zwischen Augerelektronenspektren vom Ce-Metall gemessen in erster und negativer zweiter Ableitung

In Abb. 4.14 ist ein Augerspektrum von Ce bis zu einer kinetischen Energie von ca 130 eV in erster und negativer zweiter Ableitung dargestellt, das noch einmal die großen Unterschiede zwischen beiden Meßarten unterstreicht. So wird z.B. besonders deutlich, daß mehrfaches Ableiten eines Spektrums schmale Strukturen gegenüber breiteren hervorhebt, so daß sich die Intensitätsverhältnisse zwischen den Peaks beträchtlich verändern.

Die Oxidation der Ce-Oberfläche wurde bei gleichen Sauerstoffbedeckungen wie für das Cd gemessen. Abb. 4.15 zeigt einen Satz von Augerspektren für verschiedene Sauerstoffbedeckungen. Wesentliche Veränderungen im Spektrum treten auch für das Ce zwischen 1 und 10 l. Sauerstoffbedeckung auf. Anders als für Cd und Tb zeigen jedoch die Ce-Spektren unterhalb von 40 eV kinetischer Energie nur sehr schwache Strukturen, die sich während der Oxidation nur wenig verändern. Außerdem sind auch im oxidierten Spektrum noch viele Strukturen deutlich aufgelöst. Die dramatischste Veränderung erfährt die sehr intensive Doppelstruktur mit Maxima bei

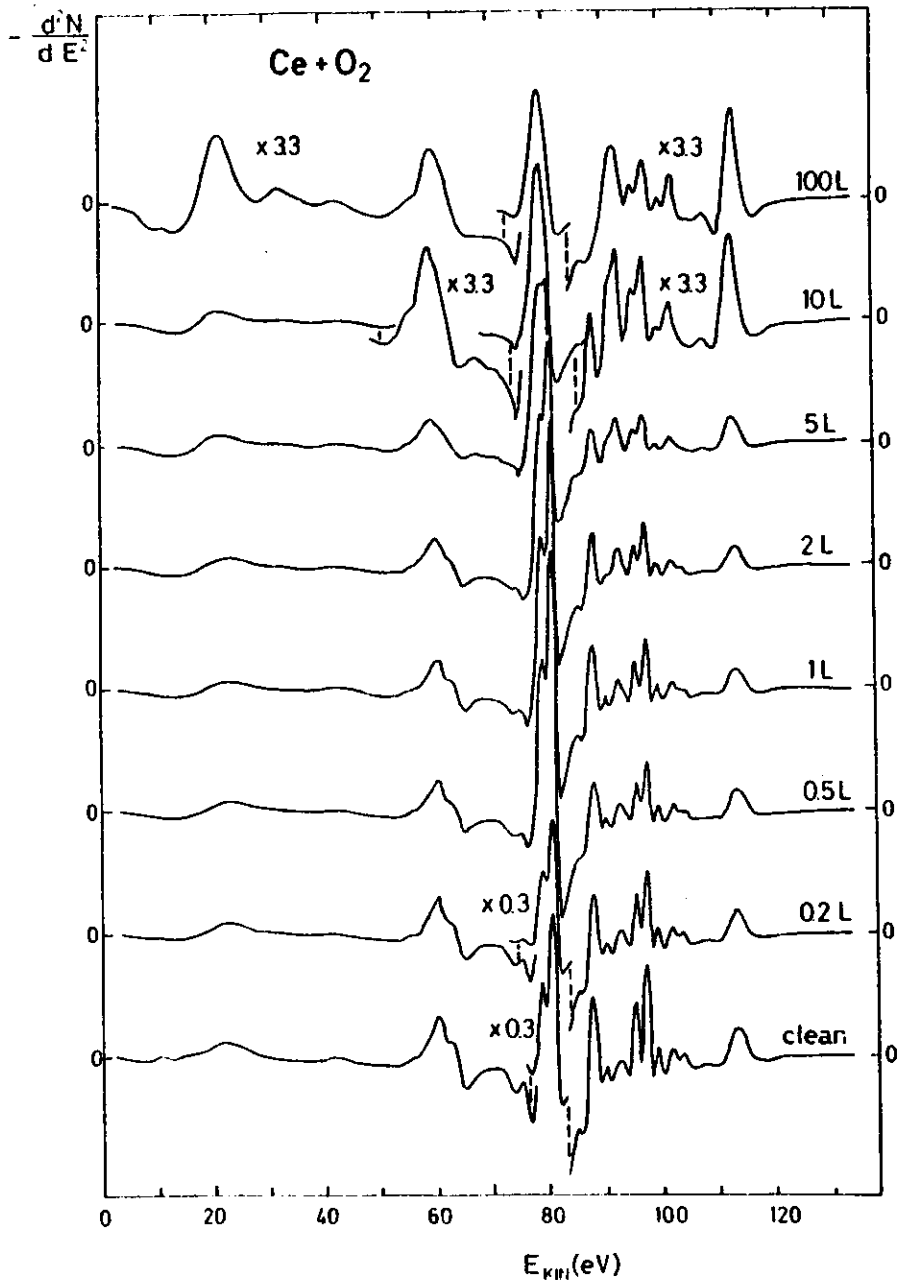


Abb. 4.15: Augerelektronenspektrum einer Ce-Probe in negativer zweiter Ableitung für verschieden starke Sauerstoffbelegungen.

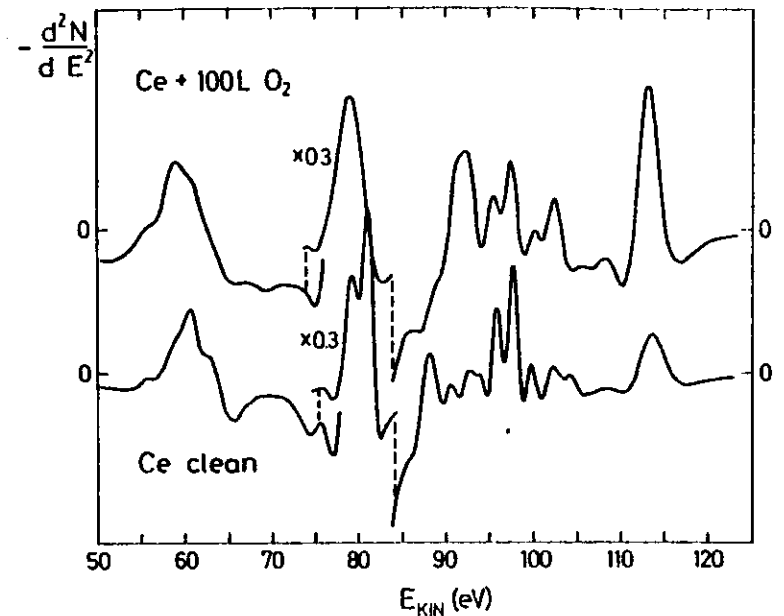


Abb. 4.16: Vergleich der Augerelektronenspektren von sauberem und mit 100 L Sauerstoff oxidiertem Ce-Metall

79,3 und 81 eV. Der stärkere der beiden Peaks ist bereits bei einer Belegung von 10 L Sauerstoff völlig verschwunden, während die andere Struktur sich verbreitert und um 0,3 eV zu niedrigerer kinetischer Energie wandert.

Abb. 4.16, in der die Augerspektren der sauberen und oxidierten Probe im Bereich von 50 bis 130 eV dargestellt sind, verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die Analogie im Verhalten dieser Doppelstruktur mit den Strukturen aus der Photoemissions EDC im Valenzbandbereich (vergleiche Abb. 4.12) läßt durch Vergleich mit den Ergebnissen für Gd und Tb darauf schließen, daß die Augerübergänge $N_{4,5}^{0,2,3}N_{6,7}$ und $N_{4,5}^{0,2,3}V$ für die Maxima bei 79,3 eV und 81 eV verantwortlich sind. Berechnet man die energetische Lage dieser Übergänge mit Hilfe der Einelektronenbindungsenergien von Tab. 4.1, so ergeben sich etwa 2 - 5 eV höhere kinetische Energien für die beobachteten Maxima. Selbst wenn statt der Ce-Bindungsenergien für das 5p und 4f Niveau die Werte des folgenden Elementes Praseodym (Pr) für die Berechnung verwendet werden, um die bei einem Augerprozeß auftretende Verringerung der Kern-

ladungsabschirmung für die äußeren Niveaus durch die Ionisation zu berücksichtigen, kann diese Differenz nicht vollständig aufgehoben werden, so daß diese Maßnahme die auftretenden Effekte nur ungenügend berücksichtigt.

Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in der Reihe der SE eine sehr lokale Schale, nämlich das 4f Niveau, aufgefüllt wird. Beim Übergang von einem SE-Element mit Kernladungszahl Z zum nächsten "sehen" die 5p Elektronen nur einen Bruchteil der zusätzlichen Kernladung durch die abschirmende Wirkung der gleichzeitig um eins erhöhten Anzahl der 4f Elektronen. Die Folge ist eine nur geringe Erhöhung der 5p Bindungsenergie. Die Ionisation des Atoms durch Entfernen eines Elektrons aus einer tieferen Schale (z.B. 4d) bringt damit für die 5p Elektronen einen stärkeren Kernladungszuwachs als der Übergang zum nächsthöheren SE-Element. Für die Berechnung von Augerübergängen müssen deshalb eventuell starke Korrekturen der Einelektronenbindungsenergien vorgenommen werden.

Wie schon beim Gd und Tb werden bis ca 30 eV unterhalb dieser starken Übergänge weniger intensive und breitere Erhebungen beobachtet, die auf Übergänge der Art $N_{4,5}O_{2,3}O_{2,3}$ und $N_{4,5}O_{2,3}O_1$ zurückzuführen sein könnten. Vergleicht man die Röntgenemissionsspektren der SE von ZINKINA et al. (ZFG 74), von denen einige in Abb. 4.6 gezeigt sind, mit den gemessenen Augerspektren von Ce, Gd und Tb, so stellt man fest, daß für beide Meßmethoden gleiche Tendenzen in den Spektren zu erkennen sind. In den Röntgenemissionsspektren steigt die Energie der Struktur A von ca 80 eV beim La bis ca 170 eV beim Lu. Gleichzeitig ändert sich das Intensitätsverhältnis der Struktur A zum Emissionsband oberhalb von B drastisch (siehe Abb. 4.6). In den Augerspektren ist das entsprechende Verhalten für die intensiven $N_{4,5}O_{2,3}N_{6,7}$ Übergänge und die durch 4f Wirkungsquerschnittserhöhungen zustande kommenden Strukturen zu beobachten. So ist im Ce Augerspektrum der Peak bei ca 80 eV etwa 10-mal so intensiv wie die Erhebung bei 114 eV, während beim Gd und Tb die entsprechenden Strukturen jeweils etwa gleichstark sind.

Für die Zuordnung der Augerstrukturen oberhalb von 85 eV wollen wir einen Vergleich

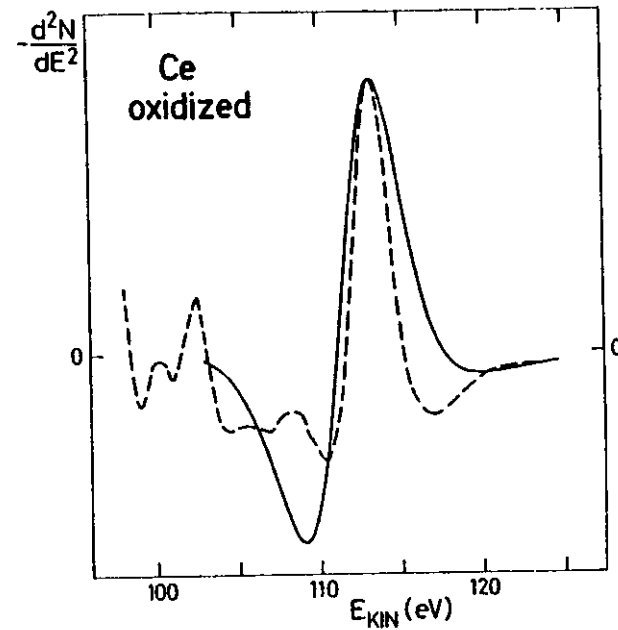


Abb. 4.17:
Vergleich zwischen gemessenem Augerspektrum des oxidierten Ce-Metalls (---) mit dem Fano-Profil für den 4f Wirkungsquerschnittsverlauf aus Abb. 4.13 gefaltet mit der Form des 4f Peaks für oxidiertes Ce (—) in negativer 2. Ableitung

mit den Photoemissionsergebnissen aus Abb. 4.13 durchführen. Dazu können wieder aus den im Bild angegebenen Fitparameter mit Hilfe von Gl. (4.9) die für das Augerspektrum zu erwartenden Lagen der Maxima berechnet werden. Für die beiden Kurven ergeben sich die Werte 113,85 eV und 115,2 eV. Im Augerspektrum wird jedoch lediglich ein Maximum bei 113,7 eV beobachtet, das sich durch die Oxidation um 0,6 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschiebt.

Bildet man die Summe beider Fano-Profile in negativer zweiter Ableitung, so ergibt sich aufgrund der hohen Halbwertsbreiten der Kurven ebenfalls nur ein Maximum bei ca 114,2 eV. Dies liegt somit, wie schon beim Gd, nur um 0,5 eV über dem gemessenen Wert. Ein Fehler in dieser Größenordnung kann eindeutig auf die Ungenauigkeit der Meßapparatur zurückgeführt werden. Die Energieverschiebung durch die Oxidation kann erklärt werden durch das Verschwinden des Valenzbandes, so daß allein der Verlauf des 4f Wirkungsquerschnittes im Spektrum auftritt.

Wie schon beim Tb fällt jedoch ein direkter Vergleich der Meßkurve mit den zweimal

abgeleiteten Fano-Profilen nur unbefriedigend aus. In Abb. 4.17 ist dieser Vergleich für das oxidierte Ce gezeigt. Die gestrichelte Kurve stellt den hochenergetischen Teil des Auger-Spektrums für oxidiertes Ce aus Abb. 4.16 dar, die durchgezogene Kurve das zweimal abgeleitete Fano-Profil für den 4f Intensitätsverlauf gefaltet mit der Form des 4f Peaks aus einer EDC für oxidiertes Ce.

Die Kurven aus Abb. 4.13 erweisen sich als wesentlich zu breit und zu asymmetrisch im Vergleich zum Peak im Augerspektrum. So könnte das Maximum bei 113,7 eV für das oxidierte Ce in Abb. 4.17 recht gut beschrieben werden durch die negative 2. Ableitung eines Fano-Profiles mit den Parametern $q = 4$ und $\Gamma = 2,5$ eV gefaltet mit der Form des 4f Peaks aus einer EDC für oxidiertes Ce. Diese Werte weichen jedoch ziemlich stark von den in Abb. 4.13 angegebenen Parametern ab. Allerdings zeigen auch hier, wie schon beim Tb, die Meßpunkte eine starke Streuung um das durchgezogene Fano-Profil.

Daß auch für die Entstehung der schmalen Strukturen zwischen ca 95 und 105 eV die Resonanzhöhung des 4f Niveaus verantwortlich gemacht werden kann, veranschaulicht Abb. 4.18. Dort ist die Absorptionsfeinstruktur für Ce (WBRS 76) auf der Photonenenergieskala, die um die Summe von 4f Bindungsenergie und Analysatoraustrittsarbeit gegenüber der Skala der kinetischen Energie verschoben ist, dargestellt. Der Pfeil deutet die Lage der maximalen Intensität des 4f Wirkungsquerschnittes aus Abb. 4.13 an.

Die hervorragende Übereinstimmung der Strukturierungen zwischen Absorptions- und Augerspektrum, sowohl für sauberes als auch für oxidiertes Ce, läßt kaum Zweifel daran, daß auch bei Anregungen in die Multipletts der Feinstruktur eine Wechselwirkung mit dem 4f Niveau stattfindet. Die Struktur bei 104 eV, die im Spektrum für oxidiertes Ce nicht auftritt, kann als $N_{4,5}VV$ Übergang identifiziert werden. Überlagerungen mit anderen Augerübergängen sollten im Bereich zwischen 90 und 120 eV nicht zu erwarten sein, da ein $N_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ Übergang für Ce, das nur ein 4f Elektron besitzt, nicht auftreten kann und Übergänge mit Valenzbandbeteiligung

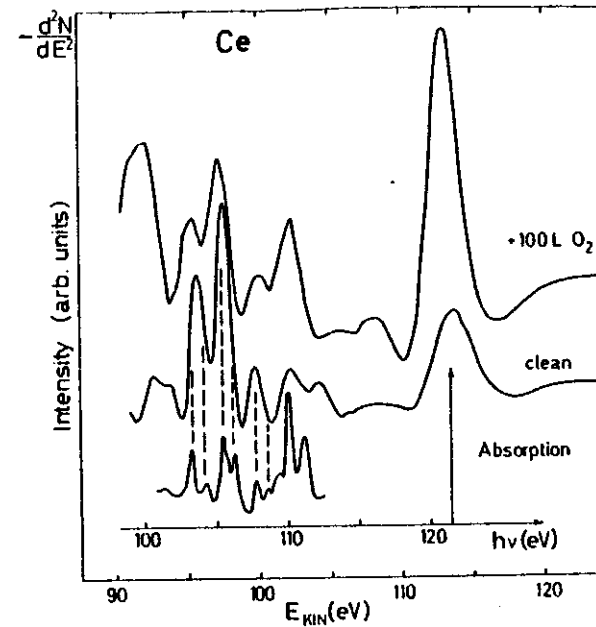


Abb. 4.18:
Vergleich zwischen Absorptionsfeinstruktur (WBRS 76) und Augerelektronenspektren vom reinen und oxidierten Ce. Die Photonenenergieskala ist um die Summe von 4f Bindungsenergie und Analysatoraustrittsarbeit gegenüber der Skala der kinetischen Energie verschoben. Der Pfeil kennzeichnet die Lage des Maximums der großen Resonanz

zumindest für oxidiertes Ce nicht auftreten.

Damit stellt das Cer eigentlich ein ideales Element für eine Vergleich zwischen Photoemissions- und Augerelektronenmessungen dar. Auch die mehr als 20 eV breite Multiplettaufspaltung der $4d^9 4f^2$ Konfiguration im Absorptionsspektrum ist für einen solchen Vergleich sehr vorteilhaft, da hierdurch, wie Abb. 4.18 zeigt, eine deutliche energetische Trennung zwischen Resonanz im großen Maximum und Resonanz in der Feinstruktur erfolgt. In den bisher durchgeführten Photoemissionsmessungen konnte die Resonanzhöhung des 4f Wirkungsquerschnittes im Bereich der Absorptionsfeinstruktur jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Es scheint daher sehr vielversprechend zu sein, genauere und empfindlichere Photoemissionsmessungen am Cer durchzuführen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse aus Photoelektronenspektroskopie und elektronenangeregter Augerelektronenspektroskopie an den Seltenen Erden Gd, Tb und Ce vorgestellt.

Im Photonenenergiebereich der $4d \rightarrow 4f$ Anregung, die in Absorptionsspektren zu großen Maxima führt, konnte für Gd und Tb eine starke Intensitätsvariation für die Valenzbandstrukturen in den EDC's beobachtet werden. Dies ist eine Bestätigung dafür, daß die angeregte Konfiguration $4d^9 4f^{n+1}$ nicht nur in die von DEIMER et al. (DSFSC 71) angegebene Konfiguration $4d^9 4f^{n+1} \epsilon$ autoionisiert, sondern auch weitere Zerfallskanäle auftreten. Die vorliegenden Photoemissionsmessungen lassen darauf schließen, daß die angeregte Konfiguration über eine direkte Rekombination zerfällt und die dabei frei werdende Energie auf ein $4f$ oder ein Valenzbandelektron übertragen wird, also Zerfälle in die Konfigurationen $4d^{10} 4f^{n-1} 5d^1 6s^2 \epsilon_1 \epsilon_1$ bzw. $4d^{10} 4f^n 5d^0 6s^2 \epsilon_2 \epsilon_2$ stattfinden. Da die austretenden $4f$ bzw. VB Elektronen die gleiche kinetische Energie besitzen wie nach direkter Anregung kommt es zu einer Überlagerung beider Beiträge, die in den EDC's zu photonenergieabhängiger Intensitätsvariation führt. Der Intensitätsverlauf wird beschrieben durch die Theorie von FANO (F 61).

Für die in den EDC's sehr intensive $4f$ Struktur des Gd konnte eine beispielhaft gute Übereinstimmung des Intensitätsverlaufes mit einem Fano-Profil über einen großen Photonenenergiebereich (~ 200 eV) nachgewiesen werden. Das Intensitätsmaximum fällt zusammen mit dem Maximum des Absorptionsspektrums. Im Gegensatz zu Meßergebnissen am Ce (K 78) zeigen beim Gd das $4f$ Niveau und das VB ein sehr unterschiedliches Resonanzverhalten. Während das $4f$ Niveau im Photonenenergiebereich der Absorptionsfeinstruktur nur geringe Intensitätsvariationen zeigt, ist in diesem Bereich eine starke Wechselwirkung der angeregten Multipletts mit dem VB zu beobachten, dessen Gesamtintensitätsverlauf sich recht gut durch die Summe zweier Fano-Profile beschreiben läßt.

Um möglichst umfassende Informationen über Zerfallskanäle nach Anregung eines $4d$ Elektrons zu bekommen, wurden ebenfalls mit 3 keV Primärelektronen angeregte Augerspektren gemessen. Die Spektren zeigten in der negativen zweiten Ableitung im Energiebereich bis 150 eV, in dem Zerfallsprozesse nach Anregung eines $4d$ Elektrons zu erwarten sind, eine große Zahl von Strukturen. Durch Vergleich der Augermessungen mit den Ergebnissen aus den Photoemissionsmessungen für saubere und oxidierte Proben konnte eine Unterscheidung zwischen Zerfällen nach einer $4d \rightarrow 4f'$ und $4d \rightarrow$ Kontinuums-Anregung vorgenommen werden.

Für die Identifizierung einiger Augerübergänge nach der Kontinuumsanregung erwies sich ein Vergleich zwischen Röntgenemissionsspektren und Augerspektren als sehr nützlich, da beide ein analoges Verhalten für die Reihe der Seltenen Erden zeigen.

Erstmals konnte gezeigt werden, daß der in der Photoemission gefundene Resonanzeffekt auch in Augerspektren zu deutlichen Strukturen führt. Für oxidiertes Gd wurde dabei eine sehr gute Übereinstimmung der Linienformen für den $4f$ Wirkungsquerschnitt bei beiden Meßmethoden festgestellt.

Anhang

Details zur Mikroprozessorprogrammierung

Die Mikroprozessorprogrammierung unterscheidet sich erheblich von der Erstellung von Programmen in Sprachen wie z.B. FORTRAN oder ALGOL, die völlig unabhängig vom verwendeten Computer geschrieben werden können. Diese höheren - problemorientierten - Programmiersprachen verwenden für ihre Makrobefehle die gleichen Symbole und Vokabeln, die man zur schriftlichen Problemformulierung benutzt. Mit Hilfe eines sogenannten Compiler-Programmes werden diese Makrobefehle in die Maschinensprache der jeweiligen Rechenanlage übersetzt und die erforderlichen Unterprogramme und Speicher bereitgestellt, so daß es nicht erforderlich ist, daß der Programmierer mit dem inneren Aufbau und Microbefehlen des Rechners vertraut ist.

Ein Mikroprozessor ist vergleichbar mit dem Rechenwerk eines Computers, wobei die Wortlänge eines Mikroprozessors wesentlich geringer ist als die Wortlänge eines Großrechners, so daß nur ein sehr begrenzter Befehlsvorrat zur Verfügung steht und nur relativ kleine Zahlen verarbeitet werden können. Da für die Programmstellung kein Compiler zur Verfügung steht, ist es nötig, sich sowohl mit dem Aufbau als auch mit dem Befehlssatz des Mikroprozessors vertraut zu machen.

Aufgrund der hohen Anforderungen, die von uns an das Mikroprozessorprogramm gestellt werden, konnten keine vorhandenen Programmroutinen benutzt werden. Die im folgenden dargestellten selbst entwickelten Programmteile sind so allgemein gehalten, daß sie auch für andere Benutzer eines Mikroprozessors eine nützliche Hilfe für eigene Anwendungen sein können.

Aufbau und Befehlssatz des Mikroprozessors

Der von uns verwendete Mikroprozessor hat eine Wortlänge von 12 Bit. Die mit einem Wort maximal darstellbare Zahl ist somit $2^{12} - 1 = 4095$.

Das gesamte Gerät enthält neben der CPU (Central Processing Unit) einen 4k · 12 Bit

RAM (Random Access Memory) Programm- und Datenspeicher sowie einen 2k · 12 Bit RePROH (Reprogrammable Read Only Memory) Festwertspeicher für Programme, der es ermöglicht, ein Programm unabhängig von der Versorgungsspannung zu speichern. Der CPU-Baustein besteht nur aus wenigen Registern, von denen die wichtigsten kurz vorgestellt werden sollen:

Accumulator (AC): der AC ist ein 12 Bit Register mit dem die arithmetischen und logischen Befehle durchgeführt werden. Sollen bei den Befehlen zwei Werte miteinander verknüpft werden, muß sich immer ein Operand im AC befinden, der andere in einem adressierbaren Speicher. Das Ergebnis der Operation befindet sich immer im AC, wodurch der vorherige AC-Inhalt verloren geht. Alle programmierbaren Datentransfers, wie Ein- und Ausgabe und Umspeichern von Daten, passieren den AC.

Link (L): der Link ist ein 1 Bit Flip-Flop, das als Erweiterung des AC angesehen werden kann. Im Falle eines Additionsübertrages aus dem AC wird der Link komplementiert. Der Zustand des Links kann im Programm abgefragt werden.

Program Counter (PC): der Programmzähler beinhaltet die Adresse des Speichers, auf dem der nächste auszuführende Befehl steht. Nach jedem ausgeführten Befehl wird der Inhalt des PC um eins erhöht. Programmsprünge werden durch Verändern des PC-Inhaltes durchgeführt.

Der Befehlssatz des Mikroprozessors IM 6100 läßt sich in drei Instruktionsklassen einteilen:

1. Memory Reference Instructions (MRI): diese Instruktionsklasse umfaßt die Befehle der Addition, des logischen UND, des direkten und bedingten Sprungs und das Deponieren des AC-Inhaltes in einen adressierbaren Speicher.

Die Addition ist die einzige arithmetische Operation, die der Mikroprozessor durchführen kann. Subtraktion kann durch Addition des 2^{CF} -Komplements der zu subtrahierenden Zahl erreicht werden.

2. Operate Instructions (OPR): die Befehle dieser Klasse bewirken nur eine Beeinflussung von Inhalten des AC, Link oder PC. Sie umfaßt Befehle wie Löschen, Setzen, komplementieren, inkrementieren, verschieben der Bits nach rechts und links sowie abfragen der Inhalte von AC und Link.

3. Input-Output-Transfer-Instructions (IOT): zu dieser Klasse gehören neben den Ein- und Ausgabebefehlen auch Instruktionen zur Behandlung eines externen Interrupts.

Die Erstellung des Programms kann in der maschinennahen Sprache PAL 4 (D68) vorgenommen werden, die im wesentlichen aus mnemotechnischen Ausdrücken besteht. Die Bezeichnung "maschinennah" bedeutet dabei, daß nach der Assemblierung, die von der PDP-8e vorgenommen wird, im Gegensatz zu höheren Programmiersprachen, jedem Ausdruck nur ein Maschinenwort zugeordnet wird.

Nach diesem kleinen Einblick in den Aufbau und Befehlssatz eines Mikroprozessors soll eine kurze Darstellung der wichtigsten Programmteile folgen. Für nähere Informationen über Mikroprozessoren, wie z.B. Speicherorganisation und Instruktionformatierungen, empfiehlt es sich, die jeweiligen Datenblätter der Herstellungsfirmen zu studieren. Als Einführung in die Soft- und Hardware der Mikroprozessoren eignen sich z.B. die Sonderhefte der Zeitschrift ELEKTRONIK (E 77a und E 77 b)

Design der wichtigsten Programmteile

Aus der Gegenüberstellung von den Anforderungen an das Programm (siehe Kap. 2.2.3) und den Fähigkeiten des Mikroprozessors lassen sich einige Konsequenzen für die Programmierung ziehen:

- die Wortlänge der ein- und auszugehenden Daten und die geforderte Genauigkeit der Ergebnisse erfordern eine Zweiwort-Rechnung (24 Bit Datenlänge).
- der Befehlsvorrat des Mikroprozessors reicht nicht aus, um die Photonenenergie nach Gl. (2.2) zu berechnen.

Die Winkelfunktionen in der Gittergleichung müssen durch Näherungen ersetzt werden.

Für $\sin \delta$ ergibt sich nach dem Additionstheorem

$$\sin \delta = \frac{x - x_0}{a} \cdot \cos\left(\arcsin\left\{\frac{x_D - x_0}{a}\right\}\right) - \frac{x_D - x_0}{a} \cdot \cos\left(\arcsin\left\{\frac{x - x_0}{a}\right\}\right) \quad (A1)$$

Eine Reihenentwicklung von $\cos(\arcsin y)$ liefert für $|y| \ll 1$

$$\cos(\arcsin y) \sim \cos(y + y^3/6) \sim 1 - y^2/2 - y^4/8 \quad (A2)$$

In unserem Fall ist $y = (x - x_0)/a$, das die Bedingung $|y| \ll 1$ für die Näherung im gesamten Wertebereich von x erfüllt. Der erste vernachlässigte Term in Gl. (A2) ist proportional y^6 , so daß mit $y < 0,15$ für alle x der Fehler durch die Näherung kleiner als $1 \cdot 10^{-5}$ ist. Als Gesamtformel für die Photonenenergie ergibt sich nach einsetzen von Gl. (A1) und Gl. (A2) in Gl. (2.3):

$$E(x_A) = B / \left\{ D \cdot \left[1 - 0,5 \left\{ \left((D - x_A)/a \right)^2 + 0,25 \left((D - x_A)/a \right)^4 \right\} \right] - (D - x_A) \cdot C \right\} \quad (A3)$$

mit der reduzierten Variablen $x_A = x - x_D$, die den Heidenhain-Wert der Photonenenergie relativ zur Stempelposition des direkten Bildes angibt. B, C und D stellen die spiegelspezifischen Konstanten dar:

$$D = x_0 - x_D \quad C = \cos\left(\arcsin\left\{\frac{x_D - x_0}{a}\right\}\right) \quad B = \frac{1,2398 \cdot 10^{-6} \cdot a}{2d \cdot \sin(u + 1,5^\circ)}$$

Sie werden mit einem Fitprogramm von einem Computer ermittelt und dem Mikroprozessor zusammen mit dem Programm eingegeben.

Auch nach Gl. (A3) ist die Berechnung der Photonenenergie mit dem Befehlssatz des Mikroprozessors noch nicht durchführbar, da neben der Addition und Subtraktion noch die Multiplikation und Division benötigt werden.

Die Multiplikation läßt sich allerdings im DUAL-System relativ einfach durch mehrfaches aufaddieren und verschieben des Multiplikanden ersetzen, wobei durch den Multiplikator bestimmt wird, wie häufig der Multiplikand geschoben und aufaddiert wird. Die Wortlänge des Ergebnisses ist gleich der Summe aus Wortlänge von Multiplikand und Multiplikator. Für die in unserem Programm erforderliche

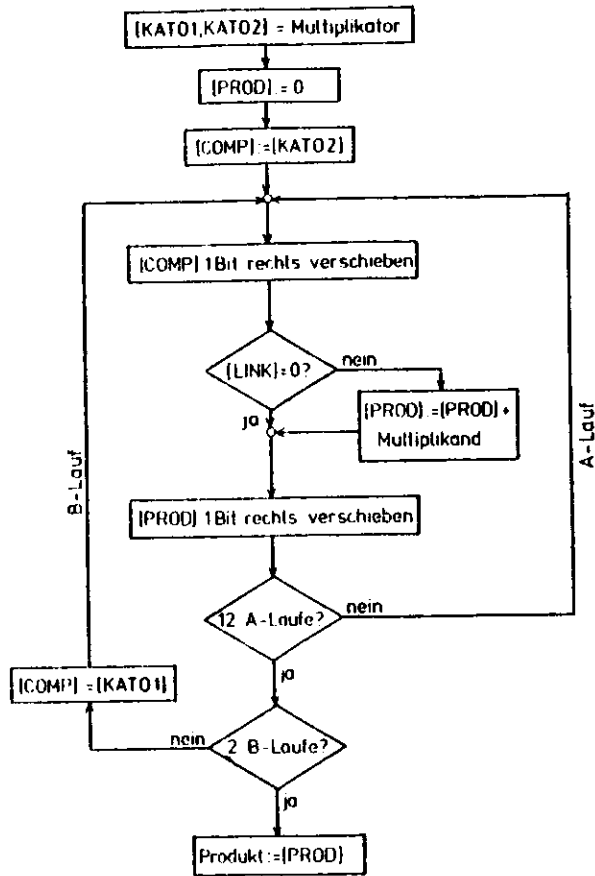


Abb. A1:
 Flußdiagramm für die Multiplikation von 24 Bit Dualzahlen mit einer Ergebniswortlänge von ebenfalls 24 Bit (Multiplikand · Multiplikator = Produkt). Speicher KATO1, KATO2 und COMP haben eine Wortlänge von 12 Bit; PROD besteht aus zwei 12 Bit Speichern.

in folgende Form gebracht:

$$E(x_A) = B / \left(D \cdot (1 - 0,5(A + 0,25 A^2)) - (D - x_A) \cdot C \right) \quad (A4)$$

$$\text{mit } A = ((D - x_A) \cdot 2^6 \cdot (2^{24} / (n \cdot 2^6)) \cdot 2^{-24})^2 \quad (A5)$$

Die Konstante $2^{24} / a \cdot 2^6$ ist kleiner als 1 und wird in dieser Form in den Mikroprozessor eingegeben. Diese Schreibweise der Gittergleichung gewährleistet eine optimale Belegung aller Bits eines Doppelwortes, wodurch die Genauigkeit des Ergebnisses erhöht wird. Zu erwähnen ist noch, daß Multiplikationen oder Divisionen von Größen mit 2^n sich im DUAL-System einfach durch n-faches links- bzw. rechtsverschieben der Größen durchführen lassen.

Für die Berechnung eines Photonenenergiewertes wird das Multiplikationsunterprogramm fünf Mal durchlaufen, so daß die Laufzeit dieses Programnteils einen erheblichen Einfluß auf die Programmaufzeit hat.

Die Division, die für die Berechnung jedes Energiewertes einmal benötigt wird, läßt sich im DUAL-System durch fortgesetztes Subtrahieren des Divisors vom Dividenden und anschließendem Verschieben des Dividenden um eine Stelle nach links durchführen. Nach jedem Zyklus erhält man in Abhängigkeit vom Ergebnis der Subtraktion das nächsthöhere Bit des Ergebnisses. Ergibt die Subtraktion einen negativen Wert, erhält man eine 0, bei positivem Ergebnis erhält man eine 1. Die Gesamtlänge des Ergebnisses hängt ab von der gewünschten Genauigkeit. Die Mindestlänge ergibt sich aus der Differenz der Wortlängen des Dividenden und des Divisors. Abb. A2 zeigt das Flußdiagramm des verwendeten Divisionsunterprogramms, dessen Ergebnis eine Länge von 12 Bit hat, wenn der Divisor größer ist als der Dividend und sonst eine Länge von 24 Bit besitzt. Das Divisionsergebnis kann also als eine gebrochene Zahl aufgefaßt werden mit je einem 12 Bit Wort für den Anteil der größer oder gleich eins ist und den Anteil, der kleiner als eins ist, wodurch die Forderung nach einem dezimal 6-stelligen Energiewert erfüllt wird.

Zweiwortrechnung bedeutet dies, daß das Ergebnis einer Multiplikation eine Länge von 48 Bit hat und somit vier Speicher belegt. Da die Programmaufzeit sehr stark mit zunehmender Wortlänge steigt, wird folgende Kompromißlösung gewählt:

- bei jeder Addition werden nur die 24 Bit mit der höchsten Wertigkeit "gerettet", der Rest geht verloren. Das Ergebnis besteht dann entsprechend nur aus den höchsten 24 Bit des kompletten 48 Bit Ergebnisses.

Das Flußdiagramm für dieses Unterprogramm "Multiplikation" ist in Abb. A1 dargestellt. Um sicherzustellen, daß nach jeder Multiplikation das so erhaltene 24 Bit Ergebnis eine ausreichende Information darstellt, muß dafür gesorgt werden, daß nicht zwei Integer-Größen miteinander multipliziert werden. Dazu wird Gl.(A3)

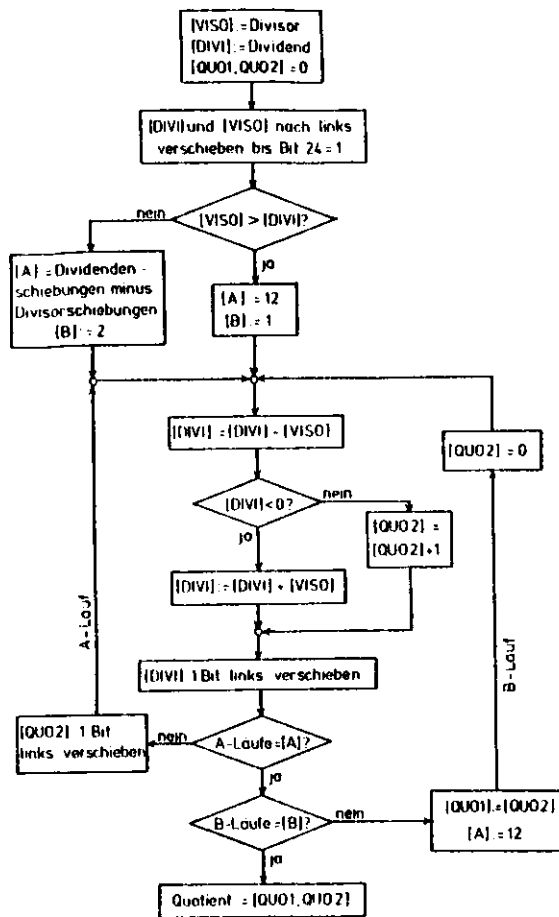


Abb. A3:
Flußdiagramm für die Division von zwei 24 Bit Integer-Dualzahlen (Dividend : Divisor = Quotient) mit einer Ergebnislängere von maximal 24 Bit. Speicher A, B, QUO1 und QUO2 haben eine Wortlänge von 12 Bit, DIVI und VISO bestehen aus je zwei 12 Bit Speichern.

Um die Unterprogramme für Multiplikation und Division auch für die Berechnung des DAC-Wertes verwenden zu können, wird folgende Gleichung verwendet:

$$\text{DAC-Wert} = (E_{\text{ANF}} - E) \cdot \left(\frac{100}{\text{Spreizung} \cdot 10} \right) \quad (\text{A6})$$

E ist die variable Photonenenergie und E_{ANF} die Anfangsphotonenenergie einer CIS-Messung. Der DAC-Wert variiert während einer CIS-Messung zwischen 0 und 9,999. Die Größe (Spreizung · 10) liegt zwischen 0 und 2000 und läßt sich somit mit einem Wort von 12 Bit darstellen.

Nachdem damit die Berechnung der geforderten Größen möglich ist, bleibt noch die

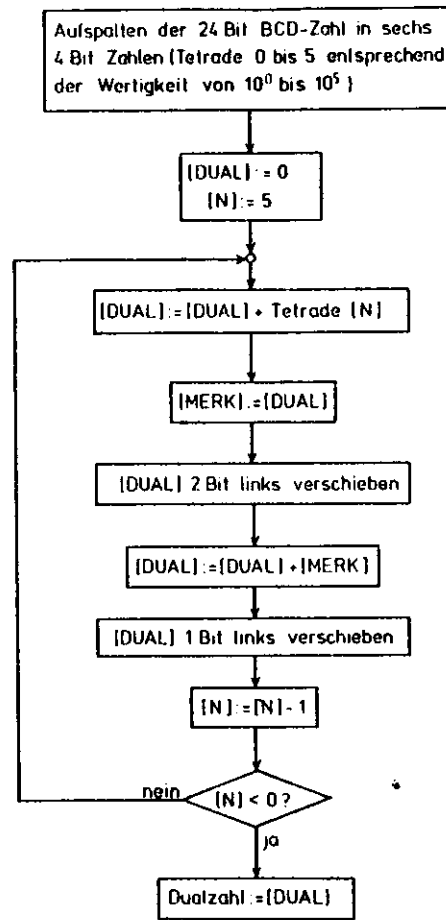


Abb. A4: Flußdiagramm für die Umwandlung einer sechsstelligen Integer Dezimalzahl vom BCD-Code in das DUAL-System. Speicher N hat eine Wortlänge von 12 Bit; DUAL und MERK bestehen aus je zwei 12 Bit Speichern

Sollen mit einem Digitalrechner arithmetische Operationen durchgeführt werden, so müssen die Daten im DUAL-System vorliegen. Das DUAL-System ist ein Zahlensystem mit Basis B=2 und ebenso wie der BCD-Code ein Sonderfall des Binärsystems. Jede Zahl im DUAL-System läßt sich darstellen als

$$Z = \sum_{i=0}^n b_i \cdot 2^i ; \quad b_i \in \{0,1\} \quad (\text{A7})$$

Das folgende Schema stellt den Unterschied zwischen BCD-Code und DUAL-System am

schon angesprochene Umwandlung der ein- und auszugebenden Größen zwischen dem Dezimal- und DUAL-System (D 69).

Kommunikation mit einem Digitalrechner kann grundsätzlich nur im Binärsystem vorgenommen werden. Die Darstellung von Dezimalzahlen erfolgt im Binärsystem in der Regel im sogenannten BCD-Code (z.B. bei Kontravesschaltern und Siebensegment-Anzeigen), in dem jeder Dezimalziffer 4 Bits (Tetrade) zugeordnet werden. Von den 16 mit 4 Bits darstellbaren Binärkombinationen werden also nur zehn verwertet. Die restlichen sechs nennt man Pseudotetraden.

Sollen mit einem Digitalrechner arithmetische Operationen durchgeführt werden, so müssen die Daten im DUAL-System vorliegen. Das DUAL-System ist ein Zahlensystem mit

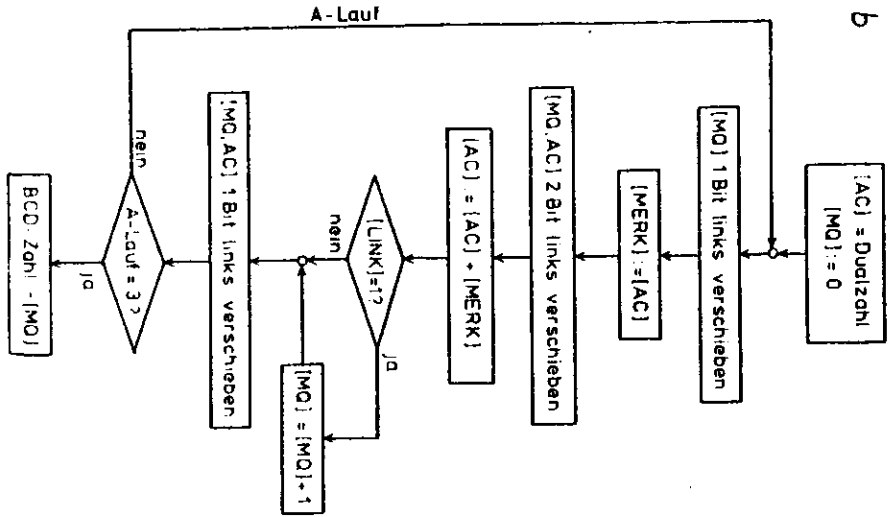
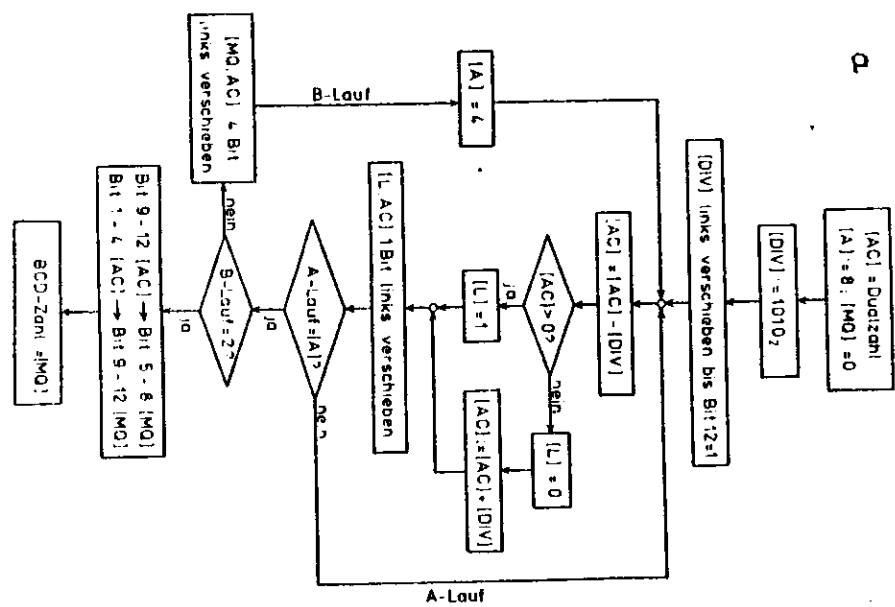


Abb. A4, a: Flussdiagramm für die Umwandlung einer 12 Bit Dualzahl, die einen Wert von kleiner als eins repräsentiert, in den BCD-Code. Alle Speicher haben eine Wortlänge von 12 Bit.

Abb. A4, a: Flussdiagramm für die Umwandlung einer 12 Bit Integer Dualzahl in den BCD-Code. Alle Speicher haben eine Wortlänge von 12 Bit.



A-Lauf

Beispiel eines 12 Bit Wortes dar:

Stellenwert DUAL	2 ¹¹	2 ¹⁰	2 ⁹	2 ⁸	2 ⁷	2 ⁶	2 ⁵	2 ⁴	2 ³	2 ²	2 ¹	2 ⁰
Bit	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Stellenwert BCD	10 ²			10 ¹			10 ⁰					

Für die Umwandlung der im BCD-Code vorliegenden Dezimalzahl in das DUAL-System verwendet man das sogenannte Horner-Schema. Da die Umwandlung vom Rechner vorgenommen werden soll, muß sie in dessen Internsprache, also im DUAL-System, erfolgen. Jede Tetrade wird sofort mit der dualen Zahl 1010 (entspricht der Dezimalzahl 10) multipliziert, wie es ihrem Wert entspricht. Die Summe der Ergebnisse stellt dann die gesuchte DUAL-Zahl dar. Das Horner-Schema vereinfacht diesen Vorgang: zunächst wird die Tetrade mit dem höchsten Stellenwert mit dual 1010 multipliziert und dann abwechselnd die nächste Tetrade addiert und die Summe wieder mit dual 1010 multipliziert. Es wird also ausgenutzt, daß für eine Zahl gilt:

$$A \cdot 10^2 + B \cdot 10^1 + C \cdot 10^0 = (10 \cdot A + B) \cdot 10 + C$$

Bevor eine Zahl vom Rechner an den Datenempfänger ausgegeben werden kann, muß die umgekehrte Umwandlung vom DUAL-System in den BCD-Code erfolgen. Das geschieht für DUAL-Zahlen größer oder gleich eins durch fortgesetzte Division der umzuwandelnden Zahl durch dual 1010. Die nach jeder Division auftretenden dualen Reste ergeben die gesuchten Dezimalstellen in aufsteigender Form im BCD-Code.

Für DUAL-Zahlen kleiner eins erfolgt die Umwandlung durch fortgesetzte Multiplikation der DUAL-Zahlen mit dual 1010. Nach jeder Multiplikation ergibt der Teil des Ergebnisses, der größer oder gleich eins ist die gesuchten Dezimalstellen im BCD-Code in abfallender Form. Beide Umwandlungen werden in unserem Programm benötigt. Abb. A3 und Abb. A4 stellen die Flussdiagramme der besprochenen Umwandlungen dar.

Literaturverzeichnis

- A 25 P. Auger, J. Phys. Radium 6, 205 (1925)
- AJBJH 78 J. W. Allen, L.I. Johansson, R.S. Bauer, I. Lindau and S.B.M. Hagström, Phys. Rev. Lett., 41, 1499 (1978)
- AJS 77 E. Antonides, E.C. Janse and G.A. Sawatzky, Phys.Rev. B15, 4596 (1977)
- B 79 J. Barth, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1979)
- BCKWS 79 J. Barth, F. Gerken, K.L.J. Kobayashi, J. Weaver and B. Sonntag, Journal of Phys. C (im Druck)
- NKK 79 J. Barth, G. Kalkoffen and C. Kunz, Phys.Lett. A (im Druck)
- BS 64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys.Rev. A136, 1030 (1964)
- C 64 J.W. Cooper, Phys.Rev.Lett. 13, 762 (1964)
- C 71 C.C. Chang, Surface Science 25, 53 (1971)
- CC 73 W.A. Coghlan, R.E. Clausing, Atomic Data 5, 317 (1973)
- CWB 79 M. Campagna, C.K. Wertheim and Y. Baer, in Photoemission in Solids II (ed. L. Ley and M. Cardona), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg New York (1979)
- D 68 DIGITAL Equipment Corporation, Introduction to programming, Digital Equipment (1968)
- D 69 S. Dworatschek, Einführung in die Datenverarbeitung, de Gruyter, Berlin (1969)
- DS 70 S. Doniach and M. Sunjic, J.Phys. C3, 285 (1970)
- DSFSC 71 J.L. Delmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys.Rev.Lett. 26, 1521 (1971)
- E 69 D.E. Eastman, Solid State Commun. 7, 1697 (1969)
- E 77a Elektronik Sonderheft 1, Mikroprozessoren Hardware, Franzis-Verlag, München (1977)
- E 77b Elektronik Sonderheft 2, Mikroprozessoren Software, Franzis-Verlag, München (1977)
- E 78 W. Eberhardt, Dissertation, Universität Hamburg (1978)
- EK 74 G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- EKK 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, Nucl.Instr. and Methods 152, 81 (1978)
- F 61 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
- FC 68 U. Fano and J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- FKLS 73 F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley and D.A. Shirley, Phys.Lett. 45A, 227 (1973)
- G 68 J. Geiger, Elektronen und Festkörper, Vieweg Verlag, Braunschweig (1968)
- G 75 W. Gudat, Dissertation, Universität Hamburg (1975)
- GAC 78 W. Gudat, S.F. Alvarado and M. Campagna, Solid State Commun. 28, 943 (1978)
- GK 72 W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 29, 169 (1972)
- GM 41 M. Goepfert Mayer, Phys.Rev. 60, 184 (1941)
- GP 77 C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecanto, K.P. Jain, P. Thiry, P. Pinchaux, Y. Petroff and L.M. Falicov, Phys.Rev.Lett. 25, 1632 (1977)
- H 78 S. Hfner, Optical Spectra of Transperant Rare Earth Compounds, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978)
- HCK 75 H.J. Hagemann, W. Gudat and C. Kunz, J.Opt.Soc.Am. 65, 742 (1975)
- HK 76 F. Hübler und A. Krolzig, Herbsttagung der Deutschen Studiengruppe für nukleare Elektronik, (1976)
- HS 63 F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1963)
- IHE 79 M. Iwan, F.J. Himpsel and D.E. Eastman, Phys.Rev.Lett. (im Druck)
- JAJLH 78 L.I. Johansson, J.W. Allen, T. Gustafsson, I. Lindau and S.B.M. Hagstrom, Solid State Commun. 28, 1355 (1978)
- JALJH 79 L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht and S.B.M. Hagstrom, Phys.Rev. B (im Druck)
- K 76 S.P. Kowalczyk, Dissertation, Berkeley, IBL-4319 (1976)
- K 78 G. Kalkoffen, Dissertation, Universität Hamburg (1978)

- K 79 C. Kunz, Synchrotron Radiation, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- KEFLS 74 S.P. Kowalczyk, N. Edelstein, F.R. McFeely, L. Ley und D.A. Shirley, Chem. Phys.Lett. A29, 491 (1974)
- L 75 W. Lenth, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1975)
- LBK 79 J.K. Lang, Y. Baer and P.A. Cox, Phys.Rev.Lett., 42, 74 (1979)
- LIHAKG 74 G.J. Lapeyre, A.D. Baer, J. Hermanson, J. Anderson, J.A. Knapp und P.L. Cobby, Solid State Comm. 15, 1601 (1974)
- LIBKK 78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz, Phys.Rev.Lett. 41, 1185 (1978)
- M 78 S.T. Manson, in Photoemission in Solids I (ed. M. Cardona and L. Ley), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)
- MC 68 S.T. Manson and J.W. Cooper, Phys.Rev. 165, 126 (1968)
- PLNWF 77 B.D. Padalia, W.C. Lang, P.R. Norris, L.M. Watson and D.J. Fabian, Proc.R.Soc.Lond. A354, 269 (1977)
- PRWD 72 P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. McDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Phys. Electr. Industr. (1972)
- R 65 H. Raether, Springer Tracts in Modern Physics, 38, 84 (1965)
- S 67 K. Siegbahn et al.: ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist&Wilksells, Uppsala (1967)
- S 72 J. Sugar, Phys.Rev. B5, 1785 (1972)
- S 77 G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39, 506 (1977)
- S 77a H. Sonntag, Journal de Physique, 39, Coll.C-4, suppl. au n^o7, 9-15(1977)
- W 79 H.W. Wolff, Dissertation Universität Hamburg (1979)
- WBRS 76 H.W. Wolff, R. Bruhm, K. Radler and B. Sonntag, Phys.Lett.59A, 67 (1976)
- ZFG 74 T.M. Zimkina, V.A. Formichev and S.A. Gribovskii, Sov.Phys.- Solid State 15, 1786 (1974)
- ZFGZ 67 T.M. Zimkina, V.A. Formichev, A.A. Gribovskii and I.I. Zhukova, Sov.Phys.- Solid State 9, 1128 (1967)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Professor Dr. C. Kunz gilt mein besonderer Dank für die Anregung und Förderung der Arbeit. Zu herzlichem Dank verpflichtet bin ich den Herren Dr. G. Kalkoffen und Dipl. Phys. J. Barth für die gute Betreuung und kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. K.L.I. Kobayashi danke ich für die interessante Zusammenarbeit und zahlreiche anregende Gespräche.

Für ihre wertvolle Hilfe bei der Lösung von technischen und physikalischen Problemen danke ich den Herren O. Beimgraben, K. Porges und H. Zeiger. Vielen anderen Mitgliedern der Gruppe F 41 bin ich dankbar für die Unterstützung durch Ratschläge und Diskussionen.

Einen Teil der Zeichnungen stellte Frau V. Fischer fertig und die Photourbeiten führte Frau Soerensen und Herr J. Schmidt durch. Dafür möchte ich ihnen herzlich danken.